جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

دراسة إزالة صبغتي السافارانين و الكونغو الأحمر من محاليلها المائية بالامتزاز على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور

رسالة مقَدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة ـ جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة:

فاطمة باسم زوير

(جامعة كربلاء / بكالوريوس تربية كيمياء 2014)

بإشراف

أ.د. منير عبد العالي عباس الدعمي

شوال-1444هـ **نيسان- 2023م**

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ هُوَ الَّذِي جَعَلَ الشَّمْسَ ضِيَاءً وَالْقَمَرَ نُورًا وَقَدَّرَهُ مَنَازِلَ لِتَعْلَمُوا عَدَدَ السِّنِينَ وَالْحِسَابَ ۚ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَٰلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ ۚ يُفَصِّلُ الْآيَاتِ لِقَوْمٍ يَعْلَمُونَ ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة يونس

آية(٥)

إقرار المشرف

أقر بأن إعداد الرسالة الموسومة :

(دراسة إزالة صبغتي السافارانين و الكونغو الأحمر من محاليلها المائية بالامتزاز على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور)

قد جرى بإشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع :

المشرف : أ.د.منير عبد العالي عباس الدعمي

المرتبة العلمية : أستاذ

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 : د. ساجد حسن كزار
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : / /2023

إقرار المقوم العلمي

أقــر بـأن رســالة الماجـستير الموســـومة :

(دراسة إزالة صبغتي السافارانين و الكونغو الأحمر من محاليلها المائية بالامتزاز على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور)

التي تقدمت بهـا الطالبة فاطمة باسم زوير
قد جرى تقويمها علمياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـــاء .

التوقيع :
الاسـم :د. صفا مجيد حميد
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات
التاريخ : 2023/5/7

إقرار المقوم العلمي

أقــر بـأن رســالة الماجـستير الموســـومة :

(دراسة إزالة صبغتي السافارانين و الكونغو الأحمر من محاليلها المائية بالامتزاز على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور)

التي تقدمت بهـا الطالبة فاطمة باسم زوير
قد جرى تقـويمها علمياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـــاء .

التوقيع :
الاسـم : د. أحمد سعدون عباس
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة بابل/كلية العلوم
التاريخ :2023/5/4

إقرار المقوم اللغوي

أقــر بـأن رســالة الماجـستير الموســـومة :

(دراسة إزالة صبغتي السافارانين و الكونغو الأحمر من محاليلها المائية بالامتزاز على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور)

التي تقـدمت بهـا الطالبة فاطمة باسم زوير
قد جرى تقـويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـــاء .

التوقيع :
الاسـم : د.علي محمد ياسين
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة كربلاء/كلية العلوم الانسانية
التاريخ :2023/5/9

إقرار لجنـة المناقشــة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة

(دراسة إزالة صبغتي السافارانين و الكونغو الأحمر من محاليلها المائية بالامتزاز على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور)

وقد ناقشنا الطالبة (فاطمة باسم زوير) في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء تحليلية وبدرجة (امتياز).

رئيس اللجنـة

التوقيع:

الاسـم : أ.د. احمد فاضل خضير
المرتبة العلمية : استاذ
العنوان : جامعة كربلاء/ كلية العلوم
التاريخ : 8 / 6 / 2023

عضواللجنـة

التوقيع:

الاسـم :أ.د.ساجد حسن كزار
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ : 8 / 6 / 2023

عضواللجنـة

التوقيع:

الاسـم : أ.م.د. فاطمة عبد وناس
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان:جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات
التاريخ : 8 / 6 / 2023

عضواللجنـة (المشرف)

التوقيع:

الاسـم : أ.د. منير عبد العالي عباس الدعمي
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ : 8 / 6 / 2023

مصادقـة عمادة كليـة التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسـم :أ.د. حميدة عيدان
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء
التاريخ : 26 / 6 / 2023

الإهداء

الى من قاد قلوب البشرية وعقولهم الى مرفأ الأمان. الى معلم البشرية الأول , نبينا محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين.

الى كوني وكياني , الذي لم يبخل علي بشيء , الذي سعى لأجل راحتي ونجاحي ,الى اعظم واعز رجل في الكون.
والدي

الى حضني الدافئ وملجئي الآمن ,الى جنتي في الأرض وجسري الصاعد بي الى السماء.
والدتي

الى اجمل هدايا القدر, الى من يشتد بهن ساعدي وتعلى بهن هامتي ,هن سندي وركائز نجاحي.
اخواتي

الى من يفرحهم نجاحنا ويحزنهم فشلنا ,الى القاعدة الامنة التي نقلع منها ونهبط حين نقرر الطيران الى أي شي في الحياة.
عائلتي

الى كل من نسيهم قلمي ولم ينسهم قلبي.....

اهدي اليهم جميعا بحثي المتواضع.....

فاطمة

شكر وتقدير

اشكر الله رب العالمين الذي خلق و هدى و سدد الخطى فخرج هذا العمل بعونه وتوفيقه نحمده حمدا كثيرا في المبتدى و المنتهى .

و بعد...

انطلاقا من قوله تعالى : " و من شكر فإنما يشكر لنفسه" (النمل: ٤٠) **و من قوله صلى الله عليه واله و سلم " من لم يشكر الناس لم يشكر الله عز وجل). فإنني أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل لكل من مد يد العون و المساعدة، وفي مقدمتهم استاذي الفاضل الدكتور منير عبد العالي عباس الدعمي الذي تشرفت بإشرافه على هذا البحث. و كانت لملاحظاته القيمة و توجيهاته السديدة و اخلاقه الطيبة ومعاملته الكريمة الأثر الكبير في وصول البحث إلى هذه الصورة فله جزيل شكري وتقديري و جزاه الله عني خير الجزاء.**

كما و أتقدم بجزيل الشكر والعرفان لكل من ساهم و ساعد على إنجاح وإتمام هذه الدراسة وأخص بالذكر الدكتورة ايمان طالب كريم والدكتورة حنان زوير مخلف اللاتي لم يبخلن عن تقديم العون لي خلال فترة إنجاز الدراسة.

كما أتقدم بفائق شكري وتقديري الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة و رئاسة وأساتذة قسم الكيمياء لما قدموه من تعاون واهتمام طوال مدة الدراسة.

فاطمة

الخلاصة :-

تضمنت هذه الرسالة دراسة امتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور. تم معاملة مسحوق صدفة الحلزون مع الميلامين لتحضير معقد صدفة الحلزون – ميلامين ثم تمت عملية البلمرة للمعقد مع الفورمالديهايد لتحضير بوليمر مسحوق صدفة الحلزون – ميلامين – فورمالديهايد (SSMFP).
تم تشخيص صدفة الحلزون و شكلها المحور باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء (FT-IR), حيود الاشعة السينية XRD وتم تعين المظهر الخارجي باستخدام مجهر المسح الالكتروني (SEM), بالإضافة إلى التشخيص بمجهر القوى الذرية (AFM) للسطح .
أجريت سلسلة من التجارب وتم دراسة متغيرات تجريبية عدة تضمنت :- زمن الاتزان , وزن السطح الماز ,الدالة الحامضية pH,تأثير الشدة الأيونية ,تأثير درجة الحرارة (الايزوثيرمات).
أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل لصبغة Congo Redعند زمن اتزان 20 min ووزن السطح الماز 0.02 g وعند دالة حامضية pH=5 بالنسبة لصدفة الحلزون ذو الناب المدبب, بينما كان زمن الاتزان10 min ووزن السطح المازg 0.01 وعند pH=5 بالنسبة للشكل المحور لصدفة الحلزون ذو الناب المدبب .أما بالنسبة لصبغة Safranin أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل عند زمن20 min و وزن السطح الماز 0.02 g ودالة حامضية pH=8 بالنسبة لصدفة الحلزون ذو الناب المدبب, بينما كان زمن الاتزان 10min ووزن السطح الماز 0.01 g عندpH=8 بالنسبة للشكل المحور لصدفة الحلزون ذو الناب المدبب. أما الشدة الايونية إذ تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية على امتزاز صبغتي Safranin و Congo Redعلى صدفة الحلزون وشكلها المحور الى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الايونية, وايضا اشارت نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين إذ نلاحظ أنه كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة Safranin بحسب الترتيب الآتي:-

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

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

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

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

تم حساب قيم الدوال الثرموديناميكية وهي (ΔS, ΔH, ΔG) من خلالها تبين انَّ عملية الامتزاز لصبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون وشكلها المحور هي عملية تلقائية ,باعثة للحرارة ونقصان في العشوائية من خلال القيم السالبة لطاقة كبس والقيم السالبة للتغير في الانثالبي والانتروبي .

تمت دراسة أزالة صبغتي,Congo Red Safranin على سطح صدفة الحلزون وشكلها المحور كسطوح مازة بدرجات حرارية مختلفة (298-338K) لتعيين ايزوثيرمات الامتزاز والدوال الثرموديناميكية .

تم استعمال فرضيات ايزوثيرمات لانكماير ,فرندلش وتمكن من أجل وصف الايزوثيرمات التجريبية وثوابت الايزوثيرمات ,أظهرت بيانات الاتزان لصبغتي Safranin وCongo Red بأنها تتفق بشكل جيد مع فرضية ايزوثيرم فرندلش ولانكماير أكثر من تمكن على سطح صدفة الحلزون وشكلها المحور . وشكل الايزوثيرم لكلا الصبغتين يأخذ شكل حرف S_4 طبقا لتصنيف جيلز . تم مقارنة بين استخدام كلا السطحين لأمتزاز صبغتي Safranin و Congo Red وقد وجد أن أمتزاز صبغتيSafranin و Congo Red على السطح المحور لصدفة الحلزون كان أفضل من أستخدام سطح صدفة الحلزون غير المحور .

المحتويات

ت	العنوان	الصفحة
	الخلاصة	I
	قائمة المحتويات	III
	قائمة الجداول	VI
	قائمة الاشكال	VIII
	قائمة الرموز والمختصرات	XI
الفصل الأول /الجزء النظري		
1.1	مقدمة عامة	1
2.1	الامتزاز وانواع الامتزاز	2
1.2.1	الامتزاز الفيزيائي	3
2.2.1	الامتزاز الكيميائي	4
3.1	الامتزازفي المحلول	6
4.1	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	7
1.4.1	طبيعة المادة الممتزة	7
2.4.1	طبيعة المادة المازة	7
3.4.1	تركيز المادة الممتزة	7
4.4.1	الدالة الحامضية	8
5.4.1	درجة الحرارة	8
6.4.1	الشدة الايونية	8
7.4.1	المذيب و قاعدة تروبي	9
5.1	ايزوثيرمات الامتزاز	10
6.1	نظريات الامتزاز	12
1.6.1	معادلة لانكماير للامتزاز	13
2.6.1	معادلة فرندلش للامتزاز	14
3.6.1	معادلة تمكن للامتزاز	15
7.1	السطح الماز (صدفة الحزون ذو الناب المدبب)	17
8.1	التلوث بالاصباغ	18
1.8.1	صبغة Safranin	20
2.8.1	صبغة Congo Red	21
9.1	المسح في الأدبيات	22
1.9.1	المسح في الأدبيات لصبغة Safranin	22
2.9.1	المسح في الأدبيات لصبغة Congo Red	26
10.1	الهدف من الدراسة	30

الفصل الثاني / الجزء العملي		
1.2	الأجهزة المستخدمة	31
2.2	المواد الكيميائية	32
3.2	الصبغات التي استخدمت في الدراسة	33
4.2	تحضير المحاليل القياسية لصبغتي Congo Red , Safranin	34
5.2	تحضير محاليل الأملاح	34
5.2	تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة	34
7.2	السطح الماز	37
1.7.2	صدفة الحلزون ذو الناب المدبب	37
2.7.2	السطح المحور	38
1.2.2.2	تحضير معقد صدفة الحلزون – ميلامين	38
2.2.7.2	تحضير بوليمر (صدفة الحلزون – ميلامين – فورمالديهايد)	39
8.2	تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز	39
9.2	ايزوثيرمات الامتزاز	40
10.2	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	41
1.10.2	تأثير وزن السطح الماز	41
2.10.2	تأثير الدالة الحامضية	42
3.10.2	تأثير الشدة الأيونية	42
4.10.2	تأثير درجة الحرارة	42
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
3A	إزالة صبغتي Safranin , Congo Red من محاليلها المائية بأستخدام صدفة الحلزون ذو الناب المدبب	43
1.3A	تشخيص مسحوق صدفة الحلزون	43
1.3A	تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء	43
1.3A	تشخيص حيود الاشعة السينية	44
1.3A	تشخيص مجهر المسح الالكتروني	45
1.3A	تشخيص مجهر القوة الذرية	45
2.3A	دراسة العوامل المؤثرة في إزالة صبغتي Safranin ,Congo Red من المحاليل المائية بأستخدام صدفة الحلزون ذو الناب المدبب	46
1.2.3A	زمن الاتزان	46
2.2.3A	آيزوثيرمات الامتزاز	47
3.2.3A	تأثير وزن السطح الماز	58
4.2.3A	تأثير الدالة الحامضية	60
5.2.3A	تأثير الشدة الأيونية	61
6.2.3A	تأثير درجة الحرارة	63

3B	إزالة صبغتي Safranin , Congo Red من محاليلها المائية على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة(بوليمر صدفة الحلزون– ميلامين – فورمالديهايد)	66
1.3B	تشخيص السطح	66
1.3B	تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء	66
1.3B	تشخيص حيود الاشعة السينية	67
1.3B	تشخيص مجهر المسح الالكتروني	68
1.3B	تشخيص مجهر القوة الذرية	68
2.3B	دراسة العوامل المؤثرة في إزالة صبغتي Safranin, Congo Red من المحاليل المائية بأستخدام صدفة الحلزون المحورة	69
1.2.3B	زمن الاتزان	69
2.2.3B	آيزوثيرمات الامتزاز	70
3.2.3B	تأثير وزن السطح الماز	81
4.2.3B	تأثير الدالة الحامضية	82
5.2.3B	تأثير الشدة الأيونية	84
6.2.3B	تأثير درجة الحرارة	86
3.3	مقارنة بين صدفة الحلزون وشكلها المحور (بوليمر صدفة الحلزون - ميلامين-فورمالديهايد) في ازالة صبغتي Safranin & Congo Red,	88
4.3	الاستنتاجات	90
5.3	التوصيات	91
	المصادر	91
	الخلاصة باللغة الانجليزية	

قائمة الجداول

رقم الجدول	عناوين الجداول	الصفحة
1.1	مقارنة بين الأمتزاز الفيزيائي والأمتزاز الكيميائي	6
2.1	انواع الايزوثيرمات	12
3.1	تصنيف الصبغات	19
1.2	الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة	31
2.2	المواد الكيميائية	32
3.2	بعض خصائص الصبغات المستخدمة	33
4-2	التحليل الكيميائي لصدفة الحلزون	38
1.3A	المستويات البلورية المميزة لاهم الحزم الأساسية لسطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب.	44
2.3A	النسب المئوية لإزالة صبغتي SF &CR من محالليها المائية عند درجة حرارة 298k.باستخدام مسحوق صدفة الحلزون	47
3.3A	قيم سعة ألامتزاز لصبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون ضمن درجات حرارية (338-298K)	48
4.3A	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير .	51
5.3A	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فرندليش	53
6.3A	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة تمكن.	55
7.3A	قيم ثوابت لانكماير ,فريندلش وتمكن ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارة مختلفة .	57
8.3A	النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Safranin, Congo Red من المحاليل المائية باستعمال أوزان مختلفة من سطح صدفة الحلزون وعند درجة حرارة 298K .	59
9.3A	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Congo Redعند درجة حرارة 298K .	61
10.3A	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتيCongo Red عند pH=5 Safranin عند pH=8عند درجة حرارة 298K.	63

11.3A	قيم ثوابت التوازن لازالة لصبغتي Safranin, Congo Red باستعمال سطح صدفة الحلزون في درجات حرارة ضمن المدى (298K -338).	65
12.3A	الدوال الثرموداينمكية ΔS ,ΔH،ΔGلازالة صبغتي Safranin , Congo Redعلى سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارة مختلفة .	65
1.3B	الحزم الأساسية للمستويات البلورية المميزة لسطح صدفة الحلزون	67
2 .3B	النسب المئوية لإزالة صبغتيSafranin, Congo Red من المحاليل المائية باستعمال سطح SSMFP عند درجة حرارة 298K	70
3.3B	قيم سعة ألامتزاز لصبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP ضمن درجات حرارية (298K-338)	71
4.3B	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتيSafranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP بدرجات حرارية مختلفة بتطبيق معادلة لانكماير	74
5.3B	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP بدرجات حرارية مختلفة بتطبيق معادلة فرندليش	76
6.3B	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتيSafranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP بدرجات حرارية مختلفة بتطبيق معادلة تمكن	78
7.3B	قيم ثوابت لانكماير ,فريندلش وتمكن ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Safranin, Congo Redعلى سطح SSMFP عند درجات حرارية مختلفة	80
8.3B	النسب المئوية للإزالة محاليل صبغتي Safranin, Congo Redمن المحاليل المائية باستخدام اوزان مختلفة من سطح SSMFP عند درجة حرارة 298K	82
9.3B	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Congo Redعلى سطح SSMFP عند درجة حرارة 298K	83
10.3B	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Congo Redعند pH=5و Safranin عند pH=8 على سطح SSMFP عند درجة حرارة 298K	85
11.3B	قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي Safranin, Congo Red على سطح SSMFP عند درجات حرارية مختلفة	86
12.3B	الدوال الثرموداينمكية الحرارية ΔG وΔH وΔS لإزالة صبغتي Safranin, Congo Red من محاليلها المائية باستعمال سطح SSMFP عند درجات حرارية مختلفة	87
13.3B	مقارنة بين سطح صدفة الحلزون وشكلها المحور في إزالة صبغتي Safranin, Congo Redمن محاليلها المائية	89

قائمة الاشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
1.1	الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي	5
2.1	تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة	5
3.1	قاعدة تروبي	10
4.1	الأصناف المختلفة من الايزوثيرمات الامتزاز حسب تصنيف Giles	11
5.1	a- ايزوثيرم لانكماير b- العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير	14
6.1	a- ايزوثيرم فرنديلش b- العلاقة الخطية لايزوثيرم فرندلش	15
7.1	a- ايزوثيرم تمكن b- العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن	16
8.1	صدفة الحلزون ذو الناب المدبب	18
9.1	الصيغة التركيبية لصبغة Safranin	20
10.1	الصيغة التركيبية لصبغة Congo Red	21
1.2	طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Safranin ذي تركيز 9mg/L عند pH=8	35
2.2	طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Congo Red ذي تركيز 10mg/L عند pH=**5**	35
3.2	منحني المعايرة لتقدير صبغة Safranin في المحلول المائي	36
4.2	منحني المعايرة لتقدير صبغة Congo Redفي المحلول المائي	36
5.2	تحضير مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب	37
1.3A	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لصدفة الحلزون	44
2.3A	طيف X-RD لسطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب	44
3.3A	صورة مجهر المسح الالكتروني SEM لسطح صدفة الحلزون	45
4.3A	صورة AFM لسطح صدفة الحلزون	45
5.3A	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Safranin, Congo Red باستعمال سطح صدفة الحلزون في درجة حرارة 298K	46
6.3A	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Safranin باستعمال 0.02 g من لسطح صدفة الحلزون عند زمن اتزان 20minعند درجات حرارية مختلفة	49
7.3A	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Congo Red باستعمال 0.02 g من سطح صدفة الحلزون عند زمن اتزان 20minعند درجات حرارية مختلفة	49
8.3A	أيزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة Safranin على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارية مختلفة	52
9.3A	أيزوثيرمات لانكماير لامتزاز لصبغة Congo Red على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارية مختلفة	52
10.3A	أيزوثيرمات فرندلش لامتزاز لصبغة Safranin على سطح صدفة الحلزون	54

	عند درجات حرارية مختلفة	
11.3A	أيزوثيرمات فرندلش لامتزاز لصبغة Congo Red على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارية مختلفة	54
12.3A	أيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Safranin على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارية مختلفة	56
13.3A	أيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Congo Red على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارية مختلفة	56
14.3A	تأثير وزن سطح صدفة الحلزون في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Congo Redعند درجة حرارة 298K	59
15.3A	تأثير الدالة الحامضية في نسب إزالة صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون عند درجة حرارة 298K	60
16.3A	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Congo Redعند درجة حرارة 298K	62
17.3A	قيم LnK_{eq} مقابل 1/T لامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون عند درجات حرارية (298-338K)	64
1.3B	طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لسطح الماز SSMFP	67
2.3B	طيف X-RD لسطح الماز SSMFP	67
3.3B	صورة SEM لسطح الماز SSMFP	68
4.3B	صورة AFM للسطح الماز SSMFP	68
5.3B	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Safranin, Congo Red باستعمال سطح صدفة الحلزون المحورة في درجة الحرارة 298K	69
6.3B	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغةSafranin باستعمال 0.01gعلى سطح صدفة الحلزون المحورة عند زمن اتزان 10minعند درجات حرارية مختلفة	72
7.3B	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Congo Red باستعمال 0.01gعلى سطح صدفة الحلزون المحورة زمن اتزان 10min عند درجات حرارية مختلفة	72
8.3B	أيزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة Safranin على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية مختلفة	75
9.3B	أيزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية مختلفة	75
10.3B	أيزوثيرمات فرندلش لامتزاز صبغة Safranin على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية مختلفة.	77
11.3B	أيزوثيرمات فرندلش لامتزاز صبغة Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية مختلفة	77
12.3B	أيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Safraninعلى سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية مختلفة	79

13.3B	آيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية مختلفة	79
14.3B	تأثير وزن سطح صدفة الحلزون المحورة في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Congo Redعند درجة حرارة 298K	81
15.3B	تأثير الدالة الحامضية في نسب إزالة صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجة حرارة 298K	83
16.3B	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin,Congo Redعلى سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجة حرارة 298K	85
17.3B	قيم LnK_{eq} مقابل 1/T لامتزاز صبغتي Safranin, Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة عند درجات حرارية (338-298K)	86

قائمة الرموز والمختصرات

الرموز	التعريف
a , b	ثوابت ايزوثيرم لانكماير
AFM	مجهرالقوى الذرية
A_T , B	ثوابت ايزوثيرم تمكن
C	التركيز
C_0	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة
C_e	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان
FT – IR	تحويل فوربيه – طيف الاشعة تحت الحمراء
CR	صبغة الكونغو الأحمر
n , K_f	ثوابت ايزوثيرم فريندلش
pH	الاس الهيدروجيني
SSMC	صدفة الحلزون – ميلامين – معقد
SSMFP	صدفة الحلزون – ميلامين – فورمالديهايد
Ppm	جزء من مليون جزء $\mu g.mL^{-1}$
Q_e	السعة الوزنية للمادة الممتزة
R	ثابت العام للغازات
Re%	النسبة المئوية للإزالة
R^2	معامل الأرتباط
Rpm	دورة لكل دقيقة
SEM	المجهر الماسح الالكتروني
SF	صبغة Safranin
T	درجة الحرارة المطلقة بالكلفن
T	الزمن
V_{sol}	الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة
XRD	حيود الاشعة السينية
Z	شحنة الأيون
ΔG	التغير في الطاقة الحرة(كبس)
ΔH	التغير في الانثالبي
ΔS	التغير في الانثروبي
λ max	الطول الموجي الأعظم للامتصاص
μ	الشدة الأيونية
OLP	أوراق الزيتون
EDX	التحليل الطيفي للاشعة السينية
TGA	التحليل الوزني الحراري
TEM	المجهر الالكتروني النافذ

الفصل الأول :

مقدمة عامة

(1-1)مقدمة عامة General Introduction

يستخدم ويستهلك الإنسان في حياته اليومية كمية كبيرة من المواد الكيميائية ، ويهدف التحليل الكيميائي الى تحديد هذه المواد كميا وكيفا ، لذا تطبق الكيمياء التحليلية في مجالات متعددة من أهمها الزراعة ، صناعة الأدوية ، تلوث البيئة ، صناعة الحديد الصلب والزجاج والخزفيات ، والإسمنت والصناعات التعدينية والمناجم ، صناعة البترول وتكريره والبتروكيماويات ، علوم الأرض والطب الشرعي الى ..... الخ.

تعتبر البيئة موطن الحياة ، فإن أول ما يجب القيام به هو حماية هذه البيئة من التلوث والذي يعتبر من أكبر المشاكل وأكثرها انتشارًا التي تواجه العالم بسبب التقدم في التكنولوجية ، الصناعة والزراعة. كما يعد تلوث المياه من أهم القضايا البيئية لأن المياه مهمة جدًا في حياتنا اليومية. يكمن في المياه سر الحياة لكل ما يدب على الأرض وما يخرج من نبات[1] .في الآونة الأخيرة ، شهدت مصادر المياه تدهورا كبيرا ذلك نتيجة لتصريف الآلاف من المركبات الكيميائية يوميا اما بشكل مباشر أو غير مباشر دون أي معالجة تذكر كذلك هناك أنواع عدة لتلوث المياه منها التلوث العضوي، التلوث الكيميائي ، التلوث الحراري و التلوث الاشعاعي. كذلك بينت الدراسات في العصر الحالي أن الإنسان يواجه مشاكل كبيرة يحتاج إلى الحد منها ومعالجتها وهي تلوث البيئة والذي يكون للأنسان الدور الكبير والرئيسي في زيادة هذه المخاطر من خلال النشاطات المختلفة التي يقوم بها والتي أصبحت تهدد الحياة البشرية كما وأكد العلماء إن التلوث من المشاكل الكبيرة التي يواجهها الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي الذي رافق الحياة المعاصرة، كذلك ينتج التلوث نتيجة وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة ,كذلك بسبب الزيادة او النقصان في نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحصل ذلك نتيجة تدخلات الانسان أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية[2] .

تعتبر الاصباغ من اهم الملوثات التي تلوث الانظمة المائية, حيث وصلت كمية الاصباغ المنتجة عام 1996 إلى (4.5) مليون طن أما كمية الصبغات فوصلت الى (15)مليون طن ومعظم هذه الكميات تستخدم في الصناعات التكميلية في صباغة الأنسجة [3] . تكون معظم الصبغات أما خاملة أو غير سامة . ولكن هناك بعض الأصباغ التي تكون لها تأثيرات سمية كبيرة على الإنسان كمادة (Benzidine) بالإضافة إلى الأصباغ المنتشرة والتي تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية [2] . هناك عدة طرق مستخدمة للتخلص من هذه الاصباغ

من أهمها عمليات الامتزاز والأكسدة الكيميائية والمعاملة بـ . الأوزون والضغط الازموزي العكسي والطرق البايولوجية وغيرها [4] . كما يعتبر استخدام الكاربون الفعال من أكثر المواد شيوعا للتخلص من الاصباغ [5]. ويعتبـر الامتزاز من اهم الطرق المستخدمة للتخلص من الملوثات الا ان معظم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع كانت مهتمة بسطوح الكاربون المنظمة غير القطبية ، حيث اصبحت تقنية الامتزاز الاكثر انتشارا والاسهل استخداماً لإزالة الملوثات المختلفة من المياه بسبب الكفاءة العالية والكلفة الاقتصادية المنخفضة مقارنة مع باقي الطرق الأخرى .

ان تطور التحليلات الطيفية وتطور أساليب دراسة الامتزاز على سطوح اخرى لا تقل اهمية عن الكاربون ومن هذه السطوح الزيولايت ,اطيان الكاوؤلين ,قشور الموز,البنتونايت , مسحوق صدفة الحلزون وغيرها من السطوح الاخرى[6].

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

يعتبر الامتزاز الخطوة الأولى في أي تفاعل كيميائي فإنه لغرض تفهم هذا التفاعل لابد من البحث عما يحدث عند الامتزاز وفهم العوامل التي تتحكم فيه حيث توسعت عمليات تطبيق الامتزاز في الآونة الأخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة اليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة وقد سهلت هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الامر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الامتزاز والاغراض المختلفة الأخرى.

كما و يعرف الامتزاز بأنه عملية تثبيت جزيئات أو جذور أو شوارد التي تدعى (Adsorbate) على سطح جسم صلب يسمى بالجسم الماز (Adsorbant) حيث يقوم بعمله في وسط سائل أو وسط غازي ترتبط الحزيئات الممتزة بالجسم الماز بقوى فيزيائية أو كيميائية مختلفة مثل قوى فاندرفالز الروابط الهيدروجينية، القوى الكهربائية الساكنة وغيرها، وبحسب طبيعة المشاركة بهذه الظاهرة[7].

تتكون عملية الامتزاز من طبقة رقيقة من المادة الممتزة على السطح الماز وعندئذ يسمى امتزاز احادي الجزيئة(Unimolecular Adsorption) أو يتألف من عدة جزيئات من المادة

الممتزة على السطح الماز وعند ذلك يسمى بالامتزاز متعدد الجزئي (Multimolecular Activate Adsorption)[8].

ان عملية الامتزاز دائما تكون مصحوبة بنقصان في طاقة كبس (Gibbs Energy) (ΔG^o) للسطح الماز كما يكون مصحوب بنقصان في الانتروبي (Entropy) (ΔS^o) وذلك بسبب ان جزئيات المادة الممتزة والتي يحدث عندها الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها مع السطح الماز وبذلك سوف تفقد قسم من حريتها وحركتها مقارنة مع الحالة التي كانت عليها قبل عملية الامتزاز . ان نقصان في الطاقة الحرة وكذلك في الانتروبي في ان واحد فان هذا سوف يؤدي الى نقصان في المحتوى الحراري (Heat Content) (ΔH) وذلك حسب العلاقة الرياضية (1.1) التي تجمع ما بين هذه الدوال في درجة حرارة معينة [9] وهي:

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

كما يصنف الإمتزاز بالاعتماد على نوع و طبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الماز وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني، وعليه يمكن أن يصنف الإمتزاز إلى نوعين:-

1- الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption (physisorption)

2- الامتزاز الكيميائي Chemical adsorption (chemisorption)

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

يعرف الإمتزاز الفيزيائي بالإمتزاز الطبيعي أو إمتزاز فاندرفالز[10] (Vande Waals) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز وبين الذرات او الايونات التي تمتز على السطح, والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها بتكوين عدة طبقات على سطح الإمتزاز[11].

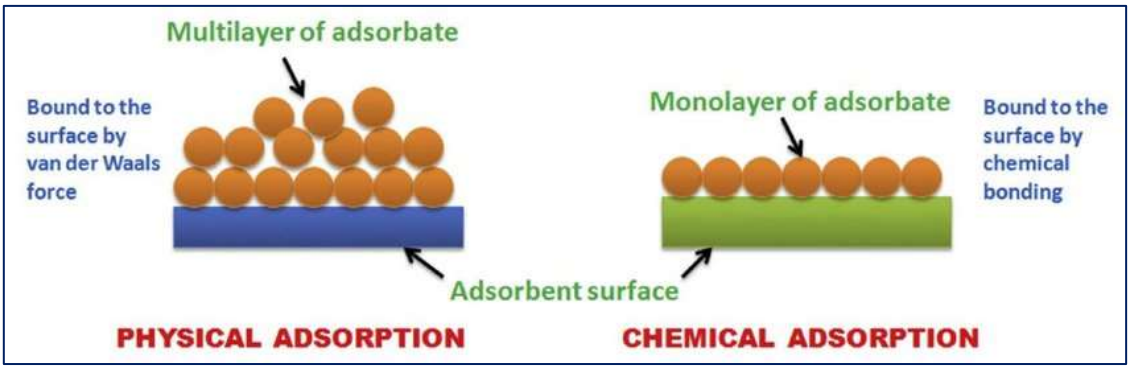
ويحدث الامتزاز الفيزيائي على السطوح التي تمتاز بانها سطوح خاملة اي ان ذراتها مشبعة الكترونيا وايضا ان الامتزاز لا يمتاز بأية خصوصية (انتقائية) (non Specific)

[12]وذلك بسبب ان الذرات والجزئيات الممتزة لا ترتبط أرتباطا كيميائيا وأنما تشغل حيزا معينا من السطح يعتمد على حجم المادة الممتزة. كما ان حرارة الامتزاز الفيزيائي تكون اقل من 40kJ/mol وبهذا لا يحتاج الامتزاز الى طاقة تنشيط لحدوث هذا الامتزاز كما انه يكون امتزاز غير موقعي(non-Localized) وفي هذا النوع من الامتزاز اما يكون احادي الطبقة أو متعدد الطبقات كما و يكون هذا النوع من الامتزاز انعكاسيا ويحدث في درجة حرارة أقل من درجة حرارة غليان المادة الممتزة [13], من الأمثلة على الامتزاز الفيزيائي امتزاز غاز النتروجين ، وغاز ثاني اوكسيد الكاربون على سطح الفحم النباتي .

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

يعرف ايضا بالإمتزاز النشط و يحدث على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا، حيث تميل فيه السطوح إلى تكوين اواصر كيميائية مع الذرات او الجزيئات أو الأيونات التي يتم أمتزازها على السطح[14]، و يصاحب هذا النوع من الأمتزاز تكوين طبقة أحادية الجزيئة على السطح الماز. و من أهم ما يميز هذا النوع من الإمتزاز انه يحدث في ظروف معينة ولا يحدث في سطح أخر عند الظروف نفسها.

يتميز هذا النوع بالخصوصية (الأنتقائية) أي أنه يحدث على سطح معين وعند ظروف محددة ولا يمكن ان يحدث على سطح اخر وفي نفس الظروف كما انه لا يمكن ان يحدث عند نفس السطح عند تغير الظروف الملائمة له [15]. كما ان حرارة الامتزاز له لهذا النوع تكون أكبر من (80kJ/mol) والتي تعد الخطوة الأولى للتفاعل الكيمائي لذلك فهو يتطلب طاقة تنشيط لحدوثه كما ان طاقة التنشيط تكون ثابتة عندما يكون السطح متجانسا (Homogeneous) ومتغيرة عندما يكون السطح غير متجانس (Heterogeneous) [16]. كما ان الامتزاز الكيميائي يتكون من طبقة واحدة فقط من المادة الممتزة . كما ان هذا النوع من الامتزاز يكون غير أنعكاسي ويحدث هذا النوع عند درجات حرارة أعلى من درجة غليان المادة الممتزة [17] , من الأمثلة عليه امتزاز الاوكسجين على سطح الفحم الحيواني. كما ويوضح الشكل (1-1) كلً من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي.



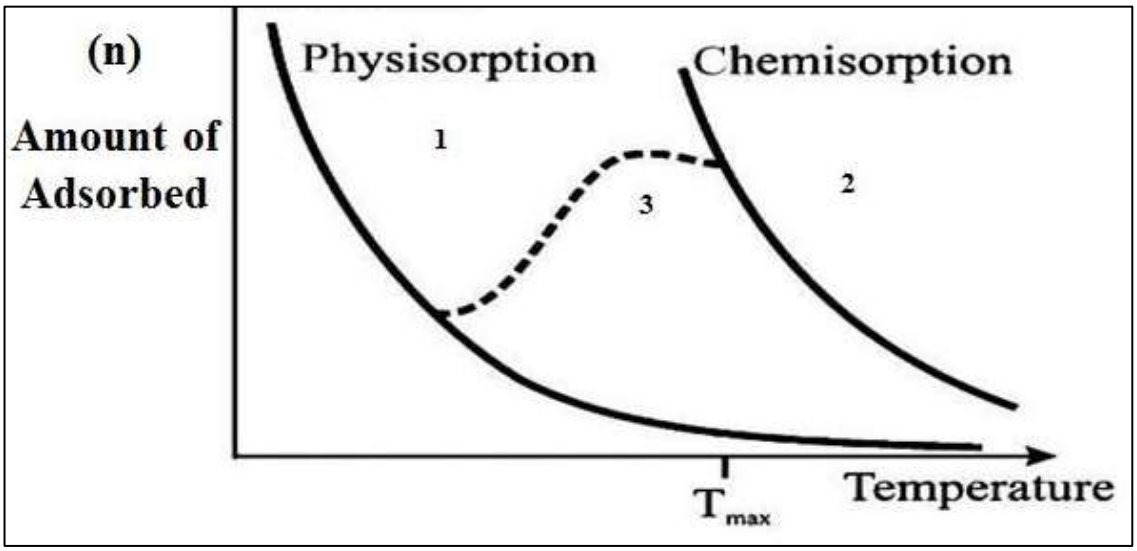
شكل (1-1) الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي[18]

وفي بعض الاحيان يمكن ان يحدث كلاهما أي الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي .اذ ان الامتزاز الفيزيائي يحدث أولا ثم يحدث بعده الامتزاز الكيمائي وذلك لان الامتزاز الفيزيائي يحصل عند درجات حرارة واطئة في حين ان الامتزاز الكيميائي يتطلب درجات حرارة عالية مثل أمتزاز الهيدروجين على النيكل[19]. كما إن الامتزاز الفيزيائي يمكن أن يتحول الى إمتزاز كيميائي عندما تكون الدقائق الممتزة تمتلك طاقة تنشيط كافية لحدوث هذا التحول ويسمى هذا النوع بالامتزاز المنشط (Activated Adsorption) والشكل (1-2) يوضح كيفية التحول حيث يمثل كل منحني:-

منحني رقم (1)تناقص الامتزاز الفيزيائي مع زيادة درجة الحرارة.

منحني رقم (2) فهو يمثل الامتزاز الكيميائي.

منحني رقم (3) يمثل منطقة الانتقال من الامتزاز الفيزيائي الى الامتزاز الكيمائي.



الشكل (1-2) تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة[20].

ويمكن اجراء مقارنة بين كلً من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي وكما هو موضح في الجدول (1-1).

جدول (1-1) مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي[21].

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	قوى فاندر فالز	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	قليلة	مرتفعة
الخصوصية	لايمتاز بالخصوصية -non specifity	يمتاز بالخصوصية specifity
الابتزاز	ضعيف	صعب
الحركية	سريع	بطيء جدا
حرارة الإمتزاز	اقل من 40kJ/mol	اكثر من 80kJ/mol
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة
نوع الامتزاز	امتزاز متعدد او احادي الطبقة	امتزاز احادي الطبقة

(3-1) الامتزاز في المحلول Adsorption in Solution

ان حالات المادة التي تمتلك سطوح محددة في الفضاء هي الحالة الصلبة والحالة السائلة لذلك فان مجالات التماس السطحي التي تؤدي إلى حصول الأمتزاز هي أنظمة :-

(صلب- سائل، صلب -غاز، سائل - سائل، سائل -غاز واخيراً صلب - صلب)[19].

إن عملية الأمتزاز في نظام (صلب- سائل) تتضمن تماس سطحي الطورين الصلب والسائل مع بعضها إذ إن الطور السائل أما أن يكون نقياً أو أن يحوي مادة أو أكثر مذابة فيه. إن العملية المعاكسة لعملية الأمتراز هي الابتزاز وتسمى في بعض الأحيان المج (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز وعودتها إلى الطور المنتشر فيه، ويحدث الابتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز والممتز[22].

أما عميلة تغلغل الدقيقة الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى الامتصاص (Absorption)وفي بعض الأحيان يحدث الأمتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه(Sorption) .

(4-1) العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

The Factors Effect on Adsorption Process

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

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من خلال تأثرها بالخصائص الفيزيائية إذ يزداد الامتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة، كما و تتأثرعملية الامتزاز بالخصائص الكيميائية للمادة الممتزة من خلال وجود المجاميع الفعالة والمستقطبة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، فضلا عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، حيث كلما كانت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول اقل كلما زادت سعة الامتزاز[23].

جميع هذه العوامل لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز, وهذا الاختلاف في الصفات يؤدي الى حدوث الامتزاز لأحد المكونين عوضا عن الآخر أي حدوث امتزاز انتقائي (Selective adsorption) ولاسيما في الأنظمة ذات المكونات المتعددة[24].

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

أن خصائص المادة المازة تؤثر على عملية الامتزاز حيث تؤثر المساحة السطحية للمادة المازة وكذلك حجم مساماتها وعددها على كفاءة الامتزاز اذ ان الامتزاز يزداد كلما نقص حجم الجسيمات كما يزداد مع زيادة حجم المسامات والتي تسمح للملوثات بالهجرة الى نقطة الامتزاز مما يؤدي الى زيادة المواقع الفعالة للسطح كما ان الامتزاز يتأثر بوجود المجاميع القطبية على سطح المادة المازة حيث يساعده على الارتباط مع مكونات تكون اكثر قطبية في المحلول[25].

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

كلما زاد تركيز المادة الممتزة (Adsorbate) زادت عملية الامتزاز على السطح الماز أي زيادة سعة المادة الممتزة على السطح وبالتالي حصول الانتقال لكتلة المادة الممتزة على ذلك السطح وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الا انه قد يستمر في حالات اخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة, إنَّ الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الاتزان يسمى

ايزوثيرم الأمتزاز (Adsorption Isotherm) ومن شكل الأيزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الأمتزاز مع تركيز المادة الممتزة[26] .

(4-4-1) الدالة الحامضية pH Value

يؤدي تغيير حموضة المحلول (فعالية ايون الهيدروجين) دوراً رئيساً في عملية الامتراز وذلك يحدث بسبب تأثير الدالة الحامضية على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب. ويظهر هذا التأثير من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على ايونات (OH^-) و (H^+) ونتيجة لذلك فانها تؤثر إيجاباً أو سلبا على عملية الامتزاز وتؤثر أيضاً على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز وفي كمية او سعة المادة الممتزة على السطح الماز من مركب الى مركب اخر[27].

(5-4-1) درجة الحرارة Temperature

ان الذي يحدد تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز هو كل من طبيعة المادة الممتزة والمادة المازة وكذلك نوع الامتزاز . وفي اغلب الاحيان تكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة (Exothermic) [28].

ان نقصان درجة الحرارة يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز حسب قاعدة (لي شاتليه)ا (Le- Chateliers) اي ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى تقليل عملية الامتزاز وذلك بسبب حدوث عملية الابتزاز (Desorption) ويعود سبب ذلك الى انه عند زيادة درجة الحرارة سوف تعمل على زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الماز وبذلك سوف يؤدي الى انفصالها عن السطح الماز وعودتها الى المحلول[29].

لكن وجد في بعض انواع الامتزاز ان سعة الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة وفي هذه الحالة تكون عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic) [30].

(6-4-1) الشدة الايونية Ionic Strength

ان الشدة الايونية للالكتروليت المضاف تؤثر على عملية الامتزاز وذلك من خلال تأثيرها على ذوبانية المادة الممتزة وايضا على الخصائص الفيزيائية للسطح الماز حيث ان الامتزاز يزداد اذا كان الالكتروليت المضاف ذو ذوبانية اعلى من ذوبانية المادة الممتزة في المذيب

[31].اما في حالة اذا كانت المادة الممتزة أيونية فان زيادة الشدة الايونية للالكتروليت المضاف تعمل على زيادة ذوبان المادة الممتزة مما يؤدي الى نقصان في سعة الامتزاز ويحدث في بعض حالات الامتزاز منافسة على السطح الماز بين المادة الممتزة والاملاح الأيونية المضافة فاذا كان امتزاز الاملاح الايونية اسرع من امتزاز المادة الممتزة فان هذا يؤدي الى تقليل من سعة الامتزاز[32].كما ويمكن حساب القوى الايونية بأستخدام المعادلة الاتية [33] .

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z^2_i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1\text{-}2)$$

حيث ان :-

I :- تمثل الشدة الايونية(mol/L)

C_i :- تركيز الأيون(mol/L)

Z_i :- شحنة الأيون

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

تكون المواقع الفعالة موزعة على أسطح المواد المازة حيث يحدث عليها تنافس من قبل جزيئات المذيب والمذاب وإن هذه المنافسة تكون معتمدة بشكل أساسي على المذيب والمذاب وكذلك السطح الماز من جانب ومن جانب اخر بين المذاب والمذيب على الطبقة الممتزة في السطح[34]. كما يجب ان نشير إلى إن قابلية ذوبان الممتز (المذاب) إذا كانت قليلة في المذيب فأن سعة الأمتزاز سوف تزداد .

قاعدة تروبي (Troubes Rule) هي احدى الدراسات التي بينت تأثير نوعية المذيب إذ تنص القاعدة على أن " تزداد كمية الأمتزاز للمواد العضوية في محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية"[19].

كما ويوضح الشكل (a3-1) تطبيقاً لقاعدة تروبي (Troubes Rule) إذ يوضح الشكل إمتزاز سلسلة من الحوامض الكاربوكسيلية في محاليلها المائية على سطح الفحم الحيواني حيث وجد أن زيادة الأمتزاز تكون على النحو الآتي:

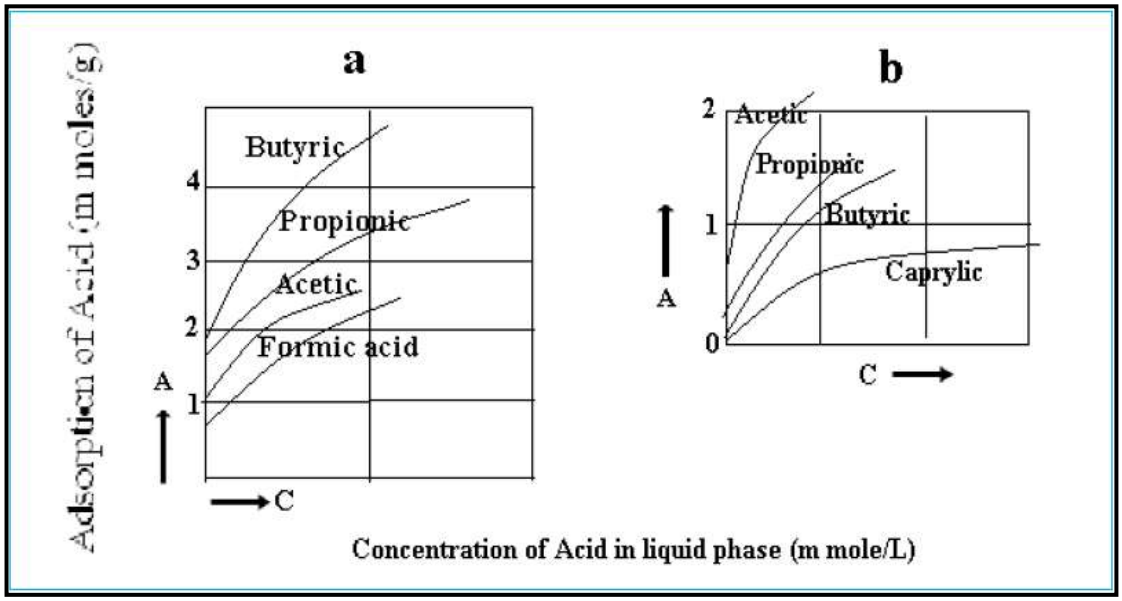
$$CH_3CH_2CH_2COOH > CH_3CH_2COOH > CH_3COOH > HCOOH$$

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

بينما يوضح الشكل (b3-1) تطبيقاً لقاعدة تروبي (Troubes Rule) أمتزاز لسلسلة من الاحماض الكربوكسيلية على سطح هلام السليكا من التلوين حيث نلاحظ استخدام مذيب لاقطبي واستخدام سطح قطبي فأنَّ سعة الأمتزاز للأحماض الكاربوكسيلية تكون بالشكل التالي[19].

$CH_3\,COOH > CH_3\,CH_2\,COOH > CH_3\,CH_2\,CH_2\,COOH > CH_3(CH_2)_6COOH$

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



الشكل (1-3) قاعدة تروبي

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

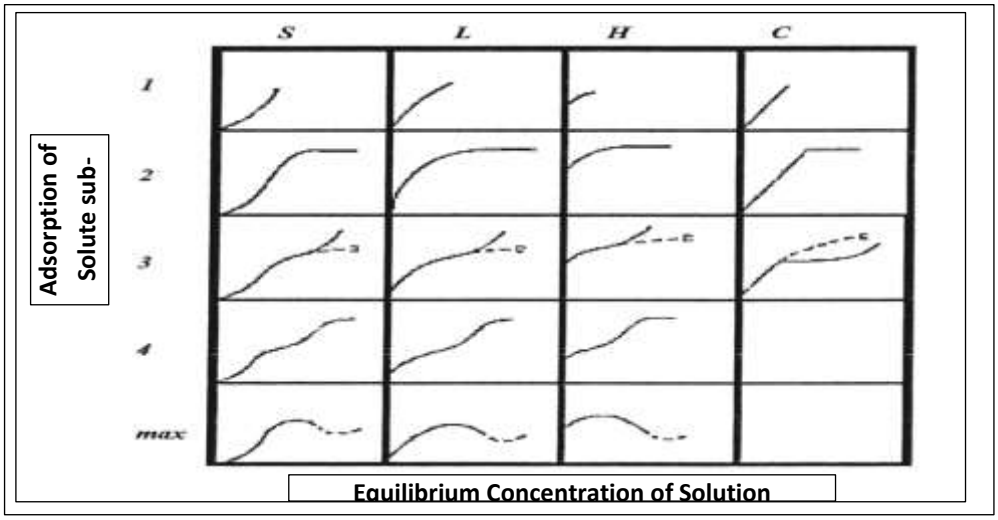
b:- امتزاز احماض كاربوكسيلية من التلوين على سطح هلام السليكا .

(1-5) إيزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

هو وصف لعملية امتزاز في حالة توازن بين المحلول والطور الصلب للسطح الماز، وتعرف أيضا بانه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الماز والضغط (في حالة الغاز) وتركيز الاتزان (في حالة المحلول) للمادة الممتزة عند درجات حرارة ثابتة. هنالك اشكال عديدة من ايزوثيرم الامتزاز تعددها يفيد في الحصول على معلومات تخص توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز، وتعيين نوع الامتزاز وتعيين سمك طبقة الامتزاز فضلا عن الدراسة الثرموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز [35].

استند العالم جيلز (Giles)[36] في تصنيف إيزوثيرمات الامتزاز في المحلول على السطح الصلب الى المقاطع الابتدائية إذ صنفها إلى أربعة أصناف بالاعتماد على المقاطع

الابتدائية وهي(S,L,C,H)، وضمن هذه الأصناف الرئيسة توجد أصناف ثانوية يشار اليها بـ (1,2,3,4 and Max)كما في الشكل (1-4).



الشكل (1-4): الاصناف المختلفة من الايزوثيرمات حسب تصنيف Giles .[36]

- الصنف S (S – Shape):-

هذا الشكل يبين إن المذيب يعاني أمتزازاً شديداً على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز عمودياً او مائلاً ويكون فيه الايزوثيرم متخذاً شكل S – Shape.

- الصنف L (Langmuir type):-

هذا الصنف يبين توجه الجزيئات الممتزة نحو السطح بصورة افقية كما ان الامتزاز احادي الطبقة وهذا الصنف خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) .

- الصنف H (High Adsorption Affinity):-

يمكن ملاحظة هذا الصنف في المحاليل المخففة جداً عندما تكون الجزيئات الممتزة الكبيرة جداً مثل البوليمرات .

- الصنف C (Partition Constant):-

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

(6-1) نظريات الامتزاز Theories of Adsorption

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

جدول (1-2) أنواع الإيزوثيرمات

Isotherm	Application	Equation
I.Langmuir [37]	**Physical and chemical Adsorption**	$Q_e = \frac{a\, b\, C_e}{1 + b\, C_e}$
H.Freundlich[38]	**Physical and chemical Adsorption**	$Log\ Q_e = LogK_f + \frac{1}{n} LogC_e$
M.Temkin[39]	**Chemical adsorption**	$Q_e = B \ln A_T + B \ln Ce$
O.Redlich-Peterson[40]	**Physical and chemical Adsorption**	$Q_e = \frac{Kp}{1+apg}$
L.Toth[41]	**Multi-molecular physical Adsorption**	$Q_e = \frac{aCe}{(K_T + Ce^n)^{\frac{1}{n}}}$

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

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

قام العالم Langmuir بوضع هذه المعادلة بالاعتماد على فرضيات نظرية . حيث وضع هذه المعادلة لتفسير امتزاز الغازات على السطوح المازة الصلبة ، حيث افترض العالم لانكماير ان المادة الممتزة والمتمثلة بالغازات تكون طبقة واحدة اي يكون امتزازها احادي الجزيئية اذ أنه صور امتزاز الغازات يتكون من عمليتين متعاكستين حيث ان الأولى هي تكثف الغاز على السطح الماز اما الثانية فهي تبخر الجزيئات الممتزة من السطح الماز الى الحالة الغازية [42] . يبين العالم لانكماير (Langmuir) انه في عملية الامتزاز ان موقع الامتزاز لا يمكنه استيعاب اكثر من جزيئة واحدة اي ان الجزيئة يتم امتزازها فقط عندما يكون اصطدامها على موقع فارغ على السطح الماز [43] اي انه استبعد أن يحدث تداخلات في طبقة الامتزاز على السطح الماز, ويمكن التعبير عن معادلة لانكماير للإمتزاز من المحلول بالصورة الآتية [37]:

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

حيث ان

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

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

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

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

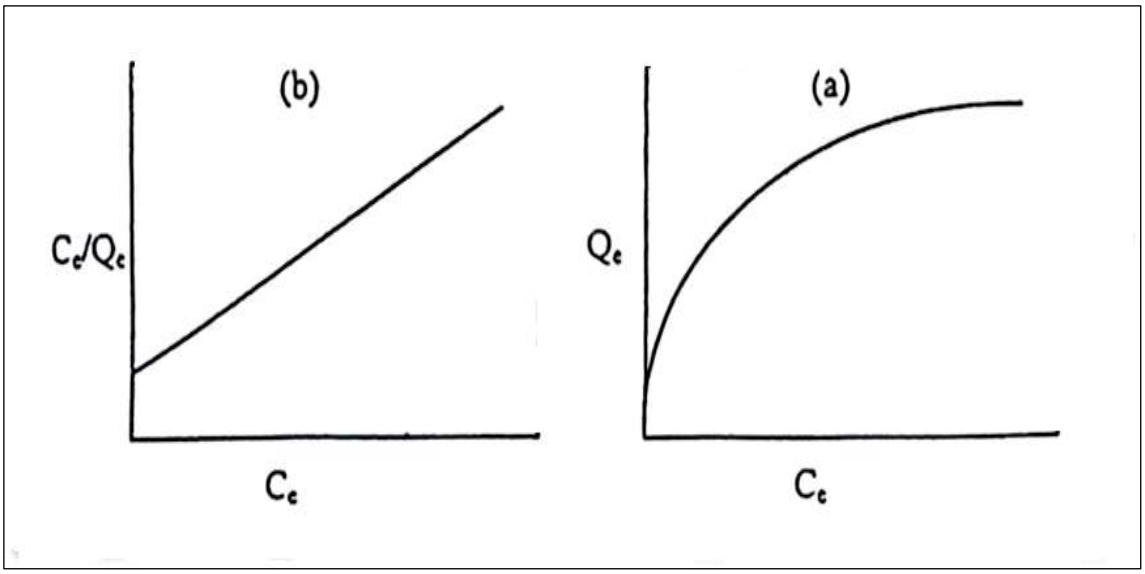
X : كمية المادة الممتزة بوحدة (mg)

m : وزن المادة المازة (g)

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

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

وعند رسم $\frac{Ce}{Qe}$ مقابل Ce فان الميل يساوي $\frac{1}{a}$ وتقاطعه يساوي القيمة $\frac{1}{ab}$ كما في الشكل (1-5)[37].



شكل (1-5) (a) ايزوثيرم لانكماير b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير

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

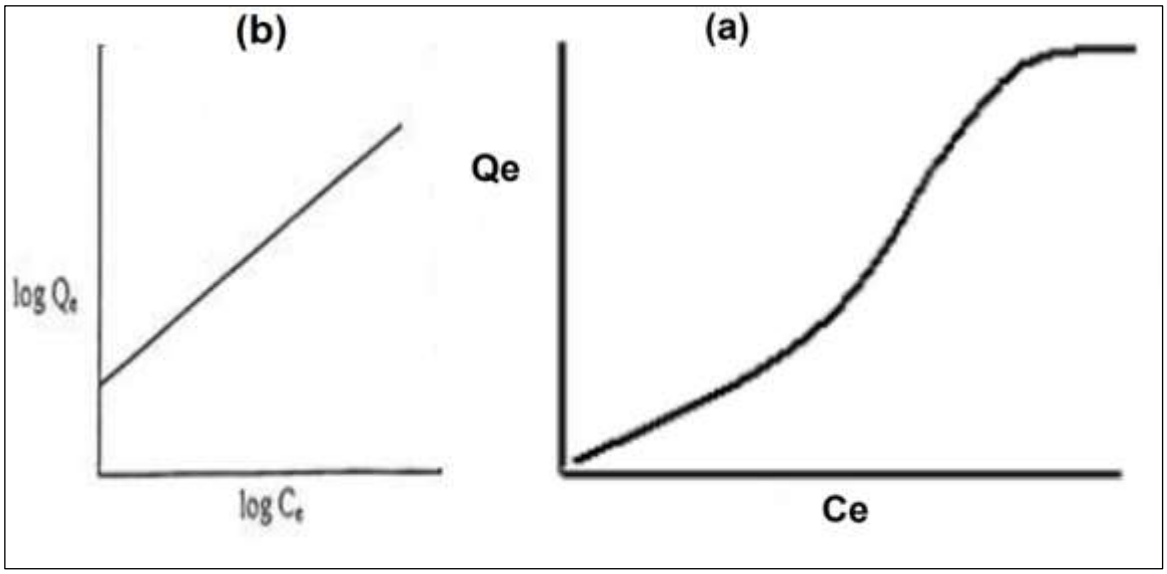
اقترح العالم فريندلش Freundlich في عام 1909م نموذج لتفسير الأمتزاز الأيزوثيرمي وذلك باستخدام معادلة تربط كمية الغاز الممتز على سطح ماز صلب والضغط وتسمى هذه المعادلة Freundlich Equation وهذه المعادلة لقيت قبول ونجاح كبير في حالة الأمتزاز من المحلول فهناك سطوح غير متجانسة (Heterogeneous) وبالتالي فان تغيرات الطاقة الكامنة تكون غير منتظمة بسبب اختلاف مواقع الامتزاز مما يؤدي الى اختلاف مستويات الطاقة اي ان معادلة فرندلش تمثل التغير في مقدار المادة الممتزة (Qe) في وحدة المساحة او كتلة المادة المازة مع تركيز الأتزان (Ce) [44]. المعادلة العامة لـ (Freundlich) هي:-

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

كما يمكن الحصول على العلاقة الرياضية التالية وذلك بأخذ log لطرفي المعادلة

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

حيث (K_f,n) ثوابت فرندلش التجريبية (n مقياس لشدة الإمتزاز, بينما K_f مقياس لكمية الإمتزاز) . وبرسم العلاقة بين log *Qe* على محورy مقابل log *Ce* على محور X نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{1}{n}$ وتقاطعه log K_f كما هو موضح في الشكل (1-6) كما و تعتمد قيم الثوابت على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة [45] .



الشكل (1-6) (a) أيزوثيرم فرندلش (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم فريندلش

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

نموذج تمكن يقترح أنَّ الحرارة المرتبطة مع عملية الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة سوف تنخفض خطيا مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة (Adsorbate)والسطح الماز(Adsorbent)[46]. ايزوثيرم تمكن يمثل بواسطة المعادلة التالية:

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

حيث ان :-

A_T : هو ثابت توازن الامتزاز يمثل اقصى طاقة الامتزاز

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

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

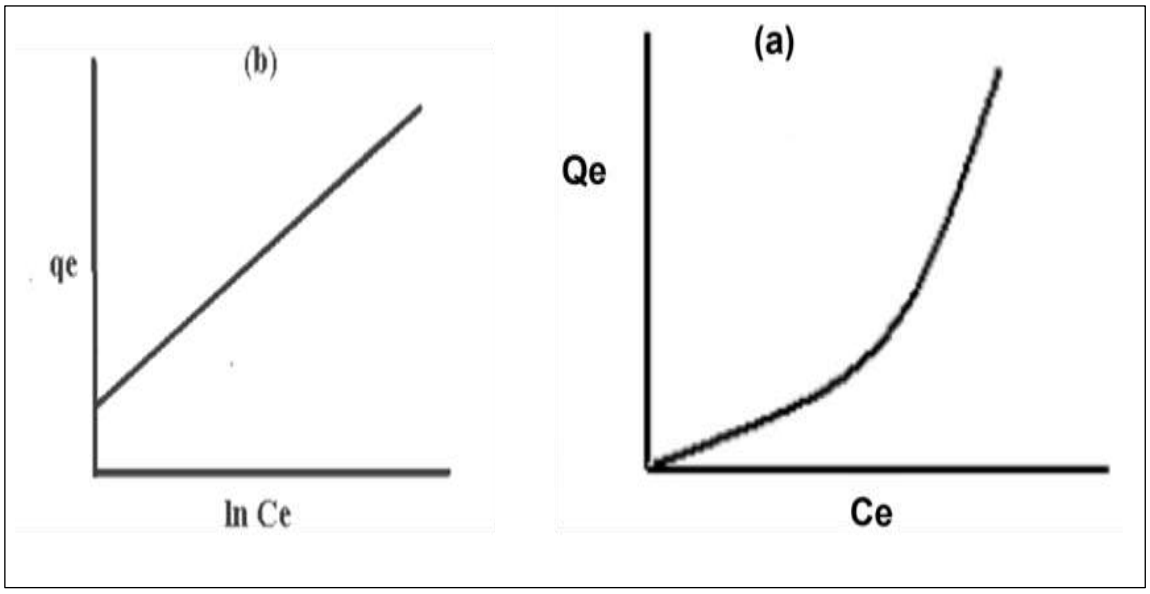
T: تمثل درجة الحرارة المطلقة (K).

b: ثابت حرارة الامتزاز (J/mol).

الشكل الخطي لمعادلة تمكن هو :-

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

قيم (A_T , B_T) يمكن ان تحسب عن طريق الميل , والقطع بواسطة الرسم البياني (qe) مقابل lnCe كما موضح بالشكل (1-7)



الشكل (1-7) (a) ايزوثيرم تمكن (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن

(7-1) السطح الماز Adsorbent surface

صدفة الحلزون ذو الناب المدبب Snail Shell (Rostellaria)

يمكن تعريف الحلزونات (Snails)على أنها حيوانات تنتمي لمجموعة الرخويات (Mollusks)، وتشكل أكبر مجموعة منها حيث يزيد عدد أنواعها عن 50.000 نوع، ويمتلك الحلزون جسما طريا تعتليه صدفة للحماية تتكون من الكالسيوم بشكل رئيسي، ومن معادن أخرى يحولها جسده لصدفة صلبة ، ترتبط مع الجسم الطري بأنسجة وأربطة قوية[47] .

تنقسم الحلزونات إلى ثلاث مجموعات رئيسية هي الحلزون البري، والحلزون البحري، وحلزون المياه العذبة، بالإضافة إلى أنواع أخرى تمثل مجموعة بسيطة كما وينتشر في الجزر الاستوائية[48].وتختلف ألوان الحلزونات وفقا للمكان الذي تعيش فيه؛ فمثلا تظهر الحلزونات التي تعيش على الأشجار بالوان زاهية، بينما تظهر الحلزونات التي تعيش على الأرض بالوان باهتة، وتجدر الإشارة إلى أن قارة أفريقيا تضم أكبر الحلزونات على الإطلاق، والتي قد يصل قطر بعضها إلى 20سم، أما فيما يخص حركتها فهي تتحرك بصورة بطيئة ولمسافات قصيرة نسبيا ، إذ إنها تفرز أثناء حركتها مخاطا يساعدها على الحركة، والذي يعمل أيضاً كمادة لاصقة تمكن الحلزون من الالتصاق بالسطوح التي يتحرك عليها[49].

الصدفة الصلبة للجسم الخارجي للحلزون وهي هيكل صلب يحمله الحلزون على ظهره، حيث تتكون الصدفة بشكل عام من ثلاث طبقات رئيسية ، كما وتختلف الحلزونات في حجم الصدفة ،ولونها حسب نوعها، إلا أن جميعها لولبية الشكل، وقد تكون مخروطية، أو دائرية، وتكمن أهمية الصدفة للحلزون في حمايته من الأخطار المحيطة بها مثل الحيوانات المفترسة أو الظروف البيئية[50].حيث يوضح الشكل (1-8) السطح الماز(صدفة الحلزون ذو الناب المدبب).

وفي هذه الدراسة تم استخدام سطح ماز طبيعي وهو مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب (Rostellaria) هذا النوع من الحلزونات موجود بوفرة عند حافة الشواطئ , تم اخذ العينات من شاطئ نهر الفرات قضاء الهندية - محافظة كربلاء المقدسة, حيث يمتاز بأنه غير باهض الثمن , متوفر وصديق للبيئة.

الشكل (1-8) صدفة الحلزون ذو الناب المدبب .

(8-1) التلوث بالاصباغ The Pollution by Dyes

تم اكتشاف أول صبغة صناعية بواسطة العالم وليام بيركن في عام 1856م عندما كان يحاول تخليق دواء الكوانين من اللنين (وهي مادة كيميائية موجودة في الفحم) حيث نتج عن هذه التجربة مادة سميكة داكنة اللون، وبتخفيف المادة السميكة بالكحول حصل بيركن على محلول أرجواني اللون له إمكانية التصبيغ ومقاومة الغسل، ثم توالت الإكتشافات في مجال الاصباغ ، وفي بداية القرن العشرين حلت الاصباغ الصناعية محل الاصباغ الطبيعية بشكل كامل [51].

حيث يمكن تعريف الاصباغ بأنها مواد عضوية ذات هياكل وأوزان جزيئية مختلفة, تكون قادرة على الإرتباط بطريقة ما مع الألياف المراد صباغتها مانحة لها اللون ويكتسب المركب الكيميائي اللون عندما يمتلك القدرة على امتصاص حزمة ما من الطيف المرئي وعكس الباقي [52].

كما تلعب الاصباغ دوراً حيوياً في تلوين الأقمشة والملابس في الصناعات النسيجية، حيث يتم تصنيع أنواع مختلفة من الاصباغ سنويا في جميع أنحاء العالم وذلك نتيجة لزيادة السكان والحاجة إلى تنوع الألوان وهي بعض العوامل المسؤولة عن زيادة الطلب على الاصباغ ، ونتيجة لذلك يتم إنتاج كميات هائلة من مياه الصرف الملوثة بالاصباغ والمواد الكيميائية في البيئة حيث يتم فقدان مايصل إلى 2×10^{10} أطنان من الاصباغ في مياه الصرف سنوياً أثناء

عمليات الصباغة والتشطيب نتيجة لعدم الكفاءة في عملية الصباغة، يتسبب تصريف مياه الصرف الصحي الملوثة بالاصباغ في المسطحات المائية بمشكلات كبيرة مثل التعكر وتقليل إختراق الضوء، مما يؤثر سلباً على النباتات المائية، حيث تم تطوير طرق المعالجة بما في ذلك النظم الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية في معالجة التلوث بالصباغة [53]، وتمت الإشادة بالإمتزاز كواحدة من أكثر طرق العلاج الأكثر شيوعا بسبب بساطته وتكلفتة المنخفضة.

تصنف الصبغات المستخدمة في صباغة المنسوجات إلى عدة أنواع بالاعتماد على طريقة تطبيقها منها الحامضية والقاعدية والمباشرة والفعالة والدهنية وكما موضح حسب الجدول(1-3).

الجدول (1-3) يوضح الجدول أصناف الصبغات [54]

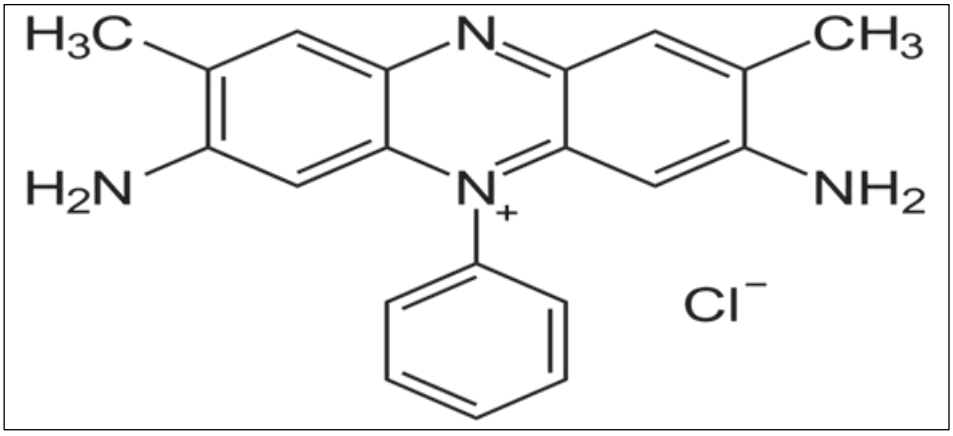
نوع الصبغة	مثال	التطبيقات
الصبغات الحامضية	Methyl orange, Methyl red, and CBB-G250 Congo red	الصوف ,الحرير,الياف البولي يورثين ,النايلون .
الصبغات القاعدية	Aniline yellow, Safranin, and Malachite green	البولي استرات الصيدلانية , القطن ,الورق .
الصبغات المباشرة	Martius yellow and Congo red	القطن, الصوف,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

(1-8-1) صبغة السافارانين Safranin Dye

صبغة Safranin صبغة حيوية قابلة للذوبان في الماء تستخدم في علم الأنسجة وعلم الخلية, يستخدم Safranin كصبغة تباين في بعض بروتوكولات الصباغة حيث يصبغ نواة الخلية بلون أحمر. وهو تعتبر صبغة تباين كلاسيكية تستخدم في صبغ الأبواغ الداخلية, كذلك تستخدم للكشف عن الغضاريف ، وبروتين الموسين الذي تنتجه خلايا النسيج الطلائي[55].

Safranin هي أحدى الصبغات الكاتيونية , صيغتها الكيميائية هي ($C_{20}H_{19}ClN_4$) ,وزنها الجزيئي(350.84g/mol) وهي من اكثر الاصباغ ضررا بالإنسان حيث يمكن أن تسبب تهيجا للعين ,الجلد و الجهاز التنفسي كما ويمكن أن تسبب إصابة دائمة في القرنية والملتحمة عند الإنسان.

بشكل نموذجي صبغة Safranin تمتلك تركيبا كيميائيا موضحاً في الشكل(1-9) اذ يوصف أحيانا بأنه ثنائي مثيل سفرانيين. كما ان هناك أيضا ثلاثي ميثيل سفرانيين الذي يمتلك مجموعة ميثيل مضافة على الموقع أورثو من الحلقة السفلى. كلا المركبين السابقين يسلكان بشكل أساسي سلوكا مماثلا في تطبيقات الصبغ الحيوي، ومعظم منتجي Safranin وأصحاب المصانع والمعامل التي تنتجه لا تميز أو تفرق بين المركبين. تحضير Safranin للأغراض التجارية عادة ما يحتوي على خليط ومزيج من المركبين السابقين[56] [57].



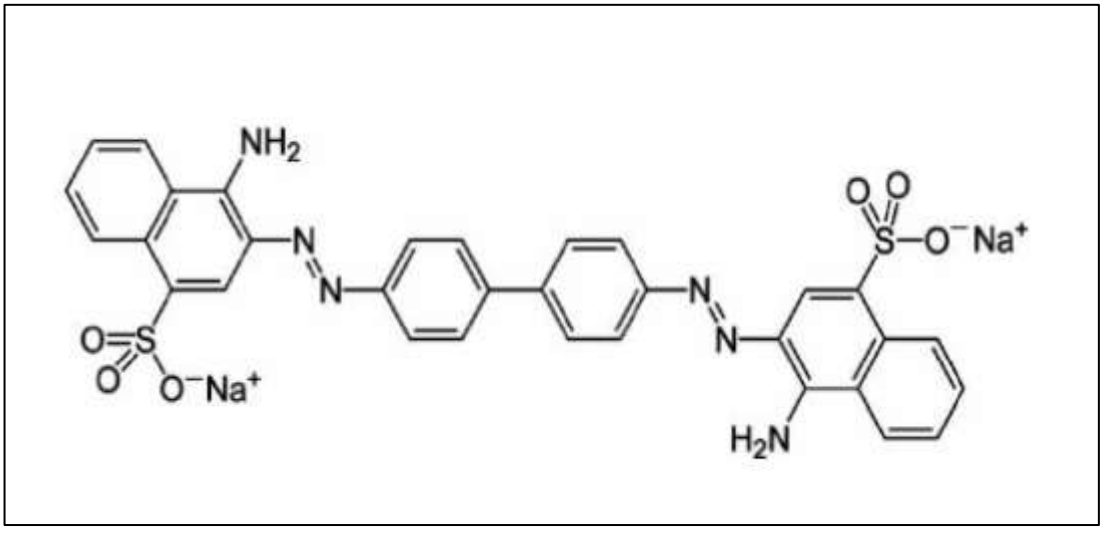
الشكل (1-9) الصيغة التركيبية لصبغة Safranin [58]

(2-8-1) صبغة أحمر الكونغو Congo Red Dye

هي أحد أنواع الاصباغ الأنيونية حيث أنها تستخدم في صباغة القطن والسليلوز مباشرة دون الحاجة الى أستخدام مرسخات الألوان [59] .اكتشفت هذه الصبغة في عام ١٨٨٣ م من قبل بول بوتيغل Paul Bottiger وهي توجد على شكل مسحوق ذو لون بني محمر كما انها من املاح الصوديوم وصيغتها الكيميائية هي ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) ووزنها الجزيئي (696.66 g/mol)[60].

أن صبغة Congo Red لها القابلية على الذوبان في الماء بصورة جيدة ,كذلك يكون ذوبانها افضل في المذيبات العضوية مثل الايثانول. بينما ذوبانها في الأسيتون يكون بصعوبة ,كما انها لا تذوب في الايثر [61] . أن صبغة Congo Red هي من الاصباغ ثنائية الازو [62].

صبغة Congo Red تعد من الاصباغ السامة حيث أن الحلقات العطرية تكون مسرطنة مما تسبب تأثيرات ضارة ومباشرة على البيئة والبشرية . وفقا لبيانات سلامة المواد (MSDS) تسبب هذه الصبغة أورام الثدي والكبد وأثاراً جنينية ضارة في حيوانات المختبر[63]. كما ان لهذه الصبغة استخدامات طبية حيث تستخدم في علم الانسجة والكيمياء الحيوية [64].كما ويوضح الشكل (1-10) التركيب الكيميائي لصبغة احمر الكونغو.



الشكل (1-10) الصيغة التركيبية لصبغة Congo Red [65]

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

أصبح الامتزاز اليوم علماً واسع التطبيق , حيث فتح أفاقاً جديدة في مختلف العلوم ومجالات الحياة وهو في تقدم مستمر, إذ استخدمت طريقة الامتزاز كإحدى الحلول الناجحة في معالجة مشكلات تلوث المياه الناتجة من مخلفات المياه الصناعية ولاسيما مخلفات مصانع الصباغةٍ، والنسيج.

1 .9.1 - المسح في بعض الأدبيات لصبغة السافارانين

The Literature Survey of Safranin dye

استطاع F.Mohamed وجماعته من استخدام Ppy NF/Zn-Fe LDH كمركب نانوي ذي خصائص امتزاز محسنة وخصائص تحفيز ضوئي. تم تشخيص المركب بواسطة XRD و FT-IR . يُظهر مركب Ppy NF/Zn-Fe LDH تحسينًا واضحًا في مساحة السطح المحددة لامتزاز صبغة Safranin بواسطة المركب حيث يحدث امتزاز كيميائي ويحدث في شكل متعدد الطبقات. يمكن تحقيق الإزالة التحفيزية الكاملة لـ 5mg/L من صبغة Safranin بعد 120 دقيقة باستخدام 0.05 g.[66]

كما تمكن كل من M.Abukhadra وM.Shaban من تصنيع المواد المسامية من السيليكا من النوع MCM-48 بنجاح باستخدام أنواع مختلفة من النفايات الصلبة الحاملة للسيليكا بما في ذلك دخان السيليكا ، وهلام السيليكا من رماد قشر الأرز والنفايات الزجاجية كمواد مازة لصبغة Safranin. تم تصنيع المواد بواسطة عملية المعالجة الحرارية المائية لمدة 48 ساعة في وجود قالب عضوي عند 110 درجة مئوية متبوعًا بالتكلس عند 550 درجة مئوية. تم تشخيص المركب باستخدام تحليلات XRD و SEM للتحقيق في السمات الهيكلية للسطح المستخدم. نتائج امتزاز MCM-48 القائمة على الزجاج هي من نوع أحادي الطبقة ويمكن تفسيرها من خلال نموذج Langmuir وFreundlich.[67]

قام A.Ikhlaq وجماعته بدراسة إزالة لون Safranin من محلوله المائي باستخدام رماد قشرة الفول السوداني المشرب بالحديد (Fe-PSA) كعامل مساعد. تمت دراسة تأثير العوامل مثل تركيز H_2O_2 ، جرعة المحفز ، الأس الهيدروجيني ، تركيز الصبغة الأولي ، درجة الحرارة .

تم تحقيق الحد الأقصى من إزالة صبغة Safranin عند القيم العملية الفضلى لجرعة الممتز 8mM، جرعة المحفز 0.5 g ، pH=3 ، التركيز الأولي لصبغة Safranin (50 ppm) ، وبدرجة حرارة 25 درجة مئوية ، وسرعة التحريك 200 دورة في الدقيقة. تتوافق النتائج مع ايزوثيرم Langmuir.[68]

استطاع الباحثان M.R.Abukhadra وA.S.Mohamed استخدام معادن زيوليت مختارة كمواد مازة في إزالة لون صبغة Safranin من محالليها المائية. باستخدام 240 دقيقة كزمن اتزان لازالة اللون من صبغة Safranin بواسطة heulandite و Clinoptilolite. و 480 دقيقة للزيوليت نوع phillipsite. يتم تصنيفها كيميائيًا وتمثيلها في نموذج Elovich. بينت النتائج ان ايزوثيرمات الامتزاز متوافقة مع ايزوثيرم Freundlich. [69]

تمكن كل من A.F.A.Hussain وM.H.Halboos من استخدام سطح أوكسيد الحديد النانوي لازالة صبغة Safranin ، تم دراسة تأثير درجة الحرارة ضمن المدى (298-328K) , أظهرت النتائج أن الإمتزاز يزداد مع زيادة درجة الحرارة أي أن التفاعل ماص للحرارة وكانت نسبة إزالة الصبغة(Re= 97.691%) في الوسط الحامضي. أشارت هذه الدراسة إلى قابلية استخدام Nano FeO /CA(Nano Iron Oxide) في إزالة صبغة Safranin بكفاءة عالية من المحلول المائي.[70]

كما استطاع S.Heydari وجماعته من تحضير جزيئات النيكل النانوية (Ni NPs).كما تمت دراسة التأثيرات العملية (درجة الحرارة ، الوقت ، تركيز Niو pH). يشير تحليل الرسم الإحصائي إلى أن درجة حرارة التفاعل البالغة 90 درجة مئوية وزمن 30 دقيقة ودرجة الحموضة 9.5 وتركيز 26 mM من $Ni\ (NO_3)_2$ ستنتج أكبر كمية من الجسيمات النانوية. شخصت NPs بالمجهر الإلكتروني (SEM) ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR).[71]

تمكن الباحث P.Jain وجماعته من تحضير الزيوليت من رماد الفحم المتطاير مع هيدروكسيد الصوديوم بنسب تراكيز مختلفة عند 550^o مع زمن اتزان يبلغ 12 ساعة بالطريقة الحرارية المائية المباشرة. شخص بـ XRF و SEM و XRD و FTIR. تم دراسة تأثير وقت الاتزان ، ودرجة الحموضة ، وكمية الممتزات ، وتركيز الممتزات ودرجة الحرارة. أوضحت النتائج أن إزالة صبغة Safranin كانت معتمدة بشدة على الرقم الهيدروجيني ولوحظ أن أقصى إزالة

للصبغة كانت عند درجة حموضة 9، وجد أن جرعة الامتزاز الفضلى وزمن الاتزان 5mg/L و 180 دقيقة على التوالي. تم تحليل البيانات التجريبية بواسطة نماذج متساوية الحرارة. Dubinin Langmuir, Freundlich, Temkin, كانت اقصى نسبة لإزالة صبغة Safranin 97.14٪ عند 25° .[72]

قام الباحث.M.Suleman وجماعته من تصنيع الفحم الحيوي من النفايات الزراعية أو المنتجات الثانوية لاستخدامها كمواد مازة. يركز هذا العمل على تصنيع الفحم الحيوي من الكتلة الحيوية للخروج (CBM). أظهرت مادة الامتزاز CBC600 أعلى إزالة لصبغة Safranin (99.60٪). تلائم بيانات الامتزاز مع ايزوثيرم Langmuir بشكل أفضل من ايزوثيرم Freundlich.[73]

استطاع الباحث K.M.Elsherif وجماعته من استخدام مسحوق أوراق الزيتون (OLP) للعمل كممتز لإزالة Safranin ، من المحاليل المائية. تم اختبار كفاءة إزالة Safranin بواسطة OLP عن طريق تغيير وقت الاتزان ، ودرجة الحموضة ، وتركيز الصبغة الأولي ، وجرعة الممتزات. تم الحصول على الظروف الفضلى لممتزات OLP كان زمن الاتزان 40 دقيقة وقيمة الأس الهيدروجيني 5.0 افضل وصف للامتزاز .كانت النتائج متوافقة مع نموذجي Langmuir وFreundlich .[74]

كما استطاع الباحث M.M.Kamel وجماعته من اكتشاف فاعلية مركب glassy polyvinyl alcohol/silica gel لإزالة Safranin من المحاليل المائية. تم تشخيص المركب الهجين بواسطة FTIR و XRD و SEM و EDX و TGA. تم دراسة العوامل التي تؤثر على عملية إزالة Safranin بشكل كامل مثل الأس الهيدروجيني ووقت الاتزان والتركيز الأولي للصبغة وكمية الممتزات ودرجة الحرارة. أوضحت النتائج توافقا مع نموذج Langmuirمقارنة بنموذج Freundlich. بينت الدوال الديناميكية الحرارية أن عملية الإزالة كانت تلقائية ، ماصة للحرارة.[75]

تمكن الباحث T.B.Vidovixوجماعته من مزج إلجسيمات النانوية الخضراء مع (CuO-NP) التي تم الحصول عليها من مستخلص أوراق الرمان (Punica granatum). وصل زمن الاتزان الى 480 دقيقة. أسفرت دراسة زمن الاتزان عن قدرة امتزاز قصوى قدرها

189.54mg/gعند 298K وكانت البيانات التجريبية تتلاءم بشكل أفضل مع نموذج Langmuir.[76]

قام الباحث E.F.D.Januario وجماعته باستخدام المنتجات الثانوية الزراعية مثل قشور اليوسفي (MP) كمواد مازة. وبالتالي ، اقترح هذا العمل استخدام MP لامتزاز Safranin. شخصت المادة بواسطة SEM و FTIR ،وضحت النتائج تن السعة القصوى للامتزاز كانت 464 mg/g عند (318 K) ، 0.4g/L تركيز المادة المازة ، 120 دقيقة زمن اتزان كانت نسبة إلازالة 84.75٪. أظهرت النتائج توافقًا أفضل مع ايزوثيرم Langmuir.[77]

تمكن الباحث E.T.Kareem وجماعته من استخدام مسحوق صخور البورسيلنات العراقي على إزالة صبغة Safranin من محاليلها المائية عن طريق الامتزاز. تم إجراء التجارب عند درجة حرارة298K من أجل تحديد تأثير تركيز البداية لصبغة Safranin ووقت الرج ودرجة الحموضة وتأثير القوة الأيونية. كانت الظروف الجيدة مثالية لامتزاز صبغة السفرانين باستخدام وزن 0.0200g ووجدت النسبة القصوى للإزالة 96.86٪ بتركيز الصبغة 9 mg/L ، وزمن اتزان 20 دقيقة , pH=8 وبدرجة حرارة 298 K ، تم دراسة ايزوثيرمات الامتزاز باستخدام معادلات Langmuir و Freundlich و Temkin عند مدى من درجات الحرارة المختلفة (338-298 K) ، وكانت نتائج الامتزاز مناسبة لـ Freundlich و Langmuir Isotherm أكثر من Temkin.[78]

9.1. 2 – المسح في بعض الأدبيات لصبغة احمر الكونغو

The Literature Survey of Congo Red Dye

قام Z.Hu,H.Chen وجماعته باستخدام جذر البردي لإزالة الكونغو الأحمر (CR) من المحلول المائي. تمت دراسة تأثير متغيرات العملية ، مثل جرعة جذر البردي ، ووقت التلامس ، ودرجة الحموضة الأولية ، والقوة الأيونية ودرجة الحرارة على إزالة CR باستخدام تقنية الامتزاز الدفعي. زادت كفاءة الإزالة مع زيادة جرعة جذر البردي والقوة الأيونية ، ولكنها انخفضت مع زيادة درجة الحرارة. تتلاءم بيانات التوازن جيدًا مع نموذج(Langmuir) كما ان العملية تلقائية وباعثة للحرارة.[79]

استطاع كلا من S. Dawood و T. K. Sen من استخدام كوز الصنوبر وهو منتج ثانوي زراعي طبيعي ومنخفض التكلفة في أستراليا لاستخدامه المحتمل كممتز في شكله الخام وشكله المعالج . تمت تشخيص سطح كوز الصنوبر وكوز الصنوبر المعالج باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمسح المجهري الإلكتروني (SEM). تم إجراء تجارب الامتزاز الدفعي لإزالة صبغة كونغو الأحمر الأنيونية من المحلول المائي. تم تمثيل بيانات التوازن بشكل أفضل بواسطة نموذج متساوي الحرارة Freundlich من بين نماذج Langmuir و Freundlich. لوحظ أن الامتزاز كان معتمداً على الرقم الهيدروجيني. بينت النتائج ان الحد الأقصى للامتزاز بلغ 32.65 mg/g حدث عند درجة حموضة 3.55 لتركيز صبغة أولي قدره 20ppm بواسطة كوز الصنوبر الخام ، بينما بالنسبة لكوز الصنوبر المعالج ،حيث كان الحد الأقصى للامتزاز 40.19 mg/g لنفس الظروف التجريبية[80].

تمكن كل M.Abbas و M. Trari من امتزاز صبغة الكونغو الاحمر من محاليلها المائية عن طريق تحضير الكربون المنشط من نواة المشمش (ASAC) المنشط باستخدام H_3PO_4 وقدرته على إزالة الصبغة الأساسية الكونغو الحمراء (CR) المستخدمة في صناعة النسيج في محلول مائي تتوافق النتائج مع نماذج Langmuir و Dubinin-Radushkevich. تشير الدوال الديناميكية لعملية الامتزاز إلى التفاعل تلقائي وماص للحرارة و عشوائي.[81]

استطاع كل من V. S. Munagapati وD. S Kim امتزاز صبغة Congo Red (CR) من محلول مائي باستخدام مسحوق قشر البرتقال المعدل الكاتيوني (CMOPP). تم تحديد الظروف الفضلى من خلال دراسة تأثيرات الأس الهيدروجيني ووقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي

ودرجة الحرارة. شخصت المادة المازة بتحليل FTIR. تم تحليل بيانات التوازن باستخدام نماذج متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich ، عند درجات حرارة مختلفة (298 و 308 و 318 K). وجد ان ايزوثيرم Langmuir يتلائم مع النتائج بشكل أفضل من ايزوثيرم الحرارة Freundlich. تم العثور على طاقة التنشيط للامتصاص (Ea) لتكونKJ/mol 30 باستخدام معادلة أرينيوس. أظهرت الدوال الديناميكية الحرارية المحسوبة أن امتزاز CR على CMOPP كان ممكنًا وتلقائيًا وممتصًا للحرارة[82].

قام .Y.Zhou وجماعته بتحضير مادتين مازتين جديدتين مشتقتين من قشر الجمبري وتم فحص أداء امتزازهما على أحمر الكونغو. أشارت النتائج إلى أن مسحوق قشر الجمبري المعالج أظهر قدرة امتزاز أعلى من مسحوق قشر الجمبري الخام. تمت دراسة عوامل التركيز الأولي ، ودرجة الحموضة ، ووقت الامتزاز ودرجة الحرارة. الحد الأقصى لقدرة الامتزاز لمسحوق قشر الجمبري المعالج المحسوبة على ايزوثيرم Langmuir كانتmg/g 288.2 . أشارت الدوال الديناميكية ان التفاعل كان تلقائيا و ماص الحرارة.[83]

تمكن J. Liu وجماعته من تصنيع مازات الجسيمات النانوية $FexCo_3-xO_4$. أجريت التجارب بتراكيز مختلفة من أحمر الكونغو وجرعات من الجسيمات النانوية $FexCo_3-xO_4$. كانت أقصى سعة امتزاز لأحمر الكونغو للجسيمات النانوية $FexCo_3-xO_4$ عند الاتزان 128.6 mg/g. انخفضت نسبة الازالة لأحمر الكونغو من 86.12٪ إلى 79.53٪ عندما زاد التركيز الأولي لأحمر الكونغو من 10 إلى 30 mg/L ،تتفق النتائج مع معادلات Langmuir و Freundlich بشكل مناسب.[84]

استطاع , S.Parvin وجماعته من استخدام قشر البيض وهو مادة بيولوجية يمكن الحصول عليها محليًا ، تم استخدامها بنجاح في ازالة صبغة أحمر الكونغو من محلول مياه الصرف الصناعي. تم إجراء جميع تجارب الامتزاز على دفعات. كما تم دراسة العوامل المؤثرة مثل درجة الحموضة، وجرعة الممتزات ، وزمن الاتزان ، وتركيز المادة المازة الأولية. تم تشخيص التشكل السطحي لقشرة البيضة عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للمادة المازة (قبل وبعد الامتزاز) حيث أظهر أن هناك تغير في شكل السطح ، والذي يقع ضمن امتزاز أحمر الكونغو على سطح المادة . تم تحديد جرعة الامتزاز(1 ملجم) على أنها القيمة المثالية ، بينما

كان محلول الأس الهيدروجيني (pH=5)هو أفضل درجة حموضة في ظروف التجربة. تم زمن الاتزان في 120 دقيقة. كما وبينت النتائج ملائمتها مع ايزوثيرم Langmuir .[85]

استطاع N.R.Palapa وجماعته من تحضير الفحم الحيوي لقشر الأرز الإندونيسي (RH-BC) بطريقة الانحلال الحراري عند 500 درجة مئوية وشخص السطح باستخدام حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ،والمجهر الالكتروني الماسح. تم استخدام RH-BC كممتزات لزيادة امتزاز أحمر الكونغو مقارنة بقشر الأرز البكر (RH) في المحاليل المائية. أظهرت نتائج دراسة الامتزاز أن RH و RH-BC , تتفق النتائج مع معادلة Freundlich بسعة امتزاز قصوى تبلغ (72.993 -85.470 g/mg) لـ RH-BC و RH ، على التوالي,بينت الدوال الثرموديناميكية ان عملية الامتزاز كانت تلقائيا وباعثة للحرارة.[86]

تمكن كل من M.A.Adebayo وجماعته من تحضير مركب من قشر جوز الهند والطين الخام ومركبات الحديد (II). تم تنويع متغيرات الامتزاز (الأس الهيدروجيني الأولي للمحلول ، ووقت الاتزان ، ودرجة الحرارة والتركيز الأولي للكونغو الأحمر) لفهم خصائص وآليات عملية الامتزاز. تم تشخيص المركب باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، و المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) - مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) ، والتحليل الطيفي لانحراف الأشعة السينية (XRD) .اوضحت نتائج الامتزاز توافقها مع كل من نموذجي Avrami الكسري ونموذج Langmuir ، بينت نتائج امتزاز صبغة Congo Red بواسطة المركب بانها تلقائية وباعثة للحرارة.[87]

استطاع J.W.Heo وجماعته من تحضير ثلاثة أنواع من اللجنين المعدل بالأمينات السيلانية (ASLs) مع مجموعات الأمين الأولية والثانوية والثالثية ، وتم فحص سلوك الامتزاز تجاه الأصباغ الموجبة والأنيونية. أشارت التحليلات الهيكلية الكيميائية إلى أن الكواشف الأمينية-سيلان الثلاثة أدت إلى تراكيب تجميع ذاتية جزيئية مختلفة على سطح اللجنين. أظهرت ASLs ثباتًا حراريًا معززًا ومساحات سطح متزايدة بشحنات سطحية مختلفة في مدى مختلف من الأس الهيدروجيني. نظرًا للكثافة العالية لمجموعات الأمين الأولية والثانوية والثالثية ، أظهرت ASLs قدرة امتزاز ممتازة للأصباغ الموجبة والأنيونية. بالإضافة إلى ذلك ، كان ASL الذي يحتوي على الأمين الأولي أعلى قدرة امتزاز أحمر الكونغو ، حيث وصلت إلى (187.27 mg/g -

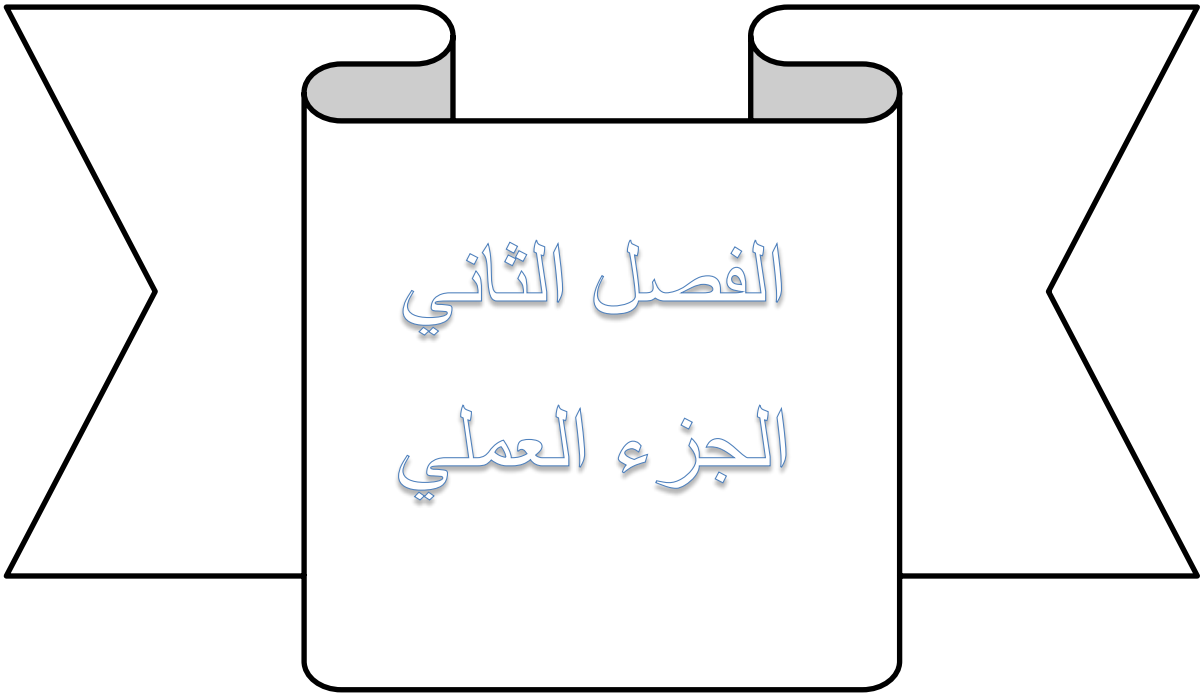
293.26) على التوالي ، تليها ASLs مع الأمين الثانوي والأمين الثالث. اتبعت جميع عمليات الامتزاز ايزوثيرمات كلا من Langmuir وTemkin .[88]

تمكن I.Toumi وجماعته من استخدام عملية أكسدة كيميائية بسيطة لتخليق المركب النانوي الجديد PANI- ZnO. شخصت المركبات النانوية المحضرة بـ XRD و FTIR و SEM. وبالتالي ، تم استخدام المادة النانوية المحضرة كممتز نانوي جديد لامتزاز أصباغ Congo Red من المحاليل المائية عند 298K ودرجة الحموضة 5.0. إلى جانب ذلك ،بينت التجارب ان نموذج ايزوثيرم Freundlich كان أفضل ملاءمة لعملية الامتزاز.[89]

قام N.O.Rubangakene وجماعته من ازالة Congo Red (CR) من محلوله المائي باستخدام قشور البازلاء الخضراء المبتكرة المحضرة biochar(GPBC) ، وأوكسيد البازلاء الخضراء من أوكسيد الزنك biochar nanocomposite (ZnO / GPBC). تم إجراء تشخيصات GPBC و ZnO / GPBC بواسطة EDX و TEM و XRD و FTIR. تم دراسة دور الظروف التجريبية للتركيز الأولي (250-50mg/L) ، جرعة GPBC و / ZnO GPBC الأس الهيدروجيني (2-12) ، ودرجة الحرارة (20-60 درجة مئوية) ووقت التفاعل (0-90 دقيقة). أظهرت النتائج أن ZnO / GPBC أظهر أداءً أفضل لإزالة الصبغة الأنيونية CR التي سجلت 98٪ مقارنة بـ 90٪ باستخدام GPPBC في ظل ظروف بيئة محسنة. أظهرت نتائج الامتزاز ملائمتها مع ايزوثيرم كل من Freundlich و Langmuir.[90]

(10-1) الهدف من الدراسة Aim of Study

يهدف العمل في هذه الدراسة إلى إمكانية استخدام مسحوق صدفة الحلزون و شكلها المحور (بوليمر مسحوق صدف الحلزون– ميلامين – فورمالديهايد) في إزالة صبغتي Safranin وCongo Red من محاليلها المائية و دراسة الظروف الفضلى لعملية الإزالة و المتمثلة بـ (زمن الاتزان Contact time , كمية السطح ألماز Weight of adsorbant , الدالة الحامضية pH , درجة الحرارة Temperature و الشدة الأيونية Ionic strength). كذلك حساب الدوال الثرموديناميكية لعملية الإزالة (انثالبي عملية الإزالة ΔH , انثروبي عملية الإزالة ΔS و طاقة جبس لعملية الإزالة ΔG) ,تم دراسة ايزوثيرمات الامتزاز و مدى انطباقها مع فرضيات كل من لانكماير , فريندلش وتمكن.


الفصل الثاني
الجزء العملي

2-الجزءالعملي
Experimental Part

1.2- الأجهزة المستخدمة
Instruments Used

في هذه الدراسة تم استخدام الأجهزة الموضحة في الجدول (2-1)

جدول (2-1) الأجهزة التي تم استخدامها في هذه الدراسة.

ت	اسم الجهاز	الشركة	مكان الجهاز
1	مطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الحزمة UV – Visible Spectrophotometer Double Beam -1800	Shimadzu ,Japan	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
2	مجهر القوى الذرية AFM Atomic force microscopy –spam AA3000,USA2008	Shimadzu ,Japan	جامعة بغداد/كلية العلوم
3	مطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR Fourier Transform Infrared Spectrophotometer– 8900s	Bruker,Optice Germany	جامعة بابل/ كلية الصيدلة
4	جهاز حيود الاشعة السينية X-Ray X-Ray Diffraction Spectroscopy – Lab XRD -6000	Shimaduz, Japan	جامعة بغداد/ كلية التربية ابن الهيثم
5	مجهر المسح الالكتروني SEM Scanning Electron Microscopy	Shimaduz, Japan	جامعة بغداد/كلية التربية ابن الهيثم
6	ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية Electronic Balance TP-214	Germany Denver	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
7	فرن تجفيف كهربائي Oven Memort LOD – 080+N	Labtech, Korea	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
8	جهاز الطرد المركزي Centerifuge – Hettich	Universal Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
9	جهاز الدالة الحامضية PHEC-450	Korea Phoenik	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
10	حمام مائي هزاز Thermo stated shaker GFL(D-300)	Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
11	طاحونة كهربائية Blender	Chine	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

2.2- المواد الكيميائية Chemicals

تضمنت هذه الدراسة استخدم المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (2-2) , حيث يبين الجدول الصيغة الجزيئية لكل مادة ,الشركة المصنعة لها , نقاوتها , و الوزن الجزيئي .

الجدول (2-2) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة.

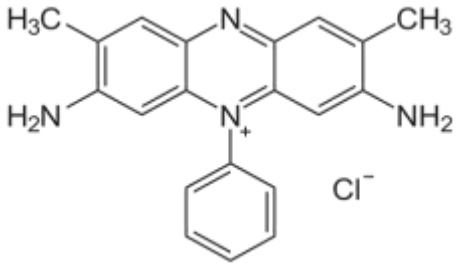
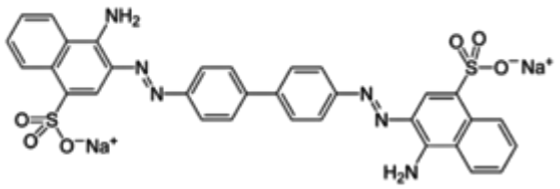
ت	المادة	الصيغة الجزيئية	الشركة	النقاوة	الوزن الجزيئي (g/mol)
1	صبغة Congo Red	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	B.D.H	99%	269.30
2	صبغةSafranin	$C_{20}H_{19}ClN_4$	HIMEDIA	98%	350.85
3	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	B.D.H	98%	40
4	حامض الهيدروكلوريك	HCl	B.D.H	37%	36.5
5	فورمالديهايد	CH_2O	B.D.H	37%	30.03
6	ميلامين	$C_3H_6N_6$	B.D.H	98%	126
7	كلوريد البوتاسيوم	KCl	B.D.H	99%	74.551
8	كلوريد الصوديوم	NaCl	B.D.H	99%	58.442
9	كلوريد المغنيسيوم	$MgCl_2$	B.D.H	98%	95.211
10	كلوريد الكالسيوم	$CaCl_2$	B.D.H	99%	110.984
11	صدفة الحلزون ذو الناب المدبب		شاطئ نهر الفرات	99%	

3.2-الصبغات التي تم استخدامها في هذه الدراسة

Dyes Used In This Study

استعملت في هذه الدراسة صبغتي Safranin وCongo Red حيث يبين الجدول (2-3) بعض الخصائص الفيزيائية لصبغتي Safranin وCongo Red.

جدول (2-3) بعض الخصائص الفيزيائية لصبغتي Safranin وCongo Red.

Safranin	Congo Red
الصيغة الجزيئية :- $C_{20}H_{19}ClN_4$	الصيغة الجزيئية :- $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
الصيغة التركيبية:- 	الصيغة التركيبية:- 
الصنف:- قاعدية	الصنف:- حامضية
الذوبانية في الماء:- قابلة للذوبان	الذوبانية في الماء:- قابلة للذوبان
الوزن الجزيئي(g/mol):-350.84	الوزن الجزيئي(g/mol):- 696.66
λ_{max} (nm) :- 520	λ_{max} (nm) :- 498

4.2- تحضير المحاليل القياسية لصبغتي (Safranin and Congo Red)

Preparation of Standard Solutions for (SF and CR)

لقد تم تحضير محلول صبغة Safranin بتركيز($100\ \mu g.mL^{-1}$) وذلك بأذابة (0.0200g) في (200mL) من الماء المقطر,بعد ذلك تم تحضيرمحاليل مخففة للصبغة بتراكيز تتراوح بين ($17\text{-}0.5\ \mu g.mL^{-1}$) من خلال عملية التخفيف بالماء المقطر , حيث تم استعمال قناني حجمية قياسية سعة 25 mL.

وبالطريقة نفسها تم تحضير محلول صبغة Congo Red بتركيز ($100\ \mu g.mL^{-1}$) بإذابة (0.0100g)من الصبغة في (100mL) من الماء المقطر بعدها تم تحضير عدة محاليل مخففة للصبغة بتراكيز تتراوح مابين ($60\text{-}5\ \mu g.mL^{-1}$) باستخدام الماء المقطر للتخفيف وباستخدام قناني حجمية قياسية سعة 25mL.

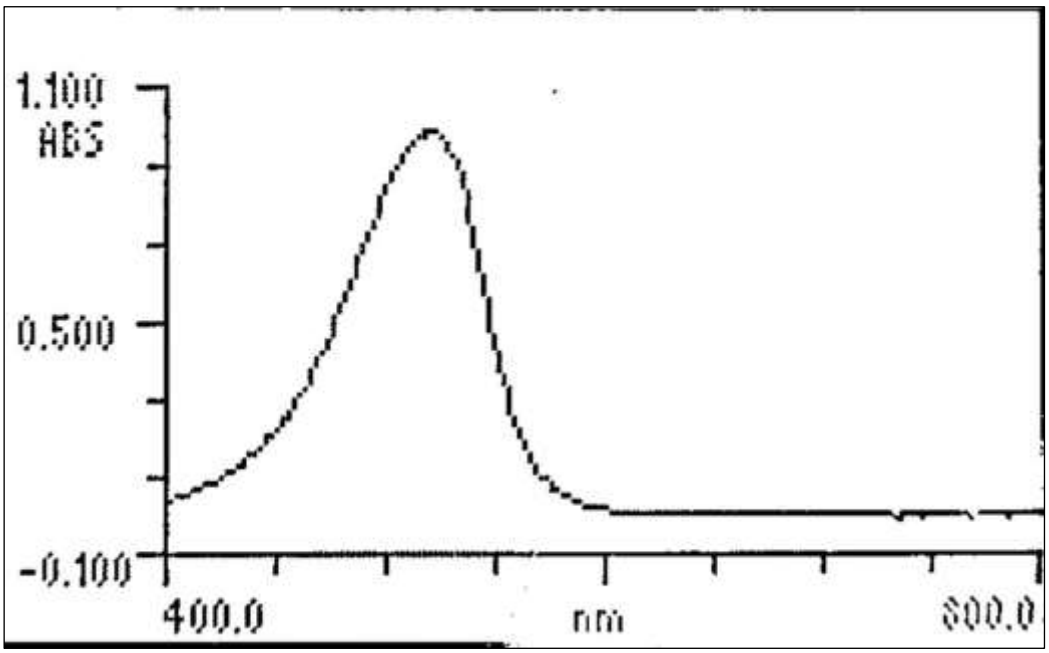
5.2- تحضير محاليل الاملاح Preparation of Salt Solution

تم تحضير محاليل الاملاح لاجل قياس ودراسة تأثير الشدة الأيونية , بتركيز ($0.5\ mol.L^{-1}$) لكل ملح من خلال إذابة (0.7305 g, 0.9319, 1.1901, 1.3873) من كل من الاملاح التالية ($NaCl$, KCl ,$MgCl_2$, $CaCl_2$) على التوالي في25 mL من الماء المقطر , من هذه المحاليل تم تحضير مدى من التراكيز ($0.02 - 0.07\ mol.L^{-1}$) من خلال أخذ حجوم معينة من المحلول الأصلي وتخفيفه بالماء المقطر للحجم المحدد في قناني حجمية سعة 25 mL.

6.2- تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة

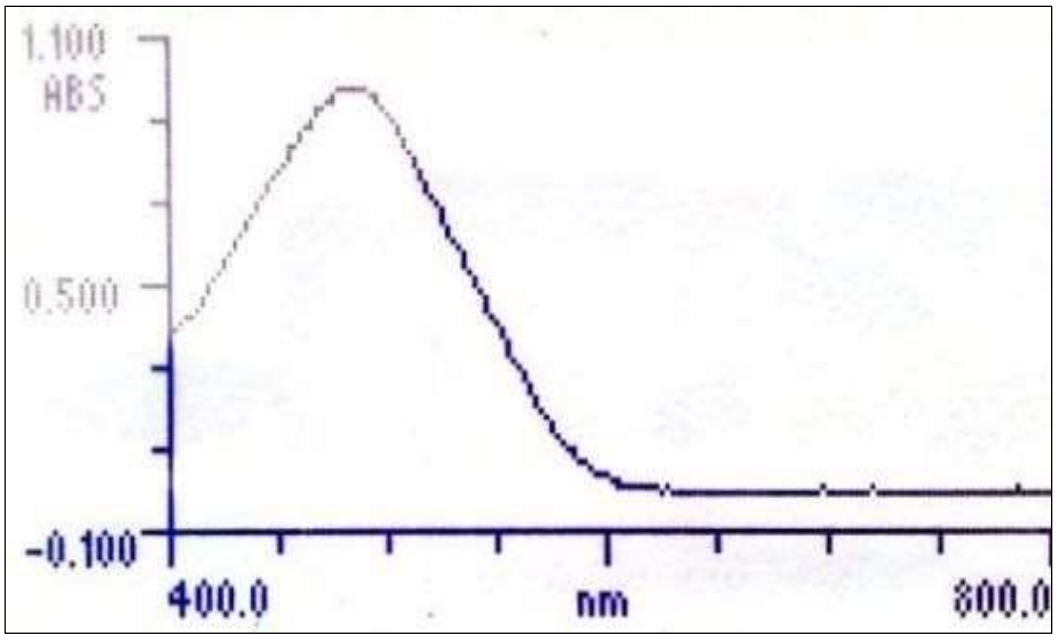
Determination of λ_{max} and Calibration curves for each dye

لكي يتم تعيين الطول الموجي الاعظم الذي يحصل عنده أعلى امتصاص (λ_{max}) للمحاليل المائية لصبغتي (Congo Red, Safranin) حيث يتم تعينه عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستخدام جهاز الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية), ضمن المدى (400-800nm) باستعمال خلايا من الزجاج بسمك (1cm),لوحظ أنَّ قيمة(λ_{max}) لصبغة (Safranin)هي 520nm[91] كما موضحة في الشكل (2-1), اما قيمة(λ_{max}) لصبغة(Congo Red) هي498nm [62]كما موضحة في الشكل (2-2).



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

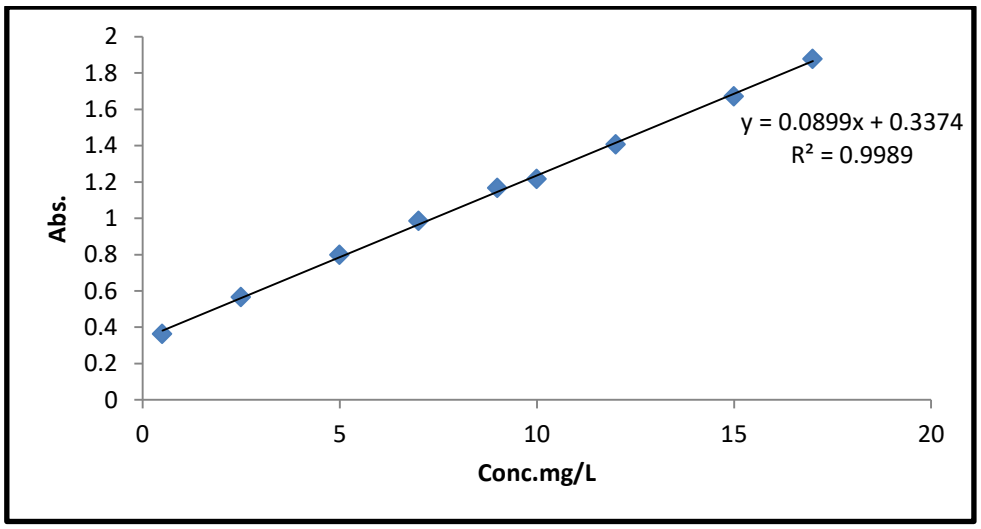
للمحلول المائي لصبغة Safranin ذات تركيز($9\ \mu g.mL^{-1}$) عند pH=8.



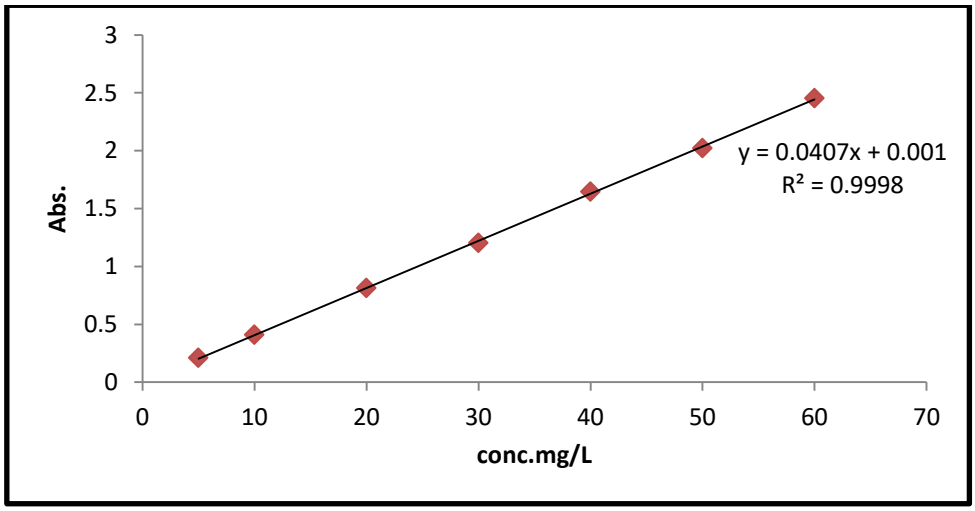
شكل (2-2) طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية

للمحلول المائي لصبغة Congo Red ذات تركيز($10\ \mu g.mL^{-1}$) عند pH=5.

لقد تم تعين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز, تم تحضير تراكيز مختلفة من صبغتي Safranin وCongo Red , بعدها تم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطولين الموجيين 520 nm[91] و498nm[62] لكلا الصبغتين Safranin و Congo Redعلى التوالي , وعند تطبيق قانون بير- لامبرت لرسم منحني المعايرة القياسي بين قيم الامتصاصية (Absorbance) مقابل قيم التركيز (Concentration) , يمثل الشكل (3-2) منحني المعايرة لتقدير صبغة Safranin أما الشكل (4-2) فهو يمثل منحني المعايرة لتقدير صبغة Congo Red و بدرجة حرارة 298K .



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

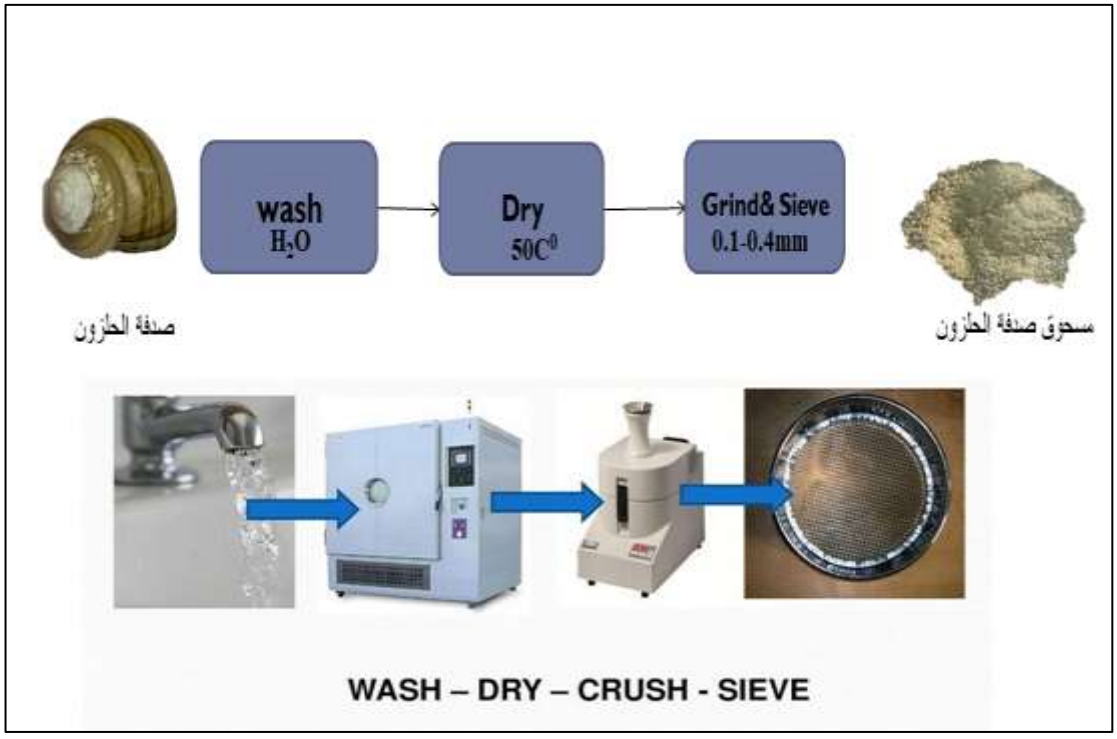


الشكل (2-4) منحني المعايرة لتقدير صبغة Congo Red في المحلول المائي عند طول موجي 498nm.

7.2- السطح ألماز Adsorbent Surface

1.7.2- صدفة الحلزون ذو الناب المدبب (Snail Shell)

تم الحصول على صدفة الحلزون ذو الناب المدبب من شاطئ نهر الفرات في قضاء الهندية - محافظة كربلاء ، جمعت الاصداف وتم غسلها بالماء وذلك للتخلص من الشوائب العالقة فيها, بعد ذلك تُرِكت لتجف , تم طحنها من اجل الحصول على مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب كما هي موضح في الشكل(2-5) , كذلك يظهر في الجدول(2-3) التحليل الكيميائي لمسحوق صدفة الحلزون[92].



الشكل(2-5) :تحضير السطح الماز (مسحوق صدفة الحزون ذو الناب المدبب)

جدول (2-4): التحليل الكيميائي لصدفة الحلزون ذو الناب المدبب [92]

The Name	Snail Shell(ss)
Hardness (mode scale)	4-3
Appearance	White powder
CaO	52.70%
SiO_2	2.40%
Al_2O_3	0.68%
Fe_2O_3	0.44%
MgO	1.5%
SO_3	0.28%
Other organic compounds	42%

2.7.2- السطح المحور Modification of the surface

1.2.7.2- تحضير معقد مسحوق صدفة الحلزون – ميلامين

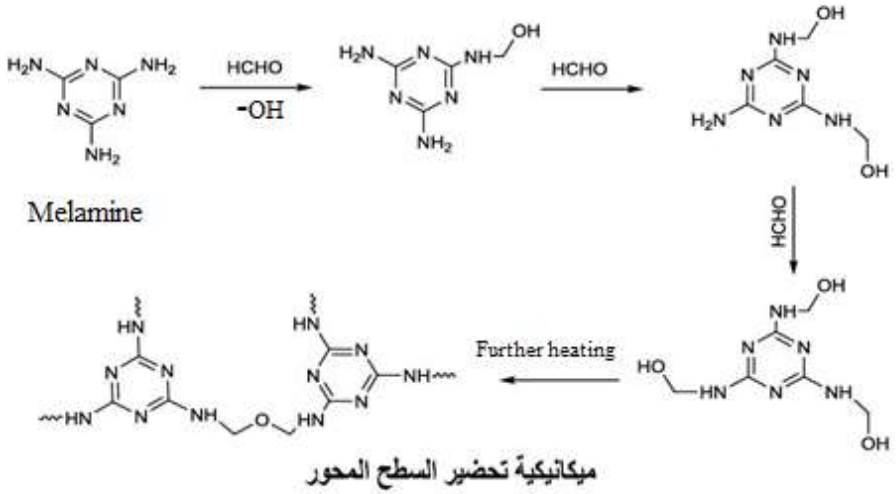
Preparation of Snail Shell - Melamine Complex(SSMC)

تم تحضير معقد صدفة الحلزون ميلامين من خلال مزج (3.4000g) من الميلامين مع (1.3800g) من مسحوق صدفة الحلزون في هاون خزفي , إضافة ثلاث قطرات من الماء المقطر إلى المزيج (تم المزج لمدة نصف ساعة) , ثم وضع المزيج في قنينة مغلقة وتم ترك القنينة مغلقة لمدة 15 يوماً من أجل إتمام عملية توزيع جزيئات الميلامين في مسحوق صدفة الحلزون[93].

2.2.7.2-تحضير بوليمر (صدفة الحلزون– ميلامين – فورمالديهايد)

Preparation of Snail Shell-Melamine-Formaldehyde Polymer SSMFP

تم تحضير البوليمرSSMFP من خلال أخذ وزن (4.6000g) من(SSMC) ووضعه في دورق مخروطي , أضيف إليهِ (3mL) فورمالديهايد , ترك المزيج لمدة ثلاثون دقيقة . وضعت بعد ذلك في حمام مائي $90C^{\circ}$ لمدة ساعتين لتتم عملية الترابط بين SSMC و الفورمالديهايد [93].



ميكانيكية تحضير السطح المحور

8.2-تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز

Equilibrium Time of Adsorption System

لكي يتم تحديد و معرفة الزمن اللازم لحصول الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم استخدام قناني حجمية سعة 25mL و وضع فيها تركيز(9 mg/L و 10) لكل من صبغتي Safranin وCongo Red على التوالي ,وزن مقداره0.0200 g من السطح (صدفة الحلزون ذو الناب المدبب), تم الرج في أزمان مختلفة تتراوح بين (5-120min.) وبدرجة حرارة المختبر (298K). بعدها تم فصل المحاليل باستعمال جهاز الطرد المركزي ,و من ثم رشحت المحاليل, و تم قياس الأمتصاصية عند الطول الموجي الأعظم 520nm و 498nm لكل من صبغتي Safranin و Congo Red على التوالي . أمَّا بالنسبة لصدفة الحلزون المحورة فقد تم استخدام الطريقة نفسها مع الأخذ بنظر الاعتبار تغيير وزن السطح ألماز (بوليمر مسحوق

صدفة الحلزون– ميلامين – فورمالديهايد) إذ استخدم وزنا مقداره 0.0100g وزمن رج تراوح (120-5min.) لكلا الصبغتين.

9.2- ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherm

من أجل الحصول على ايزوثيرم الامتزاز لكل صبغة مع السطح الماز(مسحوق صدفة الحلزون) فقد استُخدمت تراكيز مختلفة تراوحت بين ($30 - 3\ \mu g.mL^{-1}$)من صبغة Safranin مع وزن مقداره 0.02 g و 0.01g من مسحوق صدفة الحلزون, وشكلها المحور على التوالي, مع ضبط الدالة الحامضية بحدود (pH=8) و باستعمال زمن رج مقداره (20min و10min) باستعمال مسحوق صدفة الحلزون , وشكلها المحور على التوالي, ودرجات حرارية ضمن المدى (298-388K).

أمَّا بالنسبة لصبغة Congo Red فقد تم استخدام تراكيز تراوحت بين ($30 -3\ \mu g.mL^{-1}$) مع وزن مقداره 0.02g و 0.01g من مسحوق صدفة الحلزون وشكلها المحور على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية بحدود5= pH وعند درجات حرارية ضمن المدى (298-338K) مع استخدام زمن رج مقداره 20min و 10min باستخدام مسحوق صدفة الحلزون و شكلها المحور على التوالي .

تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي . تم ترشيح هذه المحاليل وقياس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة , باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية , بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة التي اعدت مسبقاً , و كما موضح في المعادلة الآتية:"

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

A= الامتصاص

m= الميل (Slope)

$\mathbf{C_e}$= التركيز عند الاتزان (mg/L)

b= التقاطع (Intercept)

وبعد تعين قيم Ce تم استخراج قيم السعة الوزنية للامتزاز(Qe) من المعادلة الآتية[94].

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

إذ أن :-

Qe= السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg/g)

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

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

V = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (L)

m = وزن المادة المازة بوحدات (g)

تم أيضا حساب النسبة المئوية لإزالة الصبغتين (Re%) وذلك باستخدام المعادلة الأتية[95].

$$Re\% = \left[\frac{(C_\circ - Ce)}{C_\circ}\right] \times 100 \quad \text{.....(2. 3)}$$

حيث أن:

RE % = النسبة المئوية للإزالة.

10.2- العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Factors Influencing on Adsorption Process

1.10.2- وزن السطح ألماز

Effect of the Weight of Surface Adsorbent

إنَ تغير وزن السطح الماز له تأثير على عملية الامتزاز , لذلك تمت دراسة هذا العامل باستخدام تركيز مقداره ($\mu g.mL^{-1}$ 9 و10) وباستعمال زمن رج مقداره (20min و 10min) لصبغتي Safranin و Congo Red من مسحوق صدفة الحلزون وشكلها المحورSSMFP على التوالي. وباستخدام أوزان مختلفة من السطوح المازة تراوحت بين (0.005-0.09g) بالنسبة لمسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب و لشكلها المحورSSMFP.مع ضبط درجة حرارة المختبر بحدود (298K).

بعد ذلك تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي, ثم رُشّحت المحاليل, وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية, بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة التي اعدت مسبقا, بعد ذلك تم حساب النسبة المئوية للإزالة.

2.10.2- الدالة الحامضية Effect of pH

للدالة الحامضية تأثير على نسبة الإزالة ,وعلى عملية الامتزاز من خلال استعمال تراكيز مقدارها ($\mu g.mL^{-1}$ 9 و10)من صبغتي Safranin و Congo Red على التوالي , مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز, مع تغير الدالة الحامضية باستخدام الحامض HCl والقاعدة NaOH , وذلك ضمن المدى (pH= 4-11) بالنسبة لصبغة Safranin, اما صبغة Congo Red فكان المدى للدالة الحامضية (pH=5-11), بعدها اتُخِذَت ذات الإجراءات التي ذكرت في الفقرة السابقة (1.10.2).

3.10.2- الشدة الايونية Effect of Ionic Strength

تمت دراسة مدى تأثير الشدة الأيونية على سعة الامتزاز ونسب الإزالة من خلال استخدام مجموعة تراكيز مختلفة تراوحت بين ($mol.L^{-1}$ 0.07 -0.02) من كل من الاملاح التالية ($CaCl_2$,$MgCl_2$,KCl ,NaCl) حيث استُخدمت تراكيز ($\mu g.mL^{-1}$9و10) من صبغتي Safranin و Congo Red على التوالي , مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز, بعدها تم اخذ الإجراءات ذاتها التي ذكرت في الفقرة السابقة (1.10.2).

4.10.2- تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

تؤثر درجة الحرارة على عملية الامتزاز لذا تم دراستها ومعرفة سعة الامتزاز باستعمال تراكيز مقدارها ($\mu g.mL^{-1}$ 9 و 10) لصبغتي Safranin و Congo Redعلى التوالي مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الإزالة , مع تغيير درجات الحرارة ضمن مدى الدرجات الحرارية (298-338K) . باستعمال مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب, وشكلها المحور كسطح ماز , بعدها تم استخدام ذات الإجراءات التي ذكرت في الفقرة السابقة (.1.10.2).

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

3. النتائج والمناقشة Results and Discussion

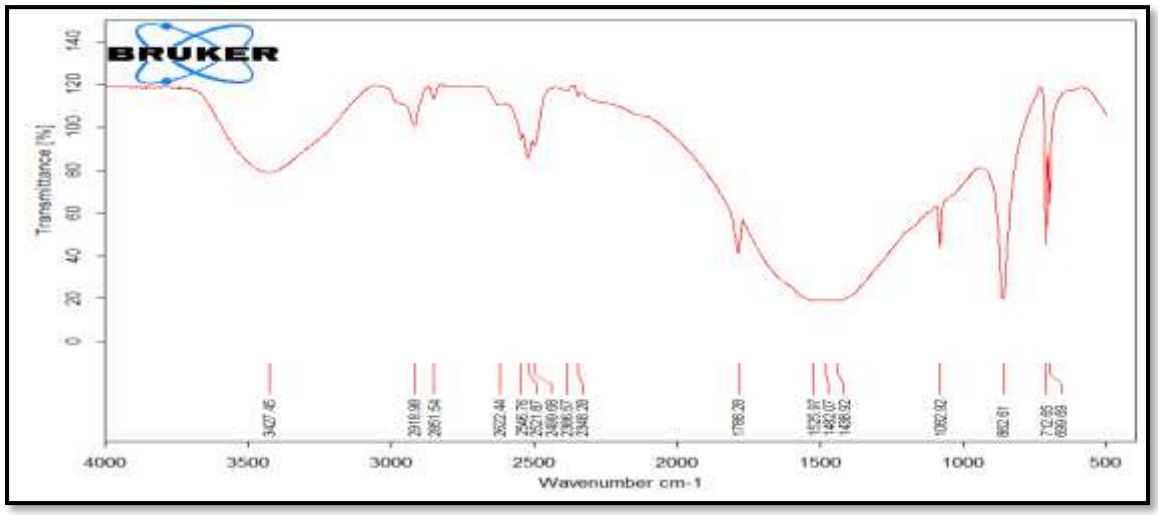
3A - إزالة صبغتي Safranin و Congo red من محاليلها المائية باستعمال مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب.

1.3A تشخيص مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب

Characterization of Snail Shell Powder

شخص سطح صدفة الحلزون بواسطة استخدام جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR, جهاز حيود الاشعة السينية XRD, مجهر المسح الالكتروني SEM ومجهر القوى الذرية AFM تم الحصول على النتائج التالية:-

يلاحظ من خلال نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR الشكل (1-3A) لسطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وجود حُزَم الامتصاص الرئيسة , حيث نلاحظ حزمةَ الامتصاص عند ($3427.45\ cm^{-1}$) والتي تنتج من التردد الاهتزازي لمجاميع الهيدروكسيل والتي تعود الى $Fe(OH)_3$, مجموعة$Al(OH)_3$ وتكون حُزَمة الامتصاص عند$712.65\ cm^{-1}$ التي تعود إلى الآصرة في المجموعة (Si-O) , كذلك أظهر الطيف حُزَمة امتصاص عند ($699.69cm^{-1}$) تعود لامتصاص مجموعة (Fe-O) كما أظهر الطيف حُزَمة امتصاص عند ($862.61cm^{-1}$) والتي تمثل امتصاص المجموعة (Al-O) , إن هذه المجاميع الكيميائية تمثل المواقع الفعّالة التي تحدث عليها عملية الامتزاز بسبب شحنتها السالبة التي تعطي قابلية لهذه المجاميع على تكوين أواصر كيميائية , الارتباطات الفيزيائية ,بسبب احتوائها على زوج الكتروني, أو شحنة ألكتروستاتيكية والتي يمكن إن تشترك لتكوين أواصر كيميائية أو فيزيائية[92][96].

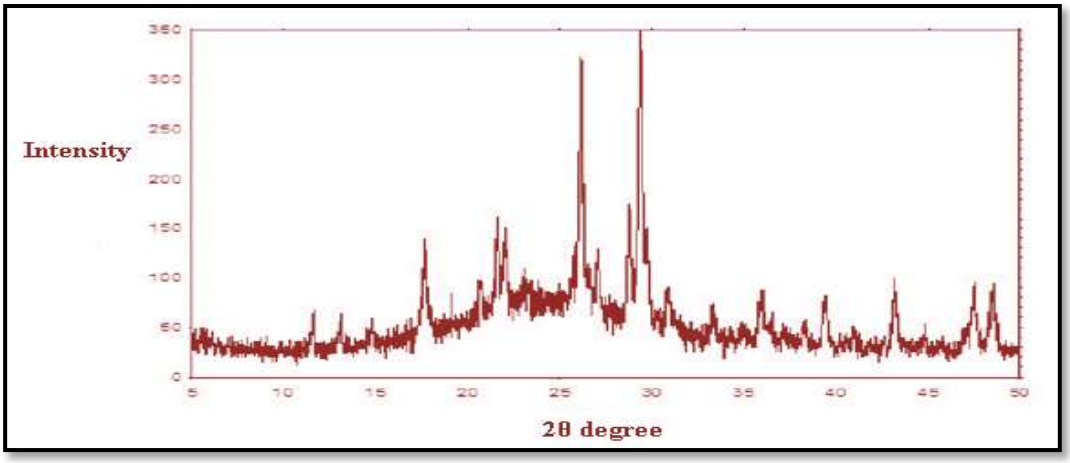


الشكل (1-3A): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لسطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب.

كما أوضحت التحاليل الكيميائية لسطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب من خلال طيف حيود الاشعة السينية XRD إنّها ذات تراكيب بلورية من خلال الحزم الموضحة في الجدول ادناه 1-(3A)[6] , كذلك أوضح الّشكل (2-3A) نتائج تحليل الاشعة السينية XRD .

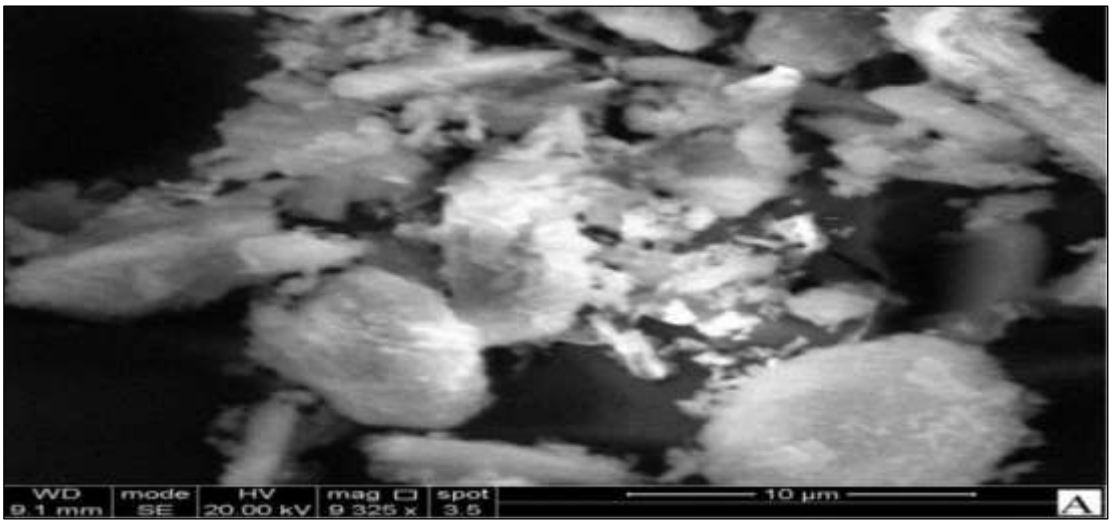
الجدول (1-3A): يوضّحُ الجدول المستوياتِ البلورية المميزة لاهم الحُزَم الأساسية لسطح

Peak Number	2θ (degree)	d(A)	Intensity(Counts)	Integrated (Counts)
1	**33.2284**	**2.69405**	**88**	**1284**
2	**36.1984**	**2.47953**	**34**	**665**
3	**38.0090**	**2.36548**	**55**	**796**



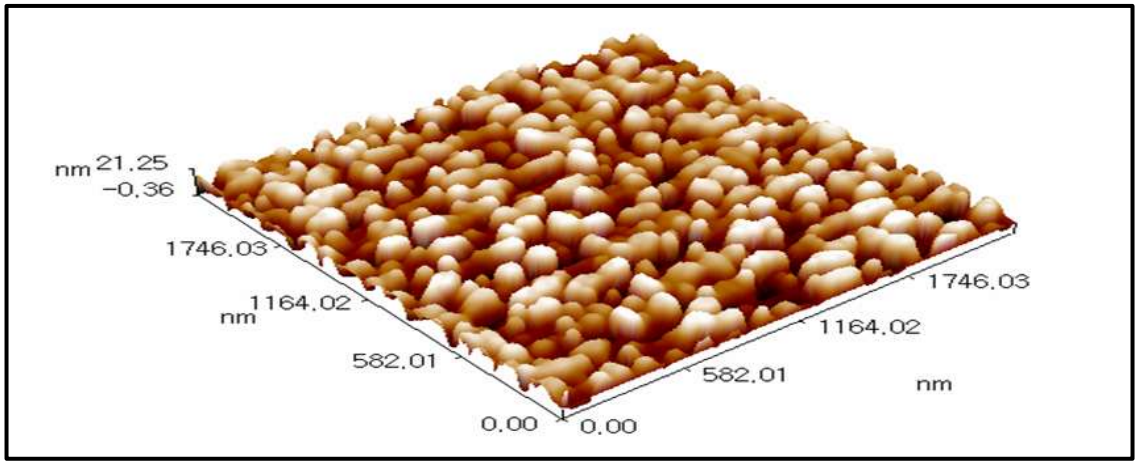
شكل (2-3 A) طيف XRD لسطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب .

كذلك تم استخدام مجهر المسح الإلكتروني (SEM), تم تشخيص سطح مسحوق صدفة الحلزون ,حيث اظهر الشكل (3-3A) أشكال كرويةً تكونت من تجمعات غير منتظمة واحجامها مايكروية بحدود 93µm لاصغر تجمع .



شكل (3-3A): صورة (SEM) لمسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب .

مجهر القوة الذرية AFM استخدم مجهر القوة الذرية لأخذ صورة لسطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وهو عبارة عن مجهر في قوة تحليلية عالية لتوصيف سطح مسحوق صدفة الحلزون تصل إلى أجزاء من النانومتر إذ يظهر صورة ثنائية وثلاثية الابعاد اذ له قدرة تحليل تصل إلى اجزاء من النانومتر بحيث تفوق حد تكبير الميكروسكوبيات الضوئية بأكثر من 1000مره[97] كما هو موضح في الشكل(A 3-4) حيث يوضح الشكل الخارجي ان الجزيئات تكون غير منتظمة تتخللها فجوات حيث يكون ارتفاع الجزيئات بحدود 7nm.



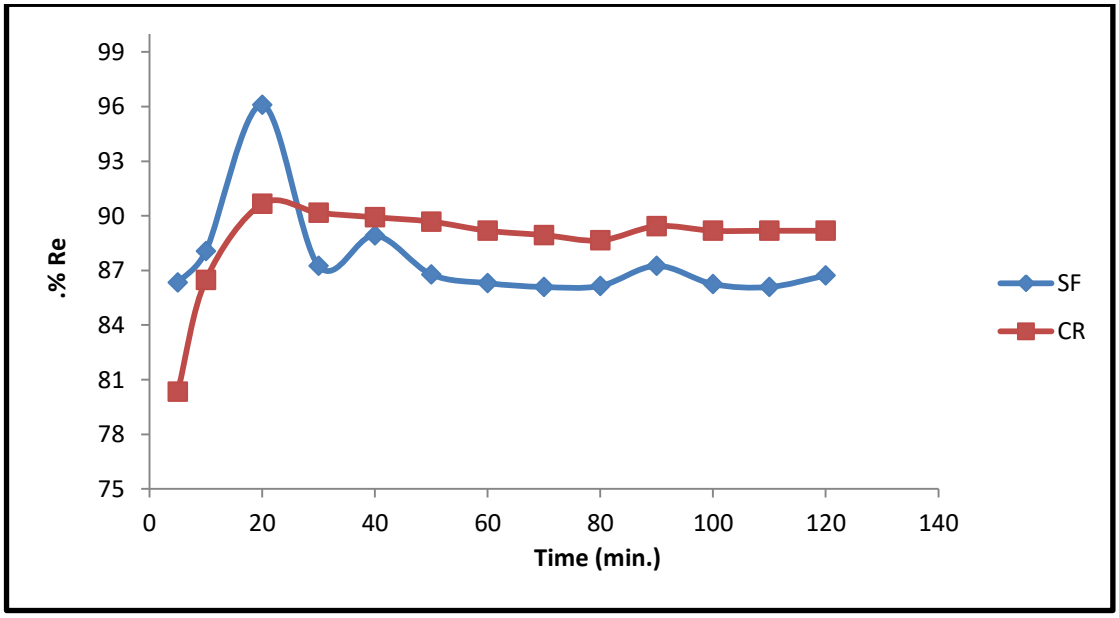
شكل (A 3-4): صورة ثلاثية الابعاد لمسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب.

2. 3A دراسة العوامل المؤثرة في ازالة صبغتي Safranin و Congo Red من محاليلها المائية باستخدام صدفة الحلزون ذو الناب المدبب

تمت دراسة مجموعة من العوامل المؤثرة على إزالة صبغتي SF و CR الملوثة للماء وذلك باستخدام مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب.كذلك تم تطبيق فرضيات الامتزاز(لانكماير و فرندلش و تمكن) كما تم حساب الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز.

1.2.3A زمن الاتزان Contact time

يعتبر زمن الاتزان من اهم العوامل المؤثرة على سعة وكمية الامتزاز, حيث تم دراسة زمن الاتزان بين السطح الماز (مسحوق صدفة الحلزون) وصبغتي SF و CR وذلك باستخدام وزن مقداره 0.0200g من السطح الماز و تركيز مقداره ($10 , 9 \mu g.mL^{-1}$) لكلا الصبغتين على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها (298K) و بأستخدام مدى من الازمان المختلفة (5-120 min.) لكلا الصبغتين , بينت النتائج الموضحة في الشكل (5-3 A) و الجدول (2-3 A) ان افضل زمن اتزان كان 20 min. وهو أفضل زمن اتزان لصبغتي SF و CR إذ أعطى أفضل نسبة إزالة . لذلك تم تثبيت الزمن لجميع التجارب اللاحقة.



الشكل (5-3A):منحنى زمن الاتزان على إزالة صبغتي SF و CR باستعمال سطح مسحوق صدفة الحلزون في درجة حرارة (298K)في مدى من الأزمنة المختلفة.

جدول (A 3-2): النسب المئوية لإزالة صبغتي Safranin وCongo Redمن محاليلها المائية بتركيز ($10\text{-}9\mu g.mL^{-1}$) لكلا الصبغتين على التوالي باستعمال مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب, عند أزمان مختلفة وبدرجة حرارة 298K.

Time(min.)	RE % = ($\frac{Co-Ce}{Co} \times 100$)	
	Safranin (%)	Congo Red (%)
5	86.3323	80.3456
10	88.0675	86.4852
20	96.0950	90.6620
30	87.2515	90.1776
40	88.9232	89.9264
50	86.7872	89.6855
60	86.3345	89.1805
70	86.0939	88.9410
80	86.1576	88.6576
90	87.2522	89.4346
100	86.2578	89.1843
110	86.0907	89.1843
120	86.7216	89.1843

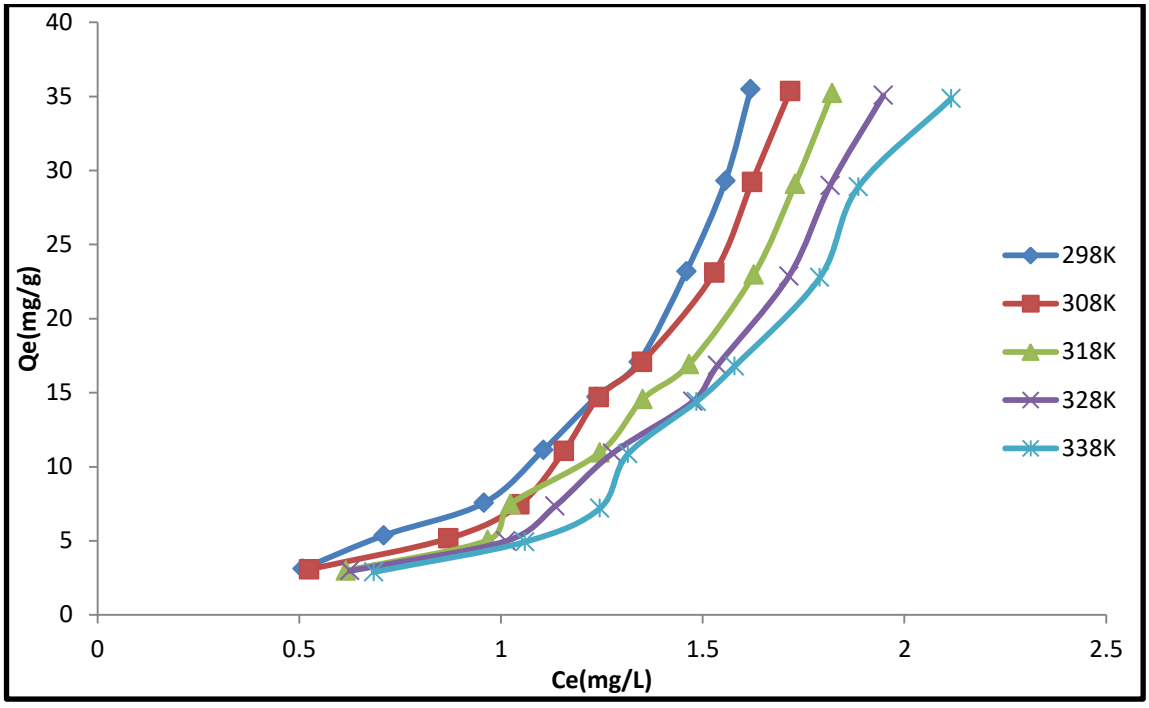
2.2.3A- ايزوثيرمات الامتزاز The Adsorption Isotherms

تم دراسة عملية الامتزاز لصبغتي SF و CR على سطح مسحوق صدفة الحلزون ضمن مدى من التراكيز ($3\text{-}30\ \mu g.mL^{-1}$) لصبغتي SF و CR على التوالي وضمن مدى من الدرجات الحرارية المختلفة (338-298K) وعند الظروف الفضلى لكلا الصبغتين.

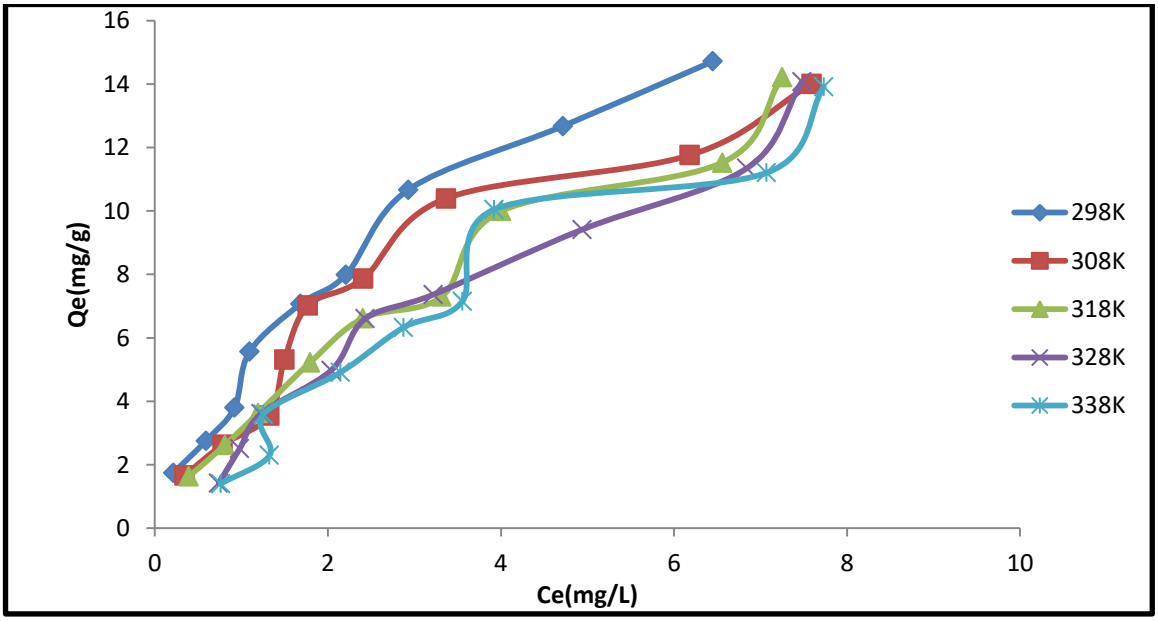
تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Q_e) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (9.2) معادلة (2.2),ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Q_e) والتركيز عند الاتزان (C_e) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبينة في الشكلين(6-3A) و(7-3A) والتي تبين ايزوثيرمات امتزاز صبغتي SF و CR على التوالي على سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب , كما يوضح الجدول (3-3A) ايزوثيرمات الامتزاز للصبغتين كلتيهما.

جدول (3-3A): نتائج قيم الامتزاز لصبغتي Safranin و Congo Red على السطح الماز (صدفة الحلزون) في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة (298k- 338).

Temp.	298 K			308K		318K		328K		338K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
SF	3	0.5082	3.1147	0.5246	3.0717	0.6154	2.9807	0.6254	2.9682	0.6845	2.8943
	5	0.7095	5.3631	0.8698	5.1627	0.967	5.0412	1.0125	4.9843	1.0589	4.9263
	7	0.9575	7.5531	1.0455	7.4431	1.0234	7.4707	1.1340	7.3325	1.2451	7.1936
	10	1.1048	11.1190	1.1561	11.055	1.2446	10.9442	1.2765	10.9043	1.3148	10.8565
	13	1.2365	14.7043	1.2421	14.6973	1.3513	14.5602	1.4756	14.4055	1.4845	14.3943
	15	1.3413	17.0733	1.3497	17.0628	1.4663	16.9171	1.5366	16.8292	1.5789	16.7763
	20	1.4594	23.1757	1.5289	23.0888	1.6266	22.9667	1.7134	22.8525	1.7901	22.7623
	25	1.5563	29.304	1.6224	29.2220	1.7290	29.0887	1.8158	28.9802	1.8859	28.8926
	30	1.6188	35.4765	1.7166	35.3542	1.8208	35.2242	1.9478	35.0652	2.1157	34.8553
CR	3	0.2142	1.7411	0.3430	1.6698	0.3930	1.6290	0.7371	1.4140	0.7616	1.3990
	5	0.5909	2.7550	0.7862	2.6334	0.8112	2.6181	0.9825	2.5111	1.3260	2.2961
	7	0.9216	3.7995	1.3267	3.5465	1.1958	3.6278	1.2281	3.6079	1.2549	3.5912
	10	1.0950	5.5652	1.4985	5.3139	1.7931	5.2195	2.0393	4.9755	2.1449	4.9094
	13	1.6851	7.0718	1.7691	7.0193	2.4070	6.6206	2.4320	6.6056	2.8744	6.3280
	15	2.2182	7.9932	2.4078	7.8701	3.3160	7.3025	3.2186	7.3634	3.5550	7.1532
	20	2.9299	10.6680	3.3665	10.396	4.0044	9.9975	4.9389	9.4138	3.9231	10.0480
	25	4.7170	12.6761	6.1843	11.7600	6.5604	11.5250	6.8420	11.3480	7.0717	11.2051
	30	6.4522	14.7180	7.5920	14.005	7.2519	14.2180	7.4801	14.0751	7.7315	13.9171



شكل (3A-6): آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Safranin باستخدام وزن 0.0200g من السطح الماز(صدفة الحلزون),عند زمن اتزان 20min وبدرجات حرارية مختلفة .



شكل (3A-7): آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Congo Red باستخدام وزن 0.0200g من السطح الماز(صدفة الحلزون),عند زمن اتزان 20min وبدرجات حرارية مختلفة .

إن من المهم دراسة آيزوثيرمات الامتزاز وذلك لاهميتها الكبيرة إذ تعطي معلومات مهمة لوصف عملية الامتزاز, ظروفها , وكذلك معرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

إن الشكل العام لايزوثيرم الصبغتين SF و CRعلى سطح صدفة الحلزون الموضحة في الشكلين (6-3A) و (7-3 A) اعلاه حيث يتوافق بصورة كبيرة مع الصنف (S_4-Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير الى أن توجه المواقع الفعالة على السطح الماز(صدفة الحلزون) يكون مائلا أو عموديا, وكذلك يشير ايضا الى انجذاب عال للصبغتين على السطح[36].

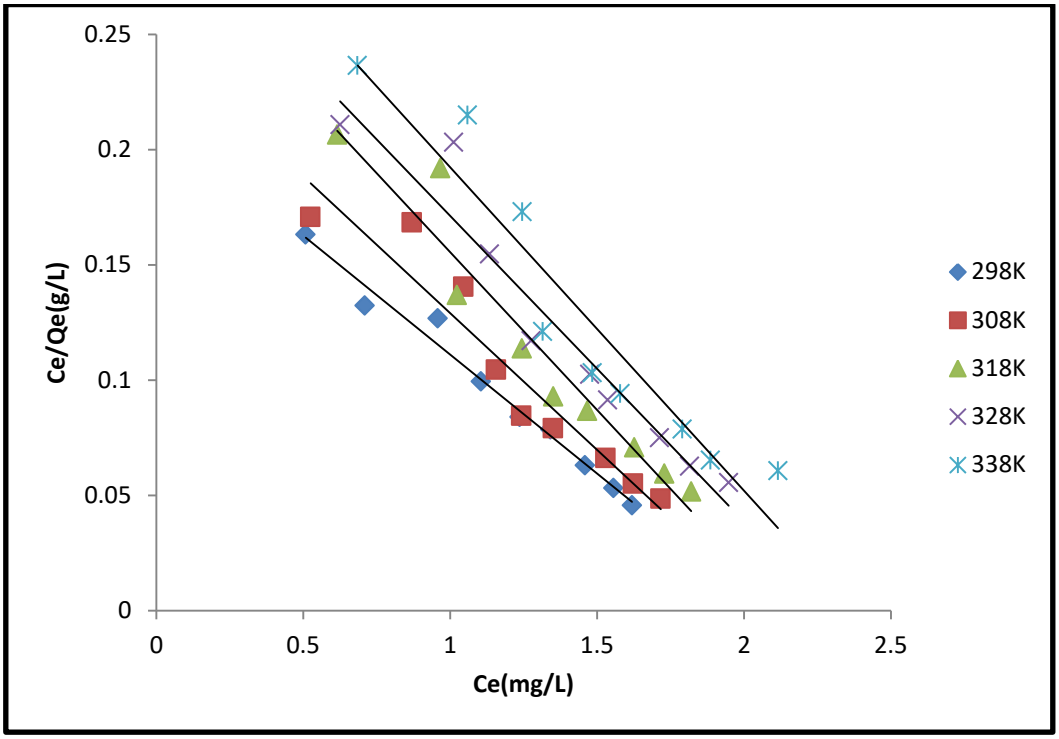
كما طُبِّقَت البيانات التجريبية لإزالة صبغتي SF و CR على معادلات كلً من لانكماير، فريندلش وتمكن من أجل معرفة مدى انطباقها لافتراضات هذه المعادلات.

أظهرت بيانات الجدول (4-3 A) و الشكل (8-3A) و (9-3A) انطباق معادلة لانكماير في ميكانيكية الامتزاز لانطباق العلاقة الخطية بين ($\frac{Ce}{Qe}$) و قيم (Ce) بالنسبة لصبغة SF وعدم انطباق معادلة لانكماير مع صبغة CR في حين أن بيانات الامتزاز اظهرت مدى انطباق لمعادلة من فريندلش بالنسبة لكل من صبغتي SF وCR بشكل واضح وذلك برسم log Qe مقابل قيم log Ce كما في الجدول (5-3 A) والشكل (10-3A) و(11-3A) .

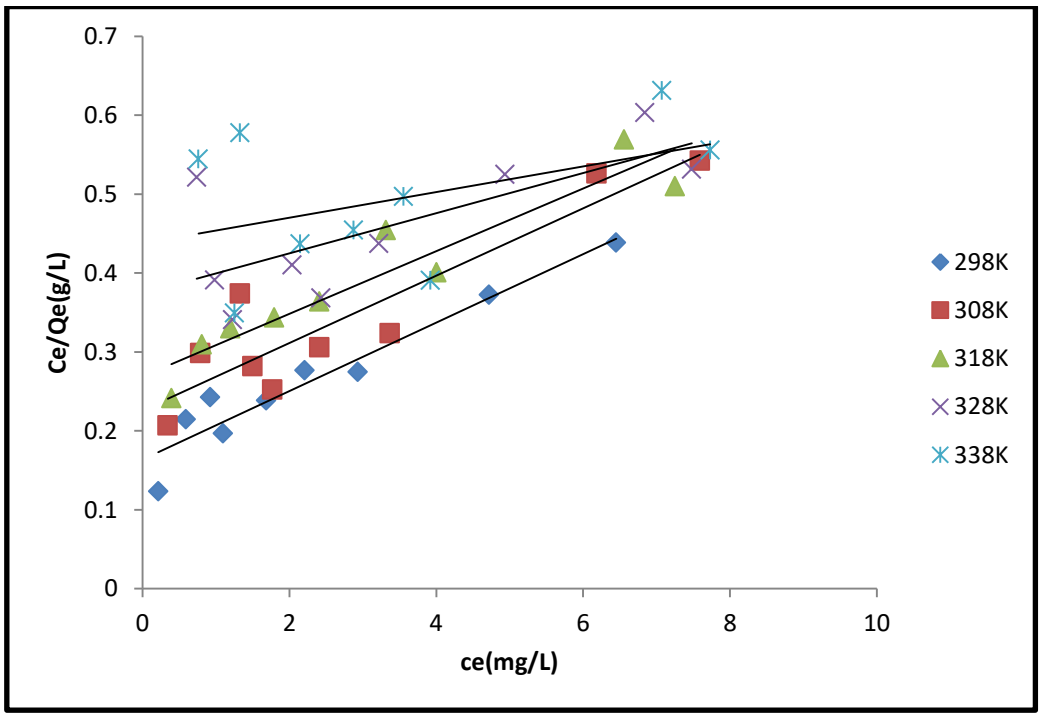
يظهر الشكل (12-3 A) و(13-3A) والجدول (6-3A) مدى انطباق معادلة تمكن مع صبغة CR وعدم انطباقها مع صبغة SF بسبب عدم انطباق المعادلة بشكل جيد عند رسم Qe مقابل قيم ln Ce .

جدول (4-3A): البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.

Temp.	298K		308K		318K		328K		338K	
Adsorbate	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)
SF	0.5082	0.1631	0.5246	0.1707	0.6154	0.2064	0.6254	0.2107	0.6845	0.2364
	0.7095	0.13229	0.8698	0.1684	0.9670	0.1918	1.0125	0.2031	1.0589	0.2149
	0.9575	0.1267	1.0455	0.1404	1.0234	0.1369	1.134	0.1546	1.2451	0.173
	1.1048	0.09936	1.156	0.1045	1.2446	0.1137	1.2765	0.117	1.3148	0.1211
	1.2365	0.084	1.2421	0.0845	1.3513	0.0928	1.4756	0.1024	1.4845	0.1031
	1.3413	0.07856	1.3497	0.0791	1.4663	0.0866	1.5366	0.0913	1.5789	0.09411
	1.4594	0.06297	1.5289	0.06621	1.6266	0.07082	1.7134	0.07497	1.7901	0.07864
	1.5563	0.0531	1.6224	0.0551	1.7291	0.0594	1.8158	0.0626	1.8859	0.06527
	1.6188	0.04563	1.7166	0.0485	1.8208	0.0516	1.9478	0.0555	2.1157	0.06069
CR	0.2142	0.1230	0.3431	0.2066	0.3930	0.24125	0.7370	0.5212	0.7616	0.5443
	0.5909	0.2144	0.7862	0.2985	0.8152	0.3093	0.9821	0.3910	1.3260	0.5775
	0.9216	0.2425	1.3262	0.3739	1.1958	0.3296	1.2282	0.3404	1.2541	0.3492
	1.0950	0.1967	1.4980	0.2819	1.7931	0.3435	2.0393	0.4099	2.1449	0.4368
	1.6850	0.2382	1.7690	0.2520	2.4072	0.3635	2.4324	0.3682	2.8741	0.4541
	2.2112	0.2764	2.4078	0.3059	3.3160	0.4540	3.2180	0.4370	3.5552	0.4969
	2.9299	0.2746	3.3661	0.3237	4.0040	0.4005	4.9386	0.5245	3.9230	0.3904
	4.7170	0.3721	6.1848	0.5258	6.5678	0.5691	6.8424	0.6029	7.0717	0.6311
	6.4545	0.4382	7.5924	0.5420	7.2565	0.5099	7.4802	0.5314	7.7315	0.5555



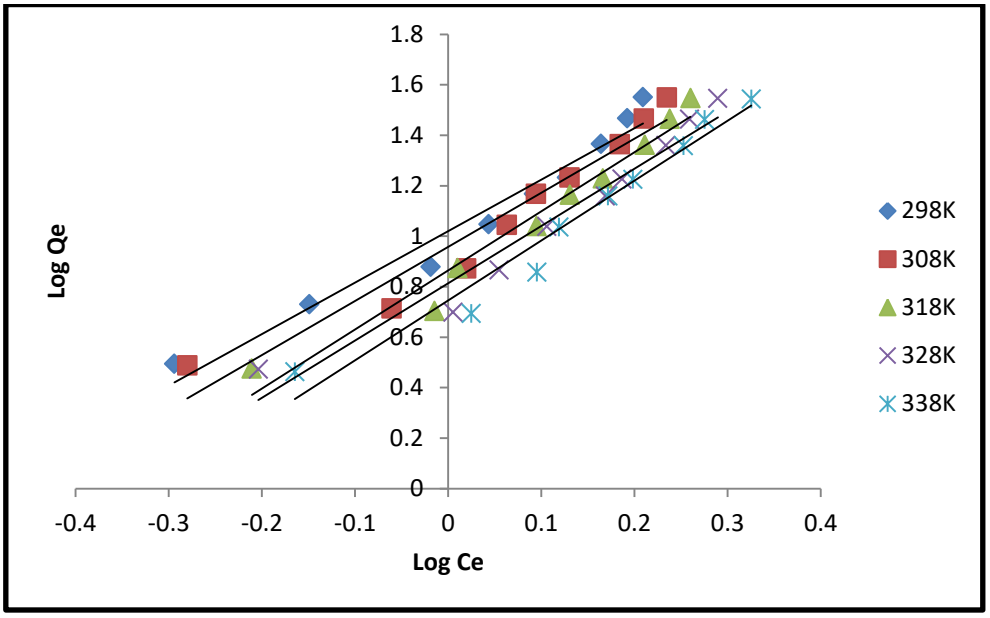
شكل (A 3-8): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Safranin على السطح الماز(صدفة الحلزون)عند درجات حرارية مختلفة .



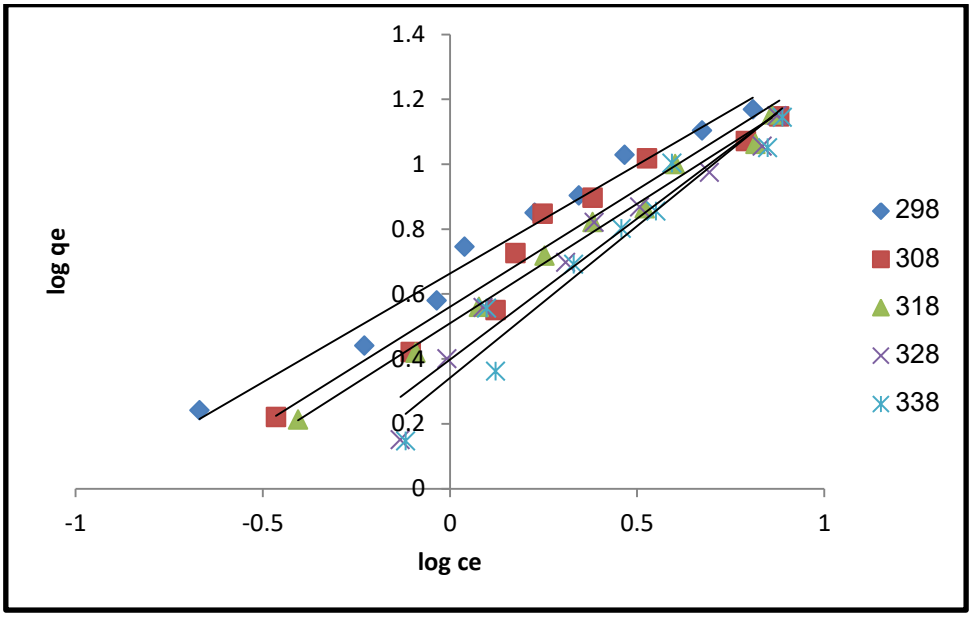
شكل (A 3-9): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Congo Red على السطح الماز(مسحوق صدفة الحلزون)عند درجات حرارية مختلفة

جدول (5-3A): البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.

Temp.	298K		308K		318K		328K		338K	
Adsorbate	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe
SF	-0.2939	0.4934	-0.2801	0.4873	-0.2108	0.4743	-0.2038	0.4724	-0.1646	0.4615
	-0.1490	0.7294	-0.0605	0.7128	-0.0145	0.7025	0.0053	0.6976	0.0248	0.6925
	-0.0188	0.8781	0.0193	0.8717	0.0100	0.8733	0.0546	0.8652	0.0952	0.8569
	0.0432	1.0460	0.0629	1.0435	0.0950	1.0391	0.1060	1.0375	0.1188	1.0356
	0.0921	1.1674	0.0941	1.1672	0.1307	1.1631	0.1689	1.1585	0.1715	1.1581
	0.1275	1.2323	0.1302	1.2320	0.1662	1.2283	0.1865	1.2260	0.1983	1.2246
	0.1641	1.3650	0.1843	1.3634	0.2112	1.3610	0.2338	1.3589	0.2528	1.3572
	0.1920	1.4669	0.2101	1.4657	0.2377	1.4637	0.2590	1.4621	0.2755	1.4607
	0.2091	1.5499	0.2346	1.5484	0.2602	1.5468	0.2895	1.5448	0.3254	1.5422
CR	-0.6691	0.2407	-0.4647	0.2201	-0.4056	0.2119	-0.1325	0.1504	-0.1182	0.1458
	-0.2284	0.4401	-0.1044	0.4204	-0.0915	0.4179	-0.0078	0.3998	0.12254	0.3609
	-0.0354	0.5796	0.1225	0.5497	0.0776	0.5595	0.0891	0.5571	0.0982	0.5552
	0.0394	0.7454	0.1755	0.7253	0.2535	0.7175	0.3094	0.6967	0.3314	0.6910
	0.2266	0.8495	0.2477	0.8462	0.3814	0.8208	0.3859	0.8198	0.4584	0.8012
	0.3443	0.9027	0.3816	0.8959	0.5206	0.8634	0.5075	0.8670	0.5508	0.8545
	0.4668	1.0280	0.5271	1.0168	0.6024	0.9998	0.6935	0.9737	0.5936	1.0020
	0.6736	1.1029	0.7912	1.0704	0.8169	1.0616	0.8351	1.0549	0.8495	1.0494
	0.8095	1.1678	0.8803	1.1462	0.8603	1.1528	0.8739	1.1484	0.8882	1.1435



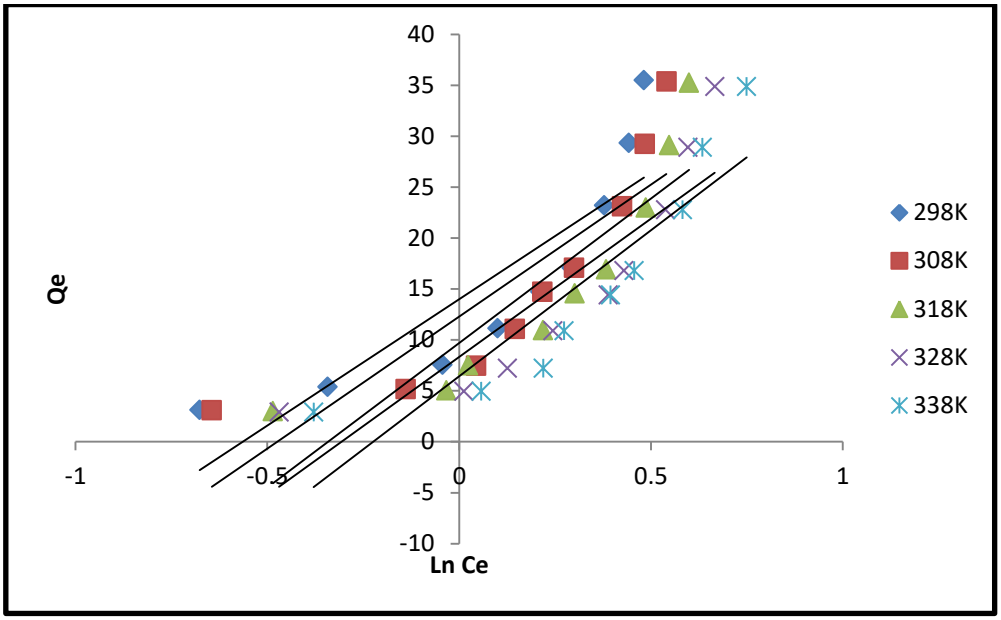
شكل (A 3-10): ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Safranin على سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب عند درجات حرارية مختلفة.



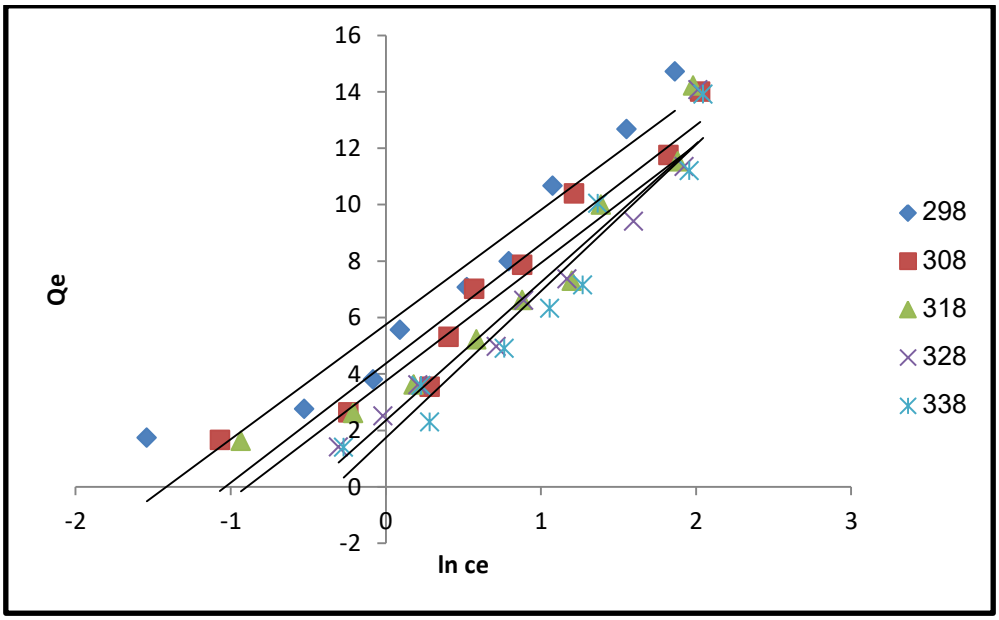
شكل (3A-11): ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Congo Redعلى سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب عند درجات حرارية مختلفة.

جدول (6-3A): البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة تمكن.

Temp.	298 K		308K		318K		328K		338K	
Adsorbate	ln Ce	Qe	ln Ce	Qe	ln Ce	Qe	ln Ce	Qe	ln Ce	Qe
SF	-0.6768	3.1147	-0.6451	3.0717	-0.4854	2.9807	-0.4693	2.9682	-0.3790	2.8943
	-0.3431	5.3631	-0.1394	5.1627	-0.0335	5.0412	0.0124	4.9843	0.0572	4.9263
	-0.0434	7.5531	0.0444	7.4431	0.0231	7.4707	0.1257	7.3325	0.2192	7.1936
	0.0996	11.1190	0.1449	11.0550	0.2188	10.9442	0.2441	10.9043	0.2736	10.8565
	0.2122	14.7043	0.2168	14.6973	0.3010	14.5610	0.3890	14.4055	0.3950	14.3943
	0.2936	17.0733	0.2998	17.0628	0.3827	16.9170	0.4295	16.8292	0.4567	16.7763
	0.3780	23.1757	0.4245	23.0888	0.4864	22.9667	0.5384	22.8525	0.5822	22.7623
	0.4423	29.3040	0.4839	29.2220	0.5475	29.0887	0.5965	28.9802	0.6344	28.8926
	0.4816	35.4765	0.5403	35.3542	0.5992	35.2241	0.6667	35.0652	0.7493	34.8553
CR	-1.5408	1.7410	-1.0700	1.6601	-0.9339	1.6290	-0.3051	1.4141	-0.2723	1.3990
	-0.5261	2.7550	-0.2405	2.6330	-0.2107	2.618	-0.0181	2.511	0.28217	2.296
	-0.0816	3.7990	0.2821	3.5460	0.1788	3.627	0.2053	3.607	0.2263	3.591
	0.0907	5.5650	0.4041	5.3130	0.5838	5.219	0.7126	4.975	0.7630	4.9094
	0.5217	7.0718	0.5704	7.0193	0.8783	6.6206	0.8887	6.605	1.0557	6.328
	0.7929	7.9930	0.8787	7.8701	1.1987	7.3025	1.1687	7.363	1.2683	7.1532
	1.0749	10.6680	1.2137	10.3960	1.3872	9.9975	1.5969	9.413	1.3668	10.048
	1.5511	12.6760	1.8219	11.7601	1.8809	11.525	1.9230	11.348	1.9561	11.205
	1.8640	14.7180	2.0270	14.0051	1.9810	14.218	2.0122	14.075	2.0453	13.917



شكل (A 3-12): ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Safranin على سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب عند درجات حرارية مختلفة.



شكل (A 3-13): ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Congo Redعلى سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب عند درجات حرارية مختلفة.

جدول (7-3A): يبين قيم ثوابت لانكماير , فريندلش , تمكن ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب عند درجات حرارية مختلفة.

Temp. K		Isotherms									
		Langmuir				Freundlich			Temkin		
		A (mg/g)	b (mg/L)	R^2	R_L	K_f	n	R^2	B	A_T	R^2
SF	298	-9.6899	-0.4815	0.9823	-0.2717	10.4737	0.4905	0.9617	24.7850	2.6387	0.7556
	308	-8.4317	-0.4791	0.9186	-0.2971	9.0677	0.4667	0.9404	25.9100	2.5091	0.7458
	318	-7.3099	-0.4680	0.9343	-0.2638	7.3146	0.4272	0.9635	28.6901	2.2723	0.7847
	328	-7.5358	-0.4365	0.9351	-0.2620	6.5132	0.4402	0.9537	27.1440	2.1174	0.7672
	338	-7.1326	-0.4216	0.9035	-0.3108	5.5628	0.4212	0.9601	28.6870	1.8598	0.8026
CR	298	23.0414	6.1050	0.9226	0.0161	6.6301	1.4923	0.9773	4.0657	1.7492	0.9202
	308	23.4741	4.4267	0.8382	0.0220	5.6060	1.3848	0.9461	4.2262	1.4745	0.9275
	318	25.1889	3.7174	0.8890	0.0261	5.0960	1.3588	0.9902	4.1827	1.3205	0.9120
	328	39.2156	2.6745	0.5204	0.0360	3.9830	1.1526	0.9537	4.9003	0.8570	0.9580
	338	61.7284	2.2841	0.1918	0.0419	3.4950	1.0692	0.9395	5.1924	0.5574	0.9334

أن قيم الثابت (a mg/g) في معادلة لانكماير والتي تمثل ثابت يرتبط بسعة الامتزاز العظمى حيث تكون سعة الامتزاز افضل كلما زادت قيمة الثابت. اما قيمة الثابت (b mg/L) فهي مرتبطة بطاقة الامتزاز.

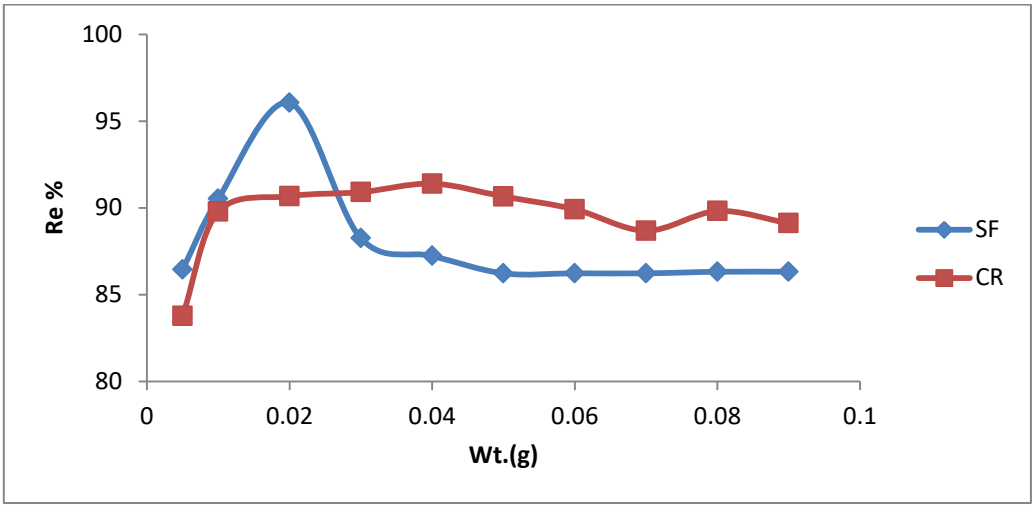
ان قيم الثابت K_f في معادلة فريندلش هو مؤشر تقريبي لسعة الامتزاز , ان ميل معادلة فريندلش الخطية $(\frac{1}{n})$ الذي يشير الى شدة الامتزاز , هي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز[98].

نلاحظ من قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط (R^2) من النتائج العملية السابقة أن معادلتي كل من فريندلش و لانكماير هما الأكثر انطباقا من معادلة تكمن على عملية امتزاز صبغة SF وذلك بسبب الانطباق الخطي الظاهري الافضل لكليهما في الاشكال السابقة. اما صبغة CR نجد ان معادلتي فريندلش وتمكن هما الأكثر انطباقا من ايزوثيرم لانكماير.

اذ ان قيمة n في معادلة فريندلش كلما كانت أعظم, كانت المفضلة في الامتزاز, وذلك لأَنهّا تتعلَّقُ بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السّطح الماز [99] .

3.2.3A- تأثير وزن السطح الماز Effect of surface Weight

ان لوزن السطح الماز (صدفة الحلزون ذو الناب المدبب) تأثير كبير في عملية امتزاز كل من صبغتي SF و CR , لذلك تم دراسة هذا التأثير باستخدام تركيز معين مقداره (10-9 $\mu g.mL^{-1}$) لصبغتي SFو CR على التوالي وزمن اتزان مقداره 20min للصبغتين كلتيهما ,عند درجة حرارة 298K وباستخدام مجموعة من الاوزان المختلفة من السطح الماز والتي تر اوحت بين (0.09-0.005 g) لكلا الصبغتين. يتضح من النتائج المبينة في الجدو ل (8-3A) والشكل (14-3A) , أن نسبة الإزالة لصبغتي SF وCR تزداد مع زيادة الوزن للسطح الماز وسبب ذلك لتوفر مساحة سطحية اكبر وذلك بزيادة عدد المواقع الفعالة Active (Sites) المهيأة للامتزاز سوف تزداد كمية الامتزاز لكلا الصبغتين من محاليلها وبالتالي تزداد نسب الإزالة , حتى تصل إلى قيمة محددة و ثابتة تمثل كمية المادة المازة في مرحلة الاشباع اي أن السطح تشبع بالمادة الممتزة وبالتالي تكون الزيادة من وزن السطح الماز (صدفة الحلزون) غير مؤثرة , لذا فإن الوزن 0.0200g أعطى أفضل نسبة إزالة للصبغتين كلتيهما لذا تم تثبيت الوزن في الّتجارب اللاحقة.



شكل (A 3-14): تأثير وزن سطح مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب في النسبة المئوية لإزالة صبغتيSF و CR عند درجة حرارة 298K.

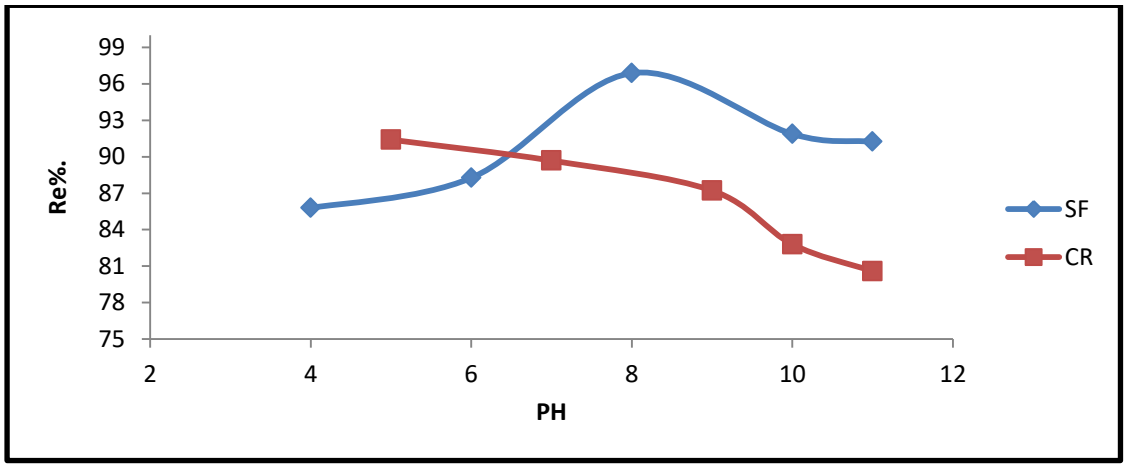
جدول(3A-8): النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Safranin و Congo Red من محالليها المائية باستخدام اوزان مختلفة من السطح الماز عند درجة حرارة298K.

Wt. (g)	Removal % = ($\frac{Co-Ce}{Co}$ *100)	
	Safranin (%)	Congo Red (%)
0.0050	86.4587	83.7880
0.0100	90.5236	89.7851
0.0200	96.0478	90.6823
0.0300	88.2567	90.9113
0.0400	87.2365	91.4403
0.0500	86.2355	90.6610
0.0600	86.2364	89.9246
0.0700	86.2359	88.6903
0.0800	86.3250	89.8211
0.0900	86.3258	89.1267

4.2.3A تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في ازالة صبغتي SF و CR باستخدام صدفة الحلزون ذو الناب المدبب لما لها من اهمية في عملية الامتزاز, حيث تم استخدام تركيز معين مقداره ($10,9\ \mu g.mL^{-1}$) لكل من صبغتي SFوCR على التوالي, وزمن اتزان مقداره 20min. ووزن 0.0200g من السطح المز(صدفة الحلزون) لصبغتي SF و CR على التوالي وعند درجة حرارة 298K , كذلك تم استخدام محاليل ذات دوال حامضية تراوحت بين (4 -11) بالنسبة لصبغة SF و(5-11) بالنسبة لصبغة CR.

بينت النتائج في الشكل (15-3A) و الجدول(9-3A) ان الدالة الحامضية 8 هي افضل دالة حامضية لإزالة صبغة SF والدالة الحامضية 5 هي افضل دالة حامضية لإزالة صبغة CR, أظهرت النتائج أن كمية امتزاز صبغة SF على سطح صدفة الحلزون تزداد في الوسط القاعدي , وتقل في الوسط الحامضي إذ نلاحظ زيادة قليلة في كمية الامتزاز لصبغة SF في الوسط الحامضي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية لصبغة SF (pH=8). اما بالنسبة لصبغة CR أظهرت النتائج ان كمية الامتزاز تزداد في الوسط الحامضي زيادة طفيفة وتقل في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار (pH=5) كدالة حامضية لصبغةCR. أن الـ pH للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز له تأثير كبيرعلى كل من السطح المز(صدفة الحلزون) والمادة الممتزة ، وان الدالة الحامضية تؤثر في مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة, حيث تكون لنوعية الشحنة السائدة على السطح المز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز[100].



شكل(15-3A): تأثير الدالة الحامضية على النسب المئوية لإزالة صبغتي SF و CR عند درجة حرارة 298K.

جدول (3A-9): تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin و Congo Red عند درجة حرارة 298K .

Removal %= $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$			
pH	Safranin (%)	pH	Congo Red (%)
4	85.7877	5	91.4214
6	88.2588	7	89.6862
8	96.8765	9	87.2213
10	91.8655	10	82.8076
11	91.2255	11	80.5851

5.2. A تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

تمت دراسة تأثير الشدة الأيونية على ازالة صبغتي Safranin و Congo Red من محالليها المائية باستخدام سطح مسحوق صدفة الحلزون باستخدام تراكيز تراوحت بين (0.07-0.02 $mol.L^{-1}$) من الاملاح ($NaCl$,KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) وباستخدام تراكيز مقدارها (10, 9 $\mu g.mL^{-1}$) من صبغتي SF وCR على التوالي.

أظهرت النتائج نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى أن ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية [101]. هذا العامل بدورة يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح أكثر مما هو للصبغة وبهذا تقل سعة الامتزاز للصبغات. أيضاً تشير نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على كلا الصبغتين حيث نلاحظ أنه كلما يكون الأيون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة SF حسب الترتيب التالي:

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

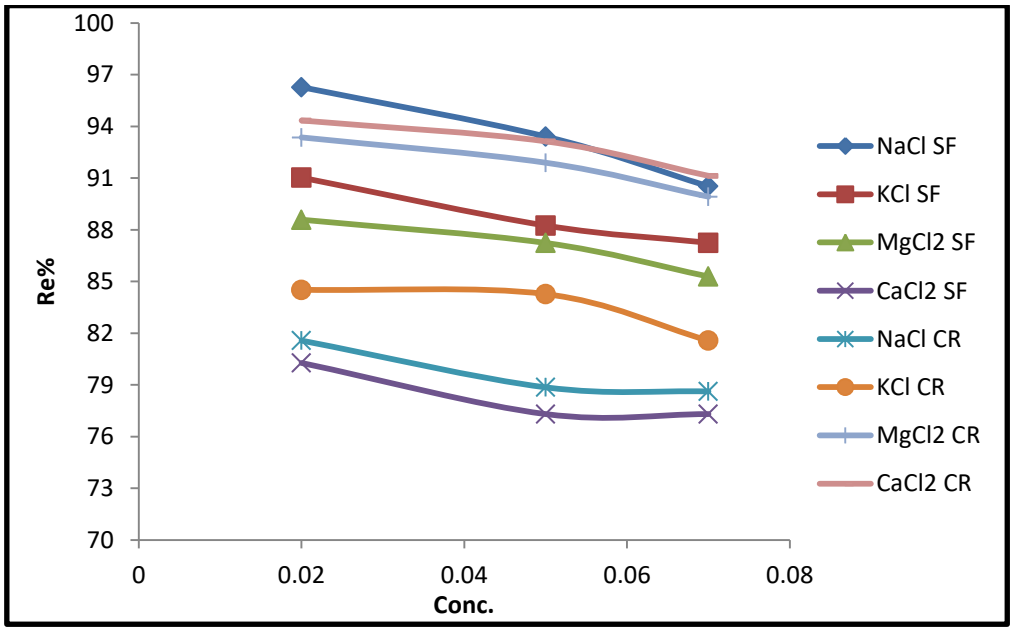
حيث تكون النسبة المئوية للإزالة الصبغة Safranin مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم .

بينما يكون تأثير هذه الأملاح مع صبغة Congo Red على العكس تماما من صبغة Safraninو يكون ترتيب تأثيرالايونات على النحو التالي:

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

من الممكن تفسير هذا السلوك بناءًا على عملية التشرب وذلك بسبب ان هذه العملية تؤدي إلى انتفاخ مسحوق صدفة الحلزون وازالة الضغط التنافذي للمحلول الملحي الذي يؤدي إلى تغير في هندسة مسامات مسحوق صدفة الحلزون وبالتالي يؤدي الى زيادة او نقصان الامتزاز وفقا لتغيير شكل السطح[102].

ويكون تأثير تركيز هذه الأملاح في الصبغتين اذ كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في الشكل(16-3A) و الجدول (10-3A).



شكل (16-3A): تأثير الشدة الأيونية على النسبة المئوية لإزالة صبغتي SF عند pH=8 و CRعند pH=5, بدرجة حرارة 298K.

جدول (10-3A): تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin وCongo Red عند درجة حرارة 298K

Adsorbate	تركيز الاملاح ($mol.L^{-1}$)	النسبة المئوية للإزالة			
		NaCl (%)	KCl (%)	$MgCl_2$ (%)	$CaCl_2$ (%)
SF	0.02	96.2742	91.0254	88.5846	80.2743
	0.05	93.409	88.2458	87.2354	77.3081
	0.07	90.5215	87.2458	85.2896	77.3081
CR	0.02	81.5745	84.5270	93.3645	94.3438
	0.05	78.8678	84.2731	91.8978	93.1395
	0.07	78.6220	81.5712	89.9247	91.1332

A6.2.3 تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغتيSF وCR على سطح صدفة الحلزون ,التي يمكن من خلالها تعيين قيم الدوال الثرموديناميكية (طاقة كبسG∆ و الانثالبي H∆ و الانتروبي S∆) وذلك لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز. كما تم استخدام المعادلة الاتية لحساب قيم الطاقة الحرة G∆:

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

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

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

Keq : ثابت الاتزان .

كذلك تم حساب ثابت الاتزان (Keq) لعملية الامتزاز عند كل درجة حرارة من المعادلة التالية [111]

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

m : وزن السطح الماز (مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب) .

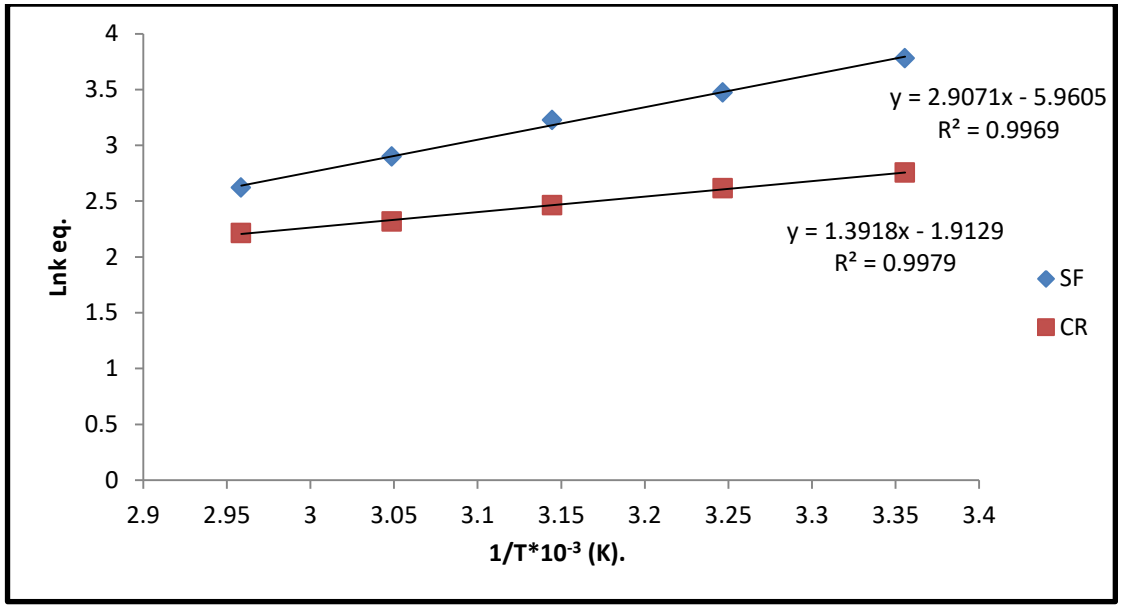
الجدول (11-3 A) يعطي قيم LnKeq في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة. يمكن حساب ΔHعن طريق رسم قيم LnKeq مع $\frac{1}{T}$ لنحصل على خط مستقيم الناتج من التقاطع والميل نستخرج قيم حرارة الامتزاز طبقا لمعادلة ارينويس Arrhenius Equation :

ln Keq=(-$\frac{\Delta H}{RT}$) +con. .....(3-3)

كما يمكن حساب قيم التغير في الانتروبي ΔS من خلال المعادلة رقم (1.1).

ΔG =ΔH – TΔS …….. **(1-1)**

العلاقة (LnKeq) مقابل ($\frac{1}{T}$) يجب أن تنتج خط مستقيم مع الميل =(-$\frac{\Delta H}{R}$) كما هو موضح في الشكل (17-3 A) .



شكل (17-3A): قيم Ln Keq مقابل $1*T^{-3}$ لامتزاز صبغتي SF و CR باستعمال سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب.

جدول (11-3A): قيم ثابت الاتزان لإزالة صبغتي SF و CR على السطح الماز (مسحوق صدفة الحلزون) في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة

Ln K_{eq} SF	Ln K_{eq} CR	T(K)	1/T (K^{-1})
3.7801	2.7548	298	0.0033
3.4711	2.6156	308	0.0032
3.2256	2.4625	318	0.0031
2.8996	2.3158	328	0.0030
2.6213	2.2145	338	0.0029

جدول (A 3-12): يوضح تاثير الدوال الثرموديناميكية الحرارية ΔG وΔH وΔS على ازالة صبغتي SFوCR من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز(مسحوق صدفة الحلزون ذو الناب المدبب) عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة (298K-338) .

Adsorbate	Temp. K	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
SF	298K	-4.6355	-24.0199	-0.0650
	308K	-4.7053		-0.0627
	318K	-4.7713		-0.0605
	328K	-4.8932		-0.0583
	338K	-4.8932		-0.0565
CR	298K	-6.8252	-11.4766	-0.0156
	308K	-6.6978		-0.0155
	318K	-6.5104		-0.0156
	328K	-6.3151		-0.0157
	338K	-6.2230		-0.0155

في الجدول اعلاه (3-12A) نلاحظ إنّ القيم السالبة لطاقة كبس ΔG عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة (298-338 K), تدل على أن امتزاز كلا من صبغتي SF و CR على السطح الماز(مسحوق صدفة الحزون) هي عملية تلقائية، ان قيمة انثالبي الامتزازΔH السالبة عند امتزاز صبغتي SF وCR والتي تشير الى ان نوع الامتزاز باعث للحرارة Exothermic ، اما قيمة الانتروبي ΔS السالبة تكون مؤشرا على نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح الماز والمحلول.[103]

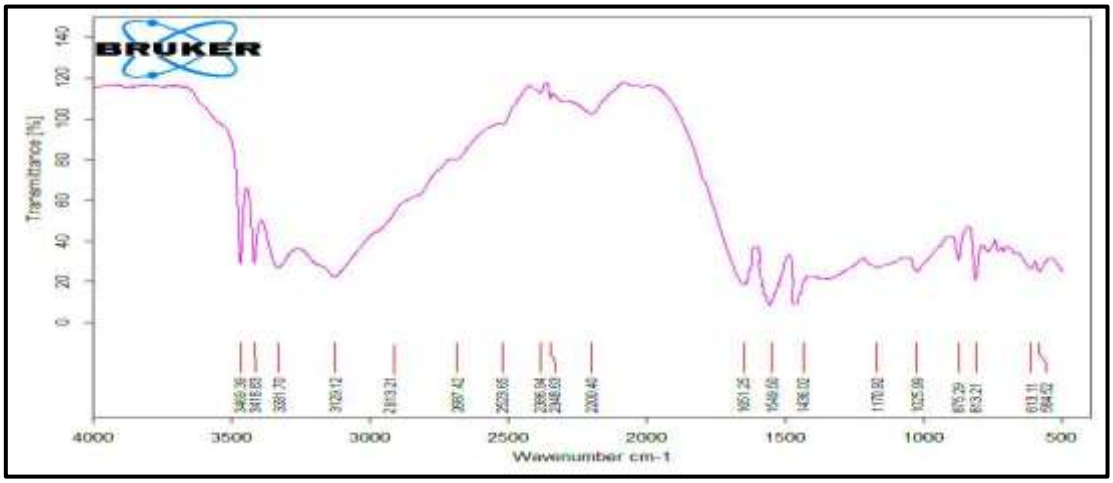
3B. إزالة صبغتي Safranin و Congo Red من محاليلها المائية على صدفة الحلزون المحور (بوليمر صدفة الحلزون – ميلامين – فورمالديهايد)

Removal of Safranin and Congo Red Dyes from Aqueous Solutions by Snail Shell Modified(Snail Shell- Melamine-Formaldehyde Polemer)

1.3B تشخيص السّطح الماز Characterization Adsorbent

شخص سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور SSMFP بواسطة استخدام جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR , جهاز حيود الاشعة السينية XRD ,مجهر الماسح الالكتروني SEM ومجهر القوى الذرية AFM .

بينت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز السطح المحور (SSMFP) والموضحة في الشكل (1-3B) وجود حزمتين ضعيفتين للأصرة ضمن المدى ($3418-3469cm^{-1}$) حيث يعزى ذلك إلى التمدد الاهتزازي المتماثل والغير متماثل من مجموعة (NH_2 -) ,كذلك ظهور الحزمة الواسعة في $3331\ cm^{-1}$ بسبب تمدد الاهتزاز لمجموعة الهيدروكسيل (-OH) و اما الحزمة الأخرى في $3129\ cm^{-1}$ والتي تنتمي إلى تمدد الاهتزاز لمجموعة (-NH) ، من هذه الحقيقة يمكن القول أن هناك رد فعل حدث بين كلا المركبين الميلامين و الفورمالديهايد، نتيجة ظهور حزمتين الأولى في $2813\ cm^{-1}$ المخصصة للاهتزاز غيرالمتماثلة لمجموعة الميثيلين (CH_2) والحزمة الثانية في $2687\ cm^{-1}$ المخصصة للتمدد الاهتزازي المتماثل لهذه المجموعة. الحزمة في $1651\ cm^{-1}$ تعزى إلى الانحناء الاهتزازي لمجموعة (NH) ، في حين أن الآصرتين عند $1549\ cm^{-1}$ و $1436\ cm^{-1}$ المخصصة لتمدد اهتزاز (C = N) داخل حلقة الميلامين[104] .

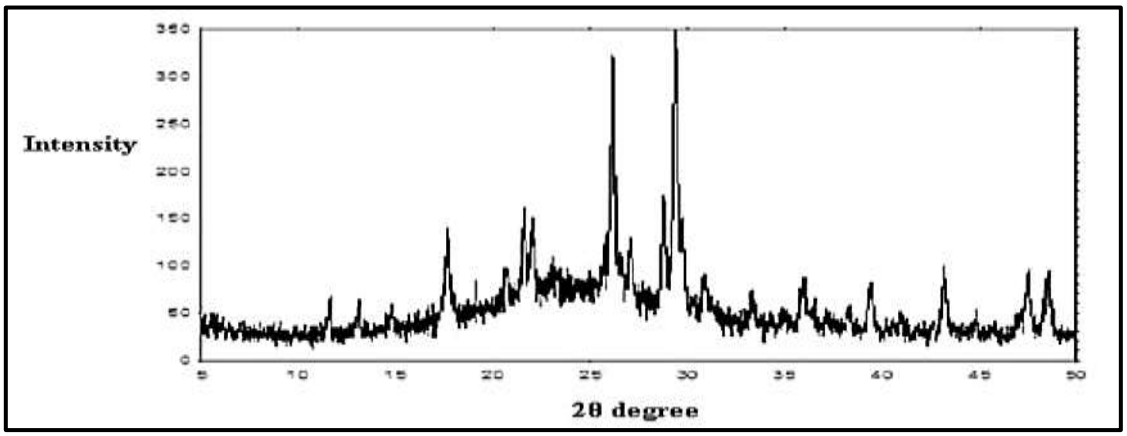


الشكل (1-3B): طيف الأشعة تحت الحمراءFT-IR للسطح الماز SSMFP

بينت نتائج طيف حيود الاشعة السينية XRD للسطح الماز SSMFP و الموضحة في الشكل (2-3B) ان التركيب البلوري يظهر الحفاظ على الهيكل بعد التحوير ويكون اكثر انتظاما واستقرارا بالرغم من التحام جزيئات الميلامين مع السطح الماز وهذا يؤدي الى زيادة المساحة السطحية للسطح مما يزيد نسبة الامتزاز للصبغات الملوثة ويمكن ملاحظة هذا في الجدول (1-3B).

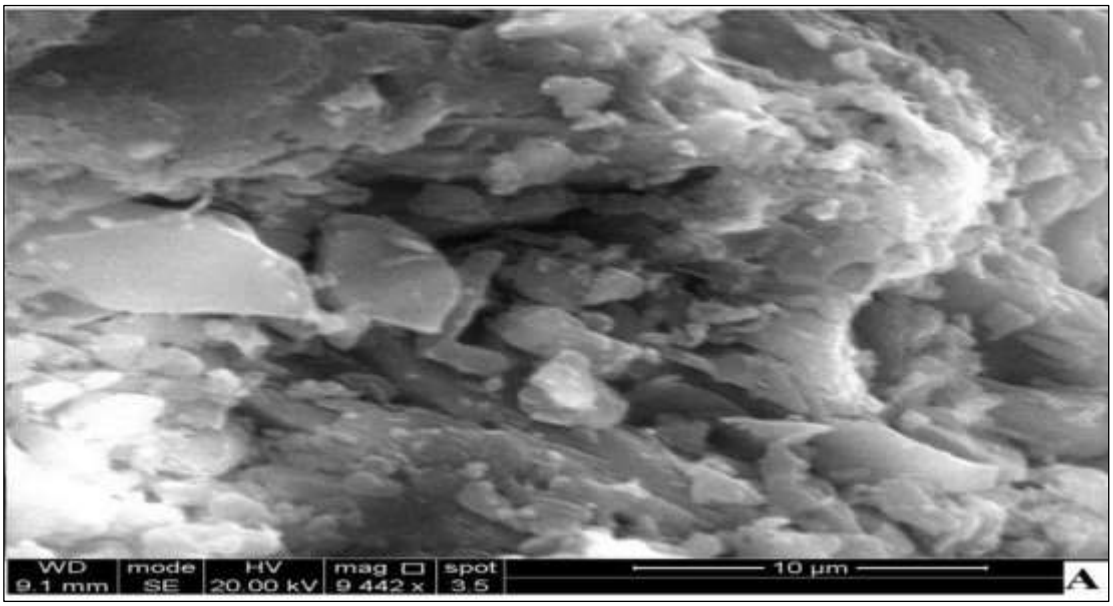
الجدول (1-3B): يوضح اهم الحزم الاساسية للمستويات البلورية المميزة لسطح صدفة الحلزون المحور.

Peak Number	2θ (degree)	d(A)	Intensity(Counts)	Integrated (Counts)
1	33.2284	2.69405	88	1284
2	36.1984	2.47953	34	665
3	38.0090	2.36548	55	796



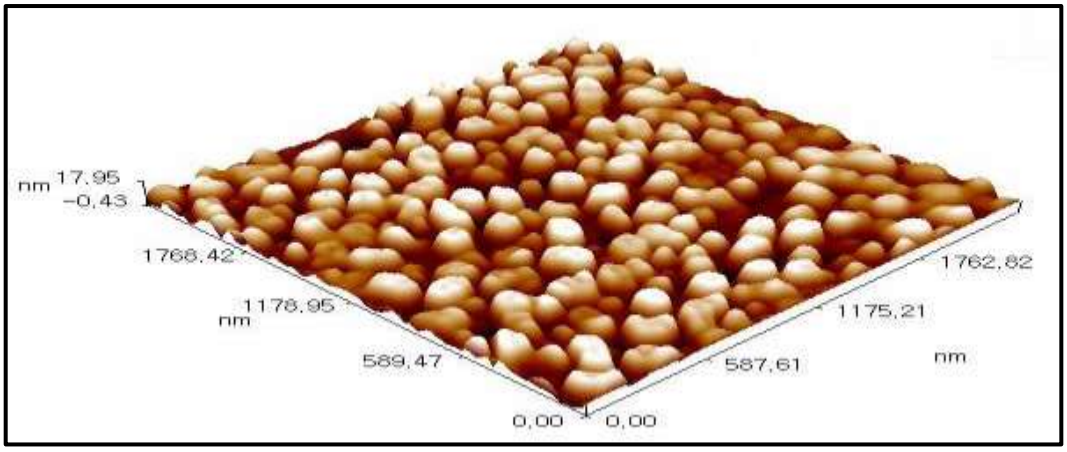
شكل (2-3 B): طيف X-RD لسطح الماز SSMFP

تم استخدام تقنية SEM لتصوير وتشخيص سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور (SSMFP), حيث اظهر الشكل (3.3B) وجود بلورات ذات أحجام مختلفة مرتبطة معا لتشكيل جزيئات كبيرة ذات مساحة سطحية كبيرة وذات مسامية عالية , التي يكون لها الدور الفعال في زيادة نسبة الإزالة للامتزاز للصبغات الملوثة .



شكل (3-3B): صورة SEM لسطح الماز SSMFP

يوضح الشكل (4-3 B) صورة ثلاثية الابعاد 3D لمسحوق صدفة الحلزون المحور (بوليمر صدفة الحلزون – ميلامين – فورمالديهايد), نلاحظ إنّ عمليةَ البلمَرة للسطح المحور SSMFP تزيد من تجانس السطح وهذا بدوره يؤدي الى تقليل التشتّت , الزيادة في المساحة السطحية للامتزاز وبالتالي يزيد من نسبة الازالة للصبغات الملوثّة .



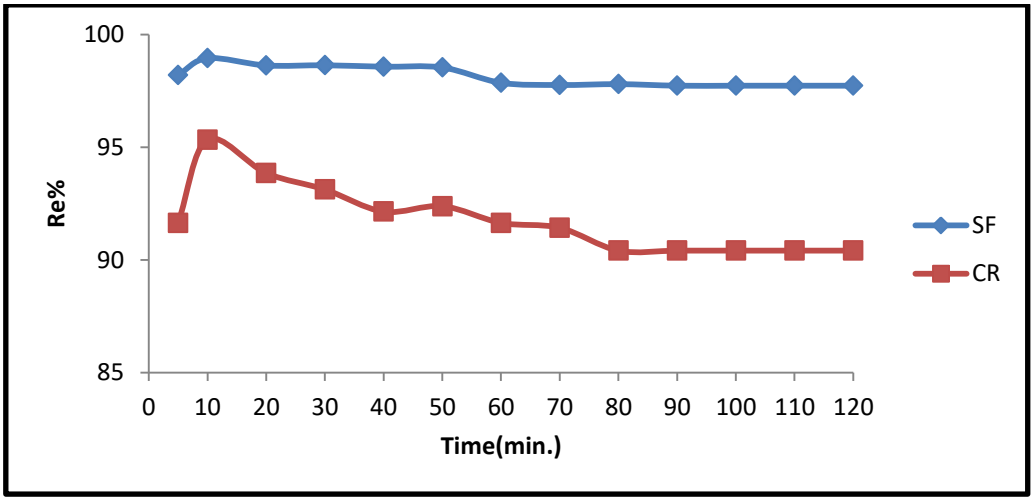
شكل (4-3 B): صورة AFM لسطح الماز SSMFP

2.3B :- دراسة العوامل المؤثرة في إزالة صبغتي Safranin و Congo Red من محاليلها المائية باستخدام مسحوق صدفة الحلزون المحورة

يمثل هذا الجزء من الدراسة إيضاحُ العوامل التي تؤثّرُ في استخدام السّطح الماز SSMFP في إزالة صبغتي SF و CR من محاليلها المائية, كما تضمنت الدراسة فرضيات الامتزاز(لانكماير ,فريندلش ,تكمن) والنماذج النظرية التي تصف إلايزوثيرمات والدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز.

1.2.3B :- زمن الاتزان Contact time

يعتبر زمن الاتزان من اهم العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز. لذا تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح الماز (SSMFP) و صبغتي SF و CR. تم استخدام وزن مقداره 0.0100 g من السطح الماز ,و بتركيز مقداره($9\mu g.mL^{-1}$ و 10) لكلا الصبغتينSF و CR على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها (298K) كذلك استخدمت ازمان مختلفة ضمن المدى (120-5 min.) . اظهرت النتائج الموضحة في الشكل (5-3 B) والجدول (2-3B) ان الزمن (10 min) هو أفضل زمن اتزان لكل من صبغتي SF و CR حيث أعطى أفضل نسبة إزالة . لذلك ثبُت الوزن في التجارب اللاحقة .



شكل (5-3B):يوضح تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي SF و CR باستعمال سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور SSMFP بدرجة حرارة (298K).

جدول (2-3B): النسب المئوية لإزالة صبغتي Safranin و Congo Red من المحاليل المائية باستعمال سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة بدرجة حرارة (298K).

Time(min.)	$Re\% = \left(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100\right)$	
	Safranin (%)	Congo Red (%)
5	98.1940	91.6425
10	98.9447	95.3398
20	98.6236	93.8545
30	98.6322	93.1231
40	98.567	92.1402
50	98.5325	92.3890
60	97.8548	91.6445
70	97.7571	91.4212
80	97.7954	90.4177
90	97.7254	90.4172
100	97.7254	90.4172
110	97.7254	90.4172
120	97.7254	90.4172

2.2. 3B أيزوثيرمات الامتزاز The Adsorption Isotherms

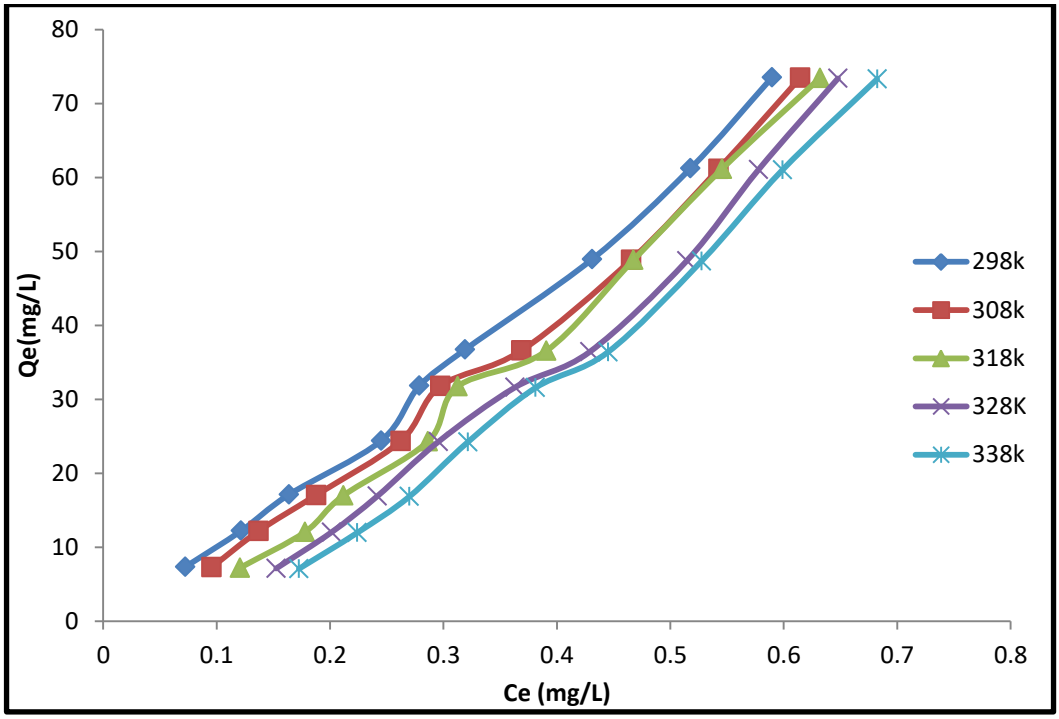
تمت دراسة امتزاز كلً من صبغتي SF و CR على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور. تم الحصول على أيزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (3.3B) عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة(298K - 338) وبوجود الظروف الفضلى للصبغتين .

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

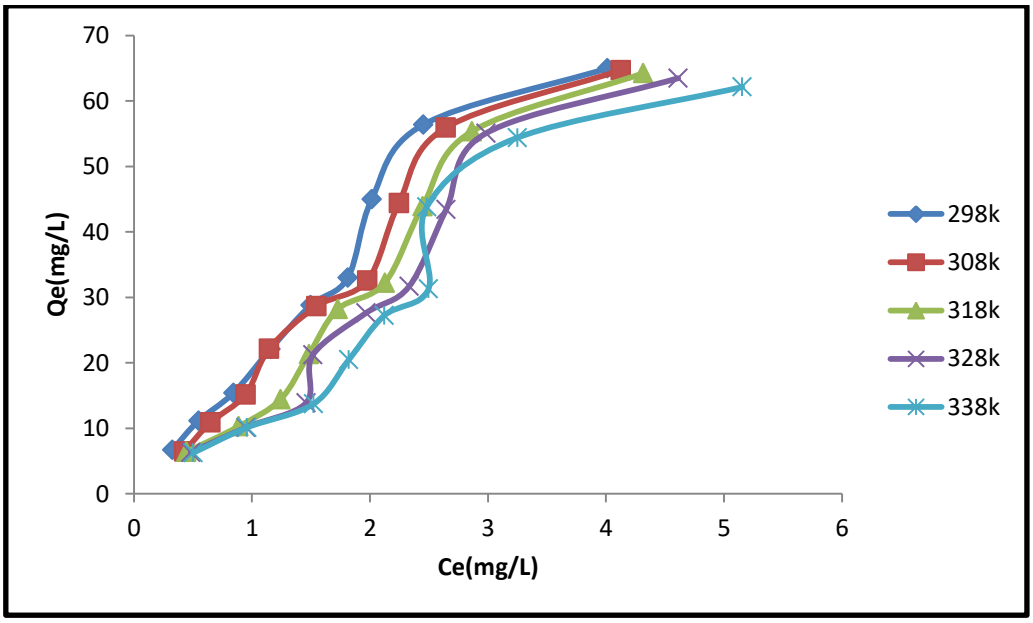
ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) والتركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما هو مبين في الشكلين (6-3B)(7-3B).

جدول (3-3B): قيم سعة الامتزاز لصبغتي Safranin و Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.

Temp.	298 K			308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
SF	3	0.0722	7.3195	0.0955	7.2612	0.1205	7.19875	0.1525	7.1187	0.1725	7.0687
	5	0.1215	12.1962	0.1368	12.1580	0.1779	12.0552	0.2011	11.9972	0.2239	11.9402
	7	0.1636	17.0910	0.1876	17.0310	0.2117	16.9707	0.2417	16.8957	0.2698	16.8255
	10	0.2450	24.3875	0.2622	24.3445	0.2863	24.2842	0.2955	24.2612	0.3214	24.1965
	13	0.2787	31.8032	0.2971	31.7572	0.3124	31.7190	0.3629	31.5927	0.3811	31.5472
	15	0.3189	36.7027	0.3687	36.5782	0.3905	36.5237	0.4291	36.4272	0.4451	36.3872
	20	0.4309	48.9225	0.4653	48.8367	0.4675	48.8312	0.5144	48.7140	0.5275	48.6812
	25	0.5177	61.2057	0.5425	61.1437	0.5455	61.1362	0.5777	61.0555	0.5988	61.0031
	30	0.5897	73.5257	0.6145	73.4637	0.6318	73.4205	0.6478	73.3805	0.6823	73.2942
CR	3	0.3245	6.6887	0.4250	6.4375	0.4450	6.3875	0.481	6.2975	0.5020	6.2451
	5	0.5461	11.1347	0.6481	10.8811	0.8871	10.2825	0.9490	10.1275	0.9560	10.1100
	7	0.8430	15.3925	0.9450	15.1375	1.2411	14.3975	1.4580	13.8551	1.5200	13.7001
	10	1.1580	22.1051	1.1456	22.1375	1.4838	21.2925	1.5161	21.2158	1.8200	20.4504
	13	1.4960	28.7602	1.5467	28.6350	1.7279	28.1825	1.9651	27.5875	2.1200	27.206
	15	1.8121	32.9700	1.9780	32.5551	2.1255	32.1875	2.3322	31.6796	2.4960	31.2612
	20	2.0152	44.9625	2.2451	44.3875	2.4464	43.8850	2.6453	43.3875	2.4810	43.7975
	25	2.4520	56.3758	2.6421	55.8952	2.8640	55.3465	2.9825	55.0450	3.2490	54.3775
	30	4.0121	64.9756	4.1251	64.6875	4.3151	64.2125	4.6127	63.4700	5.1540	62.1150



شكل (B 3-6): آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Safranin باستعمال(0.0100 g) من سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة وزمن اتزان (10 min.) عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة



شكل (B 3-7): آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Congo Red باستعمال (0.0100 g) من سطح صدفة الحلزون المحورة, وبزمن اتزان (10 min.) , عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.

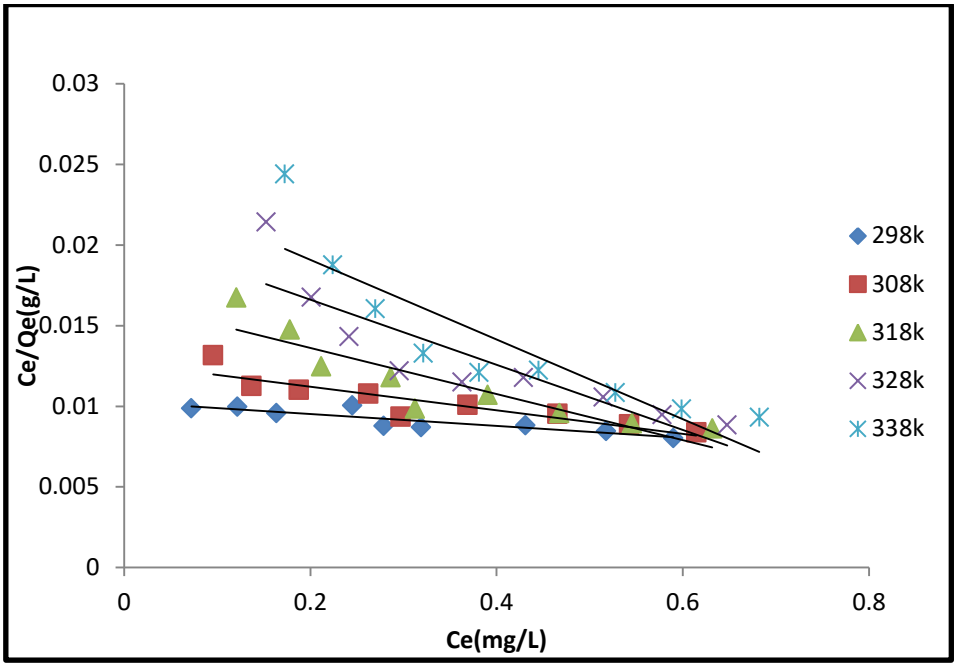
تم دراسة آيزوثيرمات الامتزاز وذلك لانها تعطي معلومات مهمة جدا في وصف عملية الامتزاز ,و ظروفها , كذلك معرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة و تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

يكون الشكل العام لايزوثيرم صبغتي SF و CR على السطح الماز SSMFP في الشكلين (6-3B) و(7-3B), متوافق بصورة عامة مع الصنف (S_4 -Type) حسب تصنيف (Giles) حيث يشير الى إن توجه المواقع الفعالة على سطح صدفة الحلزون يكون اما مائلا أو عموديا ,والذي يؤدي الى انجذاب عالٍ للصبغتين على السطح, كما طبقت البيانات التجريبية لإزالة كل من صبغتي SF و CR لمعرفة مدى انطباقها على افتراضات معادلات كل من لانكماير , فريندليش و تمكن.

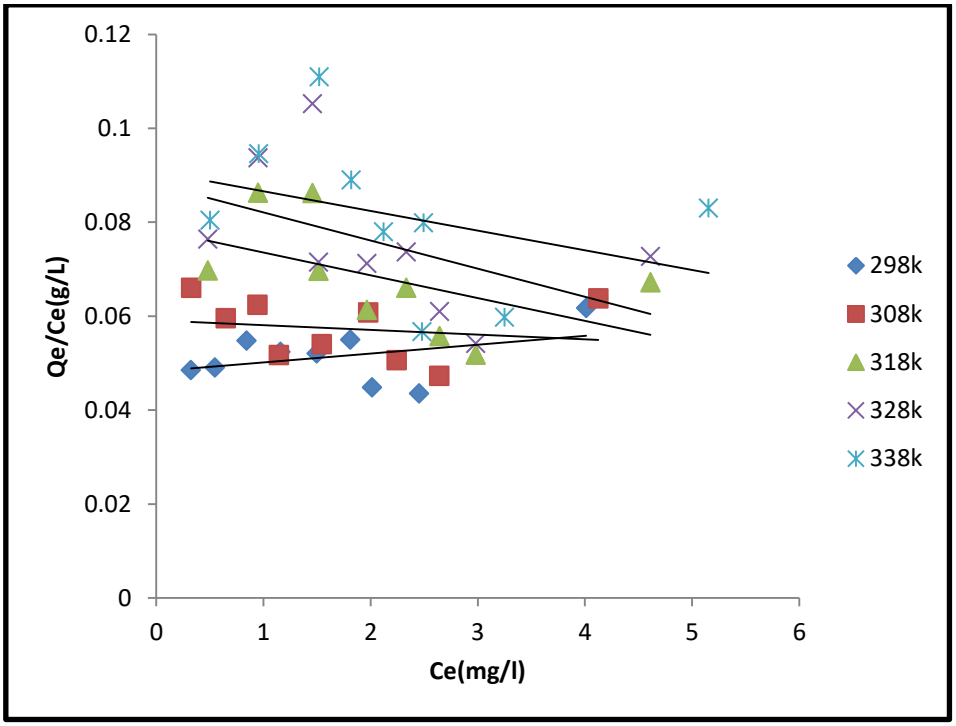
أظهرت بيانات الجدول (4-3 B) و الشكل (8-3B) و (9-3B) استبعاد معادلة لانكماير في ميكانيكية الامتزاز لانتفاء العلاقة الخطية بين ($\frac{Ce}{Qe}$) و قيم (Ce) في حين أن بيانات الامتزاز اظهرت مدى انطباق لمعادلة من فريندلش بالنسبة لكل من صبغتي SF وCR بشكل واضح وذلك برسم log Qe مقابل قيم log Ce كما في الجدول (5-3 B) والشكل (10-3B) و (11-3B) مقارنة مع معادلة لانكماير و تمكن حيث يظهر الشكل (12-3 B) و(13-3B) والجدول (6-3B) عدم انطباقها مع معادلة تمكن بسبب عدم انطباق المعادلة بشكل جيد عند رسم Qe مقابل قيم ln Ce .

جدول (4-3B): البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحور SSMFP في درجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{Qe}$ (g/L)
SF	0.0722	0.0098	0.0955	0.0131	0.1205	0.0167	0.1525	0.0214	0.1725	0.0244
	0.1215	0.0099	0.1368	0.0112	0.1779	0.0147	0.2011	0.0167	0.2239	0.0187
	0.1636	0.0095	0.1876	0.0110	0.2117	0.0124	0.2417	0.0143	0.2698	0.0160
	0.2450	0.0100	0.2622	0.0107	0.2863	0.0117	0.2955	0.0121	0.3214	0.0132
	0.2787	0.0087	0.2971	0.0093	0.3124	0.0098	0.3629	0.0114	0.3811	0.0120
	0.3189	0.0086	0.3687	0.0100	0.3905	0.0106	0.4291	0.0117	0.4451	0.0122
	0.4309	0.0088	0.4653	0.0095	0.4675	0.0095	0.5144	0.0105	0.5275	0.0108
	0.5177	0.0084	0.5425	0.0088	0.5455	0.0089	0.5777	0.0094	0.5988	0.0098
	0.5897	0.0080	0.6145	0.0083	0.6318	0.0086	0.6478	0.0088	0.6823	0.0093
CR	0.3245	0.0485	0.3251	0.0660	0.0696	0.4810	0.0763	0.0763	0.5021	0.0803
	0.5461	0.0490	0.6481	0.0595	0.0862	0.9490	0.0937	0.0937	0.9560	0.0945
	0.8430	0.0547	0.9452	0.0624	0.0861	1.4580	0.1052	0.1052	1.5202	0.1109
	1.1580	0.0523	1.1450	0.0517	0.0696	1.5161	0.0714	0.0714	1.8201	0.0889
	1.4960	0.0520	1.5460	0.0539	0.0612	1.9652	0.0712	0.0712	2.1214	0.0779
	1.8120	0.0549	1.9781	0.0607	0.0660	2.3322	0.0736	0.0736	2.4960	0.0798
	2.0150	0.0448	2.2452	0.0505	0.0557	2.6450	0.0609	0.0609	2.4810	0.0566
	2.4521	0.0434	2.6420	0.0472	0.0517	2.9820	0.0541	0.0541	3.2491	0.0597
	4.0122	0.0617	4.1250	0.0637	0.0671	4.6121	0.0726	0.0726	5.1542	0.0829



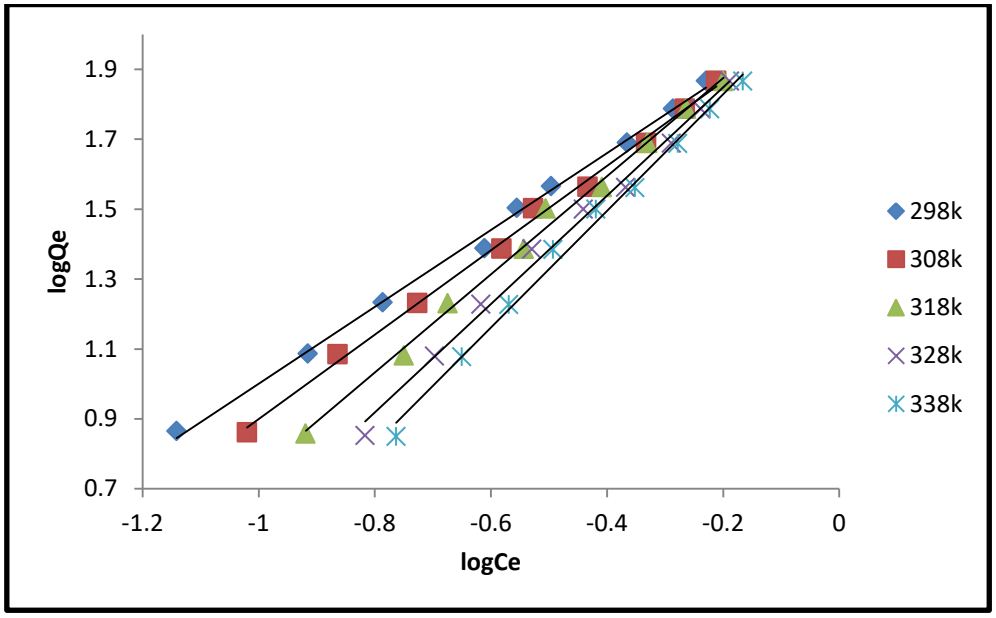
شكل (3B-8): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Safranin على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP عند مدى من الدرجات الحراريّة المختلفة



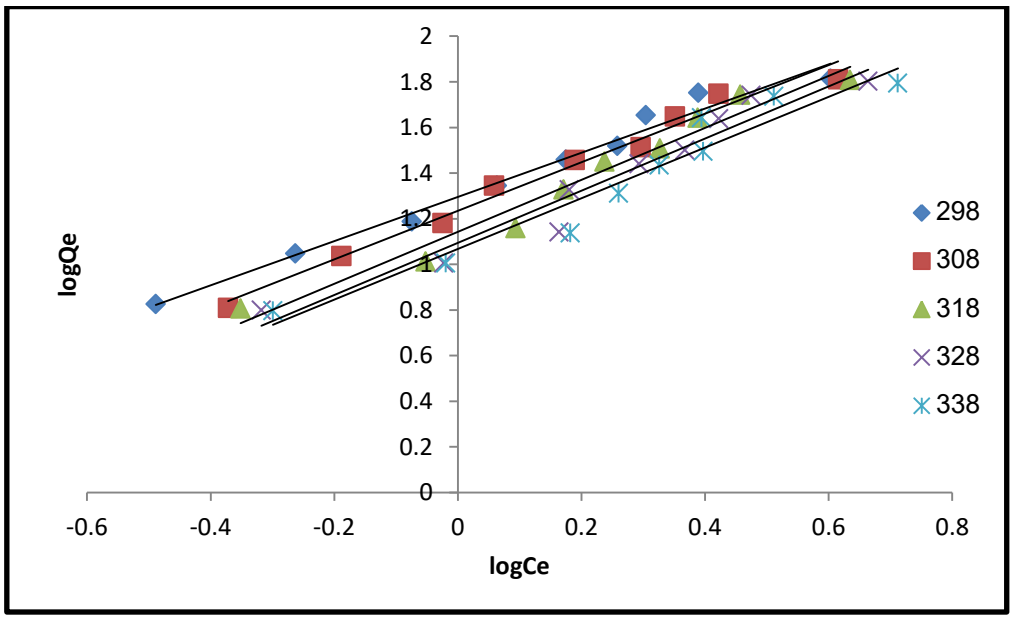
شكل (3B-9): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP عند مدى من الدرجات الحراريّة المختلفة.

جدول (5-3B): البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin و Congo Red على السطح المحورSSMFP في درجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	log Ce	log Qe	log Ce	log Qe	log Ce	log Qe	log Ce	log Qe	log Ce	log Qe
SF	-1.1414	0.8644	-1.0201	0.8610	-0.9190	0.8572	-0.8167	0.8524	-0.7632	0.8493
	-0.9154	1.0862	-0.8639	1.0848	-0.7498	1.0811	-0.6965	1.0790	-0.6499	1.0770
	-0.7862	1.2327	-0.7267	1.2312	-0.6742	1.2297	-0.6167	1.2277	-0.5689	1.2259
	-0.6108	1.3871	-0.5813	1.3864	-0.5431	1.3853	-0.5294	1.3849	-0.4929	1.3837
	-0.5548	1.5024	-0.5271	1.5018	-0.5052	1.5013	-0.4402	1.4995	-0.4189	1.4989
	-0.4963	1.5646	-0.4333	1.5632	-0.4083	1.5625	-0.3674	1.5614	-0.3515	1.5609
	-0.3656	1.6895	-0.3322	1.6887	-0.3302	1.6886	-0.2887	1.6876	-0.2777	1.6873
	-0.2859	1.7867	-0.2656	1.7863	-0.2632	1.7862	-0.2382	1.7857	-0.2227	1.7853
	-0.2293	1.8664	-0.2114	1.8660	-0.1994	1.8658	-0.1885	1.8655	-0.1660	1.8650
CR	-0.4887	0.8253	-0.3716	0.8087	-0.3516	0.8053	-0.3178	0.7991	-0.2993	0.7955
	-0.2627	1.0466	-0.1884	1.0366	-0.0520	1.0120	-0.0227	1.0055	-0.0195	1.0047
	-0.0741	1.1873	-0.0245	1.1800	0.0937	1.1582	0.1637	1.1416	0.1818	1.1367
	0.0637	1.3444	0.0588	1.3451	0.1711	1.3282	0.1806	1.3265	0.2600	1.3106
	0.1749	1.4587	0.1892	1.4568	0.2372	1.4499	0.2933	1.4407	0.3263	1.4345
	0.2581	1.5181	0.2962	1.5126	0.3273	1.5076	0.3677	1.5006	0.3972	1.4949
	0.3042	1.6528	0.3512	1.6472	0.3884	1.6423	0.4224	1.6373	0.3946	1.6414
	0.3895	1.7510	0.4219	1.7473	0.4569	1.7430	0.4745	1.7407	0.5117	1.7354
	0.6033	1.8127	0.6154	1.8108	0.6349	1.8076	0.6638	1.8025	0.7121	1.7931



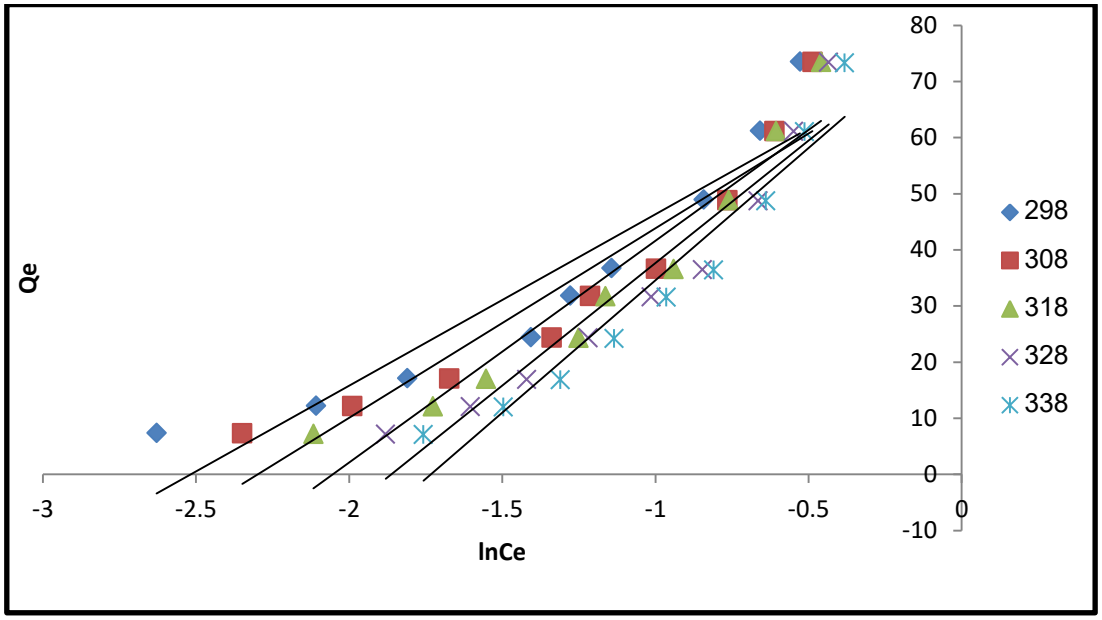
شكل (B 3-10): ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Safranin على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور SSMFP عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.



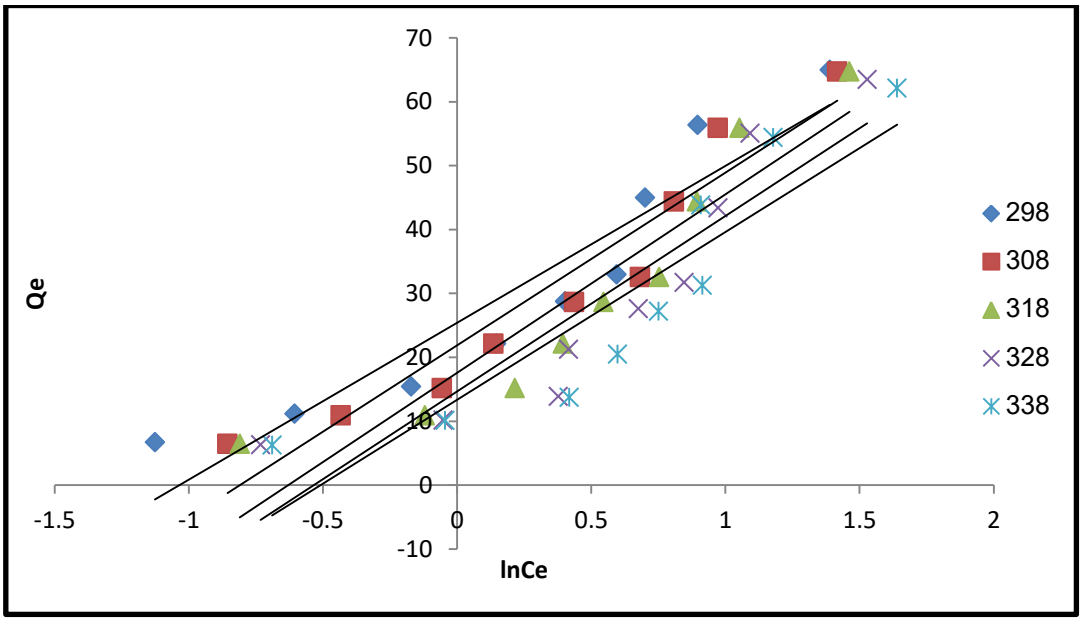
شكل (B 3-11): ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور SSMFP عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.

جدول (6-3B): البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin و Congo Redعلى سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP بمدى من الدرجات الحرارية المختلفة على وفق تطبيق معادلة تمكن.

Temp.K	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe
SF	-2.6283	7.3195	-2.3486	7.2612	-2.1161	7.19875	-1.8805	7.1187	-1.7573	7.0687
	-2.1078	12.1962	-1.9892	12.1580	-1.7265	12.0552	-1.6039	11.9972	-1.4965	11.9402
	-1.8103	17.0910	-1.6734	17.0310	-1.5525	16.9707	-1.4200	16.8957	-1.3100	16.8255
	-1.4065	24.3875	-1.3386	24.3445	-1.2507	24.2842	-1.2190	24.2612	-1.1350	24.1965
	-1.2776	31.8032	-1.2136	31.7572	-1.1634	31.7190	-1.0136	31.5927	-0.9646	31.5472
	-1.1428	36.7027	-0.9977	36.5782	-0.9403	36.5237	-0.8460	36.4272	-0.8094	36.3872
	-0.8418	48.9227	-0.7650	48.8367	-0.7603	48.8312	-0.6647	48.7140	-0.6396	48.6812
	-0.6583	61.2057	-0.6115	61.1437	-0.6060	61.1362	-0.5485	61.0555	-0.5128	61.0030
	-0.5281	73.5257	-0.4869	73.4637	-0.4591	73.4205	-0.4341	73.3805	-0.3822	73.2942
CR	-1.1254	6.6887	-0.8556	6.4375	-0.8096	6.3875	-0.73189	6.2975	-0.6891	6.2450
	-0.6049	11.1347	-0.4338	10.8801	-0.1199	10.2825	-0.0523	10.1275	-0.0450	10.1100
	-0.1707	15.3925	-0.0565	15.1375	0.2159	14.3975	0.3770	13.8550	0.4187	13.7001
	0.1466	22.1050	0.1354	22.1375	0.3940	21.2925	0.4160	21.2100	0.5988	20.4501
	0.4027	28.7601	0.4356	28.6350	0.5463	28.1825	0.6754	27.5875	0.7514	27.2001
	0.5944	32.9700	0.6820	32.5550	0.7537	32.1875	0.8467	31.6700	0.9146	31.2601
	0.7006	44.9625	0.8087	44.3875	0.8944	43.885	0.9726	43.3875	0.9086	43.7975
	0.8969	56.3701	0.9715	55.8950	1.0522	55.3400	1.0925	55.0450	1.1783	54.3775
	1.3892	64.9700	1.4170	64.6875	1.4620	64.2125	1.5286	63.4700	1.6397	62.1150



شكل (B 3-12): ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Safranin على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.



شكل (B 3-13): ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Congo Red على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.

تم بعد ذلك حُساب ثوابت الايزوثرمات (a, b, R_L) لكل من نموذج لانكماير, (n, K_f) نموذج فريندلش, (B, A_T) نموذج تمكن مع معاملات الارتباط R^2 كما موضح في الجدول (7-3B).

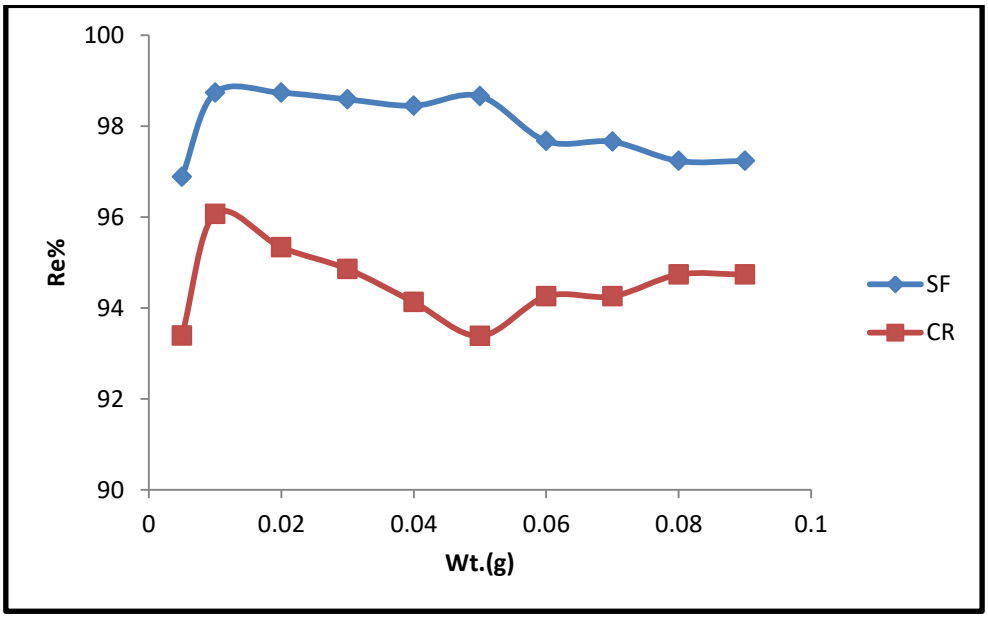
جدول (7-3B): قيم ثوابت لانكماير و فريندلش و تمكن ومعامل الارتباط لامتزاز كلً من صبغتي Safranin و Congo Red على سطح SSMFPعند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.

Temp. K		Isotherms									
		Langmuir				Freundlich			Temkin		
		A (mg/g)	b (mg/L)	R^2	R_L	K_f	n	R^2	B	A_T	R^2
SF	298	-270.2700	97.0873	0.7873	0.0011	21.0000	0.9099	0.9968	30.5530	4.3424	0.8832
	308	-136.9860	78.7401	0.8187	0.0014	21.0670	0.8282	0.9967	33.7440	4.3511	0.8975
	318	-69.9301	60.6060	0.8024	0.0018	21.5630	0.7122	0.9949	39.5040	4.3956	0.9136
	328	-49.5050	48.3091	0.7751	0.0022	21.5860	0.6451	0.9930	43.6700	4.3985	0.9209
	338	-40.4858	41.6666	0.7748	0.0026	21.6210	0.5995	0.9937	47.1220	4.4032	0.9318
CR	298	526.3157	10919.4147	0.1453	0.0008	12.9550	1.0328	0.9808	24.5610	3.2347	0.8885
	308	-1000	-16920.473	0.0321	-0.0005	12.3460	0.9402	0.9804	27.0130	3.0854	0.9193
	318	-208.3333	-2657.3129	0.2521	-0.0033	11.4280	0.8786	0.9653	27.9540	2.8656	0.8679
	328	-166.6666	-1891.7896	0.2263	-0.0047	10.9440	0.8745	0.9504	27.4660	2.6847	0.8375
	338	-238.0952	-2622.1942	0.1192	-0.0034	10.6760	0.9000	0.9377	26.2810	2.5909	0.8210

نلاحظ من قيم الميل (Slope) , معامل الارتباط (R^2) من النتائج العملية السابقة أن معادلة فريندلش هي اكثر انطباقا من معادلة تمكن و لانكماير على عملية امتزاز كلا من صبغتي Safranin و Congo Red وذلك بسبب الإنطباق الخطي الظاهري الافضل لايزوثيرم فريندلش في الاشكال السابقة.

3.2.3B:- تأثير وزن السطح الماز Effect of surface Weight

وزن السطح الماز (SSMFP) من اهم العوامل التي تؤثر في عملية امتزاز كلا من صبغتي SF وCR لذلك تم دراسة هذا التأثير باستخدام تركيز ثابت ($9 - 10\ \mu g.mL^{-1}$) لكل من صبغتي SF وCR على التوالي كمادة ممتزة وايضا مجموعة من ألاوزان المختلفة تراوحت ما بين (0.0050- 0.0900g) من مسحوق سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP عند 298K. يوضح الشكل (14-3B) و الجدول (8-3B) تأثير التغير لوزن السطح الماز في كمية الامتزاز لكل من صبغتي SF وCR حيث ازدادت نسب الازالة زيادة طفيفة مع الزيادة لكمية السطح الماز, يعود السبب في ذلك إلى توفر مساحة أكبر, بزيادة عدد المواقع الفعالة Active (Sites) المهيأة لامتزاز الصبغات على السطح , حيث تزداد كمية الصبغة الممتزة من المحلول , بالتالي تزداد النسبة المئوية للإزالة , حتى تصل إلى قيمة محددة تمثل كمية المادة المازة في مرحلة الاشباع وبالتالي لا تتأثر بزيادة وزن السطح المازSSMFP , ان الوزن (0.0100g) اعطى أفضل نسبة إزالة لكل من صبغتي SF و CR على التوالي لذلك تم تثبيت وزن السطح للتجارب اللاحقة.



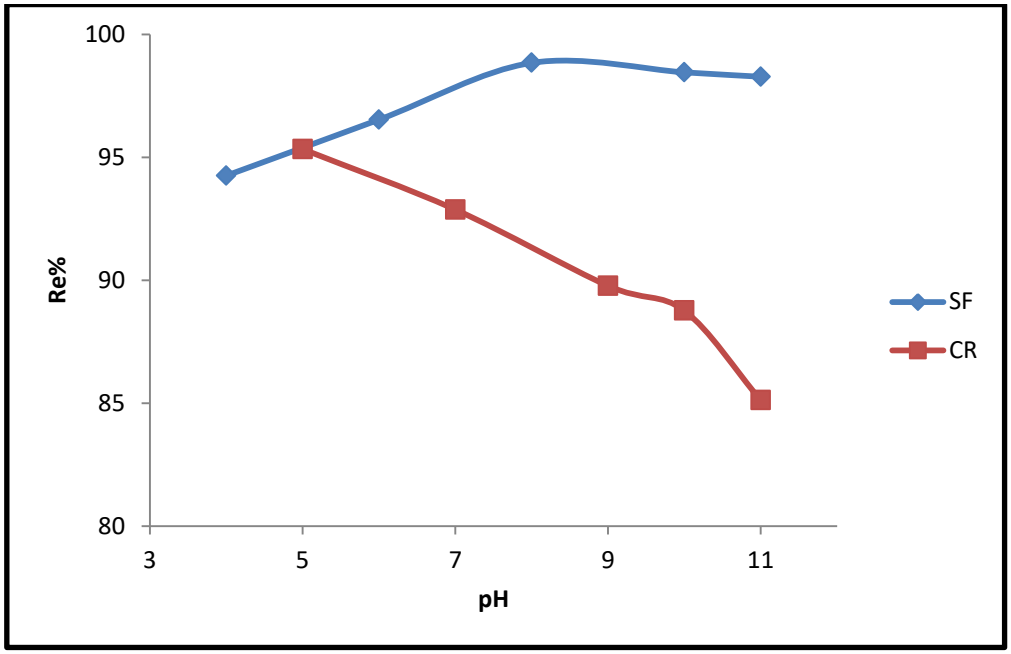
شكل (B 3-14): تأثير وزن سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin وCongo Red,عند درجة حرارة 298K.

جدول (3B-8): النسب المئوية لإزالة صبغتي Safranin و Congo Red بتراكيز9-10 $\mu g.mL^{-1}$ على التوالي وباستخدام أوزان مختلفة من سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورSSMFP عند درجة حرارة 298K .

Wt. (g)	Removal% = ($\frac{Co-Ce}{Co} \times 100$)	
	Ssfranine (%)	Congo Red (%)
0.0050	96.8822	93.3895
0.0100	98.732	96.0645
0.0200	98.7301	95.3312
0.0300	98.5863	94.8542
0.0400	98.4458	94.1269
0.0500	98.6564	93.383
0.0600	97.6678	94.2541
0.0700	97.6541	94.2544
0.0800	97.2315	94.7325
0.0900	97.2315	94.7325

4.2.3B تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

تمت دراسة إزالة صبغتي SF وCR على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور في دوال حامضية ضمن المدى تراوحت بين(11-4) لصبغة SF والمدى (11-5) لصبغة CR, باستخدام تراكيز ثابتة$\mu g.mL^{-1}$(9 - 10) لكل من صبغتي SF و CR على التوالي , بدرجة حرارة 298K , وضحت نتائج الدراسة في كل من الشكل(15-3B) والجدول (9-3B)ان افضل دالة حامضية لصبغة SF هي 8 اما افضل دالة حامضية لصبغة CRكانت 5.



شكل (15.3B) تأثير تغير الدالة الحامضية في نسبة إزالة صبغتي Safranin و Congo Red على سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP, عند درجة حرارة 298K.

جدول (9-3B): تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin و Congo Red على سطح SSMFP, عند درجة حرارة 298K.

pH	Removal% = $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$		
	Safranin (%)	Congo Red (%)	
4	94.2513	5	95.3345
6	96.5287	7	92.8778
8	98.8388	9	89.7745
10	98.4523	10	88.7611
11	98.274	11	85.1290

أظهرت النتائج أن كمية امتزاز صبغتي Safranin على سطح صدفة الحلزون المحور SSMFP قلت في الوسط الحامضي وازدادت في الوسط القاعدي لذا تم اختيار (pH=8) كدالة حامضية لهذه الصبغة, اما صبغة Congo Red فقد أظهرت النتائج ان كمية الامتزاز تزداد زيادة طفيفة في الوسط الحامضي وتقل في الوسط القاعدي لذا تم اختيار (pH=5)كدالة حامضية لهذه الصبغة. تؤثر الحامضية على مواقع الامتزاز في المادة المازة وكذلك على نوعية الشحنة السائدة على السطح الماز لما لها من دور مهم في كيفية تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز.

5.2.3B تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

بينت نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي Safranin وCongo redعلى مسحوق سطح صدفة الحلزون المحورة إلى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى أن ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية وهذا العامل بدورة يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح أكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز. وأيضآ اشارت نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين اذ نلاحظ أنه كلما يكون الأيون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة Safranin حسب الترتيب التالي :

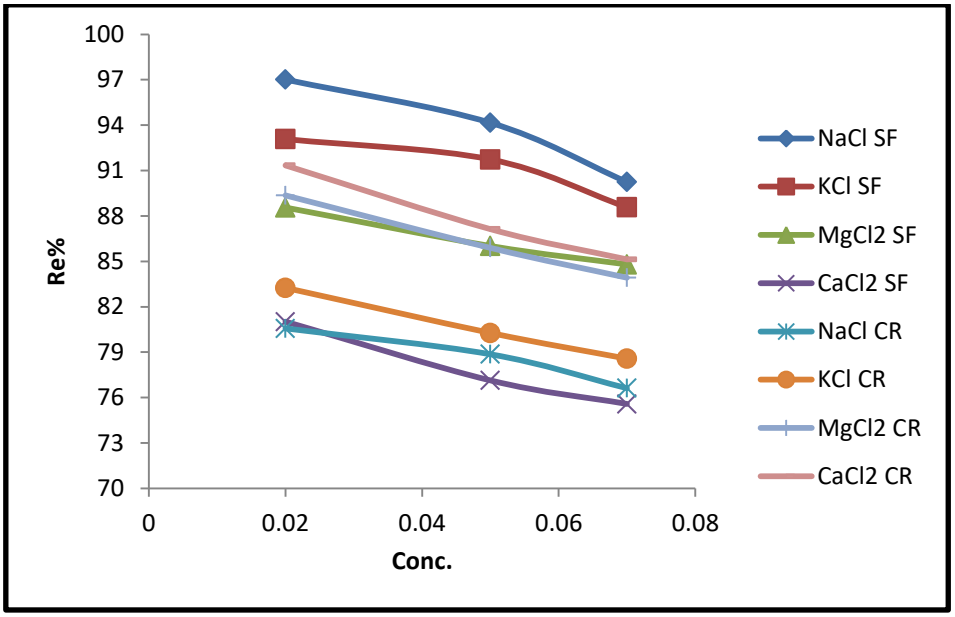
$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+1} > Na^{+1}$

حيث تكون النسبة المئوية للإزالة الصبغة Safraninمع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم اما بالنسبة لصبغة Congo Red يكون تأثير هذه الأملاح على العكس تماما من صبغة Safranin ويكون ترتيب تأثيرالايونات على النحو التالي:

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

حيث بينت النتائج أن نسبة الازالة تقل مع زيادة الشدة الأيونية ويعزى سبب ذلك الى ان الملح في المحلول يعمل على تجميع جزيئات الصبغة المستخدمة، مما يؤدي الى زيادة كرهها للماء (hydrophobicity)وبالتالي يودي الى تقليل ذوبانها في الماء فيؤدي الى زيادة سعة الامتزاز[105].

ويكون تأثير تركيز هذه الأملاح في الصبغتين. اذ كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضّح في بيانات الدراسة في كل من الشكل (16-3B) و الجدول (10-3B).



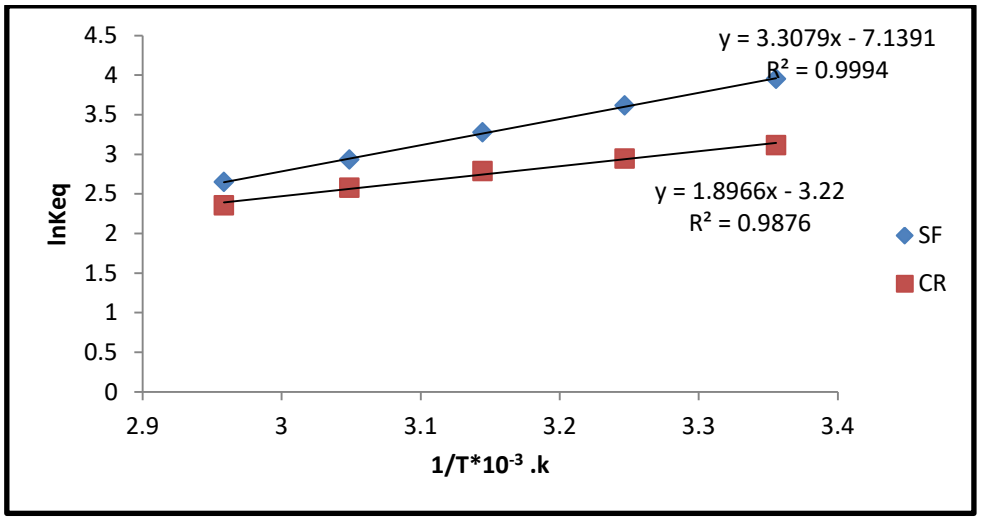
شكل (16-3B):تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي SFوCR,على سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب المحورة,عند درجة حرارة 298 K.

جدول(10-3B) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Safranin عند pH=8 و صبغة Congo Red عند pH=5 , عند درجة حرارة 298K.

Adsorbate	تركيز الاملاح (M)	النسبة المئوية للإزالة			
		NaCl (%)	KCl (%)	$MgCl_2$ (%)	$CaCl_2$ (%)
SF	0.02	97.0114	93.0787	88.5551	81.0159
	0.05	94.1575	91.7351	86.0159	77.1350
	0.07	90.2452	88.5732	84.798	75.5778
CR	0.02	80.5778	83.2541	89.3644	91.3482
	0.05	78.8645	80.2725	85.8920	87.1396
	0.07	76.6278	78.5710	83.9271	85.1387

6.2.3B تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

تمت دراسةِ تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز لما لها من أهمية في تعيين قيم الدوال الثرموديناميكية (طاقة جبس ΔG, الانثالبي ΔH, الانثروبي ΔS),حيث ان العلاقة (lnKeq) مقابل ($\frac{1}{T}$) يجب أن تنتج خط مستقيم مع الميل =($-\frac{\Delta H}{R}$) وكما هو موضح في الشكل (17-3B).



شكل (17-3B): قيم LnKeq مقابل $T*10^{-3}$ لامتزازكل من صبغتي Safranin و Congo Red على صدفة الحلزون المحورة SSMFP.

جدول (11-3B): قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي Safranin و Congo Red باستخدام صدفة الحلزون المحورة SSMFP ضمن مدى من الدرجات الحرارية المختلفة

Ln K_{eq} SF	Ln K_{eq} CR	T (K)	$\frac{1}{T}$ (K^{-1})
3.9487	3.1152	298	0.0033
3.6152	2.9451	308	0.0032
3.2743	2.7879	318	0.0031
2.9320	2.5781	328	0.0030
2.6484	2.3540	338	0.0029

ويبين الجدول اعلاه (12-3B) الدوال الثرموديناميكية الحرارية ΔG و ΔH و ΔS لإزالة صبغتي Safranin و Congo Red من محاليلها المائية باستعمال سطح مسحوق صدفة الحلزون المحور SSMFP في درجات حرارة مختلفة التي تم حسابها من خلال المعادلات المذكورة في الفقرة (6.2.3A) .

جدول (12-3B):قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG و ΔH و ΔS لإزالة صبغتيSafranin و Congo Red من المحاليل المائية باستخدام سطح صدفة الحلزون المحورة SSMFP في مدى من الدرجات الحرارية المختلفة.

Adsorbate	Temp. K	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol.K$^-$)
SF	298K	-9.7830	-27.3001	-0.0587
	308K	-9.2570		-0.0585
	318K	-8.5660		-0.0589
	328K	-7.9950		-0.0588
	338K	-7.4410		-0.0587
CR	298K	-7.7181	-15.7093	-0.0268
	308K	-7.5415		-0.0265
	318K	-7.3707		-0.0262
	328K	-7.0301		-0.0264
	338K	-6.6150		-0.0269

يلاحظ من الجدولِ أعلاهُ إنّ قيم ΔG السالبة عند مدى درجات الحرارة(298– 338K)، يدل على أن امتزاز كل من صبغتي SF وCR على السطح الماز SSMFP هي عملية تلقائية , أيضا قيمة انتالبي الامتزاز ΔH لمسحوق سطح صدفة الحلزون المحورة هي قيمة سالبة عند امتزاز صبغتي SF وCR حيث تشير الى ان نوع الامتزاز يكون باعثا للحرارة Exothermic. اما قيمة الأنثروبي السالبة تبين نقصان في العشوائية عند امتزاز صبغتي SFوCR على سطح مسحوق صدفة الحلزون المحورة SSMFP.

3.3 :- مقارنة بين صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور (بوليمر صدفة الحلزون – ميلامين – فورمالديهايد) في ازالة صبغتي Safranin و Congo Red من محاليلها المائية

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

تم دراسة إزالة صبغتي SF وCR على سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب و الشكل المحور, بعد ذلك تمت المقارنة بين العوامل المؤثرة لعملية الامتزاز على أفضلية استخدام كل من السطحين لامتزاز صبغتي SF و CR. حيث وجد أن امتزاز الصبغتين على الشكل المحور لصدفة الحلزون كان أفضل من سطح صدفة الحلزون غير محورة, حيث تم ذلك باستخدام اقل لكل من زمن الاتزان و كمية السطح الماز المستخدم والذي اعطى نسبة إزالة أعلى للصبغتين كلتيهما , حيث وفر ظرفا اقتصاديا أفضل مقارنة بسطح صدفة الحلزون كما موضح في الجدول (B 3-13).

جدول (13-3B): مقارنة بين سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب وشكلها المحور في ازالة صبغتي Safranin و Congo Red من محاليلها المائية.

العوامل المؤثرة	صدفة الحلزون ذو الناب المدبب		الشكل المحور لصدفة الحلزون SSMFP	
	Safranin Dye	Congo Red dye	Safranin Dye	Congo Red dye
زمن الاتزان	20 min	20 min	10 min	10 min
وزن السطح الماز	0.0200g	0.0200g	0.0100g	0.0100g
الدالة الحامضية	8	5	8	5
الشدة الايونية	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون
درجة الحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة
ΔG at 298K (KJ/mol)	-4.6355	-6.8252	-9.7830	-7.7181
ΔH at 298K (KJ/mol)	-24.0199	-11.4766	-27.3001	-15.7093
ΔS at 298K (KJ/mol.K)	-0.0650	-0.0156	-0.0587	-0.0268
شكل الايزوثيرم	شكل S	شكل S	شكل S	شكل S
نموذج الايزوثيرم	نموذج فريندلش ولانكماير	نموذج فريندلش و تمكن	نموذج فريندلش	نموذج فريندلش
أعلى نسبة إزالة%Re	96.0478%	90.6823%	97.7320%	96.0645%

4.3 الاستنتـاجـــــات Conclusion

استنادا الى البيانات التجريبية لهذه الدراسة يمكن وضع الاستنتاجات الاتية:

1- إمكانية استخدام سطح صدفة الحلزون المتوفرة بكميات كبيرة وشكلها المحور في ازالة صبغتي Safranin و Cong Red من محاليلها المائية .

2- كفاءة الازالة صبغتي Safranin و Congo Red تتأثر بعدة عوامل منها (زمن الاتزان ,تركيز الصبغة ,كمية السطح الماز ,الدالة الحامضية ,الشدة الايونية ,درجة الحرارة).

3- أظهرت بيانات الاتزان للصبغتين انها تتفق بشكل جيد مع ايزوثيرمات فريندلش وشكل الايزوثيرم للصبغة يأخذ شكل حرف S طبقا لتصنيف جيلز .

4- عملية الازالة للصبغتين Sfranine وCongo Red على سطح صدفة الحلزون ذو الناب المدبب تكون عملية تلقائية , باعثة للحرارة , كذلك نقصان في العشوائية بدلالة قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG و ΔS و ΔH , في حين تَبَيّن أنَ عملية امتزاز صبغتي SF وCR على سطح صدفة الحلزون المحور هي عملية تلقائية , باعثة للحرارة و نقصان في العشوائية من قيم التغير في طاقة كبس السالبة وقيمة الانثالبية السالبة وقيمة ΔSالسالبة.

5- بينت النتائج ان امتزاز صبغتي SF وCR لمسحوق صدف الحلزون بشكلها المحور كانت اعلى من مسحوق صدفة الحلزون غير محورة.

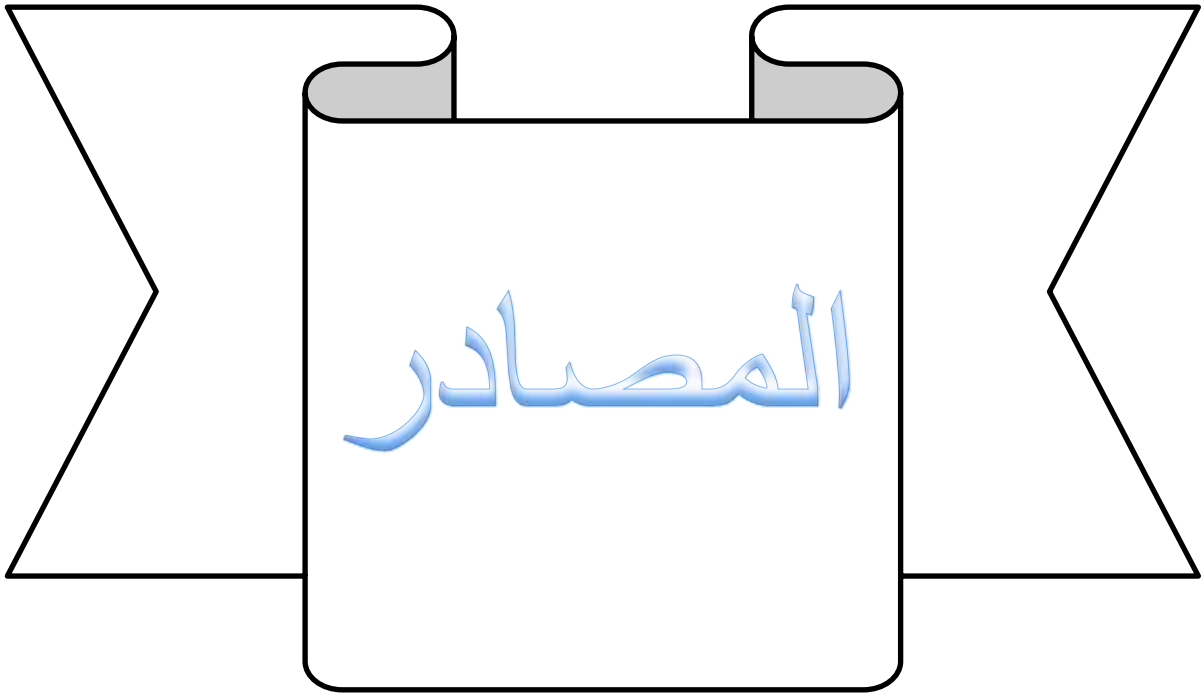
5.3 التوصيات Recommendation

1-نظراً لزيادة مستوى التلوث في العالم سوف يكون من المفيد إجراء دراسات بشكل اوسع لقابلية امتزاز صدفة الحلزون ذو الناب المدبب و كذلك شكلها المحور المستخدمة في هذا البحث لكثير من الملوثات العضوية و غير العضوية المتواجدة في مياه الأنهار, وفي مخلفات المصانع والمعامل.

2- إن المياه الملوثة الخارجة من الوحدات الصناعية والمحتوية على انواع من الاصباغ الملوثة لذا فإن دراسة امتزاز الأنواع الاخرى على سطح مسحوق صدفة الحلزون و الشكل المحور ستكون ذات أهمية كبيرة في مجالات تنقية المياه.

3- يمكن استخدام صدفة الحلزون وشكلها المحُور لها في دراسة قابليتها لامتزاز أيونات المعادن الثقيلة السامة .كذلك عمل مقارنة في امتزاز صدفة الحلزون ذو الناب المدبب ,شكلها المحور لأيونات المعادن الثقيلة السامة.

4- دراسة قابلية استخدام سطوح جديدة وكذلك دراسة قابليتها في إزالة هذه الصبغات الملوثة.


المصادر

References

[1] M. Kumar and R. Tamilarasan, "Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Prosopis juliflora," Polish Journal of Chemical Technology, vol. 15, no. 2, pp. 29--39, 2013.

[2] B. Zhang , X. Zeng, P. Xu, J. Chen, Y. Xu, G. Luo, M. Xu, H. Yao,"Using the novel method of nonthermal plasma to add Cl active sites on activated carbon for removal of mercury from flue gas," Environmental science & technology, vol. 50, no. 21, pp. 11837-11843, 2016.

[3] R. Javaid, U. Y. Qazi, A. Ikhlaq, M. Zahid, and A. Alazmi, "Subcritical and supercritical water oxidation for dye decomposition," Journal of Environmental Management, vol. 290, p. 112605, 2021.

[4] N. N. Ab Kadir, M. Shahadat, and S. Ismail, "Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating," Applied Clay Science, vol. 137, pp. 168-175, 2017.

[5] J. A. Mattson, H. B. Mark Jr, M. D. Malbin, W. J. Weber Jr, and J. C. Crittenden, "Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 31, no. 1, pp. 116-130, 1969.

[6] H. K. Ibrahim, M. A. Amy, and E. T. Kreem, "Decolorization of Coomassie brilliant blue G-250 dye using snail shell powder by action of adsorption processes," Research Journal of Pharmacy and Technology, vol. 12, no. 10, pp. 4921-4925, 2019.

[7] N. J. Ara, "Development of dyes removal method from textile waste water " Ph.D Thesis ,University of Dhaka, 2015.

[8] A. H. Mhemeed, "A general overview on the adsorption," Indian Journal of Natural Sciences, vol. 9, no. 51, pp. 16127-16131, 2018.

[9] P. Bolgar, H. Lloyd, J. Keeler, A. North, S. Smith, and V. Oleinikovas,Book,Student solutions manual to accompany Atkins' physical chemistry. Oxford university press, 2018.

[10] F. Ricca, Adsorption-desorption Phenomena: Proceedings of the II International Conference Held at Florence in April 1971. Academic Press, 1972.

[11] K. Basuki, L. A. Hasnowo, and E. Jamayanti, "adsorption of uranium simulation waste using bentonite:titanium dioxide," Urania Jurnal Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir, vol. 25, 02/28 2019.

[12] P. W. Atkins , J. De Paula, J. Najbar, D. Jamroz, J. Kowal, G.D. Sulka, K. Szczubiałka, P. Wydro, S. Zapotoczny,Book, Chemia fizyczna, 2001.

[13] D. Basmadjian, The little adsorption book: A practical guide for engineers and scientists. CRC press, 2018.

[14] E. A Al-Hyali, O. M Ramadhan, and S. A Al-Dobone, "Effect of Substituents Type on the Adsorption of Aromatic Carboxylic Acids and their Relation to Concentration, Temperature and pH," Rafidain journal of science, vol. 16, no. 8, pp. 68-79, 2005.

[15] G. M. Barrow, "Computer-based studies for physical chemistry." Journal of Chemical Education, 1988.

[16] D. Kalló and Z. Szabó, Book,Contact Catalysis. Elsevier, 1976.

[17] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, and G. Bolt, "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants," Journal of colloid and interface science, vol. 133, no. 1, pp. 91-104, 1989.

[18] A. Sarkar and B. Paul, "The global menace of arsenic and its conventional remediation-A critical review," Chemosphere, vol. 158, pp. 37-49, 2016.

[19] A. W. Adamson and A. P. Gast, Book, Physical chemistry of surfaces. Interscience publishers New York, 1967.

[20] M. Batzill, "Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO2," Sensors, vol. 6, 2006.

[21] A. Mellah, " Sciences Research and analysis of pharmaceutical residues in liquid effluents for their elimination by COFs,"Ph.D Thesis 2019.

[22] M. Abdo, S. Nosier, Y. El-Tawil, S. Fadl, and M. El-Khaiary, "Removal of phenol from aqueous solutions by mixed adsorbents: Maghara coal and activated carbon," Journal of Environmental Science & Health Part A, vol. 32, no. 4, 1997.

[23] K. K. Choy, J. F. Porter, and G. McKay, "Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 45, no. 4, 2000.

[24] K. Spark, J. Wells, and B. Johnson, "Characteristics of the sorption of humic acid by soil minerals," Soil Research, vol. 35, no. 1, 1997.

[25] U. J. Jáuregui-Haza, A.-M. Wilhelm, J.-P. Canselier, and H. Delmas, "Adsorption of Benzenesulfonic Acid; 3, 3 ‘, 3 ‘‘-Phosphinidynetris-, Trisodium Salt; and Di (μ-tertiobutylthiolato) Dicarbonyl, Bis (benzenesulfonic acid, 3, 3 ‘, 3 ‘‘-phosphinidynetris-, Trisodium Salt) Dirhodium from Aqueous Solutions on Silica," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 46, no. 2,2001.

[26] M. F. C. Ladd and M. Ladd, Introduction to physical chemistry. Cambridge University Press, 1998.

[27] A. Kiselev and V. Khopina, "Influence of properties of adsorbent, and of the surface and bulk solutions on adsorption from solution," Transactions of the Faraday Society, vol. 65, 1969.

[28] J. A. Schramke, S. F. Murphy, W. J. Doucette, and W. D. Hintze, "Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C," Chemosphere, vol. 38, no. 10, 1999.

[29] N. Pekel and O. GÜVEN, "Solvent, temperature and concentration effects on the adsorption of poly (n-butyl methacrylate) on alumina from solutions," Turkish Journal of Chemistry, vol. 26, no. 2, 2002.

[30] V. P. Ravi, R. V. Jasra, and T. S. Bhat, "Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K," Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology, vol. 71, no. 2, 1998.

[31] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017.

[32] R. Dandge, M. Ubale, M. Farooqui, and S. Rathod, "Adsorption study for the removal of hazardous dye Congo red by biowaste materials as adsorbents," International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, vol. 5, no. 11, 2016.

[33] C. Ritsema, "Estimation of activity coefficients of individual ions in solutions with ionic strengths up to 0.3 mol dm− 3," Journal of Soil Science, vol. 44, no. 2,1993.

[34] A. Krishnan, C. A. Siedlecki, and E. A. Vogler, "Traube-rule interpretation of protein adsorption at the liquid− vapor interface," Langmuir, vol. 19, no. 24, 2003.

[35] S. Allen, G. Mckay, and J. F. Porter, "Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems," Journal of colloid and interface science, vol. 280, no. 2, 2004.

[36] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," Journal of colloid and interface science, vol. 47, no. 3,1974.

[37] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," Journal of the American Chemical society, vol. 40, no. 9, 1918.

[38] H. Freundlich, "Over the adsorption in solution," J. Phys. chem, vol. 57, no. 385471,1906.

[39] M. Temkin and V. Pyzhev, "Recent modifications to Langmuir isotherms," 1940.

[40] O. Redlich and D. L. Peterson, "A useful adsorption isotherm," Journal of physical chemistry, vol. 63, no. 6, pp. 1024-1024, 1959.

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

[42] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen, "Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions," Industrial & engineering chemistry fundamentals, vol. 5, no. 2, pp. 212-223, 1966.

[43] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, "Wastewater engineering," Management, vol. 7, no. 1, p. 4, 1991.

[44] W. Rudzinski and D. H. Everett, Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Academic Press, 2012.

[45] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, and Z. Derriche, "Adsorption study of an industrial dye by an organic clay," Adsorption, vol. 13, no. 2, 2007.

[46] Z. Saadati and A. Makvandya, "Equilibrium Modeling and Kinetic Studies on the Adsorption of Basic Dye by a Low Cost Adsorbent," Journal of Physical Chemistry & Eleectrochemistry, vol. 4, no. 1, 2016.

[47] P. D. Johnson, "Sustaining America's Aquatic Biodiversity. Freshwater Snail Biodiversity and Conservation," 2005.

[48] M. Sundalian, S. G. Husein, and N. K. D. Putri, "Analysis and Benefit of Shells Content of Freshwater and Land Snails from Gastropods Class," Chem., vol. 12, no. 10, 2021.

[49] R. B. Salvador, "Land snail diversity in Brazil," Strombus, vol. 25, no. 1/2,, 2019.

[50] J. Miller, E. Sawchuk, A. Reedman, and P. Willoughby, "Land Snail Shell Beads in the Sub-Saharan Archaeological Record: When, Where, and Why?," African Archaeological Review, vol. 35, 2018.

[51] E. Hagan and J. Poulin, "Statistics of the early synthetic dye industry," Heritage Science, vol. 9, no. 1, 2021.

[52] M. Kadhom, N. Albayati, H. Alalwan, and M. Al-Furaiji, "Removal of dyes by agricultural waste," Sustainable Chemistry and Pharmacy, vol. 16,, 2020.

[53] J. Mo, Q. Yang, N. Zhang, W. Zhang, Y. Zheng, and Z. Zhang, "A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment," Journal of environmental management, vol. 227, 2018.

[54] S. Panda , I. Aggarwal, H. Kumar, L. Prasad, A. Kumar, A. Sharma, D.-V. Vo, D.V. Thuan, V. Mishra, "Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review," Environmental Chemistry Letters, vol. 19, 2021.

[55] L. Rosenberg, "Chemical basis for the histological use of safranin O in the study of articular cartilage," JBJS, vol. 53, no. 1, 1971.

[56] M. Shaban, M. R. Abukhadra, A. S. Mohamed, M. G. Shahien, and S. S. Ibrahim, "Synthesis of mesoporous graphite functionalized by nitrogen for efficient removal of safranin dye utilizing rice husk ash; equilibrium studies and response surface optimization," Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 28, 2018.

[57] M. F. El-Berry, S. A. Sadeek, A. M. Abdalla, and M. Y. Nassar, "Microwave-assisted fabrication of copper nanoparticles utilizing different counter ions: An efficient photocatalyst for photocatalytic degradation of safranin dye from aqueous media," Materials Research Bulletin, vol. 133, 2021.

[58] J. Bensalah , A. Habsaoui, O. Dagdag, A. Lebkiri, I. Ismi, E. Rifi, I. Warad, A. Zarrouk, "Adsorption of a cationic dye (Safranin) by artificial cationic resins AmberliteŪIRC-50: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study," Chemical Data Collections, vol. 35, 2021.

[59] S. A. Dawood, "Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of Congo red dye by adsorption,"Ph.D Thesis, Curtin University, 2013.

[60] V. Vimonses, "Kinetic Study, Equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials," Chem. Eng. J., vol. 158, 2010.

[61] Z. L. Yaneva and N. V. Georgieva, "Insights into Congo Red adsorption on agro-industrial materials- spectral, equilibrium, kinetic, thermodynamic, dynamic and desorption studies. A review," International Review of Chemical Engineering, vol. 4, no. 2, 2012.

[62] P. Yu, T. Hu, H. H. Chen, F. Wu, and H. Liu, "Effective removal of Congo red by Triarrhena biochar loading with TiO2 nanoparticles," Scanning, 2018.

[63] K. Sharma, S. Pandit, B. S. Thapa, and M. Pant, "Biodegradation of Congo Red Using Co-Culture Anode Inoculum in a Microbial Fuel Cell," Catalysts, vol. 12, no. 10, 2022.

[64] D. P. Steensma, "“Congo” red: out of Africa?," Archives of pathology & laboratory medicine, vol. 125, no. 2, 2001.

[65] A. E.-A. A. Said, A. A. Aly, M. N. Goda, M. Abd El-Aal, and M. Abdelazim, "Adsorptive remediation of Congo Red Dye in aqueous solutions using acid pretreated sugarcane bagasse," Journal of Polymers and the Environment, vol. 28, 2020.

[66] F. Mohamed, M. R. Abukhadra, and M. Shaban, "Removal of safranin dye from water using polypyrrole nanofiber/Zn-Fe layered double hydroxide nanocomposite (Ppy NF/Zn-Fe LDH) of enhanced adsorption and photocatalytic properties," Science of the Total Environment, vol. 640, 2018.

[67] M. Abukhadra and M. Shaban, "Recycling of different solid wastes in synthesis of high-order mesoporous silica as adsorbent for safranin dye," International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 16, 2019.

[68] A. Ikhlaq, H. Z. Anwar, F. Javed, and S. Gull, "Degradation of safranin by heterogeneous Fenton processes using peanut shell ash based catalyst," Water Science and Technology, vol. 79, no. 7, 2019.

[69] M. R. Abukhadra and A. S. Mohamed, "Adsorption removal of safranin dye contaminants from water using various types of natural zeolite," Silicon, vol. 11, 2019.

[70] A. F. A. Hussain and M. H. Halboos, "Adsorption of safranin dye from their aqueous solutions by using CA and Nano FeO/CA," in Journal of Physics: Conference Series, 2020.

[71] S. Heydari, Z. Shirmohammadi Aliakbarkhani, and M. Hosseinpour Zaryabi, "Photocatalytic Degradation of Safranin Dye from Aqueous Solution Using Nickel Nanoparticles Synthesized by Plant Leaves," International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 16, no. 3,2020.

[72] P. Jain, P. Shrivastava, V. Malviya, B. Rai, and M. Dwivedi, "Thermodynamic and kinetic studies for the removal of safranin dye from aqueous solution using nap zeolite synthesized from coal fly ash," in AIP Conference Proceedings, vol. 2369, no. 1,2021.

[73] M. Suleman M. Zafar, A. Ahmed, M.U. Rashid, S. Hussain, A. Razzaq, N.A. Mohidem, T. Fazal, B. Haider, Y.-K. Park, "Castor leaves-based biochar for adsorption of safranin from textile wastewater," Sustainability, vol. 13, no. 12,2021.

[74] K. M. Elsherif, A. El-Dali, A. M. Ewlad-Ahmed, A. Treban, and I. Alttayib, "Removal of Safranin Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Olive Leaves Powder," J Mater Environ Sci, vol. 12, no. 3, 2021.

[75] M. M. Kamel, I. H. Alsohaimi, M. S. Alhumaimess, H. M. Hassan, M. S. Alshammari, and M. Y. El-Sayed, "A glassy polyvinyl alcohol/silica gel hybrid composite for safranin removal: Adsorption, kinetic and thermodynamic studies," Research on Chemical Intermediates, vol. 47, 2021.

[76] T. B. Vidovix, H. B. Quesada, R. Bergamasco, M. F. Vieira, and A. M. S. Vieira, "Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from Punica granatum leaf extract," Environmental Technology, vol. 43, no. 20, 2022.

[77] E. F. D. Januário, T. B. Vidovix, L. A. d. Araujo, L. Bergamasco Beltran, R. Bergamasco, and A. M. S. Vieira, "Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye," Environmental Technology, vol. 43, no. 27, 2022.

[78] E. T. Kareem, A. H. Chafat, and M. A. Al-Da’amy, "Iraqi porcelanite Rocks for Efficient Removal of Safranin Dye from Aqueous Solution," Baghdad Science Journal,2022.

[79] Z. Hu, H. Chen, F. Ji, and S. Yuan, "Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root," Journal of Hazardous Materials, vol. 173, no. 1, 2010.

[80] S. Dawood and T. K. Sen, "Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design," Water research, vol. 46, no. 6, 2012.

[81] M. Abbas and M. Trari, "Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone," Process Safety and Environmental Protection, vol. 98, 2015.

[82] V. S. Munagapati and D.S. Kim, "Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder," Journal of Molecular Liquids, 2016.

[83] Y. Zhou, L. Ge, N. Fan, and M. Xia, "Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder," Adsorption Science & Technology, 2018.

[84] J. Liu, N. Wang, H. Zhang, and J. Baeyens, "Adsorption of Congo red dye on FexCo3-xO4 nanoparticles," Journal of environmental management, 2019.

[85] S. Parvin, A. Mamun, M. Rubbi, M. A. Ruman, M. M. Rahman, and B. K. Biswas, "Utilization Of Eggshell A Locally Available Biowaste Material, For Adsorptive Removal Of Congo Red From Aqueous Solution," Aceh International Journal of Science and Technology, vol. 9, no. 2, 2020.

[86] N. R. Palapa, N. Normah, T. Taher, R. Mohadi, A. Rachmat, and A. Lesbani, "Effectivity of Indonesian Rice Husk as an Adsorbent for Removing Congo Red from Aqueous Solutions" Environment and Natural Resources Journal, vol. 19, no. 4, 2021.

[87] M. A. Adebayo, J. M. Jabar, J. S. Amoko, E. O. Openiyi, and O. O. Shodiya, "Coconut husk-raw clay-Fe composite: preparation, characteristics and mechanisms of Congo red adsorption," Scientific Reports, vol. 12, no. 1, 2022.

[88] J. W. Heo, L. An, J. Chen, J. H. Bae, and Y. S. Kim, "Preparation of amine-functionalized lignins for the selective adsorption of Methylene blue and Congo red," 2022.

[89] I. Toumi, H. Djelad, F. Chouli, and A. Benyoucef, "Synthesis of PANI@ ZnO hybrid material and evaluations in adsorption of congo red and methylene blue dyes: structural characterization and adsorption performance," Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2022.

[90] N. O. Rubangakene, A. Elwardany, M. Fujii, H. Sekiguchi, M. Elkady, and H. Shokry, "Biosorption of Congo Red dye from aqueous solutions using pristine biochar and ZnO biochar from green pea peels," Chemical Engineering Research and Design, 2023.

[91] H. T. Nguyen, F. A. Ngwabebhoh, N. Saha, T. Saha, and P. Saha, "Gellan gum/bacterial cellulose hydrogel crosslinked with citric acid as an eco-friendly green adsorbent for safranin and crystal violet dye removal," International Journal of Biological Macromolecules, 2022.

[92] A. Muneer, R. Q. AL-Shemary, and E. T. Kareem, "Study on the Use of Snail Shell as Adsorbent for the Removal of Azure A Dye from Aqueous solution," Journal of International Pharmaceutical Research, vol. 45, 2018.

[93] R. Q. AL-Shemary, H. K. Ibrahim, A. Muneer, E. T. Kareem, and M. A. A. H. Allah, "Study the Azure A dye adsorption on the surface of the Snail shell modification," in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 928, no. 5, 2020.

[94] N. T. H. Nhung, V. D. Long, and T. Fujita, "A Critical Review of Snail Shell Material Modification for Applications in Wastewater Treatment," Materials, vol. 16, no. 3, 2023.

[95] H. Setiabudi, R. Jusoh, S. Suhaimi, and S. Masrur, "Adsorption of methylene blue onto oil palm (Elaeis guineensis) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016.

[96] T. T. H. Tran, N. T. Vu, T. N. Pham, and X. T. Nguyen, "Ability to Remove Azo Dye from Textile Dyeing Wastewaters of Carbonaceous Materials Produced from Bamboo Leaves," Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment, pp. 185-208, 2021.

[97] S. Parveen, A. Chakraborty, D. K. Chanda, S. Pramanik, A. Barik, and G. Aditya, "Microstructure analysis and chemical and mechanical characterization of the shells of three freshwater snails," ACS omega, vol. 5, no. 40, 2020.

[98] X. Chen , M.F. Hossain, C. Duan, J. Lu, Y.F. Tsang, M.S. Islam, Y. Zhou, "Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review," 2022.

[99] S. Bai, J. Li, W. Ding, S. Chen, and R. Ya, "Removal of boron by a modified resin in fixed bed column: Breakthrough curve analysis using dynamic adsorption models and artificial neural network model," 2022.

[100] J. Barasarathi, P. S. Abdullah, and E. C. Uche, "Application of magnetic carbon nanocomposite from agro-waste for the removal of pollutants from water and wastewater,"vol. 305, 2022.

[101] S. Al-Salihi, A. M. Jasim, M. M. Fidalgo, and Y. Xing, "Removal of Congo red dyes from aqueous solutions by porous γ-alumina nanoshells,"vol. 286, ,2022.

[102] D. Hillel,Book, Fundamentals of soil physics. Academic press, 2013.

[103] H. Molavi, A. Pourghaderi, and A. Shojaei, "Experimental study on the influence of initial pH, ionic strength, and temperature on the selective adsorption of dyes onto nanodiamonds," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 64, no. 4, 2019.

[104] P. Djomgoue and D. Njopwouo, "FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization," Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, vol. 3, no. 04, 2013.

[105] N. T. Southall, K. A. Dill, and A. D. J. Haymet, "A view of the hydrophobic effect," ,ACS Publications vol. 106,no. 3, 2002.

Summary:-

Were studied This thesis included a study of the adsorption of Safranin and Congo Red dyes on the surface of Snail shell powder and its axis shape. Snail Shell powder was treated with melamine to prepare the Snail Shell-melamine complex, then the polymerization process of the complex with formaldehyde was carried out to prepare the Snail Shell-melamine-formaldehyde- polymer. The axis was formed using infrared techniques (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and the external appearance was determined using scanning electron microscopy (SEM), in addition to the diagnosis by atomic force microscopy (AFM) of the surface. A series of experiments were conducted and several experimental variables were studied, including: equilibrium time, adsorbing surface weight, PH, the effect of ionic intensity, and the effect of temperature (isotherms). The results showed that equilibrium was obtained for Congo Red dye at an equilibrium time of 20 min. The adsorbing surface weight was 0.0200 g and the acid function PH = 5 for Snail shell, while the equilibrium time was 10 min and the adsorbing surface weight was 0.0100g at PH = 5 for the axial shape of Snail shell as for Safranin dye, the results showed that equilibrium occurs at a time of 20 minutes. The weight of the adsorbing surface was 0.0200 g and the acid function PH=8 for Snail shell ,while the equilibrium time was 10 min, and the adsorbing surface weight was 0.0100g at PH = 8 for the axial shape of Snail shell as for the ionic strength, the results of the study of the effect of ionic strength on the adsorption of Safranin and Congo Red dyes on Snail Shell and modified Snail Shell indicate a decrease in the adsorption capacity with an increase in ionic strength. The greater the charge and the larger the volume interferes more in the adsorption with Safranin dye in the following order:

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

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

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

The effect of the concentration of these salts on the dyes Safranin and Congo Red, whereby the increase in the salt concentration corresponds to a decrease in the percentage of removal.

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

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

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

Study Removal Safranin and Congo Red dye from aqueous solution by adsorption on Snail Shell (Rostellaria) and Modified Form

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

By

Fatima Basim Zwier

B.Sc. in Chemistry – University of Karbala - 2014

Supervisor

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

April **2023** **Shawwal 1444**