



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

**ازالة صبغتي Malachite green و Indigo carmine من محاليلها  
المائية بأستخدام أوكسيد متراكب نانوي نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  
 $MnFe_2O_4$ -MgO كسطوح مازة**

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة

**زهراء محمد مهدي حبيب**

(بكالوريوس / كيمياء – جامعة كربلاء 2017)

بإشراف

**أ.د. منير عبد العالي عباس الدعيمي**

**أ.صالح هادي كاظم الجنابي**

2023 م

1445 هـ

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(اللَّهُ الَّذِي خَلَقَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ وَأَنْزَلَ مِنَ  
السَّمَاءِ مَاءً فَأَخْرَجَ بِهِ مِنَ الثَّمَرَاتِ رِزْقًا لَكُمْ  
وَسَخَّرَ لَكُمْ الْفُلُوكَ لِتَجْرِيَ فِي الْبَحْرِ بِأَمْرِهِ وَسَخَّرَ  
لَكُمْ الْأَنْهَارَ)

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ

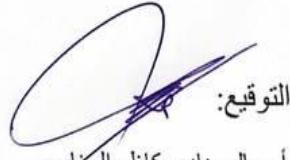
(سورة ابراهيم- الآية 32)

## إقرار المشرفين

أقر بأن إعداد الرسالة الموسومة :

**إزالة صبغتي Malachite green و Indigo carmine من محاليلها  
المائية باستخدام أكسيد متراكب نانوي نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  
 $MnFe_2O_4$ -MgO كسطوح مازة**

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

  
التوقيع:

المشرف: أ.صالح هادي كاظم الجفالي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2023/ /

  
التوقيع:

المشرف: أ.د.منير عبد العالي عباس الداعي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2023/ /

## إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: أ.د.محمد ناظم بهجت البياتي  
المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2023/ /

## إقرار المقوم لغوى

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

ازالة صبغتي **Indigo carmine** و **Malachite green** من محاليلها  
المائية باستخدام اوكسيد متراكب نانوي نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  
 $MnFe_2O_4-MgO$  كسطوح مازة

التي تقدمت بها الطالبة زهراء محمد مهدي حبيب

قد جرى تقويمها لغوياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء.



التوقيع:

الاسم: **م. م. السيد**  
المرتبة العلمية: **استاذ دكتور**  
العنوان: **كلية العلوم الاسلامية**  
التاريخ: **2023 / 7 / 23**

## إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

ازالة صبغتي **Malachite green** و **Indigo carmine** من محاليلها  
المائية باستخدام اوكسيد متراكب نانوي نوع سبائيل  $MnFe_2O_4$  و  
 $MnFe_2O_4-MgO$  كسطوح مازة

التي تقدمت بها الطالبة زهراء محمد مهدي حبيب

قد جرى تقويمها علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في  
الكيمياء.

التوقيع:

الاسم: د. احمد سعدون عباسي

المرتبة العلمية: استاذ محاضر

العنوان: جامعة ابن خلدون / الاسف /

التاريخ: تم اكتوبر

## إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

ازالة صبغتي **Malachite green** و **Indigo carmine** من محاليلها  
المائية باستخدام اوكسيد متراكب نانوي نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  
 $MnFe_2O_4-MgO$  كسطوح مازة

التي تقدمت بها الطالبة زهراء محمد مهدي حبيب

قد جرى تقويمها علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في  
الكيمياء.

التوقيع:

الاسم: د. زينا محمد علي

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة البصرة / كلية العلوم

التاريخ: ٢٣ / ٧ / ٢٠٢٣

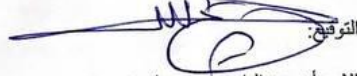
## إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة

إزالة صبغتي **Malachite green** و **Indigo carmine** من محاليلها المائية باستخدام أكسيد  
مترابك نانوي نوع سباينل **MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO** و **MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** كسطوح مازة

وقد ناقشنا الطالبة زهراء محمد مهدي حبيب في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة  
بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء تحليلية وبتقدير ( امتياز )

### رئيس اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. عبد الباري مهدي ماهود

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء/كلية طب الاسنان

التاريخ: 2023/ ٩ / ١٢

### عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.م.د. صفا مجيد حميد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات

التاريخ: 2023/ ٩ / ١٢

### عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.م.د. احسان مهدي شهيد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء/كلية العلوم

التاريخ: 2023/ ٩ / ١٢

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع: 

الاسم: أ.صالح هادي كاظم الجنابي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بابل/كلية العلوم

التاريخ: 2023/ ٩ / ١٢

التوقيع: 

الاسم: أ.د. منير عبد العالي عباس الدعيمي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2023/ ٩ / ١٢

### مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2023/ ٩ / 20

## الشكر والتقدير

الحمد لله الذي علّم بالقلم علّم الانسان ما لم يعلم ، والصلاة والسلام على البشير النذير، والمعلم الخبير خاتم الأنبياء والمرسلين محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين الذين إذهب الله عنهم الرجس وطهرهم تطهيرا .

لا يطيب لي وأنا أضع اللمسات الأخيرة لرسالتي إلا أن أشكر الله على كرمه وفضله وإحسانه في إتمام هذا العمل ، وأتقدم بالشكر الجزيل والثناء الجميل إلى استاذي المشرفين على رسالتي الأستاذ الدكتور منير عبد العالي عباس الدعيمي والأستاذ صالح هادي كاظم لإقتراحها موضوع البحث ولإشرافهما على الرسالة ولآرائهما التي اغنت محتواهما العلمي ، ولما احاطني به من توجيهات ونصائح وتشجيع في كتابة البحث ، ودعمهما المتواصل لي لما كان لهما الأثر البالغ في الوصول إلى غايته ، فهما منبعان لا ينضب من العلم والمعرفة ، أسأل الله أن يجزيهما عني خير الجزاء وفقهما الله لكل خيرٍ وسدد خطاهما ليبقيا شمعة تنير الدرب لطلاب العلم والمعرفة.

كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلم الصرفة ، جامعة كربلاء ، ورئيس قسم الكيمياء أ.د. ساجد حسن كزار ، وأساتذة قسم الكيمياء لما ابده من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة ولتوجيهاتهم السديدة خلال مدة الدراسة.

كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم ، جامعة بابل ، ورئيس قسم الكيمياء ، وأساتذة قسم الكيمياء لما ابده من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة خلال مدة الدراسة.

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

جزيل الشكر والتقدير الذي لا تسعه هذه الأسطر إلى من كانوا بعد الله سبحانه سندي وعوني عائلتي الكريمة لاهتمامهم وتشجيعهم المتواصل وتوفير الجو المناسب للدراسة والبحث.

وفي الختام ماكان لهذا البحث أن يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولاً وآخراً.

زهراء



## الإهداء

إلى أنوار عرش الله قبل خلقهم واحتارت الانام في وصفهم .....(محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين).

إلى من لأيضاً هيهما أحد في الكون ، إلى من أمرنا الله ببرهما ، إلى من بذلا الكثير ، وقدم ما لا يمكن أن يرد.....(أمي وأبي العزيزان).

إلى رفقاء دربي ، إلى زينة حياتي وبهجتها إلى الابتسامات التي تغدق عليّ الأمل إلى الذي مدت أياديهم في أوقات الضعف غير راضين بأستكانتي ، إلى الذين ما انفكوا يوماً عن تقديم العون والمساعدة والدعم، راجية أن أكون لهم مصدر فخر وقوة دائماً.....(أخواتي كوثر وسارة).

إلى رفيق روحي ، إلى من كان الأول دوماً في مساندتي وتشجيعي .....(حُسين).

إلى اللذين واصلوا دعمي وتشجيعي دون ملل أو كلل ، إلى أولئك الذين يفرحهم نجاحنا ويحزنهم فشلنا.....(صديقاتي).

## الخلاصة:

تضمنت الدراسة في هذه الرسالة تحضير سطحين مازين يتكونان من أكاسيد المنغنيز والحديد بهيئة تركيب سبايكل  $MnFe_2O_4$  المجرد والمحمل على أوكسيد المغنيسيوم  $MnFe_2O_4-MgO$  لإزالة صبغتي Indigo carmine (IC) و Malachite green (MG) بعملية الامتزاز ، حضر السطحين المازين المركبين نوع سبايكل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  بطريقة الترسيب المشترك لكاربونات هذه الفلزات باستخدام كاربونات الصوديوم كعامل مرسب ، وتم شخصاً باستعمال تقنيات الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، حيود الأشعة السينية (XRD) ، مجهر المسح الإلكتروني (FESEM) .

كما أجريت دراسة لتحديد الظروف الفضلى لعملية الامتزاز والتي تضمنت (زمن الاتزان ، وزن السطح الماز ، الدالة الحامضية pH ، تأثير الشدة الأيونية ، تأثير درجة الحرارة (الأيروثيرمات)) ، أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل لصبغة IC عند زمن اتزان 20min. ووزن السطح الماز 0.01g وعند pH=2 بالنسبة لسطح الماز  $MnFe_2O_4$  ، بينما كان زمن الاتزان 10min. ووزن السطح الماز 0.005g وعند pH=6 بالنسبة لسطح الماز المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$ .

أما بالنسبة للصبغة MG أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل عند زمن 20min. ووزن السطح الماز 0.01g ودالة حامضية pH=8 بالنسبة لسطح الماز  $MnFe_2O_4$  ، بينما كان زمن الاتزان 5min. ووزن السطح الماز 0.005g عند pH=8 بالنسبة لسطح الماز المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$ . وكان للشدة الأيونية تأثير واضح على عملية الامتزاز إذ أتضح أن سعة الامتزاز تناقصت مع زيادة تركيز الشدة الأيونية لكلا الصبغتين.

تمت دراسة إزالة صبغتي IC و MG بأستعمال السطحين المازين  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  بدرجات حرارية مختلفة (298,308,318,328,338K) لتعيين أيروثيرمات الامتزاز والدوال الترموديناميكية.

أستخدم نماذج أيروثيرمات لانكماير، فريندلس وتمكن من اجل وصف الأيزوثيرمات التجريبية وثوابت الأيزوثيرمات، وأظهرت بيانات الاتزان لصبغتي IC و MG بأنها تتفق مع أيروثيرم فريندلس وتمكن بشكل جيد على السطحين المازين  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  ولاينطبق على أيروثيرم لانكماير ، وشكل الأيزوثيرم لكلا الصبغتين يأخذ شكل حرف S طبقاً لتصنيف جيلز.

تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية وهي طاقة كبس  $\Delta G$  والانتالبي  $\Delta H$  و الانتروبي  $\Delta S$  أظهرت النتائج أن قيم  $\Delta G$  السالبة في صبغة Indigo carmine تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية و أن قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وزيادة في العشوائية نتيجة ارتباطها على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  بينما كانت قيم الدوال الترموديناميكية  $\Delta G$  و  $\Delta H$  السالبة و  $\Delta S$  الموجبة في صبغة Malachite green تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وباعثة للحرارة وزيادة في العشوائية نتيجة ارتباطها بالسطح الماز  $MnFe_2O_4$  أما بالنسبة لقيم  $\Delta G$  السالبة و  $\Delta H$  و  $\Delta S$  الموجبة في صبغة Malachite green تشير إلى ان عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة وزيادة العشوائية في النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$ .

تمت المقارنة بين استعمال كلا السطحين لامتزاز صبغتي IC و MG وقد وجد أن امتزاز كلا الصبغتين على السطح الماز المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$  كان أفضل من استعمال السطح الماز  $MnFe_2O_4$ .

## قائمة المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	ت
I – II	الخلاصة	
III-V	قائمة المحتويات	
VI –VII	قائمة الجداول	
VIII-X	قائمة الأشكال	
XI	قائمة الرموز والاختصارات	
<b>الفصل الأول / الجزء النظري</b>		
1	المقدمة	1-1
2	الامتزاز	2-1
3	أنواع الامتزاز	3-1
3	الامتزاز الفيزيائي	1-3-1
4	الامتزاز الكيميائي	2-3-1
6	العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	4-1
6	تركيز المادة الممتزة	1-4-1
6	طبيعة المادة الممتزة	2-4-1
6	طبيعة المادة المازة	3-4-1
7	الذالة الحامضية	4-4-1
7	درجة الحرارة	5-4-1
8	الشدة الأيونية	6-4-1
8	المذيب وقاعدة تروبي	7-4-1
10	أيزوثيرمات الامتزاز	5-1
11	نظريات الامتزاز	6-1
12	معادلة لانكماير للامتزاز	1-6-1
13	معادلة فريندلش للامتزاز	2-6-1
15	معادلة تمكن للامتزاز	3-6-1
16	العوامل المساعدة (المحفزة) كأسطح مازة	7-1
16	العوامل المحفزة الفلزية	1-7-1
16	العوامل المحفزة المترابكة	2-7-1
17	السيانيل	8-1
18	التلوث بالصبغات	9-1
19	صبغة Indigo carmine (IC)	1-9-1
20	صبغة Malachite green	2-9-1

21	المسح في الادبيات	10-1
26	الهدف من الدراسة	11-1
الفصل الثاني / الجزء العملي		
27	الاجهزة المستخدمة	1-2
28	المواد الكيميائية	2-2
29	تحضير العوامل المحفزة (السطح الماز) بطريقة الترسيب المشترك	3-2
29	تحضير السطح الماز $MnFe_2O_4$ المجرد	1-3-2
29	تحضير السطح الماز $MnFe_2O_4-MgO$	2-3-2
30	تشخيص السطح الماز	4-2
30	تحضير المحاليل القياسية لصبغتي Indigo carmine و Malachite green	5-2
30	تحضير محاليل الاملاح	6-2
31	تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة	7-2
33	الاختبارات الأولية	8-2
34	دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز	9-2
34	تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز	1-9-2
34	تأثير وزن السطح الماز	2-9-2
35	تأثير الدالة الحامضية	3-9-2
35	تأثير الشدة الأيونية	3-9-2
35	تأثير درجة الحرارة	5-9-2
36	أيزوثرمات الامتزاز	10-2
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
38	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ المركب نوع سباينل	1-3
38	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية FT-IR	1-1-3
39	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية XRD	2-1-3
40	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية FE-SEM	3-1-3
41	الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ المركب نوع سباينل	2-3
41	زمن الاتزان	1-2-3
42	أيزوثرمات الامتزاز	2-2-3
52	وزن السطح الماز $MnFe_2O_4$	3-2-3
53	تأثير الدالة الحامضية	4-2-3
55	تأثير الشدة الأيونية	5-2-3

57	تأثير درجة الحرارة	6-2-3
59	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية FT-IR	3-3
60	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية XRD	1-2-3
61	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية FE-SEM	2-2-3
62	الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO المركب نوع سباينل	4-3
62	زمن الاتزان	1-4-3
63	أيزوثيرمات الامتزاز	2-4-3
73	وزن السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO	3-4-3
74	تأثير الدالة الحامضية	4-4-3
76	تأثير الشدة الأيونية	5-4-3
78	تأثير درجة الحرارة	6-4-3
80	مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> و MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO في إزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite green من محاليلهما المائية.	5-3
81	الاستنتاجات	6-3
83	التوصيات	7-3
84	المصادر	

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
5	مقارنة بين الامتزاز الكيميائي و الامتزاز الفيزيائي	1-1
11	أنواع الأيزوثيرمات	2-1
17	تصنيف المواقع الفعالة للعوامل المحفزة	3-1
19	تصنيف الصبغات	4-1
20	الخواص الفيزيائية والصبغة الكيميائية لصبغتي Indigo carmine و Malachite green	5-1
21	مسح ادبيات صبغة Indigo carmine	6-1
23	مسح ادبيات صبغة Malachite green	7-1
27	الاجهزة المستخدمة في الدراسة	1-2
28	بعض صفات المواد الكيميائية	2-2
29	النسبة الوزنية المئوية للمواد الأولية المحضر منها العامل المساعد $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ -MgO.	3-2
32	قيم التراكيز والامتصاصية لصبغتي IC و MG	4-2
39	قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم والحجم البلوري للسطح الماز $MnFe_2O_4$	1-3
41	قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجة حرارة 298K.	2-3
43	قيم السعة الوزنية للامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).	3-3
45	قيم Ce/Qe و Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.	4-3
47	قيم Log Ce و Log Qe لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندلش	5-3
49	قيم Qe و Ln Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة تمكن.	6-3
51	قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارية مختلفة (298-338K).	7-3
52	النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من محاليلها المائية باستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز $MnFe_2O_4$ وعند درجة حرارة 298K	8-3
54	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن 20min. ودرجة حرارة 298K	9-3
55	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام	10-3

	السطح الماز $MnFe_2O_4$ و درجة حرارة 298K.	
58	قيم ثابت التوازن Keq و Ln Keq والدوال الترموديناميكية $\Delta H$ و $\Delta G$ و $\Delta S$ لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	11-3
60	قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم والحجم البلوري للسطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$	12-3
62	قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ عند درجة حرارة 298K.	13-3
64	قيم السعة الوزنية للامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).	14-3
66	قيم Ce/Qe و Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.	15-3
68	قيم Log Qe و Log Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندلش	16-3
70	قيم Qe و Ln Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة تمكين.	17-3
72	قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي IC و MG على السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ في درجات حرارية مختلفة (298-338K).	18-3
73	النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من محاليلها المائية باستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ وعند درجة حرارة 298K	19-3
75	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ عند زمن 20min. ودرجة حرارة 298K.	20-3
77	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز $MgO-MnFe_2O_4$ و درجة حرارة 298K.	21-3
79	قيم ثابت التوازن Keq و Ln Keq والدوال الترموديناميكية $\Delta H$ و $\Delta G$ و $\Delta S$ لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	22-3
80	مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل $MnFe_2O_4$ و Indigo carmine في إزالة صبغتي green Malachite من محاليلهما المائية.	23-3



## قائمة الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
2	المادة الممتزة ( Adsorbate ) والسطح الماز ( Adsorbent ) والجزئية المعرضة للامتزاز ( Adsorptive )	1-1
4	الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.	2-1
4	تحول الامتزاز من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة.	3-1
9	قاعدة تروبي (a) امتزاز احماض كاربوكسيلية من محاليل مائية على الفحم الحيواني (b) امتزاز احماض كاربوكسيلية من التلوين على سطح هلام السيلكا	4-1
11	تصنيف (Giles) لأيزوثيرمات الامتزاز	5-1
13	(a) أيزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لأيزوثيرم لانكماير	6-1
14	(a) أيزوثيرم فريندلش (b) العلاقة الخطية لأيزوثيرم فريندلش	7-1
15	(a) أيزوثيرم تمكن (b) العلاقة الخطية لأيزوثيرم تمكن	8-1
18	التركيب البلوري للسباينل	9-1
31	طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Indigo carmine لتحديد قيمة الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ).	1-2
31	طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Malachite green لتحديد قيمة الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ).	2-2
32	منحني المعايرة لصبغة Indigo carmine في المحلول المائي عند الطول الموجي (610nm).	3-2
33	منحني المعايرة لصبغة Malachite green في المحلول المائي عند الطول الموجي (618nm).	4-2
38	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز $MnFe_2O_4$	1-3
39	مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز $MnFe_2O_4$	2-3
40	شكل السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية FE-SEM	3-3
42	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .	4-3
44	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة IC باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ وزمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	5-3
44	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة MG باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	6-3
46	أيزوثيرم لانكماير لصبغة IC باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	7-3

46	أيزوثيرم لانكماير لصبغة MG بأستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	8-3
48	أيزوثيرم فريندلش لصبغة IC بأستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	9-3
48	أيزوثيرم فريندلش لصبغة MG بأستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	10-3
50	أيزوثيرم تمكن لصبغة IC بأستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	11-3
50	أيزوثيرم تمكن لصبغة MG بأستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	12-3
53	تأثير وزن السطح الماز $MnFe_2O_4$ في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG عند زمن 20min. ودرجة حرارة 298K.	13-3
54	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG بأستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن 20min. ودرجة حرارة 298K.	14-3
56	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة IC بأستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ ودرجة حرارة 298K.	15-3
56	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة MG بأستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ ودرجة حرارة 298K.	16-3
58	العلاقة بين $1000/T$ و $Ln Keq$ في إزالة صبغتي IC و MG بأستعمال السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجات حرارية مختلفة (298-338 K).	17-3
59	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO	18-3
60	مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO	19-3
61	شكل السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO بتقنية FE-SEM	20-3
63	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي IC و MG بأستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند درجة حرارة 298K.	21-3
65	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة IC بأستخدام 0.005g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO وزمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	22-3
65	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة MG بأستخدام 0.005g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات	23-3

	حرارية مختلفة (298-338K).	
67	أيزوثيرم لانكماير لصبغة IC بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند زمن اتران 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	24-3
67	أيزوثيرم لانكماير لصبغة MG بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند زمن اتران 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	25-3
69	أيزوثيرم فريندلش لصبغة IC بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند زمن اتران 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	26-3
69	أيزوثيرم فريندلش لصبغة MG بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند زمن اتران 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	27-3
71	أيزوثيرم تمكن لصبغة IC بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند زمن اتران 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	28-3
71	أيزوثيرم تمكن لصبغة MG بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند زمن اتران 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	29-3
74	تأثير وزن السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG عند زمن 20min. و درجة حرارة 298K.	30-3
75	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG بأستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> عند درجة حرارة 298K.	31-3
77	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة IC بأستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO ودرجة حرارة 298K.	32-3
78	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة MG بأستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO ودرجة حرارة 298K.	33-3
79	العلاقة بين 1000/T و Ln Keq في إزالة صبغتي IC و MG بأستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند درجات حرارية مختلفة (298-338 K).	34-3

## قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	التعريف
$\Delta G$	التغير في طاقة كبس
$\Delta H$	التغير في الانثاليبي
$\Delta S$	التغير في الانتروبي
$K_{eq}$	ثابت الاتزان
$a, b, R_L$	ثوابت أيزوثيرم Langmior
$A_T, B$	ثوابت أيزوثيرم Temkin
$n, K_f$	ثوابت أيزوثيرم Freudlich
$K_p, P_g$	ثوابت ايزوثيرم Redlich-peterson
C	التركيز
$C_o$	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة
$C_e$	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان
$Q_e$	السعة الوزنية للامتزاز
Re%	النسبة المئوية للإزالة
Abs	الامتصاصية
IC	صبغة Indigo carmine
MG	صبغة Malachite green
pH	الدالة الحامضية
$R^2$	معامل الارتباط
$T(K^\circ)$	درجة الحرارة المطلقة بالكلفن
t	الزمن
rpm	دورة لكل دقيقة
$V_{sol}$	الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة
ppm	جزء بالمليون جزء
$\lambda_{max}$	الطول الموجي الأعظم للامتصاص
$\mu$	الشدة الأيونية
B.D.H	دار الدواء البريطاني (British Drug House)
$2\theta$	زاوية حيود الأشعة السينية
d(A)	منتصف عرض الحزمة الأعظم
Hkl	معاملات ملير
FWHM	العرض التام عند منتصف الارتفاع
FESEM	المجهر المسح الإلكتروني
XRD	حيود الأشعة السينية
FT-IR	تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء
Z	شحنة الايون
RHA	رماد قشر الارز
CPP	قشر الكاربون المكربن

الفصل الأول

Chapter one

المقدمة

Introduction

## 1-1 المقدمة

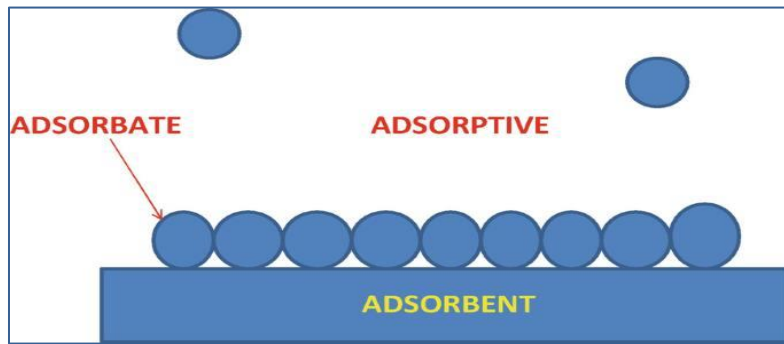
## Introduction

الأصبغ هي غالباً ما تكون مركبات عضوية أروماتية تحتوي على مجاميع تدعى الكروموفورم (Chromophore) مسؤولة عن ظهور اللون مثل مجاميع الأزو والنيثرو والأكسوزاين والأنثراكوين و أواصر  $\pi$  إضافة إلى مجاميع الأكسوكروم (Auxochrome) المسؤولة عن شدة اللون، ومن مميزات هذه الاصبغ تكون غير قابلة للتحلل الحيوي ومقاومة للتحلل المباشر باشعة الشمس ومستقرة كيميائياً لذلك أستخدمت في صناعة المنسوجات والورق ، أن هذه الصناعات تحتاج كمية كبيرة من المياه مما يسبب تلوثها وطرحها إلى مياه الأنهار والبحيرات مما يشكل خطراً كبيراً على البيئة المائية، وبالتالي فإن إزالة هذه الأصباغ لها أهمية قصوى وتكون عملية إزالتها ليست سهلة بسبب خصائصها من ثباتية عالية لذلك تحتاج إلى تقنيات ذات كفاءة عالية لإزالتها من المياه [1، 2]. تم تطوير بعض التقنيات في زيادة نسبة المياه الصالحة وتحسينها وإزالة النفايات الصلبة والسائلة منها مثل الترسيب والترشيح والأكسدة والتخثر والطرق البيولوجية والتبادل الأيوني والتحفيز الضوئي والامتزاز [3]. يعد الامتزاز الأنسب من بين الطرق الأخرى لأنه يمتاز بكفاءة عالية وسهل الاستخدام وذو كلفة اقتصادية منخفضة، وكفاءة الامتزاز تعتمد على جودة وخصائص المواد المازة المستخدمة لإزالة الاصبغ من محاليلها المائية، إذ تعد الجسيمات النانوية للأكاسيد المعدنية من موادها الأولية مثالية لأستخدامها في الأونة الأخيرة . ينشأ الأداء التحفيزي للجسيمات النانوية بشكل أساسي بسبب وجود بروتونات والكترونات سطحية تعمل كمضيف فعال للأصبغ وتسهل امتزاز الصبغة وهذا النهج مفيد للغاية لأنه لاينتج عنه مركبات وسطية سامة، مما يجعله مناسباً لتنظيف المسطحات المائية الملوثة التي تحتوي على تركيز منخفض إلى متوسط من الملوثات [4]. يعد تصميم مادة مازة فعالة لإزالة الأصباغ الملونة لمعالجة مياه الصرف تحدياً، حيث لاقت المواد النانوية الكربونية وأكسيد الجرافين اهتماماً كبيراً بالتطبيقات المختلفة ، يتم استخدام الكربون النشط بشكل متكرر كسطح ماز ويتميز بهيكل مسامي وبالتالي مساحة سطحية عالية وقدرة امتزاز قوية . على هذا النحو فإنه يستخدم على نطاق واسع لإزالة الأصباغ العضوية والملوثات من مياه الصرف الصناعي، لكن كفاءة امتزازه منخفضة ، للتغلب على هذه العيوب ،يمكن أن تكون جزيئات أكاسيد المعادن النانوية وحدها أو محملة على أسطح مازة متراكبة خياراً جيداً [5].

## Adsorption

## 2-1 الامتزاز

يمكن تعريف الامتزاز بأنه ظاهرة تجمع مادة على شكل ( ذرات أو جزيئات أو ايونات ) على سطح مادة اخرى دون اختراقها. تدعى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح ب (المادة الممتزّه Adsorbate) بينما يدعى السطح الذي تحدث عليه عملية الامتزاز ب ( السطح الماز Adsorbent ) وتدعى الجزيئة التي تكون عرضة للامتزاز ب ( Adsorptive ) كما في الشكل (1-1) [6,7].



الشكل (1-1) المادة الممتزّه (Adsorbate) والسطح الماز (Adsorbent) والجزيئة المعرضة للامتزاز (Adsorptive).

وأن عملية الامتزاز تقتصر على ظاهرة تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز تسمى (الامتزاز احادي الجزيئة Unimolecular Adsorption) بينما تسمى ظاهرة تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح الماز ( الامتزاز متعدد الجزيئات Multimolecular Adsorption). يصحب عملية الامتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة ( $\Delta G$  Free energy) للسطح الذي يحدث عليه الامتزاز لذلك تكون عملية الامتزاز علمية تلقائية ، ويرافقها أيضاً نقصان في الانتروبي ( Entropy  $\Delta S$ ) وذلك لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تكون مقيدة الحركة بسبب ارتباطها مع ذرات السطح الماز وبذلك تفقد حريرتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز ، ويترتب على نقصان في الطاقة الحرة  $\Delta G$  والانتروبي  $\Delta S$  أيضاً نقصان في الانتالبي  $\Delta H$  (سالبة) ، لذلك تكون معظم عمليات الامتزاز باعثة للحرارة ( Exothermic ) ، ويتم حساب الدوال الترموديناميكية من خلال المعادلة (1-1) [8].

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

أما العملية المعكوسة لعملية الامتزاز تدعى بالامتزاز ( Desorption ) هو ظاهرة انفصال المادة ( ذرات أو جزيئات أو ايونات ) الممتزة عن السطح الماز وان هذه العملية تتطلب ارجاع الطاقة المتحررة إلى النظام وتحدث عادة عندما ترتفع درجة الحرارة إلى مقدار بحيث يؤدي إلى كسر الروابط بين السطح الماز والمادة الممتزة [9]. بينما تعرف عملية الامتصاص ( Absorption ) هي عملية تغلغل الدقائق الممتزة في السطح الماز وانتشارها فيه ، وكثيرا ماتحدث عمليتي الامتصاص والامتزاز معا فتدعى بـ التشرّب ( Sorption ) ، وغالبا ماتحدث هذه العملية على السطوح المسامية ويكون الانتالبي في هذه العملية موجب لان الانتشار داخل السطح الماز يحتاج إلى طاقة ، فتكون العملية ماصة للحرارة ( Endothermic ) [10] .

## Types of adsorption

### 3-1 انواع الامتزاز :

يصنف الامتزاز إلى صنفين رئيسيين اعتمادا على نوع (طبيعة ) القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز إلى الامتزاز الفيزيائي ( physical adsorption ) والامتزاز الكيميائي ( Chemical adsorption ).

## Physical Adsorption

### 1-3-1 الامتزاز الفيزيائي

يسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالز ( Van der Waals Adsorption ) ويحدث هذا النوع على السطوح الخاملة من خلال قوى تجاذب طبيعية (ضعيفة) مثل قوى فاندرفالز بين السطح الماز وجزيئات المادة الممتزة. يمتاز هذا النوع من الامتزاز له القابلية على تشكيل اكثر من طبقة جزيئية على السطح الماز وتكون طاقة التنشيط  $\Delta G$  له منخفضة جدا تكون اقل من  $(40 \text{ KJ.mol}^{-1})$  بالاضافة إلى كون عملية الامتزاز في هذا النوع عكسية ولان الذرة التي تعاني امتزازا طبيعيا لاترتبط كيميائيا بذرات السطح ولكنها تشغل مساحة معينة من السطح لذلك لا يتميز بأي خصوصية (غير انتقائي Non-selective) [11, 12] .

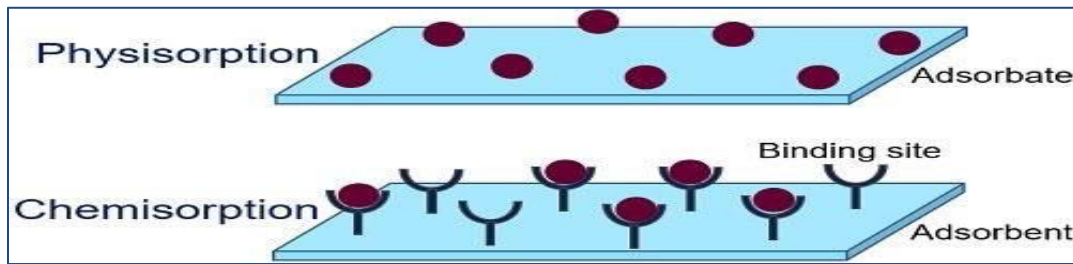


## Chemical Adsorption

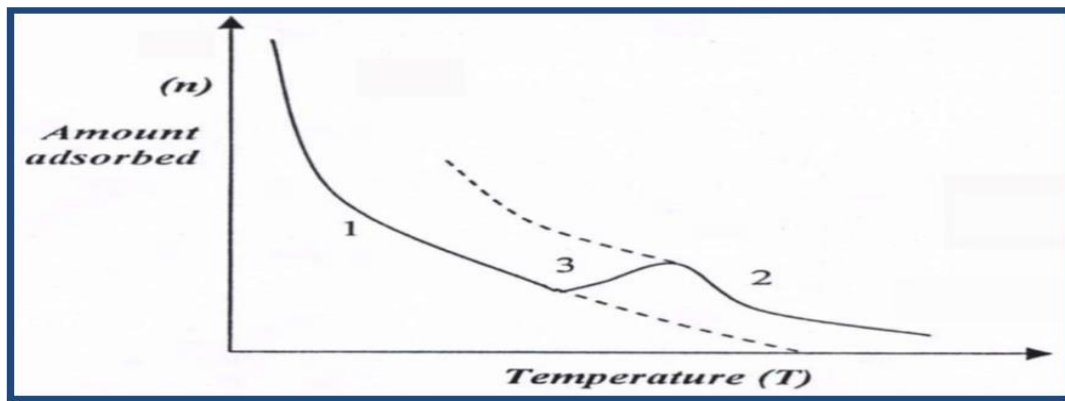
## 2-3-1 الامتزاز الكيميائي

يحدث هذا النوع عندما تميل السطوح إلى تكوين أواصر أو روابط كيميائية مع الأيونات أو الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح ويحدث بكثرة على سطوح المواد الصلبة ويمتاز هذا النوع تكوين طبقة احادية الجزيئية على السطح الماز ويحتاج إلى طاقة تنشيط  $\Delta G$  عالية تكون اكبر من  $(80 \text{ KJ.mol}^{-1})$  ويحدث في ظروف معينة وسطح معين وقد يحدث على سطح معين ولا يحدث على سطح آخر عند نفس الظروف اي يمتاز بالخصوصية (Selectivity)، الشكل (2-1) يوضح الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [13].

فضلا عن كون هذا الامتزاز عملية غير عكسية ولفصل المادة الممتزة نحتاج إلى ضغط عالي أو باستخدام طرق التحليل الكهربائي، وان لدرجة الحرارة لها دوراً مهماً في حدوث عملية الامتزاز قد يحدث الامتزاز الفيزيائي عند درجة حرارة منخفضة ويتحول إلى الامتزاز الكيميائي عند درجات الحرارة العالية، كما موضح في الشكل (3-1) [14].



الشكل (2-1) الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.



الشكل (3-1) تحول الامتزاز من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة.

حيث نلاحظ ان المنحني (1) نقصان الامتزاز الفيزيائي مع ارتفاع درجة الحرارة.

المنحني (2) يوضح الامتزاز الكيميائي.

المنحني (3) يشير إلى منطقة التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي.

يمكن اجراء مقارنة بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي كما في الجدول (1-1)<sup>[17-15]</sup>.

### جدول (1-1) مقارنة بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي

ت	الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
1	طبيعة القوى الرابطة بين جزيئات المادة الممتزة و سطح الامتزاز هي (أواصر كيميائية)	طبيعة القوى الرابطة بين جزيئات المادة الممتزة و سطح الامتزاز هي (قوى فاندرفالز)
2	حرارة الامتزاز الكيميائي تكون اكبر من ( $80\text{KJ.mol}^{-1}$ )	حرارة الامتزاز الفيزيائي تكون اقل من ( $40\text{KJ.mol}^{-1}$ )
3	يتميز بالخصوصية (Selectivity)	لا يتميز بالخصوصية (Non-selective)
4	عدد طبقات الامتزاز المتكونة (طبقة واحدة)	تتكون طبقات عديدة من المادة الممتزة على السطح الماز
5	يحدث انتقال الكتروني بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز	لا يحدث هذا الانتقال الالكتروني
6	تكون عملية الامتزاز غير عكسية قد يؤدي إلى حصول تفاعل كيميائي	تكون عملية الامتزاز عكسية
7	يحدث في درجات حرارة عالية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة	يحدث في درجات حرارة تقل أو تقترب عن درجة غليان المادة الممتزة
8	يحتاج إلى طاقة تنشيط لانه يعتبر الخطوة الأولى في التفاعل	لا يحتاج إلى طاقة تنشيط

## 4-1 العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

### Factors Influencing of Adsorption process

#### 1-4-1 تركيز المادة الممتزة

من اهم العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز هو تركيز المادة الممتزة اي تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها، ففي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز الا أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على السطح الماز وعندئذ تكون الكمية الممتزة اكبر من الامتزاز احادي الطبقة<sup>[18]</sup>. وان الرسم البياني الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الاتزان يسمى (أيزوثيرم الامتزاز Adsorption Isotherm ) عن طريق شكل الايزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الامتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول<sup>[19]</sup>.

#### 2-4-1 طبيعة المادة الممتزة

تعتبر طبيعة المادة الممتزة من العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز من حيث الشكل ، القطبية ، وجود المجاميع الفعالة ،الوزن الجزيئي والذوبانية الذي يحكم قدرة الجزيئات للامتزاز على سطح معين (امتزاز انتقائي لأحد مكونات المحلول دون الآخر)<sup>[20]</sup>. إن قطبية المادة الممتزة وتعدد الحلقات الاروماتية وشكلها ومجاميعها الفعالة وزيادة وزنها الجزيئي تعمل على رفع سعة امتزازها على السطوح المختلفة ويعود السبب في ذلك إلى حالة الرنين للالكترونات  $\pi$ (للحلقة الاروماتية) التي تعمل على زيادة قابلية الامتزاز بينما تقل كمية الامتزاز مع زيادة ذوبانية المادة الممتزة<sup>[21]</sup>.

#### 3-4-1 طبيعة المادة المازة

تؤثر طبيعة المادة المازة على عملية الامتزاز وتعتمد على ماتملكه من خصائص السطح مثل المسامية والمساحة السطحية والمجاميع الوظيفية والقطبية<sup>[22]</sup> ، تميل معظم المواد المازة في عملية الامتزاز إلى تكوين مسامي وهذا الهيكل المسامي لايزيد مساحة السطح فقط وإنما يؤثر على حركية الامتزاز مقارنة بالسطوح الغير مسامية و يعتمد هذا على حجم الجزيئة الممتزة وشكل المسام ومقاساته وتجانسه مما يجعل أيزوثيرمات الامتزاز اكثر إنطباقا مع النماذج المقترحة للامتزاز على

عكس السطوح الغير متجانسة [25-23]، وتوفر مساحة السطح الكبيرة للمادة المازة مواقع اكثر نشاطا في عملية الامتزاز وتوفر الأسطح المازة النانوية مساحة اكبر للامتزاز من الأسطح الغير نانوية [26].

## pH Function

### 4-4-1 الدالة الحامضية

هنالك تأثير للدالة الحامضية (pH) على عملية الامتزاز، من المتوقع أن تحدث منافسة نتيجة تفاعل ايونات  $H^+$  أو  $OH^-$  مع المذاب أو السطح أو المذيب ويمكن هذا التفاعل ان يغير الحالة الكيميائية اعتمادا على شحنة المادة الممتزة والسطح الماز في المحلول فيسبب ذلك نقصان أو زيادة أو يبقى دون تأثير على سعة الامتزاز فإذا كان السطح يحتوي على مواقع مشحونة جزيئيا بالشحنة الموجبة وأخرى مشحونة بالشحنة السالبة إذ في الوسط الحامضي تزداد عدد الأيونات الموجبة التي ستتوجه إلى الشحنات السالبة بالسطح فتتكون معه اصرة تعيق ارتباط المادة الممتزة بالسطح وبالتالي يقل الامتزاز ونفس السلوك في الوسط القاعدي [27، 28].

## Temperature

### 5-4-1 درجة الحرارة

تلعب درجة الحرارة دورا هاما في عملية الامتزاز ونوع الامتزاز وطبيعة المادة الممتزة والسطح الماز [29]، غالبا ما تكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة (Exothermic) وفقا لمبدأ لي شاتليه (Le-Chatelier principle) حيث زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى نقصان في سعة الامتزاز كما في الامتزاز الفيزيائي والسبب في ذلك هو ان زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الماز وبالتالي يؤدي إلى زيادة احتمالية انفصال الجزيئات الممتزة عن السطح الماز وعودته إلى داخل المحلول [30]، أما إذا كانت عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic) كما في الامتزاز الكيميائي فأن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز لان الزيادة في درجة الحرارة يؤدي إلى أختراق الجزيئات الممتزة بنسبة أكبر وبذلك يزداد سرعة انتشارها فيه وبذلك يتبعه زيادة في عملية الامتزاز [31، 32].

## 6-4-1 الشدة الأيونية

## Ionic strength

إنَّ للشدة الأيونية تأثيراً على عملية الامتزاز بالاعتماد على طبيعة السطح الماز والمادة الممتزة [33]، إذا كانت الزيادة في الشدة الأيونية للمادة المضافة تعمل على زيادة ذوبان المادة الممتزة فأن ذلك يؤدي إلى تقليل سعة الامتزاز (قاعدة تروبي) وأن وجود ايونات مشابهة (مماثلة) لأحد ايونات المادة الممتزة يؤدي إلى تكوين أيون مشترك مما يقلل من ذوبان المادة الممتزة ويزيد من عملية الامتزاز، أما زيادة الشدة الأيونية للمواد الممتزة غير الأيونية يؤدي إلى حدوث عملية التملح (Salting out) مما يقلل من ذوبانية الممتز ويزيد من عملية الامتزاز [34، 35].

كذلك عند تكوين معقد تناسقي بين المادة الممتزة وبين عدد الأيونات المضافة إلى المحلول فإنه يؤثر في عملية الامتزاز ويعتمد هذا التأثير على ذوبانية وشحنة المعقد المتكون [36]، وبذلك لن يكون أي تأثير للشدة الأيونية على الاسطح غير القطبية على عكس الاسطح القطبية يكون هناك لها تأثير كبير نتيجة التنافس الحاصل بين الأيونات المضافة إلى المحلول والأيونات الممتزة على المواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز مما يقلل من عملية الامتزاز ، فأن زيادة الشدة الأيونية في حالة السطوح المازة المشحونة بشحنة مماثلة لشحنة المادة الممتزة يؤدي إلى تغطية السطح الماز بطبقة من الأيونات المخالفة بالشحنة لشحنة المادة الممتزة مما يزيد من سعة عملية الامتزاز والعكس صحيح [37]. ويمكن حساب الشدة الأيونية باستخدام المعادلة الآتية [38]:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C Z^2 \quad (1-2)$$

حيث تمثل:

$\mu$ : الشدة الأيونية (Ionic strength).

C: التركيز (Concentration).

Z: شحنة الأيون (Ion charge).

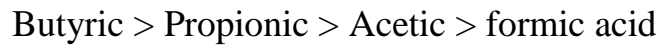
## Solvent and Traube's Rule

## 7-4-1 المذيب وقاعدة تروبي

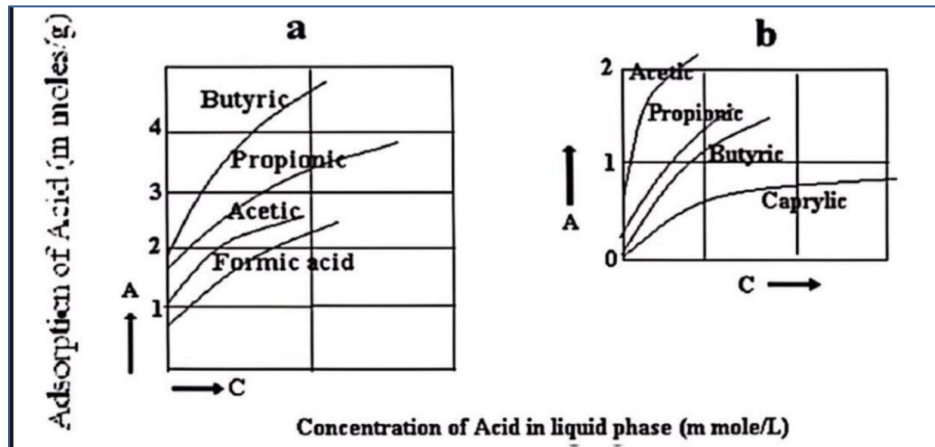
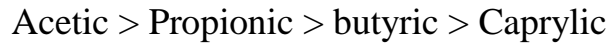
تتضمن عملية الامتزاز في المحلول حدوث تماس سطح الطور السائل مع سطح الطور الصلب معاً، ويكون الطور السائل نقياً أو يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه [39]. في عملية الامتزاز يكون للمذيب تأثير واضح على المذاب (جزيئات المادة الممتزة) والسطح الماز، حيث هناك تنافس بين

المذيب والمذاب (جزيئات المادة الممتزة) والسطح الماز ، وتزداد سعة الامتزاز عندما تكون ذوبانية المادة الممتزة المذابة واطئة (قليلة) في المذيب [40]. من اهم الدراسات التي اشارت إلى تأثير نوعية المذيب والسطح الماز هي دراسة تروبي وقاعدته التي سميت بأسمه ( Troube's Rule ) وتنص على أنه " تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية " [41].

يوضح الشكل (1-4 a) علاقة كمية الامتزاز لسلسلة من الحوامض الكربوكسيلية والتي تعد تطبيقا عمليا لقاعدة تروبي ( Troube's Rule ) امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية من محاليلها المائية على سطح فحم حيواني (كاربون) ووجد أن سعة امتزازها تزداد على النحو الآتي:



بينما الشكل (1-4 b) يوضح امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية على سطح هلام السليكا من التلوين فيظهر العكس من ذلك بأستخدام مذيب لاقطبي و سطح قطبي فوجد أن سعة الامتزاز للحوامض الكربوسيليه تترتب على النحو الآتي [42]:



الشكل (1-4) قاعدة تروبي

(a) امتزاز احماض كربوكسيلية من محاليل مائية على الفحم الحيواني.

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

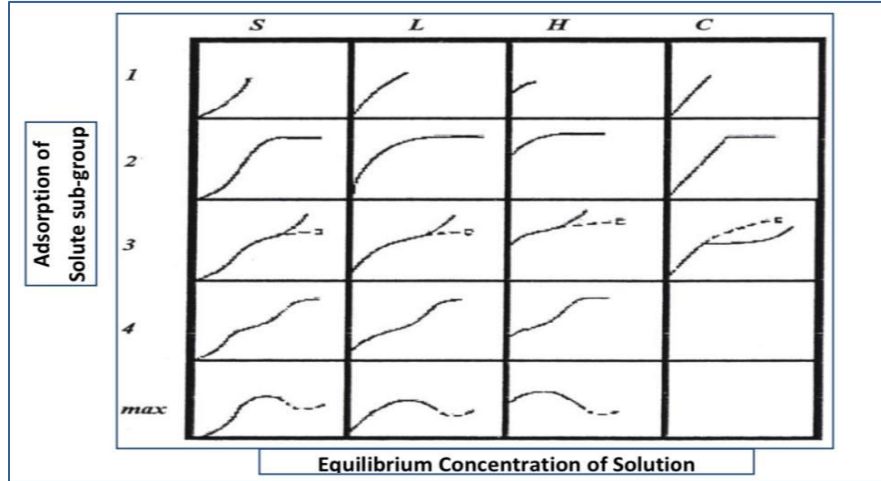
## Adsorption Isotherms

## 5-1 آيزوثيرمات الامتزاز

يمكن تعريف الأيزوثيرم بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة (Qe) على سطح ما وتركيز المادة الممتزة (Ce) عند حالة الاتزان بثبوت درجة الحرارة [43]. ويمكن الاستفادة من دراسة آيزوثيرمات الامتزاز في وصف طبيعة وظروف عملية الامتزاز وحساب قيم الدوال الترموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز.

وقد قام العالم (Giles) وجماعته بوضع تصنيف للأيزوثيرمات اعتمادا على هيئة المقاطع الابتدائية للأيزوثيرمات للمساعدة في فهم عمليات الامتزاز واعطى هذه التصنيفات رموزا هي (S, L, H, C) وتوجد ضمن هذه الاصناف الرئيسية أصناف ثانوية يشار إليها ب(1,2,3,4 and max) كما موضح في الشكل (5-1) [44].

- 1- الصنف (S) : يتخذ الأيزوثيرم فيه شكل حرف (S) والذي يشير إلى أن توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز مائلا أو عموديا والذي يشير إلى انجذاب عالي للجزيئات الممتزة باتجاه طبقة الامتزاز فضلا عن إن المذيب يعاني امتزازا شديدا على السطح [45].
- 2- الصنف (L) : هو صنف خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) ويكون توجه الجزيئات على الطبقة السطحية للمادة المازة افقيا كما ان الامتزاز يكون احادي الطبقة مثل امتزاز الهيدروكربونات الحلقية والسلاسل الكربونية [46].
- 3- الصنف (H) : هو صنف يخص الامتزاز ذو الانجذاب العالي (High Adsorption Affinity) ويمكن ملاحظته غالبا في المحاليل المخففة جدا وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة جدا مثل البوليمرات [47].
- 4- الصنف (C) : يشير هذا الصنف إلى وجود معامل التوزيع (Partition constant) من المادة الممتزة من جهة والمحلول مع السطح الماز من جهة أخرى كما يدل على احتمالية عالية لحدوث الامتزاز الكيميائي [48].



الشكل (5-1) تصنيف (Giles) لآيزوثيرمات الامتزاز.

## Theories of Adsorption

## 6-1 نظريات الامتزاز

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

جدول (2-1) انواع الآيزوثيرمات

Isotherm	Type of adsorption	Equation
Langmuir <sup>[49]</sup>	Physical and Chemical	$Q_e = \frac{abCe}{1 + bCe}$
Freundlich <sup>[50]</sup>	Physical and Chemical	$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log Ce$
Temkin <sup>[51]</sup>	Chemical	$Q_e = B \ln A (A_T \cdot Ce)$
Redlich-peterson <sup>[52]</sup>	Physical and Chemical	$Q_e = \frac{Kp}{1 + apg}$
Toth <sup>[53]</sup>	Multimolecular Physical	$Q_e = \frac{aCe}{(K_T + Ce^n)^{1/n}}$



## Langmuir Adsorption equation

## 1-6-1 معادلة لانكماير للامتزاز

تشير الدراسات إلى أن المعادلات الرياضية التي وضحت عمليات الامتزاز تختلف من امتزاز الغازات عن امتزاز السوائل ، وضعت معادلة لانكماير أساساً لتفسير امتزاز الغازات على أسطح المواد الصلبة وكما طبقت هذه المعادلة لامتزاز المواد المذابة في الطور السائل على أسطح المواد الصلبة لاسيما اغلب الملوثات ذائبة في الماء مثل الاصبغ ، وهذه المعادلة شهدت انتشاراً واسعاً بعد أن طورت من قبل (Irving Langmuir) عام 1918 م لوصف امتزاز جزيئات الغاز على سطح صلب مستوي ، وافترض لانكماير إن الامتزاز لطبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة واستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة في التغطية الواطنة للسطح.

تزداد كمية المادة الممتزة سريعاً بداية الامتزاز ثم تصل إلى مرحلة الثبات بسبب عملية الابتزاز (Desorption) إذ تستند معادلة لانكماير عامة على من عدد الفرضيات الأساسية وهي :

- 1- جميع مواقع الامتزاز متساوية وثابتة وتوزيع الطاقة على السطح يكون منتظماً عندما يكون سطح المادة الممتزة متجانس (Homogenous) .
- 2- يحدث معظم الامتزاز بنفس الآلية.
- 3- لا يحصل تفاعل للجزيئات الممتزة مع بعضها البعض.
- 4- في حالة الحد الأقصى من الامتزاز، تتشكل طبقة رقيقة لا توضع الجزيئات الممتزة على الجزيئات الأخرى الممتزة سابقاً ولكن فقط على الأسطح الحرة .

نادراً ما تكون هذه الفرضيات اعلاه جميعها صحيحة ، ربما توجد عيوب على السطح وليس بالضرورة أن تكون الجزيئات الممتزة غير نشطة وليس بالضرورة ان تكون الية امتزاز الجسيمات الأولى لتكون هي نفسها بالنسبة للجزيئات اللاحقة ، تكون الفرضية الرابعة الأكثر احتمالاً لأنه معظم الجزيئات سوف تمتز على الطبقات الرقيقة . يعتبر (Langmuir isothermal) هو الخيار الأول لمعظم نماذج الامتزاز، ولديه العديد من التطبيقات في حركية السطح . تمثل المعادلة (3-1) معادلة لانكماير للامتزاز من المحلول<sup>[54]</sup>.

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{abCe}{1+bCe} \quad (3-1)$$

إذ أن:

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

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

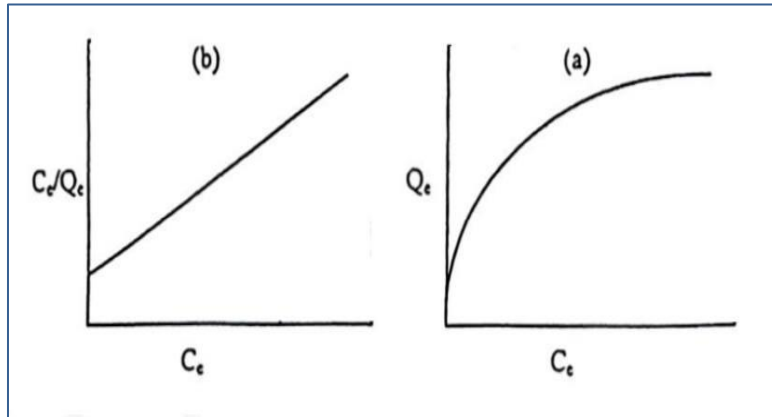
$a$ : سعة الامتزاز العظمى عندما ينتشع سطح الامتزاز كلياً بوحدات  $(mg.g^{-1})$ .

$b$ : ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز أو ثابت الاتزان كما مشار في المعادلة (3-1)

ويمكن كتابة المعادلة (3-1) بالصورة الخطية لتصبح على النحو الآتي:

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \quad (4-1)$$

وعند رسم  $C_e/Q_e$  مقابل  $C_e$  فان الميل يساوي  $1/a$  وتقاطعه يساوي القيمة  $1/ab$  ، كما في الشكل (6-1) [55].



شكل (6-1) (a): أيزوثيرم لانكماير (b): العلاقة الخطية لأيزوثيرم لانكماير

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

في عام (1926)م وضع العالم الالمانى فريندلش (Freundlich) معادلة تعد من أهم المعادلات المستعملة بنجاح في حالة الامتزاز من المحلول عندما تكون السطوح معظمها غير متجانسة ( Hetrogeneous)، اي أن التغيرات في الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب وقوع مواقع الامتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة ،وهذا يؤدي إلى تغير في ايزوثيرم الامتزاز. وبذلك وضعت معادلة فريندلش لتمثيل التغير في مقدار المادة الممتزة ( $Q_e$  سعة الامتزاز) في وحدة المساحة أو كتلة المادة

الممتزة مع تركيز الاتزان (Ce)، والصيغة الرياضية لمعادلة فريندلش تكون كما في المعادلة (1-5) [56].

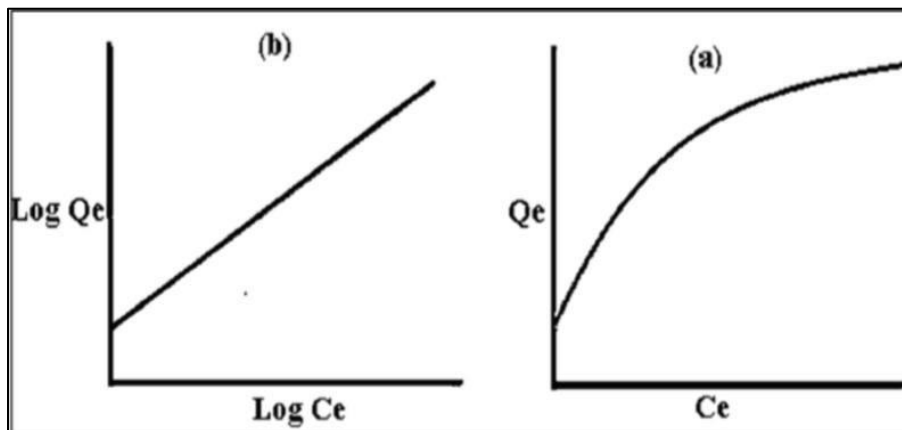
$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5-1)$$

وبأخذ اللوغارتم لمعادلة (5-1) نحصل على

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

إذ أن  $(K_f, n)$  ثوابت فريندلش التجريبية ( $n$  مقياس لشدة الامتزاز، بينما  $K_f$  مقياس لكمية الامتزاز) التي يمكن الحصول عليها من رسم العلاقة بين  $(\log Q_e)$  مقابل  $(\log C_e)$  حيث نحصل على خط مستقيم ميله  $(\frac{1}{n})$  وتقاطعته  $(\log K_f)$ ، وتعتمد قيم هذه الثوابت على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة.

تختلف معادلة فريندلش عن معادلة لانكماير في تطابقها مع الامتزاز الفيزيائي عندما يكون بسمك عدة طبقات فضلاً عن ذلك فهي تنطبق على أسطح المواد الغير متجانسة (Hetrogeneous)، كما في شكل (7-1).



الشكل (7-1) (a): أيزوثيرم فريندلش (b): العلاقة الخطية لأيزوثيرم فريندلش

## Temkin Adsorption Equation

## 3-6-1 معادلة تمكن للامتزاز

اقترح العالم تمكن أن الحرارة المرتبطة مع عملية الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة سوف تنخفض خطياً مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الماز (Adsorbent). ويمكن تمثيل أيزوثيرم تمكن بواسطة المعادلة (7-1)<sup>[57]</sup>:

$$Q_e = B \ln (A_T \cdot C_e) \quad (7-1)$$

حيث ان:

$A_T$ : ثابت توازن الربط يمثل اقصى طاقة ارتباط .

$B$ : ثابت ايزوثيرم تمكن الذي يمكن حسابه من المعادلة الآتية:

$$B = \frac{RT}{b} \quad (8-1)$$

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

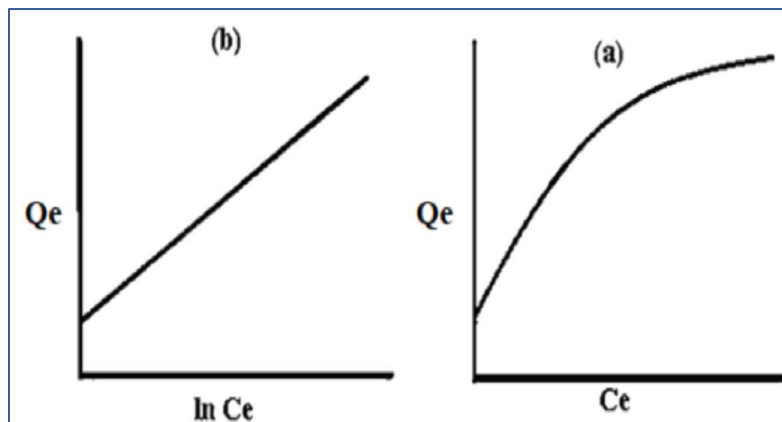
$T$ : درجة الحرارة المطلقة (K).

$b$ : ثابت حرارة الامتزاز ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

الشكل الخطي لمعادلة تمكن هو:

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (9-1)$$

يمكن حساب قيم ( $A_T, B$ ) من خلال الميل والقطع بواسطة الرسم البياني بين ( $Q_e$ ) مقابل ( $\ln C_e$ ) حيث يساوي ميل المعادلة  $B$  بينما قطع المعادلة هو قيمة  $B \ln A_T$  كما موضح في الشكل (8-1).



الشكل (8-1) (a) : أيزوثيرم تمكن (b): العلاقة الخطية لأيزوثيرم تمكن

## 7-1 العوامل المساعدة (المحفزة) كأسطح مازة

### Catalysts as Adsorption surface

يعرف العامل المساعد(المحفز) هو المادة الكيميائية التي تزيد من سرعة التفاعل دون ان يحصل عليها اي تغيير في تركيبها الكيميائي [58] ، وتلعب هذه العوامل دورا مهما في إزالة الملوثات ومعالجتها مثل إزالة الاصباغ من المحاليل المائية لأنه هذه العوامل تمتاز بامتلاكها مواقع فعالة على سطحها التي ترتبط مع المواد المتفاعلة في مرحلتها الانتشار والامتزاز من حركيات العامل المساعد (المحفز) [59].

يمكن تصنيف العوامل المحفزة إلى: عوامل محفزة فلزية ومركبة.

### Metallic Catalysts

#### 1-7-1 العوامل المحفزة الفلزية

ان لهذا النوع من العوامل عدة اشكال كأن يكون سلكاً أو شريطاً أو غشاء فلزي مرسب على سطح معدن أو زجاج أو على هيئة سبيكة من فلزين أو اكثر يستخدم كعامل محفز ، ويمكن تواجده بحالة غروية أو عالقة في المحلول . وإن تطبيقات هذا النوع واسعة منها استعمالها كعامل محفز وكذلك استعمال في هدرجة الهيدروكربونات وتحسين خواص الوقود السائل [60].

### Composite Catalysts

#### 2-7-1 العوامل المحفزة المترابطة

عندما يتكون العامل المحفز من مركبين أو اكثر يسمى بالعامل المحفز المركب ، وتصنف حسب المادة الأولية التي يصنع منها العامل المحفز إلى طبيعية ( انواع الاطيان Clays ، البوكسايت Bauxite ، البورسلينات Porcelain ) أو يمكن تحضيرها من موادها الأولية الكيميائية النقية (أكاسيد العناصر الفلزية metal oxide) [61].

يتكون العامل المحفز من ثلاثة مكونات أساسية :

1- المكون الفعال (Active component) : هو المسؤول الرئيسي عن التفاعل الكيميائي ويعد الخطوة الأولى في تركيب العامل المحفز ، يمكن تصنيف المكونات الفعالة اعتمادا على التوصيلية كما موضح في الجدول (3-1) [62].

جدول (3-1) تصنيف المواقع الفعالة للعوامل المحفزة

التوصيلية	الصف	نوع التفاعل	التفاعلات	الامثلة
موصلات	الفلزات	أكسدة واختزال	هدرجة، أكسدة، تحلل مائي	Ag , Cu , Fe , Ni , Pt ,Pd
اشباه الموصلات	الأكاسيد والكبريتيدات	أكسدة واختزال	هدرجة، أكسدة، تحلل مائي	CuO , Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO...etc
العوازل	الأكاسيد	ايون كاربونيوم	البلمرة، الجناس، التكسير	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zeolites

2- الحامل أو الساند (Supporter): أن للحامل (الساند) دوراً في تجهيز المكون الفعال في العامل المحفز بمساحة سطحية مناسبة ومسامية واستقرارية عاليتين. من الامثلة على المواد الحاملة هو أكسيد المغنيسيوم الذي يمتاز بمساحة سطحية كبيرة ويعمل على تخفيف العامل المحفز المستخدم [63].

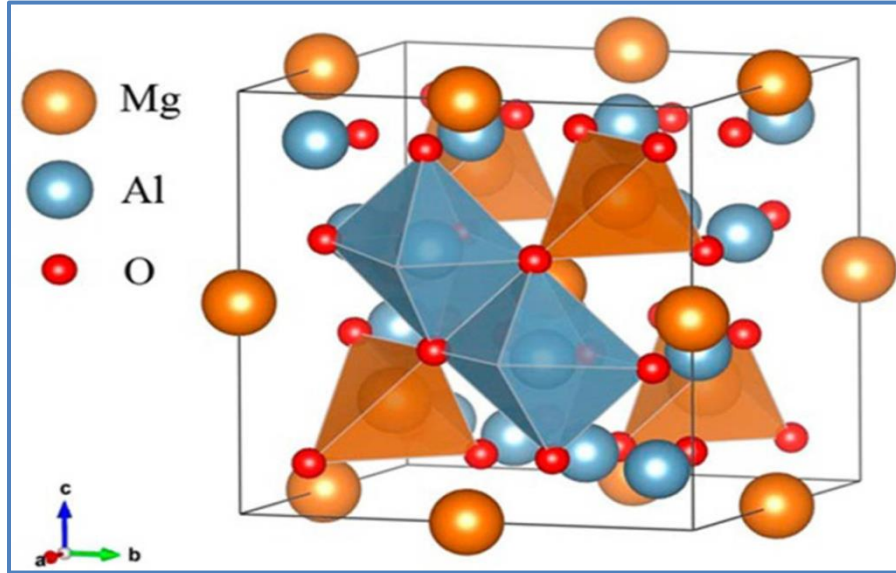
3- المرقيات (Promoters) : هي مواد غير فعالة بمفردها تزداد فعاليتها عند اضافتها للعامل المحفز والذي يزيد من معدل سرعة التفاعل ، وأن اضافة كمية صغيرة من هذه المرقيات إلى العامل المحفز سيزيد من الفعالية والاستقرارية والانتقائية . إذ تعمل زيادة الانتقائية أو الخاصية الالكترونية على تثبيط نمو السطح وتلبده وتمنع تسمم العامل المحفز فمثلاً (MgO) يعيق تلبد المكون الفعال للعامل المحفز و (SiO<sub>2</sub>) تزيد من الاستقرارية الحرارية [64].

## Spinel

## 8-1 السباينل

السباينل هو مجموعة من المركبات اللاعضوية الموجودة بالطبيعة وتعد من أكبر المجموعات وتمتاز امتلاكها بنية ملبنة بالأيونات الموجبة والسالبة . تكتب صيغة بنية السباينل الكيميائية AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> للا نظمة الموجبة ( II-III ) هي اما الانظمة الموجبة ( IV- II , III- II , V/ III- I ) هي A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> [65] ، أن وحدة الخلية في السباينل من النوع العكسي Invers spinel تتكون من ثمان جزيئات من صيغة AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> متمثلة بصيغة A<sub>8</sub>B<sub>16</sub>O<sub>32</sub> تكون فيها الايونات الموجبة والسالبة مكعبية مغلقة كما موضح في الشكل (9-1) ، وتتمتع هذه المركبات بخصائص فيزيائية وكيميائية جيدة

مثل الاداء الكهرومغناطيسي العالي والثبات الكيميائي الممتاز والتباين المغناطيسي البلوري والصلابة الميكانيكية [66].



(9-1) التركيب البلوري للسباينل

## 9-1 التلوث بالصبغات

### The Pollution by Dyes

تعد الاصباغ من اكثر الملوثات في مياه الصرف الصحي والصناعي لما تطرحه الصناعات التي تستهلك الاصباغ في تلوين منتجاتها من المنسوجات والمواد الغذائية والبلاستيكية وان معظم هذه الصبغات سامة و مسرطنة وضارة على حياة الانسان والبيئة المائية [67]، فأصبحت مصدرا لتلوث البيئة وذلك بسبب القابلية على الاحتفاظ بالوانها وصيغتها التركيبية عند تعرضها للشمس فضلا عن مقاومتها العالية للتحلل البيولوجي [68].

الصبغات (Dyes) هي مركبات عضوية ملونة إذ يمكن ان ترتبط بالمواد المراد صباغتها بطريقة مباشرة أو بمساعدة المثبتات مما تكسبها الواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأكسجين والحوامض والقواعد ، وتعود ثباتية الوان الصبغات إلى وجود مجموعات وظيفية معينة في المركب مما تؤدي إلى جعله ملوناً إذ يطلق عليها بالمجموعات الكروموفورية ( Chromophores ) وتعني المجموعات الحاملة للون ( colour bearing groups ) وتشمل على (  $-C=O$  ,  $-C=S$  ,  $-C=C-$  ,  $-N=N-$  ,  $-NO_2$  ,  $-N=O$  ) , وهناك مجموعات تعمل على زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة

الكروموفورية وسميت هذه المجموعات المساعدة أو الاكسوكرومات (Auxochromes) وتعني معمقات اللون وهي مجاميع دافعة للالكترونات فضلاً عن اهميتها في زيادة شدة اللون فأنها تمنح الصفة الحامضية أو القاعدية وبذلك تزيد قدرتها على الارتباط بالسطوح المازة. ويمكن تصنيف الصبغات إلى عدة انواع بالاعتماد على التركيب الكيميائي للصبغة كما موضح في الجدول (4-1) [69، 70]

جدول (4-1) تصنيف الصبغات

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

### 1-9-1 صبغة Indigo Carmine (IC)

وهي صبغة انيونية تستخدم على نطاق واسع في صناعة النسيج لصبغة الملابس (الجينز الازرق) وفي صناعة المواد الغذائية وصناعة مستحضرات التجميل وكأداة مساعدة في التشخيص وأيضاً تم استخدامها كدليل في تفاعلات الاكسدة والاختزال في الكيمياء التحليلية [71]، وتصنف على أنها صبغة سامة بسبب تأثيرها الضار على صحة الانسان ويمكن أن يسبب ملامسته للعينين إلى تلف القرنية والملتحمة بشكل دائم وتسبب تهيج في الجهاز الهضمي يؤدي إلى الغثيان والقيء والاسهال، وقد تسبب أيضاً تهيجاً في الجهاز التنفسي قد تشمل اعراضه السعال وضيق التنفس [72، 73]، إذ يتكون هيكل هذه الصبغة من حلقتين بنزين واثنين من السلفونات المشحونة السالبة مما يجعلها غير قابلة للتحلل البيولوجي وشديدة السمية ومسببة للسرطان للحياة البشرية والمائية [74]. وتركيبها وصفاتها الفيزيائية موضحة في الجدول (5-1).

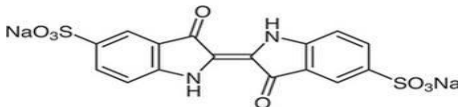
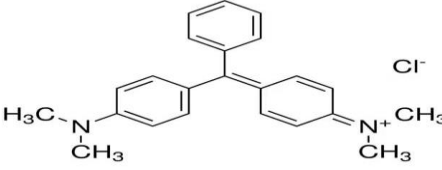


## 2-9-1 صبغة (MG) Malachite green

وهي صبغة كاتيونية تنتمي إلى (Tri phenyl methane dye) تتكون مجموعة الاكسوكروم من البروتونات القابلة للذوبان في الماء عند درجة حموضة منخفضة لتحمل شحنة موجبة ، تستخدم هذه الصبغة بشكل عام لصبغة القطن والحريير والورق والصوف والاكريليك والمنتجات الجلدية وكعامل تلوين غذائي ومضافات غذائية ومطهر طبي ومضاد للديدان ، كما انه يستخدم لعلاج الطفيليات والالتهابات الفطرية والبكتيرية في تربية الاسماك ، على الرغم من تطبيقاته الواسعة الا انه يسبب اثاراً سلبية للكائنات الحية المائية وصحة الانسان بسبب خصائصها السامة والمسرطنة لخلايا الثدييات ويعمل كمحفز لورم الكبد و يقلل من القدرة على تناول الطعام ومعدلات النمو والخصوبة، وكما يضر بالكبد والطحال والقلب والكلى والرئتين والعظام ويسبب الطفرات وكسور الكروموسومات وتسمم الجهاز التنفسي و تسبب تهيجاً عند ملامستها للجلد وينتج تأثيرات مسخية للجهاز العصبي والدماغ [75،76].

ويمكن توضيح الخواص الفيزيائية والصبغة الكيميائية لصبغتي (Malachite green) و (Indigo carmine) في الجدول (5-1) [77-79].

الجدول (5-1) الخواص الفيزيائية والصبغة الكيميائية لصبغتي (Indigo carmine) و (Malachite green).

Dye name	Indigo carmine (IC)	Malachite green (MG)
Molecular structure		
Chemical formula	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Molecular weight	466.36 g.mol <sup>-1</sup>	364.911 g.mol <sup>-1</sup>
IUPAC name	3,3'-dioxo -2,2'-bisindolyden-5,5'-disulfonic acid disodium salt	4-[(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methyl]-N,N-dimethylaniline
Appearance	Dark blue powder	Green crystal
$\lambda_{max}$ (nm)	610 nm	618 nm
Melting point	>300 °C	112 °C
Solubility	10 g.L <sup>-1</sup>	40 g.L <sup>-1</sup>

## 10-1 المسح في الادبيات

## The Literature survey

أصبح الامتزاز علم واسع التطبيق، إذ فتح افاقاً جديدة في مختلف العلوم ومجالات الحياة وهو في تقدم مستمر، إذ استعملت طريقة الامتزاز كإحدى الحلول الناجحة في معالجة مشكلات تلوث المياه الناتجة من مخلفات المياه الصناعية ولاسيما مخلفات الصباغة والنسيج، وهناك الكثير من الدراسات والابحاث في مجال معالجة المياه الصناعية لإزالة هذه الاصباغ الملوثة باتباع طريقة الامتزاز باستخدام سطوح مازة مختلفة بعضها مشتقة من مصادر طبيعية والأخرى محضرة من مواد كيميائية أولية .

### جدول (6-1):مسح ادبيات صبغة Indigo carmine

ت	اسم الباحث	السطح الماز	ظروف الامتزاز	نماذج أيزوثيرمات الامتزاز	المصادر
1	Adam, Fatima A. Ghoniem, M. G. Diawara, Moussa Rahali, Seyfeddine Abdulkhair, Babiker Y. Elamin, M. R. Aissa, Mohamed Ali Ben Seydou, Mahamadou	أوكسيد اليزموث المطعم بأوكسيد المغنيسيوم MgOBi <sub>2</sub>	تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل تركيز الصبغة الأولي ، وقت التلامس ، تركيز المنشطات ودرجة الحموضة لتعزيز قدرة الامتزاز بقدرة $126\text{mg.g}^{-1}$ عند الزمن $47\text{min}$ و $\text{pH}=7$ .	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم Freundlich	[80]
2	Fatombi, Jacques K. Osseni, Semiyoun A. Idohou, Esta A. Agani, Ignace Neumeyer, David Verelst, Marc Mauricot, Robert Aminou, Taofiki	Polysaccharide القلوي القابل للذوبان لبذور البابايا الكاريكا بشكل منفرد أو في شكل خليط ثنائي	اجريت سلسلة من التجارب من خلال متغيرات تجريبية مثل الاس الهيدروجيني وتركيز الصبغة الأولي وجرعة الممتزات ووقت التلامس ودرجة الحرارة كانت سعة الامتزاز القصوى عند $30\text{min}$ . هي $168\text{mg.g}^{-1}$ .	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم Langmuir	[81]

[82]		تم دراسة العديد من التجارب المختلفة لمعرفة جرعة المواد الممتزة ووقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي ودرجة الحرارة وتم العثور على الظروف الفضلى لتكون 30min و 300ml و 40gm	رماد قشر الأرز (RHA)	Arenas, Cindy Natalia Vasco, Alexander Betancur, Mariluz Martínez, Juan Daniel	3
[83]	متطابقة مع نموذج آيزوتيرم Langmuir	وتمت دراسة المتغيرات التالية (الاس الهيدروجيني ، نسبة الصبغة الممتزة ، زمن التلامس ، التركيز الأولي للصبغة ، درجة الحرارة) وكانت السعة القصوى لإمتزاز الصبغة هو 60.24 .mg.g <sup>-1</sup>	مادة مازة نانوية من نفايات بذور المورينجا أوليفيرا	El-Kammah, Mai Elkhatib, Elsayed Gouveia, Susana Cameselle, Claudio Aboukila, Emad	4
[84]	متطابقة مع نموذج آيزوتيرم Langmuir	تمت دراسة تأثير زمن التلامس وتركيز الصبغة الأولي ودرجة الحموضة للمحلول وتوازن الامتزاز ، فوجد ان امتزاز صبغة Indigo carmine يتأثر بشكل كبير بمحلول الأس الهيدروجيني وتم تحديد سعة الامتزاز القصوى 154.5 mg.g <sup>-1</sup> عند pH=5	الياف نانوية مركبة معدلة على السطح وذلك بتجميد الجسيمات النانوية المغنيتيت المطلية بالسطح ( Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - NPs) مع mercaptopionic acid-3 على الياف نانوية متناهية الصغر من مادة البولي اكريلونيتريل باستخدام الغزل الكهربائي متبوعاً بالربط المشترك	Yazdi, Milad Ghadami Ivanic, M. Mohamed, Alaa Uheida, Abdusalam	5
[85]	متطابقة مع نموذج آيزوتيرم Freundlich	من خلال دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز تم الحصول على نسبة إزالة 99.71% خلال 40 دقيقة و pH=7 و 0.25g من المادة المازة .	جسيمات نانوية باستخدام نفايات المطبخ الشائعة مستخلص حبوب البنغال	Patil, Suryakant A. Kumbhar, Pramod D. Patil, Sandip K. Vadiyar, Madagonda M. Suryawanshi, Umesh P. Jambhale, Chitra L. Anuse, Mansing A. Kim, Jin H. Kolekar, Sanjay S.	6

## جدول(7-1):مسح ادبيات صبغة Malachite green

ت	اسم الباحث	السطح الماز	ظروف الامتزاز	نماذج آيزوثيرمات الامتزاز	المصادر
1	Badri, Arini Fousty Siregar, Patimah Mega Syah Bahar Nur Palapa, Neza Rahayu Mohadi, Risfidian Mardiyanto, Mardiyanto Lesbani, Aldes	مركب Mg-Al/Biochar	اجريت سلسلة من التجارب تم تقييم متغيرات تجريبية عدة تضمنت الصبغة التركيز الابتدائي للصبغة ، زمن الاتزان ،درجة الحرارة والذالة الحامضية وكانت السعة للامتزاز هي $70.922 \text{ mg.g}^{-1}$ .	متطابقة مع نموذج آيزوثيرم Freundlich	[86]
2	Uma, Y. C. Sharma, U.	نشارة الخشب	تمت دراسة الظروف الفضلى لعملية الإزالة والمتمثلة (زمن الاتزان ، كمية السطح الماز ، الذالة الحامضية ، درجة الحرارة ، الشدة الأيونية ) وإن النتائج التجريبية تشير إلى ان 5 g من السطح الماز (نشارة الخشب) قادرة على إزالة 93% من الصبغة ذو التركيز الابتدائي $20 \text{ mg.L}^{-1}$ عند زمن اتزان 100min.	متطابقة مع نموذج آيزوثيرم Freundlich	[87]
3	Figen Gündüz, Bahar Bayrak	قشر الرمان المكربن (CPP)	تم تحليل تأثير جرعة الممتزاز ودرجة الحموضة وتركيز الصبغة الأولي ووقت التلامس ودرجة الحرارة عند الإزالة عن طريق تجارب الامتزاز وتم تحديد الظروف الفضلى بدرجة حموضة 6 وتركيز الصبغة الأولي 30 $\text{mg.L}^{-1}$ ودرجة حرارة $50^\circ\text{C}$ وكانت السعة القصوى للامتزاز $31.45 \text{ mg.g}^{-1}$ .	متطابقة مع نموذج آيزوثيرم Langmuir	[88]
4	Banerjee, Sushmita Sharma, Gopesh C. Gautam, Ravindra Kumar Chattopadhyaya, M. C.	قشور الشوفان	تم اجراء تجارب الامتزاز لمعرفة سلوك الامتزاز من تركيز الصبغة الأولي ودرجة الحموضة في المحلول ووقت	متطابقة مع نموذج آيزوثيرم Freundlich	[89]

		التلامس ودرجة الحرارة ، وتم الحصول على الدالة الحامضية pH=8 ووقت التلامس 80min. وعند درجة الحرارة 313K ، إن سعة الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة ووجد أن سعة الامتزاز القصوى $83 \text{ mg.g}^{-1}$ .		Upadhyay, Siddh N. Sharma, Yogesh Chandra	
[90]		وتم تقييم تأثيرات العوامل التجريبية مثل جرعة المادة المازة ودرجة حرارة المحلول وزمن الاتزان وتركيز الصبغة الأولي ودرجة حموضة المحلول والشدة الأيونية والاس الهيدروجيني وتم الحصول على الإزالة في غضون 150min و 20 mg من السطح الماز عند درجة حرارة الغرفة وقيمة الاس الهيدروجيني هو 6 ، كانت السعة القصوى للإزالة $4.6 \text{ mg.g}^{-1}$ .	صفائح نانوية MXNS ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ )	Albukhari, Soha M. Abdel Salam, Mohamed Aldawsari, Ahad M. M.	5
[91]	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم و Langmuir Freundlich	دراسة العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز تركيز الصبغة الابتدائي ، زمن الاتزان ، كمية السطح الماز والدالة الحامضية تمت دراستها في درجات حرارية مختلفة تتراوح ما بين (300-330 K)	المخلفات الزراعية الصلبة	Shabudeen P.S.Syed	6
[92]	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم Langmuir	تمت دراسة متغيرات مختلفة مثل تركيز الصبغة الأولي ووقت التلامس وجرعة الممتزات ودرجة الحرارة لملاحظة تأثيرها على عملية امتزاز الصبغة . تم الحصول على أكثر من 95% من كفاءة الإزالة خلال 120min. بجرعة مازة تبلغ $1 \text{ mg.L}^{-1}$	أكياس السكر لمواد النفايات الزراعية	Barun Nilay Sharma Kumar Nandi	7

		لتركيز الصبغة الأولي 50 mg.L <sup>-1</sup> وإن السعة القصوى للامتزاز 190 mg.g <sup>-1</sup>			
[93]	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم Langmuir و Freundlich	تم تحسين ظروف التفاعل لدراسات الامتزاز بناءً على تركيز الصبغة الأولي ومعدل الجرعة ووقت التلامس ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة . تشير نتائج الدراسة الحالية إلى أن المركب modified chitosan composite يمكن أن يكون مادة مازة فعالة منخفضة التكلفة لإزالة صبغة MG من مياه الصرف الصحي.	مركب الكيتوسان المعدل	Arumugam, T. K. Krishnamoorthy, P. Rajagopalan, N. R. Nanthini, S. Vasudevan, D.	8
[94]	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم Langmuir	معدل إزالة الصبغة يتأثر بشكل كبير بالأس الهيدروجيني وجرعة الممتزات ووقت التلامس، تم العثور على مادة CS-ZnO لإزالة صبغة Malachite green من الوسط المائي بأستخدام جرعة منخفضة أي 1.2g مع قدرة امتصاص قصوى تبلغ 93.6% خلال 180min.	مركب الكيتوسان - أوكسيد الزنك	Muinde, Veronica M. Onyari, John M. Wamalwa, Benson Wabomba, John N.	9

## 11-1 الهدف من الدراسة

## Aim of Study

- 1- تحضير سطحين مازيين هما العاملان المحفزان المتراكبان نوع سبائك  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$ .
- 2- تشخيص السطحين المازيين بتقنيات FT-IR , XRD , SEM.
- 3- استخدام السطحين المازيين في تنقية المياه من الملوثات العضوية المتمثلة بإزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite green بعملية الامتزاز لأنها تعتبر من الصبغات العضوية السامة .
- 4- دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز مثل (زمن الاتزان ، وزن السطح الماز ، تركيز الصبغة ، درجة الحرارة ، الشدة الأيونية ، الدالة الحامضية).
- 5- دراسة أيزوثيرمات عملية الامتزاز ومعرفة نوع الامتزاز ومدى أنطباقه مع نماذج الامتزاز Langmuir , Freundlich , Temkin.
- 6- دراسة الدوال الترموديناميكية  $\Delta S$  ,  $\Delta H$  ,  $\Delta G$  ومعرفة هل عملية الامتزاز تلقائية أم لا ، وهل عملية الامتزاز باعثة أم ماصة للحرارة.

الفصل الثاني

Chapter Two

الجزء العملي

Experimental part



## Experimental part Instruments Used

## 2- الجزء العملي 1-2 الاجهزة المستخدمة

أستخدمت في هذه الدراسة الاجهزة الموضحة في الجدول (1-2)

### جدول (1-2) الاجهزة المستخدمة في الدراسة

المكان الذي يتوفر فيه الجهاز	الشركة	اسم الجهاز	ت
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة- قسم الكيمياء	Shimadzu,Japan	مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الحزمة UV – Visible Spectrophotometer Double Beam -1800	1
جامعة الكوفة / كلية الهندسة – قسم المواد	Shimadzu,Japan	جهاز حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Spectroscopy Lab XRD 6000	2
الجامعة التكنولوجية / كلية العلوم – قسم الفيزياء	Shimadzu,Japan	جهاز الأشعة تحت الحمراء IR Affinity – IS (FT-IR)	3
الجامعة التكنولوجية / كلية العلوم – قسم الفيزياء	Mira3 French	مجهر الماسح الالكتروني SEM Scanning electron microscopy	4
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة- قسم الكيمياء	Sartorius,Germany	ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية Electronic Balance TP-214	5
جامعة بابل / كلية العلوم - قسم الكيمياء	Gallenkamp,England	فرن تجفيف هوائي Oven Bs Size Two	6
جامعة بابل / كلية العلوم -قسم الكيمياء	Gallenkamp	فرن حرق Muffle Furnace Size-Two	7
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء	Universal Germany	جهاز الطرد المركزي Centerifuge – Hettich	8
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء	Korea PHONIK	جهاز قياس الدالة الحامضية pH-EC-450	9
جامعة بابل / كلية العلوم - قسم الكيمياء	Heldopha,Germany	مسخن ومحرك مغناطيسي Heater with magnatic stir MR Hei-standard	10
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء	Germany	حمام مائي هزاز Thermo stated shaker GFL(D-300)	11

## Chemicals of Materials

## 2-2 المواد الكيميائية

أستخدمت في هذه الدراسة مواد كيميائية الموضحة في الجدول (2-2) الذي يبين الصيغة الجزيئية لكل مادة والنقاوة والشركة المصنعة لها.

جدول (2-2) بعض صفات المواد الكيميائية.

ت	المادة الكيميائية	الصيغة الجزيئية	الأوزان الجزيئية g.mol <sup>-1</sup>	درجة النقاوة % أو التركيز	الشركة المجهزة
1	صبغة Indigo carmin(IC)	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	466.36	98%	Merck KGaA
2	صبغة Malachite green(MG)	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>	346.911	99%	Aldrich
3	خلات المنغنيز المائية	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	245.1	98%	B.D.H
4	نترات الحديد المائية	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	404	99%	CHEM- SUPPLY
5	نترات المغنيسيوم المائية	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	256.41	99%	B.D.H
6	كربونات الصوديوم	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	99%	B.D.H
7	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40.00	98%	B.D.H
8	حامض الهيدروكلوريك	HCl	36.640	36.5%	BAKER
9	كلوريد الصوديوم	NaCl	58.44	99.9%	HIMEDIA
10	كلوريد البوتاسيوم	KCl	74.551	99%	B.D.H
11	كلوريد المغنيسيوم	MgCl <sub>2</sub>	95.21	99%	HIMEDIA
12	كلوريد الكالسيوم المائية	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	147.02	98%	HIMEDIA

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

حضر مركب الاكاسيد النانوية نوع السباينل الثنائي المجرد  $MnFe_2O_4$  والمحمل على أوكسيد المغنيسيوم ( $MnFe_2O_4 - MgO$ ) بطريقة الترسيب المشترك لكاربونات الفلزات من محاليل نترات الفلزات المائية بالنسب الموضحة في الجدول (3-2) من اكاسيد الحديد الثلاثي وأوكسيد المنغنيز الثنائي وأوكسيد المغنيسيوم .

الجدول (3-2) النسبة الوزنية المئوية للمواد الأولية المحضر منها العامل المساعد  $MnFe_2O_4$  و

#### $MnFe_2O_4 - MgO$

النموذج	$Fe_2O_3\%$	$MnO\%$	$MgO\%$
$MnFe_2O_4$	60	40	0
$MnFe_2O_4 - MgO$	40	20	40

### 1-3-2 تحضير السطح الماز $MnFe_2O_4$ المجرد:

تم إذابة (15.17g) من نترات الحديد المائية  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  مع (13.85 g) من خلات المنغنيز المائية  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  في حجم (400ml) من الماء المقطر في بيكر زجاجي سعة (1L) وسخن المزيج في درجة حرارة (60-70 °C) مع التحريك ، وتم إضافة كاربونات الصوديوم  $Na_2CO_3$  كعامل مرسب قطرة قطرة باستخدام السحاحة لحين أكمال الترسيب عند دالة حامضية (pH=9)، وبعد أكمال عملية الترسيب يتم إجراء عملية التعتيق واعطاء الوقت الكافي لنمو البلورات الاستمرار بالتسخين والتحريك لمدة ساعتين بعدها رشح المحلول وجمع الراسب وتم غسله بالماء المقطر الساخن عدة مرات للحصول على راشح متعادل (pH=7) . جفف بعدها في درجة حرارة (120°C) وسحق ووضع في فرن الحرق بدرجة حرارة (600°C) لمدة 4 ساعات مع مرور الهواء في الفرن أثناء عملية التحميص لتحويل كاربونات الفلزات إلى أكاسيدها المقابلة<sup>[95]</sup>.

### 2-3-2 تحضير السطح الماز $MnFe_2O_4-MgO$ :

بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (1-3-2) تم تحضير السطح الماز المحمل على أوكسيد المغنيسيوم بأخذ الأوزان (25.45g) من  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و (6.92g) من  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  و (10.19g) من  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  وإذابتها في (400ml) من

الماء المقطر وتم إضافة كاربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  كعامل مرسب قطرة فقطرة باستخدام السحاحة لحين أكمال الترسيب عند دالة حامضية (pH=9)، وبعد أكمال عملية الترسيب يتم إجراء عملية التعتيق واعطاء الوقت الكافي لنمو البلورات الاستمرار بالتسخين والتحرك لمدة ساعتين بعدها رشح المحلول وجمع الراسب وتم غسله بالماء المقطر الساخن عدة مرات للحصول على راسح متعادل (pH=7). جفف بعدها في درجة حرارة ( $120^\circ\text{C}$ ) وسحق ووضع في فرن الحرق بدرجة حرارة ( $600^\circ\text{C}$ ) لمدة 4 ساعات مع مرور الهواء في الفرن أثناء عملية التحميص لتحويل كاربونات الفلزات إلى أكاسيدها المقابلة<sup>[96]</sup>.

## 4-2 تشخيص السطح الماز

تم تشخيص وفحص السطحين المازيين بتقنيات مطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR وحيود الأشعة السينية XRD ومجهر المسح الالكتروني FESEM.

## 5-2 تحضير المحاليل القياسية لصبغتي Indigo carmine(IC) و Malachite green(MG)

### Preparation of Standard Solutions For Indigo carmine and Malachite green

تم تحضير محلول صبغتي Indigo carmine و Malachite green بتركيز ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) وذلك بإذابة (0.1g) من الصبغة في 1L من الماء المقطر، ومنه حضرت عدة محاليل مخففة للصبغتين بتركيز تتراوح بين ( $5-50\text{mg.L}^{-1}$ ) و ( $2-18\text{mg.L}^{-1}$ ) لصبغتي Indigo carmine و Malachite green على التوالي وذلك بعملية التخفيف بالماء المقطر بإستعمال قناني حجمية سعة (25ml).

### Preparation of Salt Solution

### 6-2 تحضير محاليل الأملاح

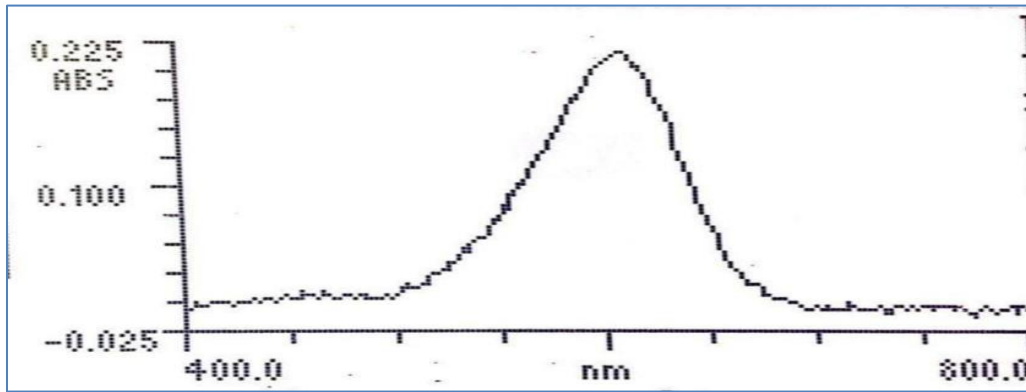
حضرت محاليل الأملاح لقياس ودراسة تأثير الشدة الأيونية وبتركيز (0.5M) لكل ملح وذلك من خلال إذابة (0.7305, 0.9319, 1.1901, 1.8377) g من املاح كلوريد الصوديوم ، كلوريد البوتاسيوم ، كلوريد المغنيسيوم و كلوريد الكالسيوم على التوالي في (25ml) من الماء

المقطر ، ومن هذه المحاليل تم تحضير التراكيز (0.02, 0.05,0.07)M وذلك بأخذ حجم معين من المحلول الاصلي وتخفيفه بالماء المقطر بأستعمال قناني حجمية سعة (25ml).

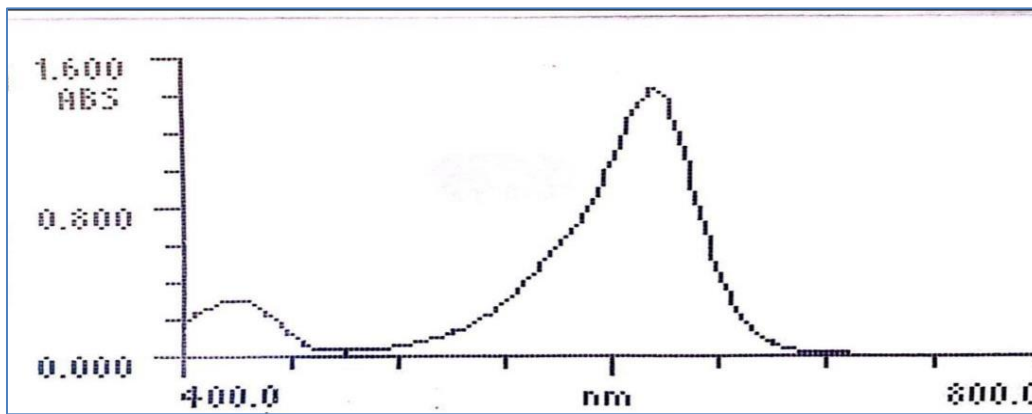
## 7-2 تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة

### Determination of $\lambda_{max}$ And Calibration curves for each dye

لتعيين الطول الموجي الأعظم الذي يحصل عنده اعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) للمحاليل المائية لصبغتي Indigo Carmine و Malachite green عن طريق المسح الطيفي للصبغتين بأستخدام مطياف الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) ضمن المدى (400-800nm) ، وجد ان قيمة ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Indigo carmine هي (610nm) كما موضحة في الشكل (1-2) ، أما قيمة ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Malachite green هي (618nm) كما موضحة في الشكل (2-2).



الشكل (1-2) : طيف الامتصاص للأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) لمحلول صبغة Indigo carmine ذو تركيز ( $10\text{mg.L}^{-1}$ ).

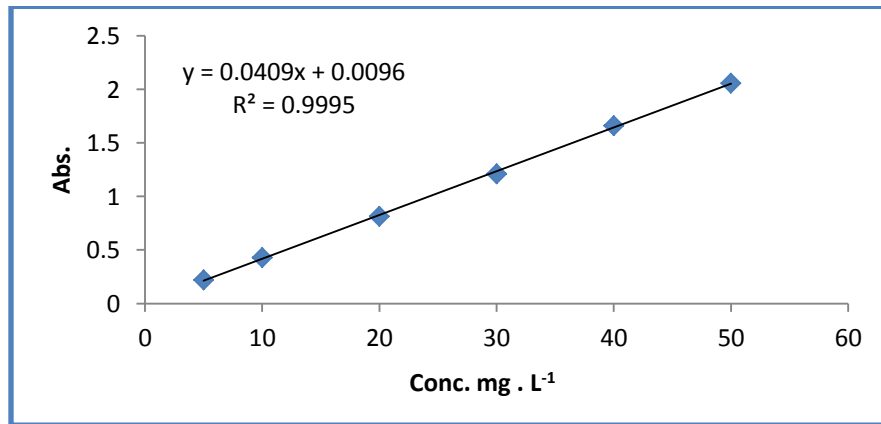


الشكل (2-2) : طيف الامتصاص للأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) لمحلول صبغة Malachite green ذو تركيز ( $10\text{mg.L}^{-1}$ ).

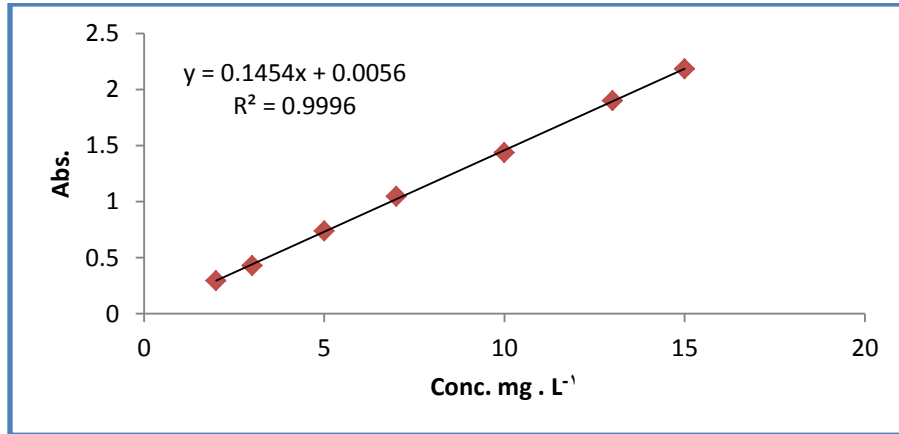
تم تعيين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز ، إذ تم تحضير تراكيز مختلفة ضمن المدى ( $5-50\text{mg.L}^{-1}$ ) لصبغة Indigo carmine و ضمن المدى ( $2-15\text{mg.L}^{-1}$ ) لصبغة Malachite green وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطولين الموجيين  $610\text{nm}$  و  $618\text{nm}$  لصبغتي Indigo carmine و Malachite green على التوالي كما في الجدول (2-2) ، وعند تطبيق قانون لامبرت – بير لرسم منحني المعايرة القياسي بين قيم الامتصاصية (Absorbance) مقابل قيم التركيز (Concentration)، حيث يمثل الشكل (2-3) منحني المعايرة لصبغة Indigo carmine ، أما الشكل (2-4) فهو يمثل منحني المعايرة لصبغة Malachite green.

جدول (2-4): قيم التراكيز والامتصاصية لصبغتي IC و MG.

IC		MG	
Con. التركيز $\text{mg.L}^{-1}$	الامتصاصية Abs.	Con. التركيز $\text{mg.L}^{-1}$	الامتصاصية Abs.
5	0.221	2	0.296
10	0.429	3	0.429
20	0.815	5	0.739
30	1.211	7	1.046
40	1.662	10	1.438
50	2.059	13	1.902



الشكل (2-3) منحني المعايرة لصبغة Indigo carmine في المحلول المائي عند الطول الموجي ( $610\text{nm}$ ) .



الشكل (4-2) منحنى المعايرة لصبغة Malachite green في المحلول المائي عند الطول الموجي (618nm).

### primary investigation

### 8-2 الاختبارات الأولية

أجري اختبار أولي للسطحين المازين المحضرين والمقارنة بينهما لكل من صبغتي Indigo و Malachite green و carmine . تم أخذ وزن 0.01g من السطح الماز و اضيف له 25ml من محلول الصبغة بتركيز 50 mg . L<sup>-1</sup> ثم وضع داخل حمام هزاز مائي لمدة 30 min عند سرعة رج (140 Cycle/min.) بعدها سحب 10ml من كل قنينة وفصل السطح الماز عن المحلول بعملية الطرد المركزي عند سرعة (3500 Cycle/min.) لمدة 10 min وكررت العملية لضمان الفصل بشكل تام .

تم قياس الامتصاصية للراشح عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة واستخرجت تراكيز الصبغتين بعد الامتصاص بواسطة منحنى المعايرة . ومن ثم تم حساب النسبة المئوية للامتزاز من المعادلة التالية:

$$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (2-2)$$

حيث أن:

Re% : النسبة المئوية لإزالة الصبغة (كفاءة عملية الامتزاز).

C<sub>o</sub> : تركيز الصبغة قبل الامتزاز (التركيز الابتدائي).

C<sub>e</sub> : تركيز الصبغة عند الاتزان (بعد عملية الامتزاز).

## 9-2 دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز

### Studying the optimum conditions for the adsorption process

بعد دراسة الاختبار الأولي للسطح الماز في إزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite green تم دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز.

### 1-9-2 تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز

#### Equilibrium Time of Adsorption System

لتحديد الزمن اللازم لحصول الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة حضرت ثلاثة عشر دورقاً حجماً سعة 25ml وضع في كل دورق تركيز  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  من الصبغة المحضرة و 0.005 g من العامل المحفز (السطح الماز) وفصل السطح الماز عن محلول الصبغة بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم رشحت المحاليل وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم 610nm و 618nm لكل من صبغتي Indigo carmine و Malachite green على التوالي بعد كل زمن من سلسلة الازمان المختلفة (5-120 min.) في درجة حرارة الغرفة 298K .

### 2-9-2 تأثير وزن السطح الماز

#### Effect of The Weight of Surface Adsorbent

ان تغير وزن السطح الماز له تأثير على الامتزاز، لذا دُرِسَ باستعمال تركيز مقداره  $(10 \text{ mg.L}^{-1})$  لكلا الصبغتين و باستعمال زمن رج مقداره (10min,20min.) لصبغتي Indigo carmine و Malachite green من على السطح الماز المجرد  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  والمحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  على التوالي . وباستعمال أوزان مختلفة من السطوح المازة تراوحت بين (0.001-0.03g) للسطح الماز المجرد  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  والمحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  على التوالي وعند درجة حرارة (298K)، بعد ذلك فصلت هذه المحاليل باستعمال جهاز الطرد المركزي ، ثم رشحت ، قيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ، بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقا بعدها حُسِبَت النسبة المئوية للإزالة.



**3-9-2 تأثير الدالة الحامضية****Effect of pH**

أجريت تجارب عديدة لبيان تأثير تغير الدالة الحامضية على نسبة الإزالة من خلال استعمال تركيز مقداره  $(10\text{mg.L}^{-1})$  من صبغتي Indigo carmine و Malachite green مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز ، مع تغير الدالة الحامضية ضمن المدى (2-11) ، بعدها اتخذت الإجراءات نفسها التي ذكرت في الفقرة السابقة (2-9-2).

**4-9-2 تأثير الشدة الأيونية****Effect of Ionic Strength**

أجريت تجارب عديدة لمعرفة تأثير الشدة الأيونية ، بعد تحضير المحاليل القياسية للأملاح أضيف حجم مكافئ من الاملاح ( $\text{NaCl}$  ,  $\text{KCl}$  ,  $\text{MgCl}_2$  ,  $\text{CaCl}_2$ ) للحصول على تراكيز  $(0.02\text{M}$  و  $0.05$  و  $0.07$ ) إلى دوارق حجمية سعة 25ml وأجريت عليها خطوات (2-9-2) بعد تحديد أفضل وزن للسطح الماز.

**5-9-2 تأثير درجة الحرارة****Effect of Temperature**

تم اجراء عدة تجارب لمعرفة تأثير درجة الحرارة على عملية الإزالة وسعة الامتزاز بأستخدام تركيز مقداره  $10\text{mg.L}^{-1}$  لصبغتي Indigo carmine و Malachite green مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الإزالة مع تغيير درجات الحرارة ضمن مدى الدرجات الحرارية (-298K) (338K) بأستخدام السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  والسطح المحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Mgo}$  . بعدها تم استخدام الإجراءات نفسها التي ذكرت في الفقرة السابقة (2-9-2).

## 10-2 أيزوثيرمات الامتزاز

## Adsorption Isotherm

للحصول على أيزوثيرم الامتزاز لكل صبغة مع السطح الماز فقد تم استخدام تراكيز مختلفة تراوحت بين ( $3-30\text{mg.L}^{-1}$ ) من صبغة Indigo carmine مع وزن مقداره ( $0.01,0.005\text{g}$ ) من السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و السطح المحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية بحدود  $\text{pH}=2$  وبأستخدام زمن رج مقداره  $20\text{min.}$  و  $10\text{min.}$  بأستخدام السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و السطح المحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  على التوالي ودرجات حرارية ضمن المدى ( $298-338\text{K}$ ). أما بالنسبة لصبغة Malachite green فقد تم استخدام تراكيز تراوحت بين ( $3-30\text{mg.L}^{-1}$ ) مع وزن مقداره ( $0.01,0.005\text{g}$ ) من السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و السطح المحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية  $\text{pH}=8$  وبأستخدام زمن رج مقداره  $20\text{min.}$  و  $5\text{min.}$  بأستخدام السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و السطح المحمل  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  على التوالي ودرجات حرارية ضمن المدى ( $298-338\text{K}$ ). وبعد ذلك تم فصل هذه المحاليل بأستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت هذه المحاليل وتم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة بأستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية-المرئية بعدها تم ايجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان ( $C_e \text{ mg.L}^{-1}$ ) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً وكما موضح في المعادلة الآتية:

$$A = mC_e + b \quad (3-2)$$

$A =$  الامتصاص.

$m =$  الميل (Slope).

$C_e =$  التركيز عند الاتزان ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$b =$  التقاطع (Intercept).

وبعد تعيين قيم  $C_e$  تم استخراج قيم السعة الوزنية للامتزاز ( $Q_e$ ) من المعادلة الآتية<sup>[97]</sup>:

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (4-2)$$

إذ إن:

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

$$C_0 = \text{التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدات } (\text{mg.L}^{-1}).$$

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

$$V = \text{الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات } (\text{L}).$$

$$m = \text{وزن المادة المازة بوحدات } (\text{g}).$$

تم أيضاً حساب النسبة المئوية لإزالة الصبغتين (Re%) باستخدام المعادلة (2-2).

الفصل الثالث

## Chapter Three

النتائج والمناقشة

Results And Discussion

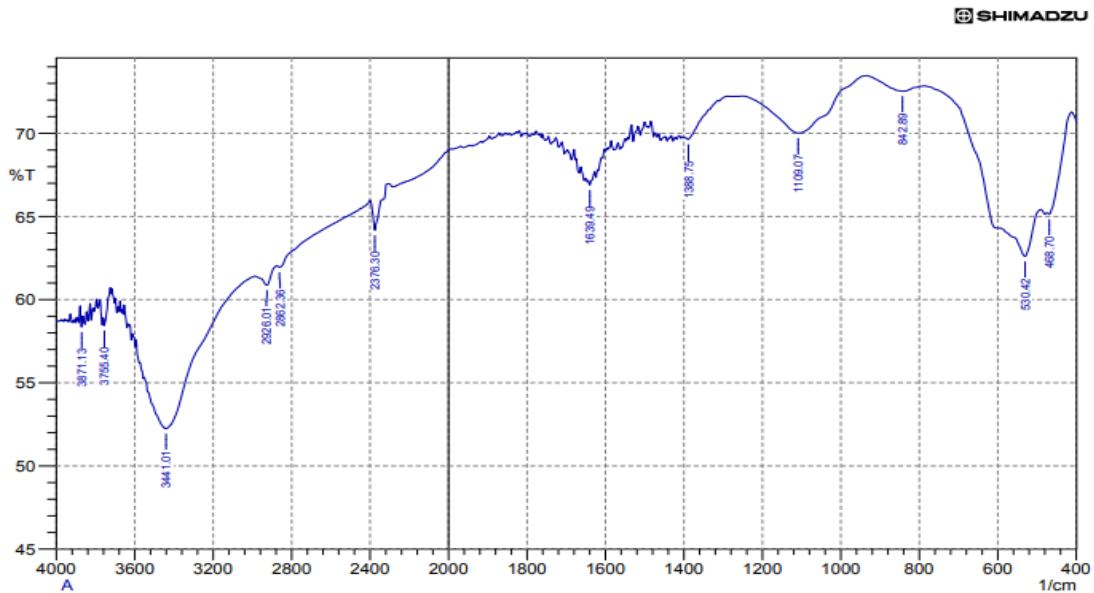
## Results and Discussion

## 3-النتائج والمناقشة

1-3 تشخيص السطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) نوع سباينل المركبCharacterization of ( $MnFe_2O_4$ ) Spinel composite1-1-3 تشخيص السطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) بتقنية FT-IR

أن المجاميع الفعالة للسطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) المحضر هي اكاسيد المنغنيز والحديد .

شخصت هذه المجاميع الفعالة بتقنية أطياف FT-IR ضمن العدد الموجي  $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$  . حيث ظهرت قمم امتصاص  $(530.42 , 468.70) \text{ cm}^{-1}$  للسطح الماز وهما مطابقة لأهتزازات المط لأواصر معقدات تهجين رباعي السطوح ( $-Fe^{+3}-O^{-2}$ ) ومعقدات ثماني السطوح ( $-Mn^{+2}-O^{-2}$ ) على التوالي . تُعزى هذه القيم الناتجة إلى بصمات الاصابع لامتصاص الأشعة تحت الحمراء ل  $MnFe_2O_4$  ، كون معظم اكاسيد الفلزات تظهر قممها اقل من  $(600 \text{ cm}^{-1})$  . وهذا يدل على أن العامل المحفز المركب نوع سباينل هو  $MnFe_2O_4$  . بينما نلاحظ وجود قمة امتصاص عند  $(3441.01 \text{ cm}^{-1})$  التي تدل على وجود مجاميع الهيدروكسيل في سطح الأوكسيد المتراكب [98]. كما موضحة في الشكل(1-3).



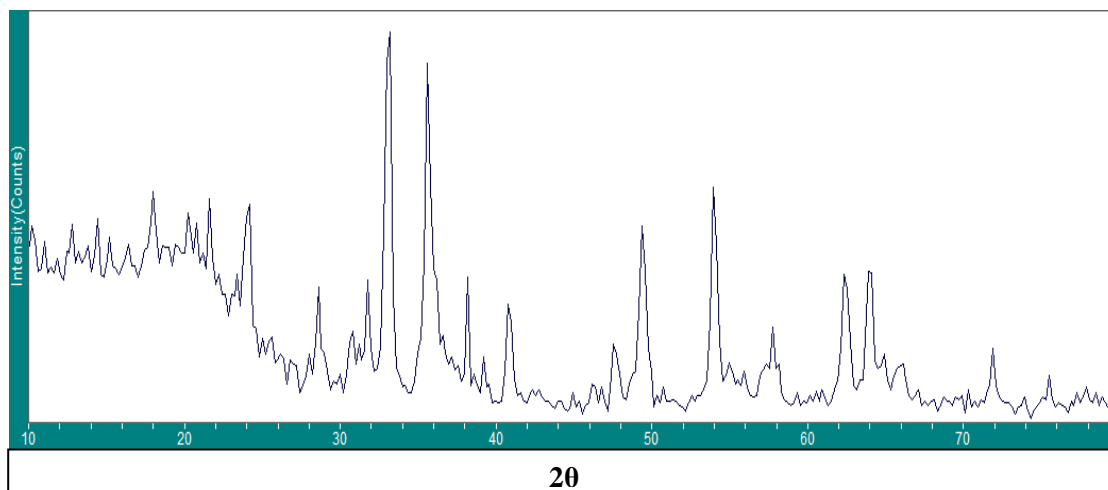
الشكل (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز  $MnFe_2O_4$ .

### 2-1-3 تشخيص السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) بتقنية XRD

اظهرت نماذج حيود الأشعة السينية XRD الموضحة في الشكل (2-3) للأوكسيد المحضر والموضحة قيمها في الجدول (1-3) وتتضمن قيم زوايا الحيود  $2\theta$  وقيم منتصف القمة الأعظم  $d(A)$  ومعاملات ملير  $(hkl)$  والتي تنسجم مع الشكل البلوري للمركب MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ذا تركيب مكعب وبنيتين ثمانية ورباعية السطوح يحتل فيها الأيون ثنائي الشحنة Mn<sup>2+</sup> مركز ثماني السطوح والأيون ثلاثي الشحنة Fe<sup>3+</sup> يحتل مركز بنية رباعي وثمانى السطوح بالشكل Fe<sub>tet</sub>(MnFe)<sub>oct</sub>O<sub>4</sub> اي يكون من الصنف السباينل العكسي Inverse spinel الذي يمتلك الصيغة  $(B^{3+})_{tet}(A^{2+}B^{3+})_{oct}$  ، إذ يحتل نصف ايونات الفلز ثلاثي الشحنة مواقع فجوات بنية رباعي السطوح والنصف الآخر وايونات الفلز ثنائي الشحنة تحتل فجوات بنية ثماني السطوح [100,99].

الجدول (1-3) قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم والحجم البلوري للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> المركب نوع سباينل.

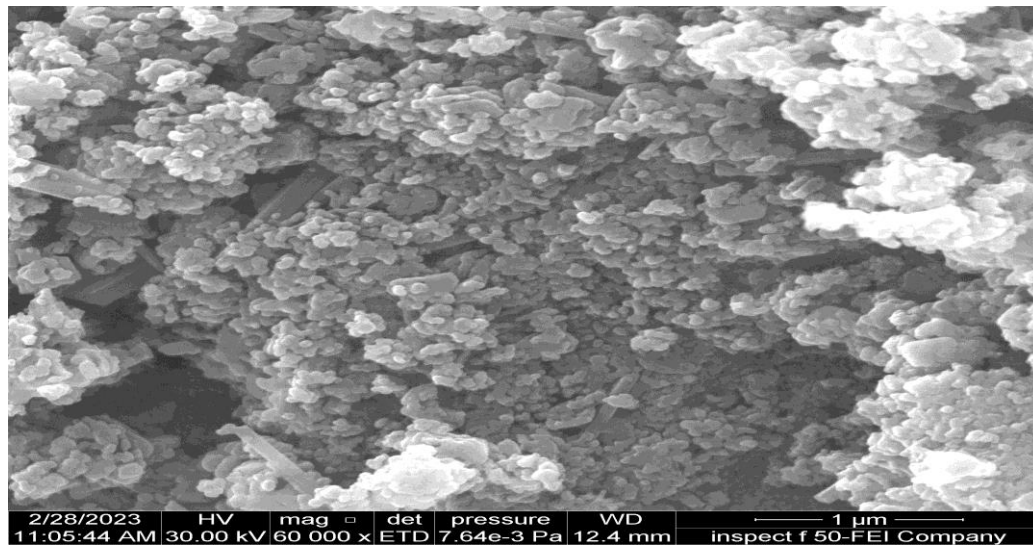
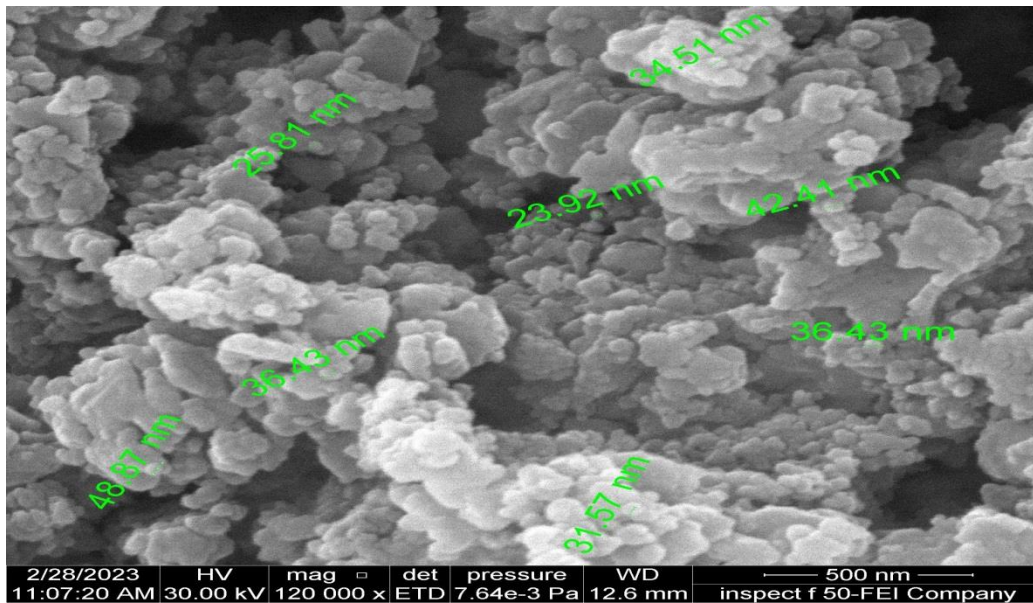
No	$2\theta$	$d(A)$	$hkl$	Crystalline size (nm)
1	33.126	0.27021	311	18
2	35.683	0.25141	222	16
3	49.425	0.18425	422	16
4	54.038	0.16956	511	20



الشكل(2-3) مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 3-1-3 تشخيص السطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) بتقنية (FE-SEM)

تم استخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني (FESEM) لمعرفة المظهر الخارجي للاجسام الصلبة وحجمها فضلاً عن المسافات البينية بينها. حيث اظهرت النتائج الموضحة في الشكل (3-3) إن حجم جسيمات السطح الماز  $MnFe_2O_4$  المحضر تراوحت من (33-47nm) ، ذات شكل كروي تتخللها مسافات بينية جيدة مما يعطي مساحة سطحية كبيرة ومواقع فعالة اكثر مما يزيد التصاق جزيئات الصبغة (المادة الممتازة ) على سطح المادة المازة وبالتالي تزداد سعة الامتزاز وكفاءة عملية الامتزاز<sup>[101]</sup>.



الشكل (3-3) شكل السطح الماز  $MnFe_2O_4$  المركب نوع سبائيل بتقنية FE-SEM.

2-3 الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي (IC) Indigo carmine و Malachite green (MG) من محاليلهما المائية باستخدام السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) المركب نوع سباينل.

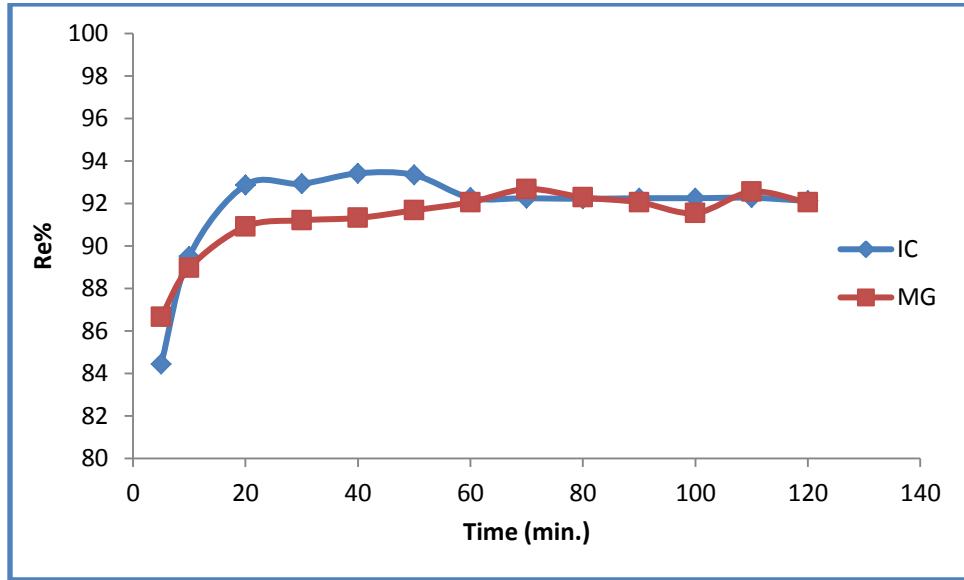
### 1-2-3 زمن الاتزان Equilibrium time

أن زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز، لذلك تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> وصبغتي IC و MG باستخدام وزن مقداره 0.005g من السطح الماز إلى محلول تركيزه 10mg.L<sup>-1</sup> من كلا الصبغتين وعند درجة حرارة مقدارها 298K وبأستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (5-120 min.) ، وجد أن افضل نسبة إزالة لكلا الصبغتين عند زمن 20min. كما موضحة في الجدول (2-3) والشكل (3-5).

جدول (2-3) قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> عند درجة حرارة 298K.

Time (min.)	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times 100\%$	
	IC	MG
5	84.44	86.66
10	89.51	88.97
20	92.87	90.91
30	92.93	91.21
40	93.42	91.32
50	93.34	91.68
60	92.27	92.06
70	92.25	92.68
80	92.22	92.29
90	92.25	92.06
100	92.25	91.55
110	92.27	92.55
120	92.12	92.05





الشكل (3-4) تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجة حرارة 298K .

### The Adsorption Isotherms

### 2-2-3 أيزوثيرمات الامتزاز

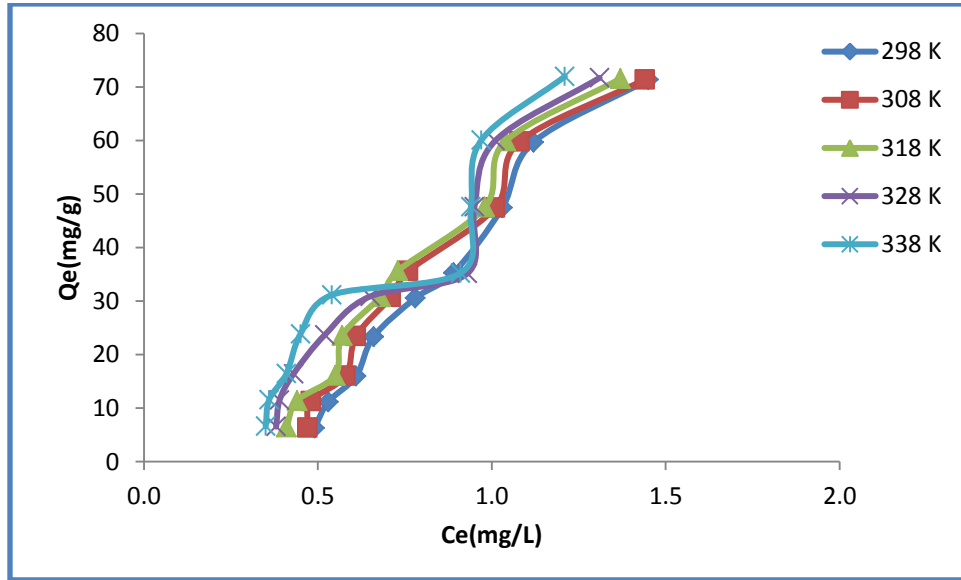
تمت دراسة امتزاز صبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  بتراكيز مختلفة (3-3)  $30mg.L^{-1}$  لكلا الصبغتين ، وتم الحصول على أيزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (3-3) عند درجات الحرارة المختلفة ضمن المدى (298-338K) وعند الظروف الفضلى لكل من الصبغتين.

تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Qe) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (2-10) .

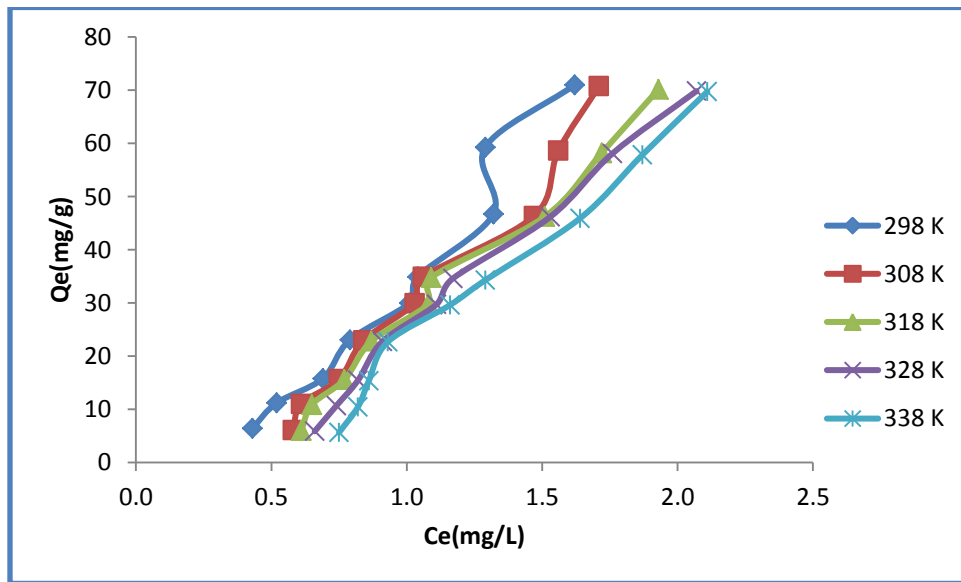
ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) والتركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لأيزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (3-5) و (3-6) والتي تبين ايزوثيرمات امتزاز صبغتي IC و MG على التوالي .

جدول (3-3) قيم السعة الوزنية للامتزاز  $Q_e$  وتركيز الاتزان  $C_e$  لصبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).

Temperature		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)
IC	3	0.49	6.28	0.47	6.33	0.41	6.48	0.38	6.55	0.35	6.63
	5	0.53	11.18	0.48	11.30	0.44	11.40	0.39	11.53	0.36	11.60
	7	0.61	15.98	0.58	16.05	0.55	16.13	0.43	16.43	0.41	16.48
	10	0.66	23.35	0.61	23.48	0.57	23.58	0.52	23.70	0.45	23.88
	13	0.78	30.55	0.71	30.73	0.68	30.80	0.65	30.88	0.54	31.15
	15	0.89	35.28	0.76	35.60	0.73	35.68	0.93	35.18	0.91	35.23
	20	1.03	47.43	1.01	47.48	0.98	47.55	0.95	47.63	0.94	47.65
	25	1.12	59.70	1.08	59.80	1.04	59.90	1.01	59.98	0.97	60.08
	30	1.45	71.38	1.44	71.40	1.37	71.58	1.31	71.73	1.21	71.98
MG	3	0.43	6.43	0.58	6.05	0.61	5.98	0.66	5.85	0.75	5.63
	5	0.52	11.20	0.61	10.98	0.65	10.88	0.74	10.65	0.82	10.45
	7	0.69	15.78	0.75	15.63	0.77	15.58	0.82	15.45	0.86	15.35
	10	0.79	23.03	0.84	22.90	0.87	22.83	0.91	22.73	0.93	22.68
	13	1.01	29.98	1.03	29.93	1.08	29.80	1.11	29.73	1.16	29.60
	15	1.04	34.90	1.06	34.85	1.09	34.78	1.17	34.58	1.29	34.28
	20	1.32	46.70	1.47	46.33	1.51	46.23	1.53	46.18	1.64	45.90
	25	1.29	59.28	1.56	58.60	1.72	58.20	1.76	58.10	1.87	57.83
	30	1.62	70.95	1.71	70.73	1.93	70.18	2.07	69.83	2.11	69.73



الشكل (5-3) أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة IC باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وزمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



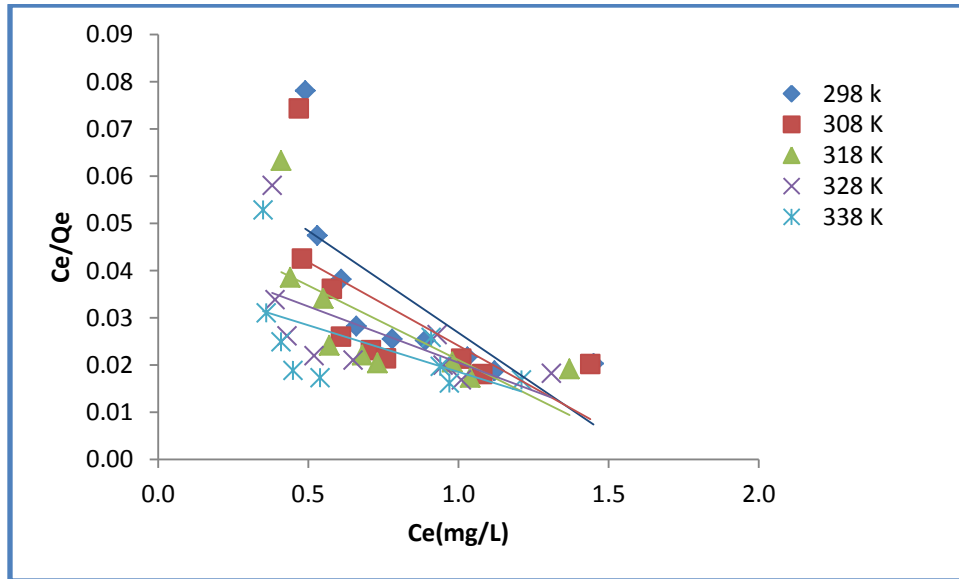
الشكل (6-3) أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة MG باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وزمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

أن دراسة أيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

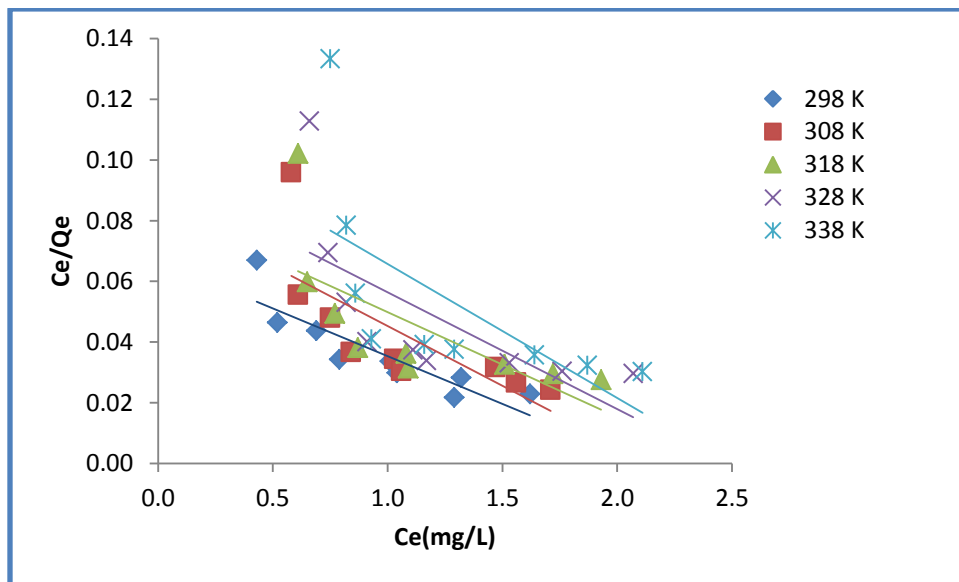
أن الشكل العام لايزوثيرم الصبغتين IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في الشكلين (3-3) و(5-3)، يتوافق بصورة عامة مع الصنف (S<sub>4</sub> – Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير إلى أن توجه المواقع الفعالة على السطح الماز يكون مائلاً وعمودياً وإلى انجذاب عالي للصبغتين على السطح [102,104]. تم تطبيق البيانات التجريبية لإزالة صبغة Indigo و carmine و صبغة Malachite green على معادلة لانكماير كما موضح في الجدول (3-4) والشكلين (3-7) و(3-8) وفريندلش كما موضح الجدول (3-5) والشكلين (3-9) و(3-10) وتمكن كما موضح في الجدول (3-6) والشكلين (3-11) و(3-12) من اجل معرفة مدى الانطباق لهذه المعادلات.

جدول (3-4) قيم Ce/Qe و Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g
IC	0.49	0.078	0.47	0.074	0.41	0.063	0.38	0.058	0.35	0.053
	0.53	0.047	0.48	0.042	0.44	0.039	0.39	0.034	0.36	0.031
	0.61	0.038	0.58	0.036	0.55	0.034	0.43	0.026	0.41	0.025
	0.66	0.028	0.61	0.026	0.57	0.024	0.52	0.022	0.45	0.019
	0.78	0.026	0.71	0.023	0.68	0.022	0.65	0.021	0.54	0.017
	0.89	0.025	0.76	0.021	0.73	0.020	0.93	0.026	0.91	0.026
	1.03	0.022	1.01	0.021	0.98	0.021	0.95	0.020	0.94	0.020
	1.12	0.019	1.08	0.018	1.04	0.017	1.01	0.017	0.97	0.016
	1.45	0.020	1.44	0.020	1.37	0.019	1.31	0.018	1.21	0.017
MG	0.43	0.067	0.58	0.096	0.61	0.102	0.66	0.113	0.75	0.133
	0.52	0.046	0.61	0.056	0.65	0.060	0.74	0.069	0.82	0.078
	0.69	0.044	0.75	0.048	0.77	0.049	0.82	0.053	0.86	0.056
	0.79	0.034	0.84	0.037	0.87	0.038	0.91	0.040	0.93	0.041
	1.01	0.034	1.03	0.034	1.08	0.036	1.11	0.037	1.16	0.039
	1.04	0.030	1.06	0.030	1.09	0.031	1.17	0.034	1.29	0.038
	1.32	0.028	1.47	0.032	1.51	0.033	1.53	0.033	1.64	0.036
	1.29	0.022	1.56	0.027	1.72	0.030	1.76	0.030	1.87	0.032
	1.62	0.023	1.71	0.024	1.93	0.028	2.07	0.030	2.11	0.030



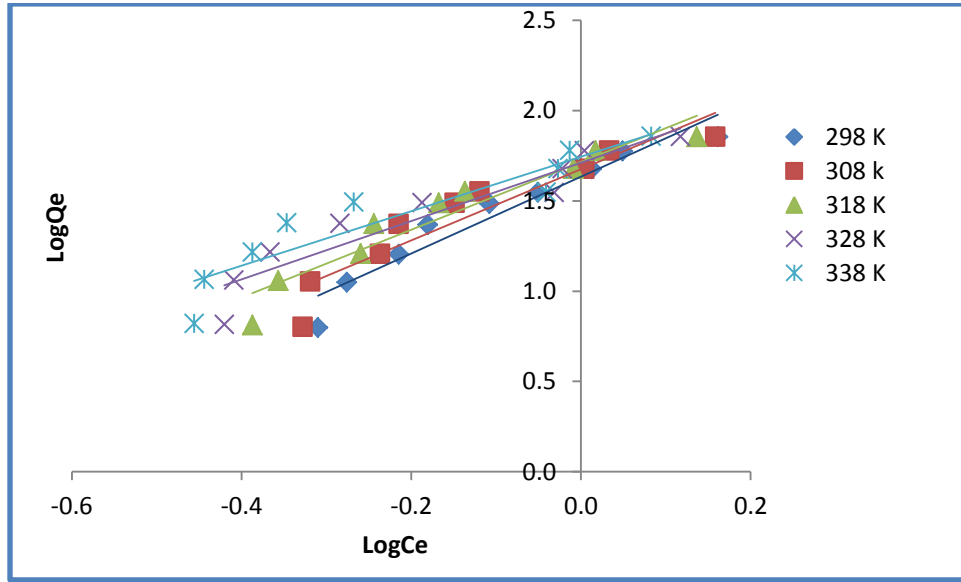
الشكل (7-3) أيزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة IC بأستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



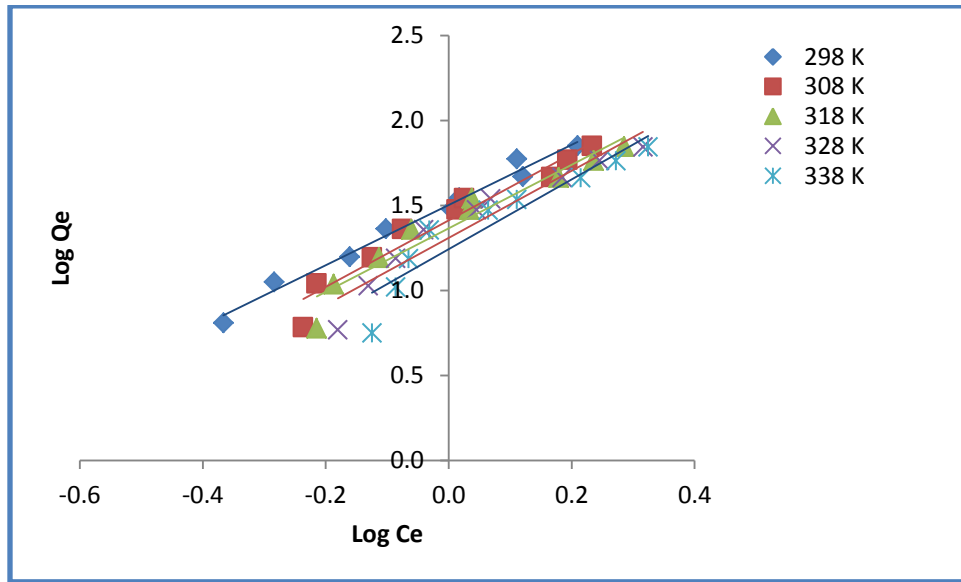
الشكل (8-3) أيزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة MG باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (5-3) قيم  $\text{LogCe}$  و  $\text{LogQe}$  لصبغتي IC و MG على السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندلش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g
IC	-0.3098	0.7976	-0.3279	0.8011	-0.3872	0.8112	-0.4202	0.8162	-0.4559	0.8212
	-0.2757	1.0482	-0.3188	1.0531	-0.3565	1.0569	-0.4089	1.0616	-0.4437	1.0645
	-0.2147	1.2034	-0.2366	1.2055	-0.2596	1.2075	-0.3665	1.2155	-0.3872	1.2168
	-0.1805	1.3683	-0.2147	1.3706	-0.2441	1.3725	-0.2840	1.3747	-0.3468	1.3779
	-0.1079	1.4850	-0.1487	1.4875	-0.1675	1.4886	-0.1871	1.4896	-0.2676	1.4935
	-0.0506	1.5475	-0.1192	1.5514	-0.1367	1.5524	-0.0315	1.5462	-0.0410	1.5469
	0.0128	1.6760	0.0043	1.6765	-0.0088	1.6772	-0.0223	1.6778	-0.0269	1.6781
	0.0492	1.7760	0.0334	1.7767	0.0170	1.7774	0.0043	1.7780	-0.0132	1.7787
	0.1614	1.8535	0.1584	1.8537	0.1367	1.8548	0.1173	1.764	0.0828	1.8572
MG	-0.3665	0.8079	-0.2366	0.7818	-0.2147	0.7763	-0.1805	0.7672	-0.1249	0.7501
	-0.2840	1.0492	-0.2147	1.0404	-0.1871	1.0364	-0.1308	1.0273	-0.0862	1.0191
	-0.1612	1.1980	-0.1249	1.1938	-0.1135	1.1924	-0.0862	1.1889	-0.0655	1.1861
	-0.1024	1.3622	-0.0757	1.3598	-0.0605	1.3584	-0.0410	1.3565	-0.0315	1.3555
	0.0043	1.4768	0.0128	1.4760	0.0334	1.4742	0.0453	1.4731	0.0645	1.4713
	0.0170	1.5428	0.0253	1.5422	0.0374	1.5413	0.0682	1.5388	0.1106	1.5350
	0.1206	1.6693	0.1673	1.6658	0.1790	1.6649	0.1847	1.6644	0.2148	1.6618
	0.1106	1.7729	0.1931	1.7679	0.2355	1.7649	0.2455	1.7642	0.2718	1.7621
	-0.3665	1.8510	0.2330	1.8496	0.2856	1.8462	0.3160	1.8440	0.3243	1.8434



الشكل (9-3) أيزوثيرم فريندلش لصبغة IC بأستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

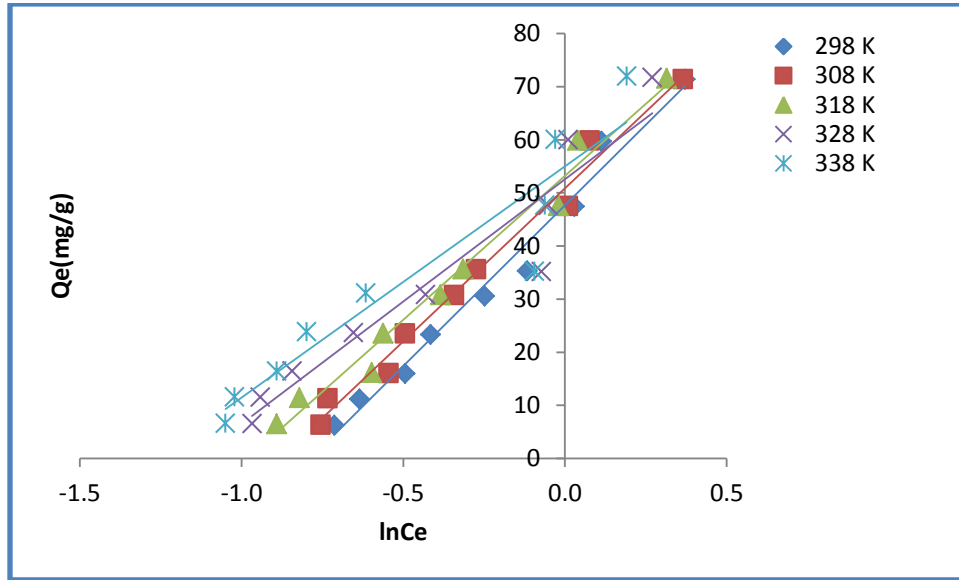


الشكل (10-3) أيزوثيرم فريندلش لصبغة MG بأستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

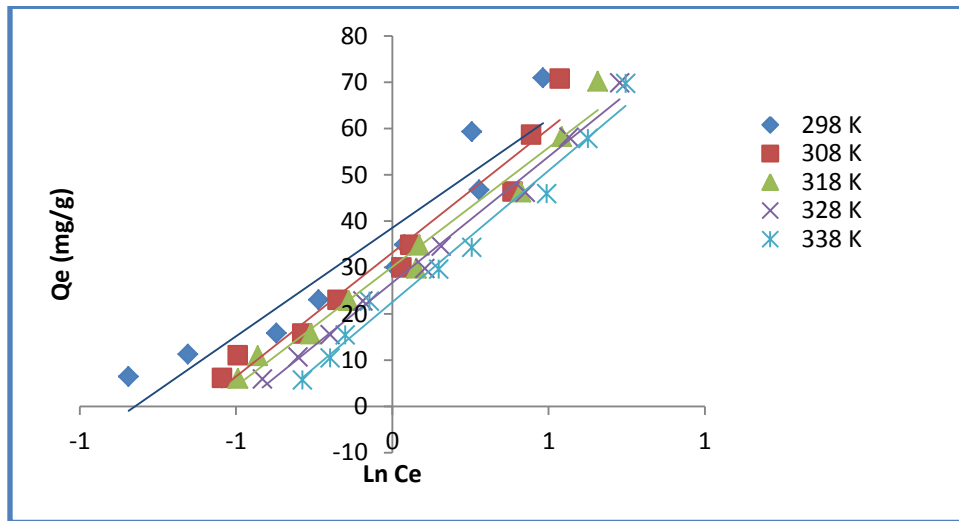
جدول (6-3) قيم  $Q_e$  و  $LnCe$  لصبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقا لمعادلة تمكن.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g
IC	-0.713	6.28	-0.755	6.33	-0.892	6.48	-0.968	6.55	-1.050	6.63
	-0.635	11.18	-0.734	11.30	-0.821	11.40	-0.942	11.53	-1.022	11.60
	-0.494	15.98	-0.545	16.05	-0.598	16.13	-0.844	16.43	-0.892	16.48
	-0.416	23.35	-0.494	23.48	-0.562	23.58	-0.654	23.70	-0.799	23.88
	-0.248	30.55	-0.342	30.73	-0.386	30.80	-0.431	30.88	-0.616	31.15
	-0.117	35.28	-0.274	35.60	-0.315	35.68	-0.073	35.18	-0.094	35.23
	0.030	47.43	0.010	47.48	-0.020	47.55	-0.051	47.63	-0.062	47.65
	0.113	59.70	0.077	59.80	0.039	59.90	0.010	59.98	-0.030	60.08
	0.372	71.38	0.365	71.40	0.315	71.58	0.270	71.73	0.191	71.98
MG	-0.844	6.43	-0.545	6.05	-0.494	5.98	-0.416	5.85	-0.288	5.63
	-0.654	11.20	-0.494	10.98	-0.431	10.88	-0.301	10.65	-0.198	10.45
	-0.371	15.78	-0.288	15.63	-0.261	15.58	-0.198	15.45	-0.151	15.35
	-0.236	23.03	-0.174	22.90	-0.139	22.83	-0.094	22.73	-0.073	22.68
	0.010	29.98	0.030	29.93	0.077	29.80	0.104	29.73	0.148	29.60
	0.039	34.90	0.058	34.85	0.086	34.78	0.157	34.58	0.255	34.28
	0.278	46.70	0.385	46.33	0.412	46.23	0.425	46.18	0.495	45.90
	0.255	59.28	0.445	58.60	0.542	58.20	0.565	58.10	0.626	57.83
	0.482	70.95	0.536	70.73	0.658	70.18	0.728	69.83	0.747	69.73





الشكل (11-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة IC باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



الشكل (12-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة MG وبأستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 20min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (7-3) قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في درجات حرارية مختلفة (298-338K).

IC										
Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	a (mg.g <sup>-1</sup> )	b (mg.L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	RL 1/(1+bC <sub>0</sub> )	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>	B	A <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>
298	-23.1481	14.2857	0.5136	0.0070	16.3370	0.4703	0.9283	3.8640	60.6040	0.9809
308	-28.2486	16.8067	0.4042	0.0059	16.7560	0.5076	0.8879	3.9287	57.7040	0.9854
318	-31.7460	19.0114	0.4622	0.0052	17.1500	0.5336	0.9196	3.9739	54.2220	0.9803
328	-42.0168	22.5734	0.3837	0.0044	17.1050	0.6199	0.8979	3.9619	46.0260	0.92
338	-50.5051	26.1097	0.3055	0.0038	17.4420	0.6634	0.8623	4.0073	43.5140	0.896
MG										
298	-31.7460	14.9477	0.7755	0.00665	15.0330	0.5649	0.9832	3.6520	46.829	0.8916
308	-25.3165	11.8064	0.5521	0.00840	14.1300	0.5107	0.9449	3.5015	53.469	0.9512
318	-28.9017	11.8343	0.4867	0.00838	13.6560	0.5349	0.9320	3.2841	54.527	0.9899
328	-25.9740	10.5374	0.4794	0.00940	13.1040	0.5073	0.9233	3.1150	56.783	0.9802
338	-22.6244	9.0992	0.4312	0.01087	12.4390	0.4879	0.8886	3.4058	51.577	0.9753

أن قيم الثابت  $a$  (mg.g<sup>-1</sup>) لمعادلة لانكماير تمثل ثابت يرتبط بسعة الامتزاز وكلما ازدادت قيمته تكون سعة الامتزاز افضل ، وقيم الثابت  $b$  (mg.L<sup>-1</sup>) ترتبط بطاقة الامتزاز . أن قيم الثابت  $K_f$  في معادلة فريندلش هي مؤشر تقريبي لسعة الامتزاز وأن ميل معادلة فريندلش الخطية ( $1/n$ ) تشير إلى شدة الامتزاز وهي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز. إذ أن قيمة  $n$  في معادلة فريندلش كلما كانت اعظم كانت المفضلة في الامتزاز وذلك لأنها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح الماز ، أما قيم الثابت  $B$  في معادلة تمكّن تمثل ثابت ايزوثيرم تمكّن ، وقيم الثابت  $A_T$  (L/g) هو ثابت توازن الربط يمثل اقصى طاقة ارتباط . نلاحظ من معامل الارتباط  $R^2$

من النتائج العملية السابقة الموضحة في جدول (7-3) اعلاه ان معادلتني فريندلش وتمكن هما الاكثر انطباقاً من معادلة لانكماير على عملية امتزاز الصبغتين IC و MG بسبب أن عملية الامتزاز تكون متعددة الطبقات بينما معادلة لانكماير تفترض حدوث عملية الامتزاز طبقة واحدة وفي نفس الوقت بشكل متجانس [105].

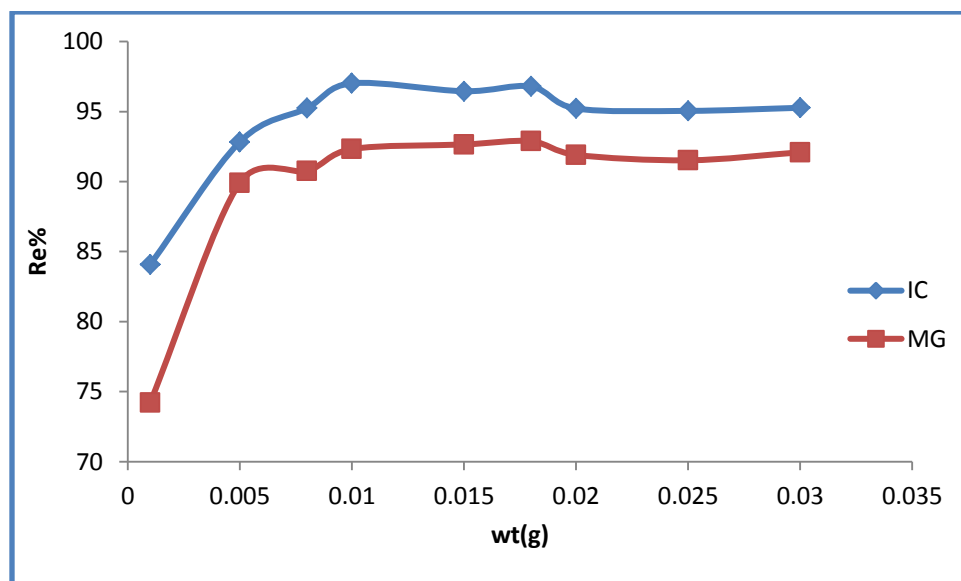
### 3-2-3 وزن السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### Effect of the weight of adsorbent MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

أن وزن السطح الماز من العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز ، لذا تم دراسة هذا التأثير بأستعمال تركيز قدره 10 mg.L<sup>-1</sup> لكلا الصبغتين وزمن اتزان قدره 20 min. لصبغتي IC و MG وعند درجة حرارة 298 K مع استعمال أوزان مختلفة تراوحت بين 0.001-0.03 g من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ودالة حامضية 2 لصبغة IC ودالة حامضية 8 لصبغة MG . يتضح من النتائج المبينة في الجدول (8-3) والشكل (3-13) أن نسبة الإزالة للصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطح الماز ويرجع في ذلك إلى وجود مساحة سطحية أكبر مع زيادة عدد المواقع الفعالة المهيأة للامتزاز والمكافئة لكمية الصبغة في المحلول حتى تصل إلى قيمة محددة وثابتة تمثل كمية المادة الممتزة في مرحلة الاشباع التي تكون فيها معظم المادة الممتزة مرتبطة بالمواقع الفعالة ولا تتأثر بزيادة وزن السطح الماز [106] ، لذا فإن الوزن 0.01g اعطي افضل نسبة إزالة لصبغتي IC و MG لذا تم استخدامه في التجارب اللاحقة.

جدول (8-3) النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من محاليلها المائية بأستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> وعند درجة حرارة 298 K.

Wt.(g)	$Re\% = \frac{Co - Ce}{Ce} \times 100\%$	
	IC	MG
0.001	84.07	74.21
0.005	92.83	89.91
0.008	95.25	90.75
0.010	97.02	92.32
0.015	96.45	92.65
0.018	96.79	92.88
0.020	95.22	91.91
0.025	95.05	91.52
0.030	95.27	92.09



الشكل (3-13) تأثير وزن السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG عند زمن 20min. و درجة حرارة 298K.

### Effect of pH

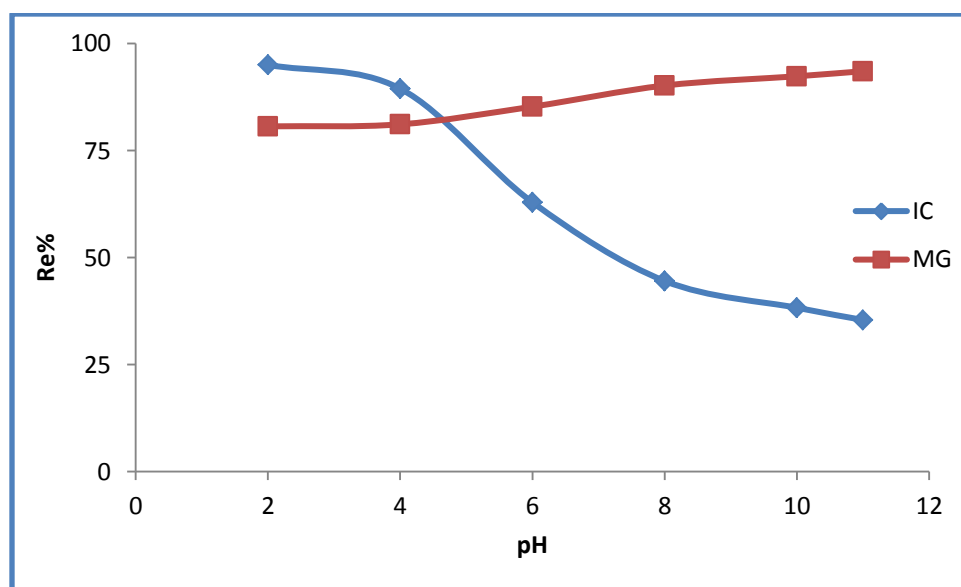
### 4-2-3 تأثير الدالة الحامضية

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على كفاءة عملية الامتزاز في إزالة صبغتي IC و MG وذلك من خلال استخدام تركيز مقداره  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  للصبغتين وزمن اتزان 20min. ووزن سطح  $0.01\text{g}$  وعند درجة حرارة 298K بدوال حامضية تراوحت بين (11-2). من خلال الجدول (3-9) والشكل (3-15) نلاحظ ان افضل نسبة إزالة عند الدالة الحامضية للصبغتين IC و MG هي 8 و 2 على التوالي. أن أثر الدالة الحامضية ينظر اليها من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما. وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح وعلى الصبغات ويختلف تأثيرها من صبغة إلى أخرى. إذ اظهرت النتائج أن كمية امتزاز صبغة Indigo carmine على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  تزداد زيادة ملحوظة في الوسط الحامضي وتقل في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة (pH=2) وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة، بينما نلاحظ زيادة قليلة في كمية الامتزاز لصبغة Malachite green في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة (pH=8) وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة.

والسبب في ذلك أن للدالة الحامضية للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز تأثير على كل من السطح الماز والمادة الممتزة ، وأن الحامضية تؤثر على مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة وإنّ لنوعية الشحنة السائدة على السطح الماز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز [107].

جدول (9-3) تأثير الدالة الحامضية في النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستعمال السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O عند زمن 20min ودرجة حرارة 298K.

pH	$Re\% = \frac{Co - Ce}{Co} \times 100\%$	
	IC	MG
2	97.02	80.65
4	89.45	81.12
6	62.91	85.25
8	44.54	90.18
10	38.28	92.34
11	35.43	93.53

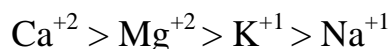


الشكل (14-3) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> عند زمن 20min ودرجة حرارة 298K.

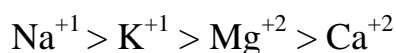
### 5-2-3 تأثير الشدة الأيونية

### Effect of Ionic Strength

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  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 بدوره يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح اكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز [108]. وكذلك تشير نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الاملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة والحجم على الصبغتين حيث نلاحظ كلما يكون الأيون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز كما موضح في الجدول (3-10) والشكل (3-15). حيث كان تأثير حجم وشحنة الأيونات المضافة مع صبغة IC حسب الترتيب التالي:



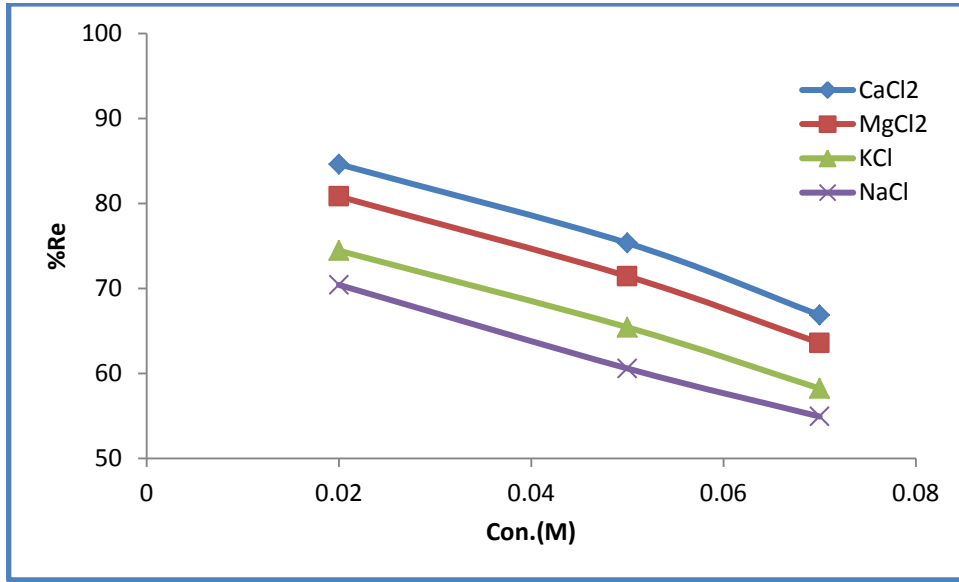
حيث تكون النسبة المئوية لإزالة الصبغة IC مع ملح كلوريد الكالسيوم أعلى من النسبة المئوية مع كلوريد الصوديوم ، بينما يكون تأثير هذه الاملاح مع صبغة MG على العكس تماماً من صبغة IC ويكون ترتيب الأيونات على النحو التالي :



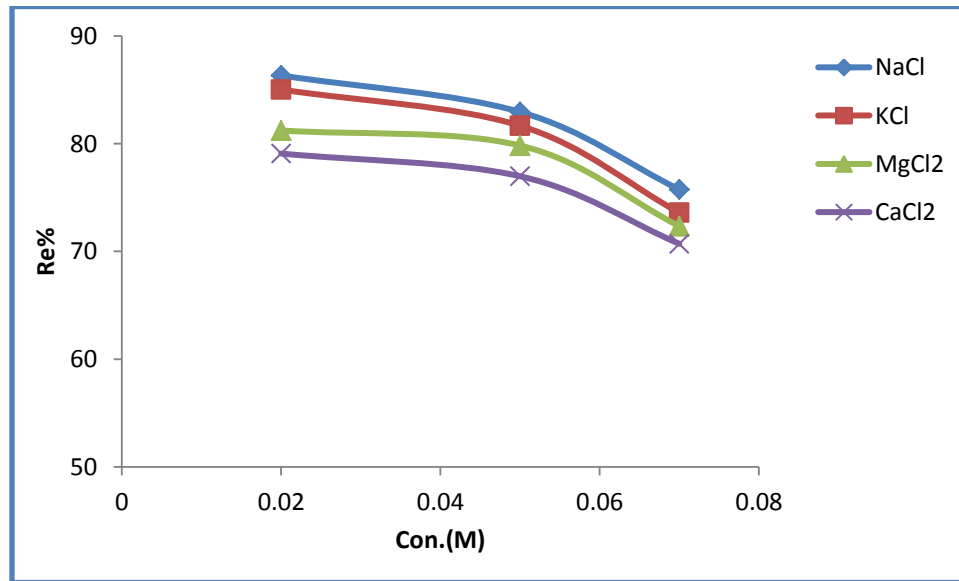
جدول (3-10) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام

السطح الماز  $MnFe_2O_4$  و درجة حرارة 298K.

الصبغة	تركيز المولاري للملح (M)	النسبة المئوية للإزالة			
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
IC	0.02	70.42	74.45	80.82	84.62
	0.05	60.59	65.43	71.44	75.34
	0.07	54.93	58.23	63.59	66.87
MG	0.02	86.34	84.54	81.23	79.09
	0.05	82.95	81.67	80.13	76.98
	0.07	75.75	73.59	72.34	70.71



الشكل (15-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة IC باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  ودرجة حرارة 298K.



الشكل (16-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة MG باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  ودرجة حرارة 298K.

## Effect of Temperature

## 6-2-3 تأثير درجة الحرارة

أن دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز يمكن من خلالها تعيين قيم الدوال الترموديناميكية (طاقة كبس  $\Delta G$  ، الانثالبي  $\Delta H$  ، الانتروبي  $\Delta S$ ) لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز. يمكن حساب قيم الطاقة الحرة  $\Delta G$  باستخدام المعادلة الآتية:

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

حيث أن:

$\Delta G$ : هو تغيير الطاقة الحرة بوحدة (KJ.mol<sup>-1</sup>).

R : ثابت العام للغاز (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

$K_{eq}$  : ثابت التوازن.

تم حساب ثابت التوازن ( $K_{eq}$ ) لعملية الامتزاز عند كل درجة حرارة من المعادلة التالية<sup>[109]</sup>:

$$K_{eq} = \frac{Q_e m}{c_e V} \quad (3-2)$$

حيث أن:

m: وزن السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Q<sub>e</sub>: سعة الامتزاز (mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>e</sub>: تركيز الصبغة عند الاتزان (mg.L<sup>-1</sup>).

V: حجم المحلول

تم حساب  $\Delta H$  عن طريق رسم قيم  $\ln K_{eq}$  مع  $1/T$  نحصل على خط مستقيم من تقاطع وميل هذا الرسم نستخرج قيم حرارة الامتزاز طبقاً لمعادلة فان ت هوف Vent Hoff Arrhenius Equation.

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

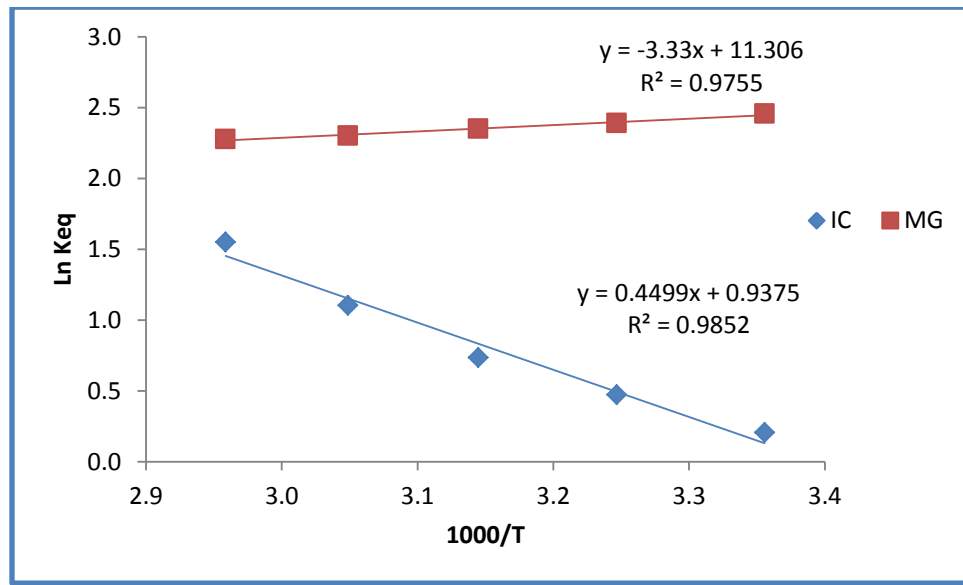
ويمكن حساب قيم التغير في الانتروبي  $\Delta S$  عن طريق المعادلة ادناه:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-4)$$



جدول (11-3) قيم ثابت التوازن Keq والدوال الترموديناميكية  $\Delta S, \Delta H, \Delta G$  لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Adsorbate	T	Keq	LnKeq	1000/T	$\Delta G$ $KJ.mol^{-1}.K^{-1}$	$\Delta H$ $KJ.mol^{-1}.K^{-1}$	$\Delta S$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$
IC	298	14.1515	2.6498	3.3557	-6.5651	8.1552	0.09461
	308	15.3934	2.7339	3.2468	-7.0008	8.1552	0.09382
	318	16.5439	2.8060	3.1447	-7.4187	8.1552	0.09318
	328	18.2308	2.9031	3.0488	-7.9168	8.1552	0.09359
	338	21.2222	3.0550	2.9586	-8.5851	8.1552	0.09480
MG	298	11.6582	2.4560	3.3557	-6.1047	-3.7405	0.00793
	308	10.9048	2.3892	3.2468	-6.1379	-3.7405	0.00778
	318	10.4943	2.3508	3.1447	-6.2354	-3.7405	0.00785
	328	9.9890	2.3015	3.0488	-6.2965	-3.7405	0.00779
	338	9.7527	2.2775	2.9586	-6.4210	-3.7405	0.00793



الشكل (17-3) العلاقة بين  $1000/T$  و  $Ln Keq$  في إزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338 K).

نلاحظ من الجدول (11-3) أن قيم  $\Delta G$  السالبة عند مدى درجات الحرارة (298-338K)، يدل على أن امتزاز صبغة Indigo carmine و صبغة Malachite green على السطح الماز هي عملية تلقائية وأن قيمة انتالبي الامتزاز  $\Delta H$  الموجبة عند امتزاز صبغة Indigo carmine والتي

تشير إلى أن نوع الامتزاز ماص للحرارة Endothermic أما القيمة السالبة لانتالبي الامتزاز  $\Delta H$  لامتزاز صبغة Malachite green على السطح الماز والتي تشير إلى أن نوع الامتزاز باعث للحرارة Exothermic . أما قيمة الانتروبي  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة عند امتزاز صبغتي IC و MG على السطح الماز<sup>[110]</sup>.

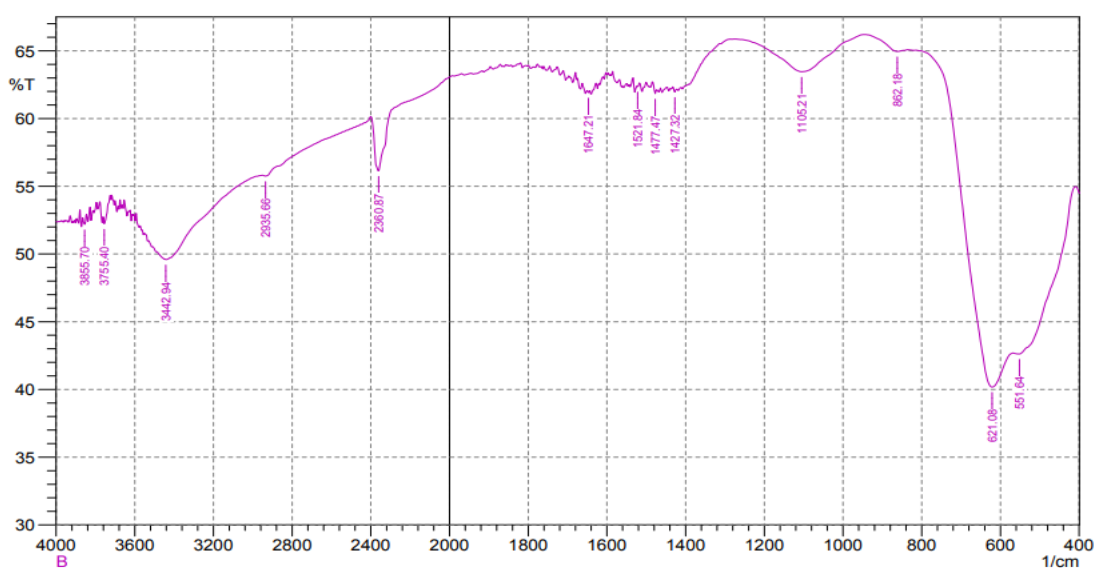
### 3-3 تشخيص السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) المركب نوع سباينل

#### Characterization of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO spinel composite

##### 1-3-3 تشخيص السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) بتقنية FT-IR

تم دراسة السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO بتقنية الأشعة تحت الحمراء لمعرفة نوع الأواصر الموجودة في التركيب البلوري لهذا المركب، إذ يتضح من الطيف الموضح في الشكل ( 18-3 ) ظهور حزم في المواقع  $551.64 \text{ cm}^{-1}$  تعود تردد الأواصر  $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$  الموجودة في بنية ثماني السطوح وحزم في المواقع  $621.08 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى تردد الأواصر  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  في بنية ثمانية ورباعية السطوح وظهور حزمة عريضة في المنطقة  $3443 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى مجموعة هيدروكسيد السطح الماز<sup>[111]</sup>.

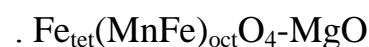
SHIMADZU



الشكل (18-3) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO المركب نوع سباينل.

### 2-3-3 تشخيص السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) بتقنية XRD

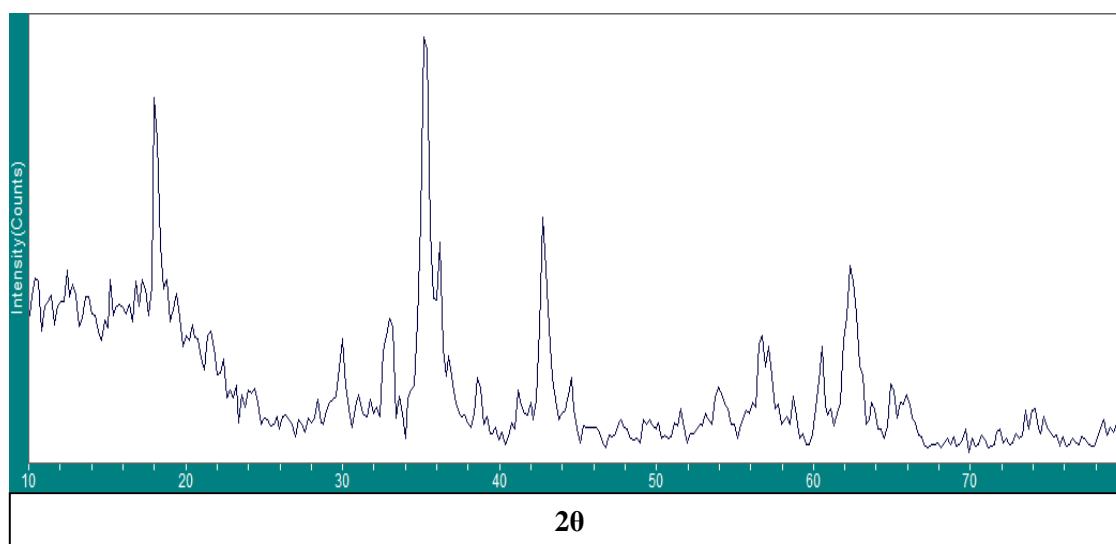
اظهرت نماذج حيود الأشعة السينية XRD الموضحة في الشكل (3-19) للأوكسيد المترابك والمتضمنة في الجدول (3-12) قيم زوايا الحيود  $2\theta$  وقيم منتصف القمة الأعظم ومعاملات ملير (hkl) ان السطح الماز المحضر MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO ذا تركيب بلوري مكعب وبنيتين ثمانية ورباعية السطوح يحتل فيها الأيون ثنائي الشحنة Mn<sup>+2</sup> مركز ثماني السطوح والأيون ثلاثي الشحنة Fe<sup>+3</sup> يحتل مركز بنية رباعي وثمانى السطوح بالشكل:



الجدول (3-12) قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم و الحجم

البلوري للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO.

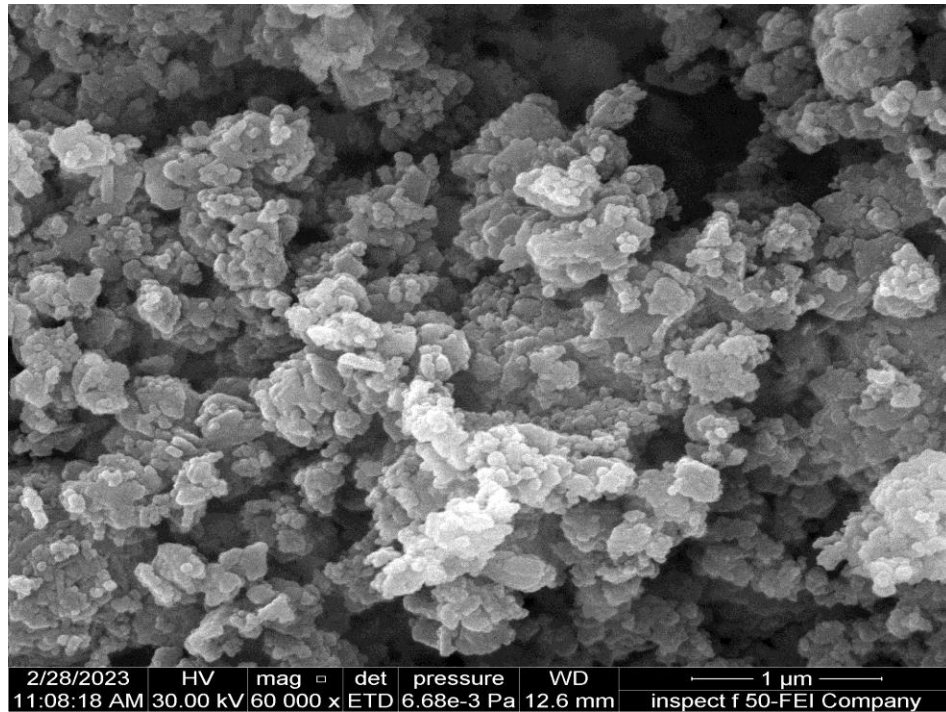
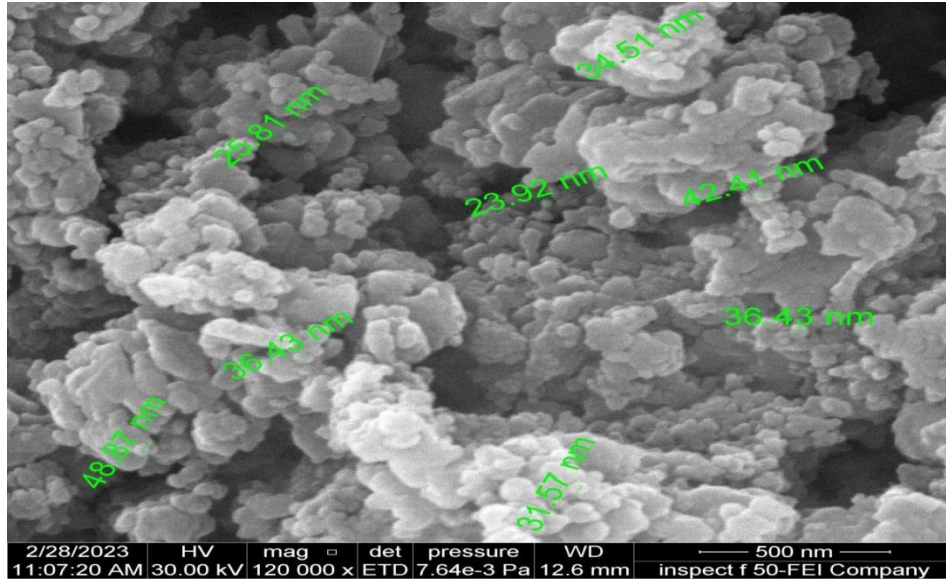
No	2θ	Intensity%	hkl	d(Å)	FWHM	Crystal size (nm)
1	18.071	80	111	0.49049	0.639	13
2	35.275	100	311	0.25422	0.908	9
3	42.874	50	200	0.21076	0.689	12
4	62.462	40	220	0.14856	0.998	9



الشكل (3-19) مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO.

### 3-3-3 تشخيص مجهر المسح الالكتروني

تستخدم تقنية مجهر المسح الالكتروني (FE-SEM) لمعرفة المظهر الخارجي للأجسام الصلبة وحجمها فضلاً عن المسافات البينية بينها. حيث اظهرت نتائج الموضحة بالشكل (20-3) أن حجم جسيمات السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  المحضر تتراوح من (23-48nm) مع نسبة تجانس عالية، مما يزيد من المواقع الفعالة للسطح بسبب الزيادة في مساحة السطح.



الشكل (20-3) شكل السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  بتقنية FE-SEM.

### 4-3 الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Indigo carmine (IC) و Malachite green (MG) من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) المركب نوع سبائيل.

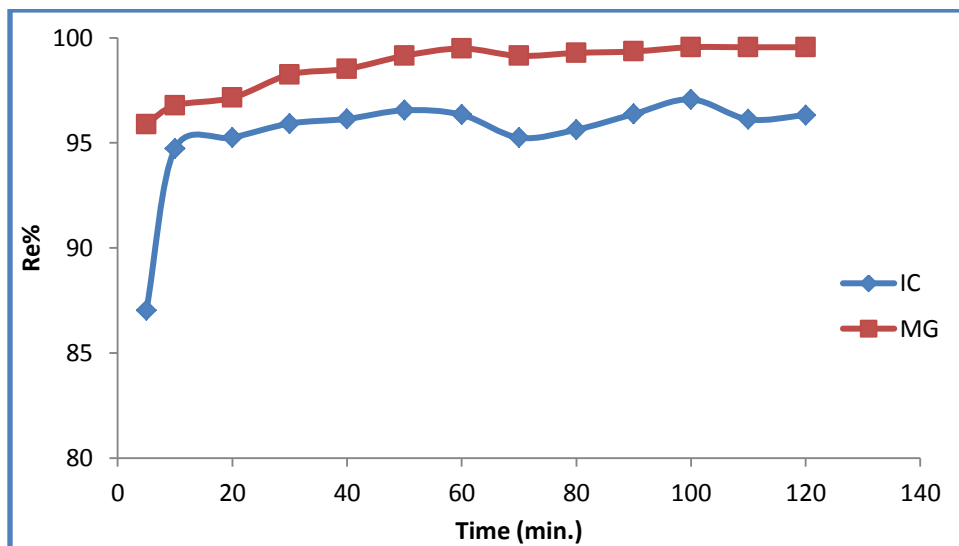
#### Equilibrium Time

#### 1-4-3 زمن الاتزان

أن زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز ، لذلك تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وصبغتي IC و MG باستخدام وزن مقداره 0.005g من السطح الماز إلى محلول تركيزه 10mg.L<sup>-1</sup> من كلا الصبغتين وعند درجة حرارة مقدارها 298K وباستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (5-120 min.) ، وجد أن افضل نسبة إزالة لصبغة IC كانت عند زمن 10min. بينما لصبغة MG كانت عند 5min. كما موضحة في الجدول (13-3) والشكل (21-3).

جدول (13-3) قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز ( MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO ) عند درجة حرارة 298K.

Time (min.)	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$	
	IC	MG
5	87.03	95.88
10	94.73	96.78
20	95.25	97.15
30	95.92	98.25
40	96.14	98.52
50	96.55	99.14
60	96.34	99.49
70	95.25	99.14
80	95.63	99.28
90	96.37	99.35
100	97.07	99.55
110	96.12	99.55
120	96.32	99.55



الشكل (21-3) تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجة حرارة 298K.

### The Adsorption Isotherms

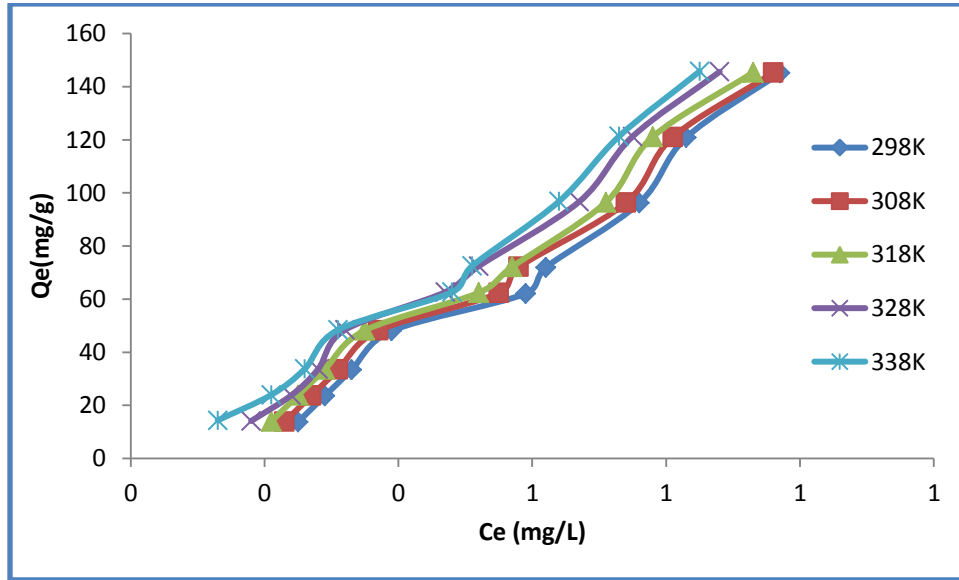
### 2-4-3 أيزوثيرمات الامتزاز

تمت دراسة امتزاز صبغتي IC و MG على السطح الماز ( $MnFe_2O_4-MgO$ ) بتراكيز مختلفة ( $3-30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) لكلا الصبغتين ، وتم الحصول على أيزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (14-3) عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وعند الظروف الفضلى لكل من الصبغتين .

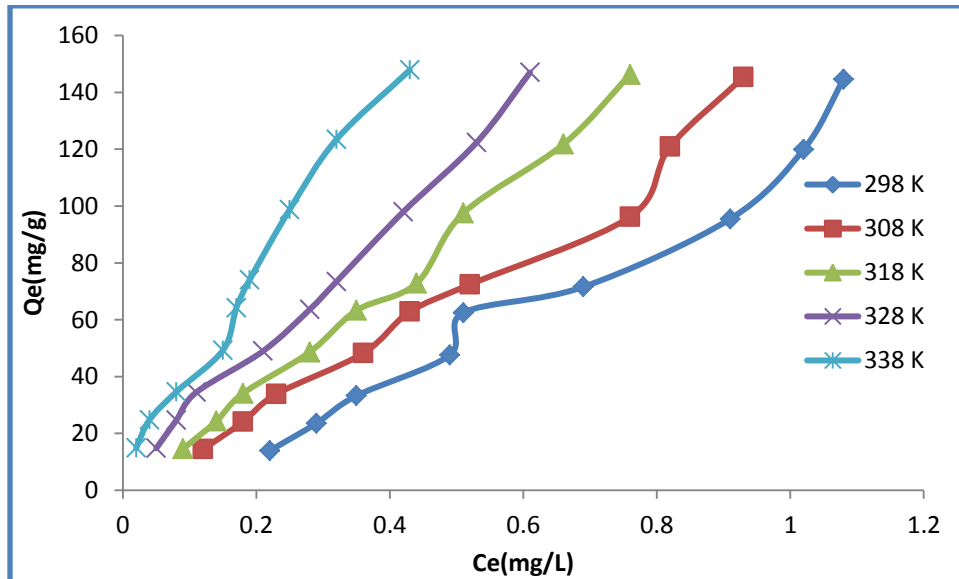
تم حساب السعة الوزنية للامتزاز ( $Q_e$ ) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (10-2). أن رسم العلاقة بين السعة الوزنية ( $Q_e$ ) والتركيز عند الاتزان ( $C_e$ ) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لأيزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (22-3) و (32-3) والتي تبين أيزوثيرمات امتزاز صبغتي IC و MG على التوالي.

جدول (14-3) قيم السعة الوزنية للامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي IC وMG على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).

Temperature		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)	
IC	3	0.25	13.75	0.23	13.85	0.21	13.95	0.18	14.10	0.13	14.35	
	5	0.29	23.55	0.27	23.65	0.25	23.75	0.24	23.80	0.21	23.95	
	7	0.33	33.35	0.31	33.45	0.29	33.55	0.28	33.60	0.26	33.70	
	10	0.39	48.05	0.37	48.15	0.35	48.25	0.32	48.40	0.31	48.45	
	13	0.59	62.05	0.55	62.25	0.52	62.40	0.47	62.65	0.48	62.60	
	15	0.62	71.90	0.58	72.10	0.57	72.15	0.52	72.40	0.51	72.45	
	20	0.76	96.20	0.74	96.30	0.71	96.45	0.67	96.65	0.64	96.80	
	25	0.83	120.85	0.81	120.95	0.78	121.10	0.75	121.25	0.73	121.35	
	30	0.97	145.15	0.96	145.20	0.93	145.35	0.88	145.60	0.85	145.75	
MG	3	0.22	13.90	0.12	14.40	0.09	14.55	0.05	14.75	0.02	14.90	
	5	0.29	23.55	0.18	24.10	0.14	24.30	0.08	24.60	0.04	24.80	
	7	0.35	33.25	0.23	33.85	0.18	34.10	0.11	34.45	0.08	34.60	
	10	0.49	47.55	0.36	48.20	0.28	48.60	0.21	48.95	0.15	49.25	
	13	0.51	62.45	0.43	62.85	0.35	63.25	0.28	63.60	0.17	64.15	
	15	0.69	71.55	0.52	72.40	0.44	72.80	0.32	73.40	0.19	74.05	
	20	0.91	95.45	0.76	96.20	0.51	97.45	0.42	97.90	0.25	98.75	
	25	1.02	119.90	0.82	120.90	0.66	121.70	0.53	122.35	0.32	123.40	
	30	1.08	144.60	0.93	145.35	0.76	146.20	0.61	146.95	0.43	147.85	



الشكل (22-3) أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة IC بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وزمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



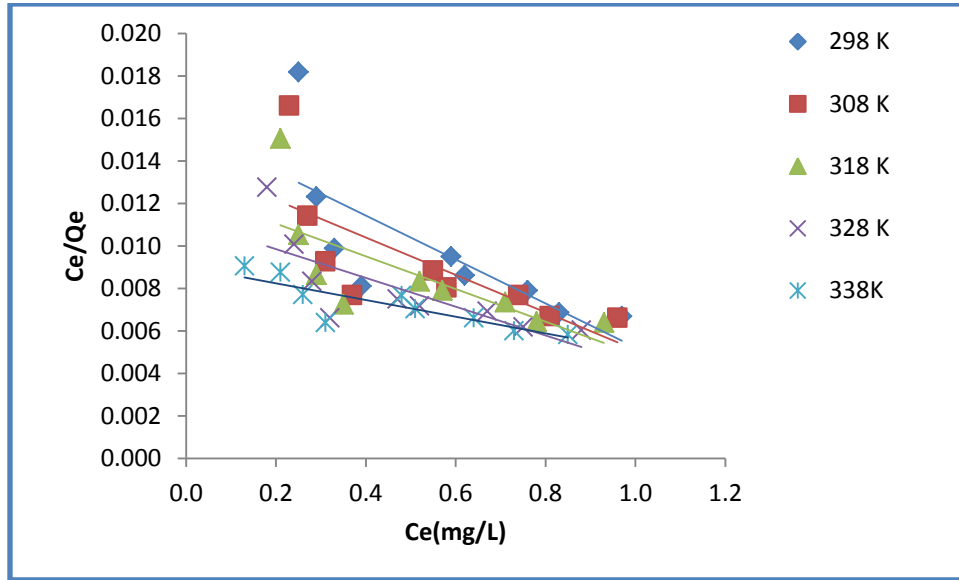
الشكل (23-3) أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة MG بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وزمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



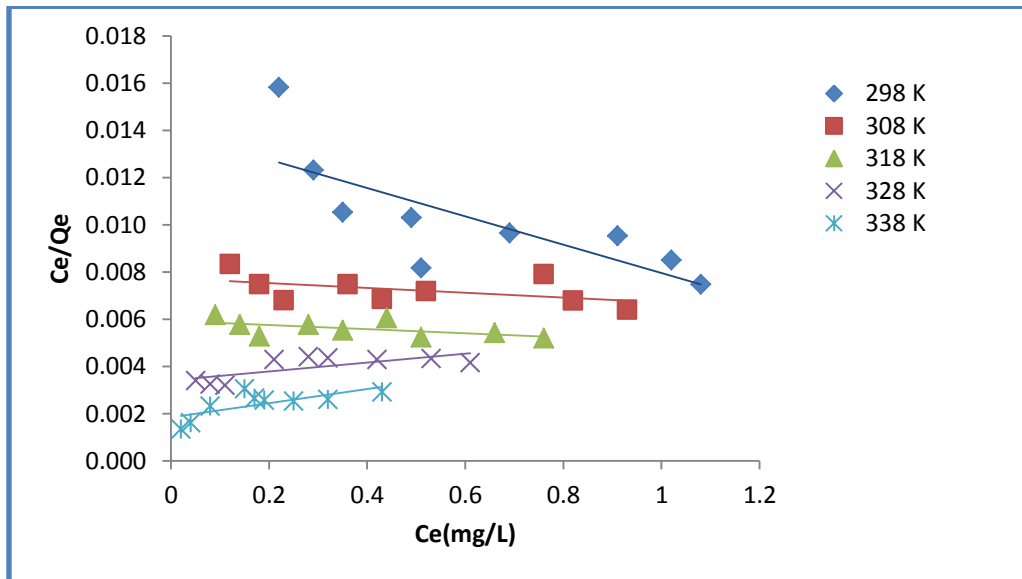
أن دراسة آيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز. أن الشكل العام لآيزوثيرم الصبغتين IC و MG على السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) في الشكلين (22-3) و(23-3) يتوافق بصورة عامة مع الصنف (S<sub>4</sub>-Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير إلى أن توجه المواقع الفعالة على السطح الماز يكون مائلاً وعمودياً وإلى انجذاب عالي للصبغتين على السطح. تم تطبيق البيانات التجريبية لإزالة صبغة Indigo و carmine و صبغة Malachite green على معادلة لانكماير كما موضح في الجدول (15-3) والشكلين (24-3) و(25-3)، وفريندلش كما موضح الجدول (16-3) والشكلين (26-3) و(27-3) وتمكن كما موضح في الجدول (17-3) والشكلين (28-3) و(29-3) من اجل معرفة مدى الانطباق لهذه المعادلات.

**جدول (15-3) قيم Ce/Qe و Ce لصبغتي IC و MG على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO في درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.**

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g
IC	0.25	0.0182	0.23	0.0166	0.21	0.0151	0.18	0.0128	0.13	0.0091
	0.29	0.0123	0.27	0.0114	0.25	0.0105	0.24	0.0101	0.21	0.0088
	0.33	0.0099	0.31	0.0093	0.29	0.0086	0.28	0.0083	0.26	0.0077
	0.39	0.0081	0.37	0.0077	0.35	0.0073	0.32	0.0066	0.31	0.0064
	0.59	0.0095	0.55	0.0088	0.52	0.0083	0.47	0.0075	0.48	0.0077
	0.62	0.0086	0.58	0.0080	0.57	0.0079	0.52	0.0072	0.51	0.0070
	0.76	0.0079	0.74	0.0077	0.71	0.0074	0.67	0.0069	0.64	0.0066
	0.83	0.0069	0.81	0.0067	0.78	0.0064	0.75	0.0062	0.73	0.0060
MG	0.97	0.0067	0.96	0.0066	0.93	0.0064	0.88	0.0060	0.85	0.0058
	0.22	0.0158	0.12	0.0083	0.09	0.0062	0.05	0.0034	0.02	0.0013
	0.29	0.0123	0.18	0.0075	0.14	0.0058	0.08	0.0033	0.04	0.0016
	0.35	0.0105	0.23	0.0068	0.18	0.0053	0.11	0.0032	0.08	0.0023
	0.49	0.0103	0.36	0.0075	0.28	0.0058	0.21	0.0043	0.15	0.0030
	0.51	0.0082	0.43	0.0068	0.35	0.0055	0.28	0.0044	0.17	0.0027
	0.69	0.0096	0.52	0.0072	0.44	0.0060	0.32	0.0044	0.19	0.0026
	0.91	0.0095	0.76	0.0079	0.51	0.0052	0.42	0.0043	0.25	0.0025
	1.02	0.0085	0.82	0.0068	0.66	0.0054	0.53	0.0043	0.32	0.0026
1.08	0.0075	0.93	0.0064	0.76	0.0052	0.61	0.0042	0.43	0.0029	



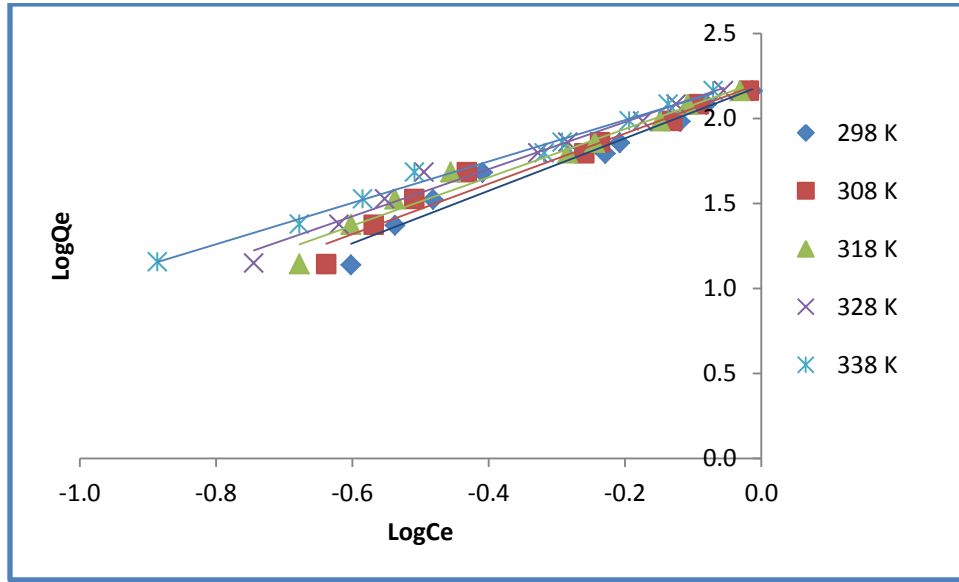
الشكل (24-3) آيزوثيرم لانكماير لصبغة IC بأستعمال 0.005g من السطح الماز-  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



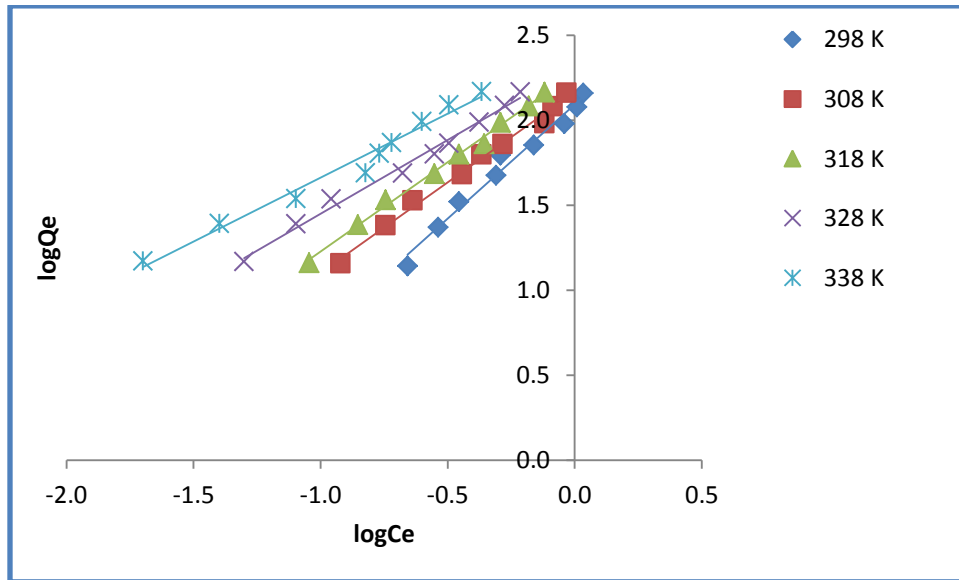
الشكل (25-3) آيزوثيرم لانكماير لصبغة MG بأستعمال 0.005g من السطح الماز-  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (16-3) قيم  $\text{LogCe}$  و  $\text{LogQe}$  لصبغتي IC و MG على السطح الماز  
 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة  
 فريندليش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g
IC	-0.602	1.138	-0.638	1.141	-0.678	1.145	-0.745	1.149	-0.886	1.157
	-0.538	1.372	-0.569	1.374	-0.602	1.376	-0.620	1.377	-0.678	1.379
	-0.481	1.523	-0.509	1.524	-0.538	1.526	-0.553	1.526	-0.585	1.528
	-0.409	1.682	-0.432	1.683	-0.456	1.683	-0.495	1.685	-0.509	1.685
	-0.229	1.793	-0.260	1.794	-0.284	1.795	-0.328	1.797	-0.319	1.797
	-0.208	1.857	-0.237	1.858	-0.244	1.858	-0.284	1.860	-0.292	1.860
	-0.119	1.983	-0.131	1.984	-0.149	1.984	-0.174	1.985	-0.194	1.986
	-0.081	2.082	-0.092	2.083	-0.108	2.083	-0.125	2.084	-0.137	2.084
	-0.013	2.162	-0.018	2.162	-0.032	2.162	-0.056	2.163	-0.071	2.164
MG	-0.658	1.143	-0.921	1.158	-1.046	1.163	-1.301	1.169	-1.699	1.173
	-0.538	1.372	-0.745	1.382	-0.854	1.386	-1.097	1.391	-1.398	1.394
	-0.456	1.522	-0.638	1.530	-0.745	1.533	-0.959	1.537	-1.097	1.539
	-0.310	1.677	-0.444	1.683	-0.553	1.687	-0.678	1.690	-0.824	1.692
	-0.292	1.796	-0.367	1.798	-0.456	1.801	-0.553	1.803	-0.770	1.807
	-0.161	1.855	-0.284	1.860	-0.357	1.862	-0.495	1.866	-0.721	1.870
	-0.041	1.980	-0.119	1.983	-0.292	1.989	-0.377	1.991	-0.602	1.995
	0.009	2.079	-0.086	2.082	-0.180	2.085	-0.276	2.088	-0.495	2.091
	0.033	2.160	-0.032	2.162	-0.119	2.165	-0.215	2.167	-0.367	2.170



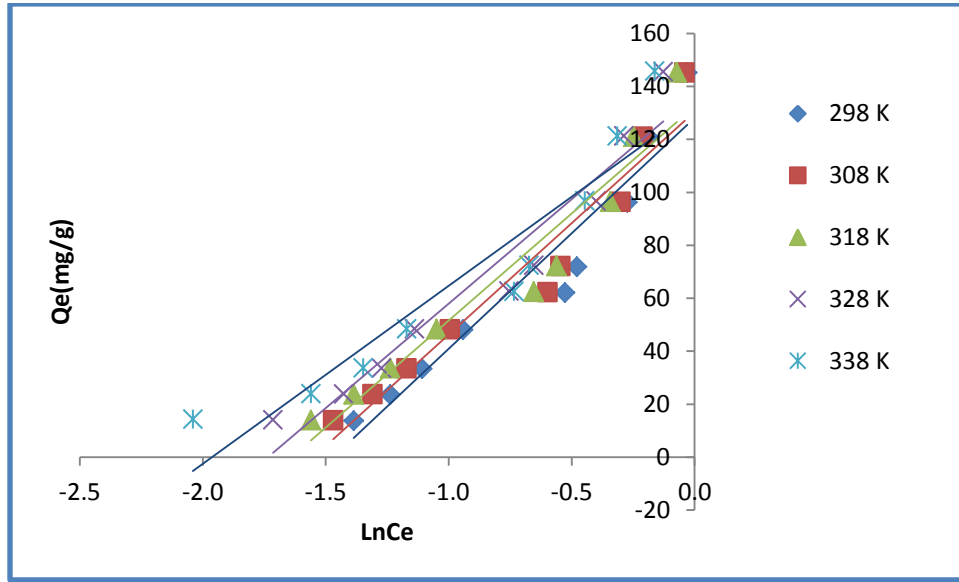
الشكل (26-3) آيزوثيرم فريندلش لصبغة IC باستخدام 0.005g من السطح الماز عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



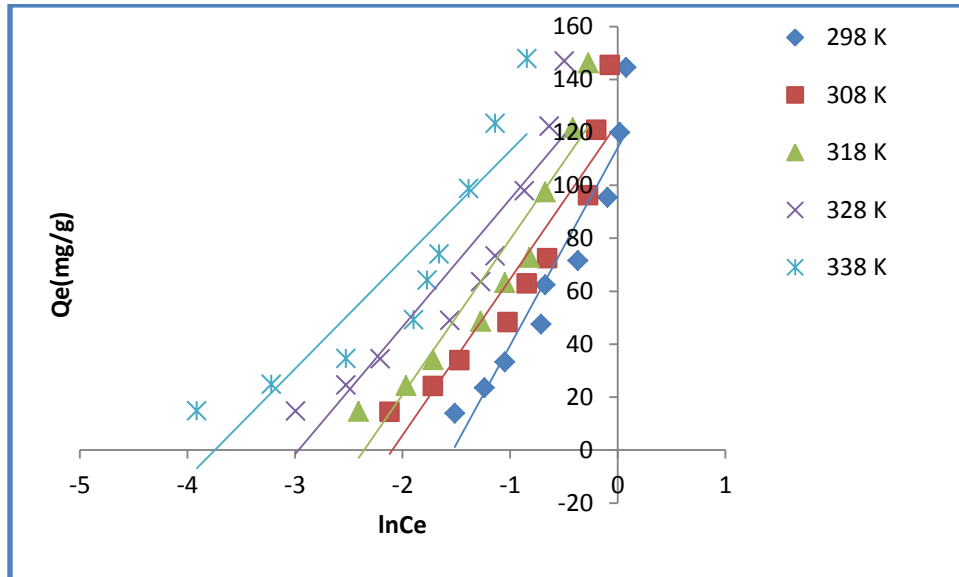
الشكل (27-3) آيزوثيرم فريندلش لصبغة MG باستخدام 0.005g من السطح الماز عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (17-3) قيم Qe و LnCe لصبغتي IC و MG على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة تمكن .

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g
IC	-1.386	13.75	-1.470	13.85	-1.561	13.95	-1.715	14.10	-2.040	14.35
	-1.238	23.55	-1.309	23.65	-1.386	23.75	-1.427	23.80	-1.561	23.95
	-1.109	33.35	-1.171	33.45	-1.238	33.55	-1.273	33.60	-1.347	33.70
	-0.942	48.05	-0.994	48.15	-1.050	48.25	-1.139	48.40	-1.171	48.45
	-0.528	62.05	-0.598	62.25	-0.654	62.40	-0.755	62.65	-0.734	62.60
	-0.478	71.90	-0.545	72.10	-0.562	72.15	-0.654	72.40	-0.673	72.45
	-0.274	96.20	-0.301	96.30	-0.342	96.45	-0.400	96.65	-0.446	96.80
	-0.186	120.85	-0.211	120.95	-0.248	121.10	-0.288	121.25	-0.315	121.35
	-0.030	145.15	-0.041	145.20	-0.073	145.35	-0.128	145.60	-0.163	145.75
MG	-1.514	13.90	-2.120	14.40	-2.408	14.55	-2.996	14.75	-3.912	14.90
	-1.238	23.55	-1.715	24.10	-1.966	24.30	-2.526	24.60	-3.219	24.80
	-1.050	33.25	-1.470	33.85	-1.715	34.10	-2.207	34.45	-2.526	34.60
	-0.713	47.55	-1.022	48.20	-1.273	48.60	-1.561	48.95	-1.897	49.25
	-0.673	62.45	-0.844	62.85	-1.050	63.25	-1.273	63.60	-1.772	64.15
	-0.371	71.55	-0.654	72.40	-0.821	72.80	-1.139	73.40	-1.661	74.05
	-0.094	95.45	-0.274	96.20	-0.673	97.45	-0.868	97.90	-1.386	98.75
	0.020	119.90	-0.198	120.90	-0.416	121.70	-0.635	122.35	-1.139	123.40
	0.077	144.60	-0.073	145.35	-0.274	146.20	-0.494	146.95	-0.844	147.85



الشكل (28-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة IC بأستخدام 0.005g من السطح الماز- $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



الشكل (29-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة MG بأستخدام 0.005g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

الجدول (3-18) قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي IC و MG على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Temp. K	IC									
	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	a (mg.g <sup>-1</sup> )	b (mg.g <sup>-1</sup> )	RL 1/(1+bC <sub>0</sub> )	R <sup>2</sup>	Kf	n	R <sup>2</sup>	B	AT	R <sup>2</sup>
298	-97.0874	64.1026	0.0016	0.5571	21.9210	0.6478	0.9576	4.8533	87.2780	0.9251
308	113.6364	71.9424	0.0014	0.5327	22.0770	0.6758	0.9617	4.8718	84.2030	0.9367
318	-129.8701	79.3651	0.0013	0.5276	22.2340	0.7026	0.9652	4.8866	80.9000	0.9326
328	-147.0588	89.2857	0.0011	0.5804	22.5730	0.7204	0.9617	4.9194	78.9020	0.9365
338	-256.4103	111.1111	0.0009	0.7174	22.3390	0.8218	0.9896	4.8823	67.2250	0.8869
MG										
298	-166.6666	71.4285	0.0013	0.5825	20.9140	0.7449	0.9777	4.7372	74.6430	0.9157
308	-1000	129.8701	0.0007	0.2401	21.6750	0.9398	0.9917	4.8166	58.9830	0.8963
318	-1111.111	169.4915	0.0005	0.3253	22.7850	0.9514	0.9955	4.9288	58.6130	0.897
328	526.3158	294.1176	0.0003	0.5193	23.1780	1.1533	0.9905	4.9633	48.2290	0.8741
338	333.3333	555.5555	0.0001	0.5067	24.1380	1.3303	0.9765	5.0377	41.1480	0.8219

أن قيم الثابت في معادلة لانكماير a ووحدته ملغم / تمثل ثابت يرتبط بسعة الامتزاز ويستدل من ازدياد قيمته على مقدار الامتزاز فكلما كانت قيمته عالية تكون سعة الامتزاز افضل ، وتتعلق قيمة b بطاقة الامتزاز ووحدته ملغم/لتر .و أن الثابت Kf في معادلة فريندلش هي مؤشر تقريبي لسعة الامتزاز وأن ميل معادلة فريندلش الخطية (1/n) تشير إلى شدة الامتزاز وهي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز. إذ أن قيمة n في معادلة فريندلش كلما كانت اعظم كانت المفضلة في الامتزاز وذلك لأنها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح الماز ، أما قيم الثابت B في معادلة تممكن فتمثل ثابت ايزوثيرم تممكن ، وقيم الثابت A<sub>T</sub> (L/g) هو ثابت توازن الربط يمثل اقصى طاقة ارتباط . نلاحظ من معامل الارتباط R<sup>2</sup> من النتائج العملية السابقة الموضحة في جدول (3-18) اعلاه إن معادلتى فريندلش وتمكن هما الاكثر انطباقاً من معادلة لانكماير على عملية امتزاز الصبغتين IC و MG بسبب أن عملية الامتزاز تكون متعددة الطبقات بينما معادلة لانكماير تفترض حدوث عملية الامتزاز طبقة واحدة وفي نفس الوقت بشكل متجانس.

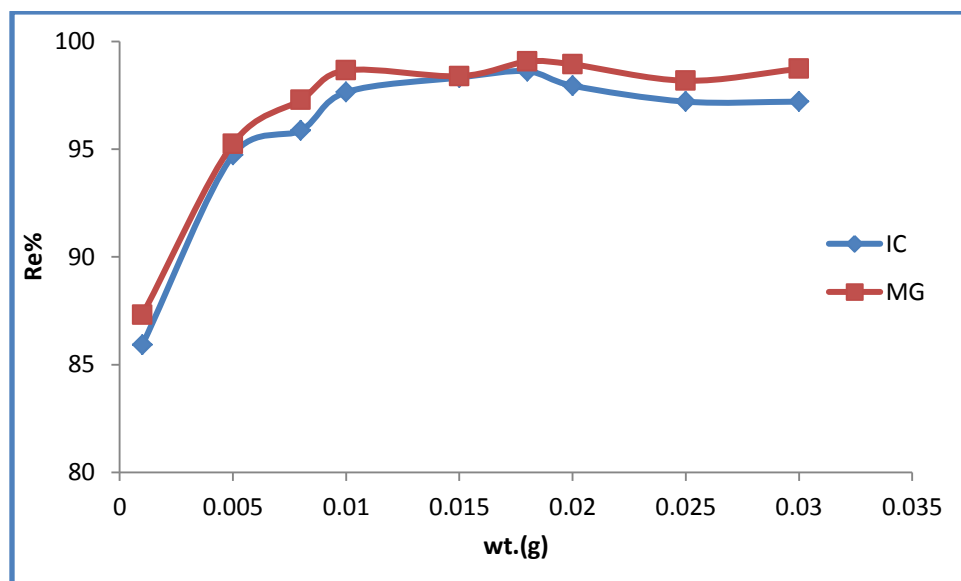
### 3-4-3 وزن السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO

#### Effect of the weight Of adsorbent

إن وزن السطح الماز من العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز ، لذا تم دراسة هذا التأثير بأستعمال تركيز قدره 10mg.L<sup>-1</sup> لصبغتي IC و MG وأوزان مختلفة تراوحت بين (0.001-0.03g) من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وزمن اتران مقداره 5min. و 10min. لصبغتي IC و MG على التوالي وعند درجة حرارة 298K. يتضمن من النتائج المبينة الجدول (3-19) والشكل (3-30) أن نسبة الإزالة للصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطح الماز ويرجع في ذلك إلى وجود مساحة سطحية أكبر مع زيادة عدد المواقع الفعالة المهيأة للامتزاز والمكافأة لكمية الصبغة في المحلول حتى تصل إلى قيمة محددة وثابتة تمثل كمية المادة المازة في مرحلة الاشباع التي تكون فيها معظم المادة الممتزة مرتبطة بالمواقع الفعالة ولا تتأثر بزيادة وزن السطح الماز ، لذا فإن الوزن (0.005g) يعطي أفضل نسبة إزالة لصبغتي IC و MG لذلك تم استخدامها في التجارب اللاحقة. جدول (3-19) النسب المئوية لإزالة صبغتي IC و MG من محاليلها المائية بأستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وعند درجة حرارة 298K.

Wt.(g)	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$	
	IC	MG
0.001	85.92	87.31
0.005	94.73	95.25
0.008	95.87	97.29
0.010	97.65	98.66
0.015	98.33	98.89
0.018	98.62	99.07
0.020	97.95	98.94
0.025	97.21	98.18
0.030	97.21	98.73





الشكل (30-3) تأثير وزن السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG عند درجة حرارة 298K .

### Effect of pH

### 4-4-3 تأثير الدالة الحامضية

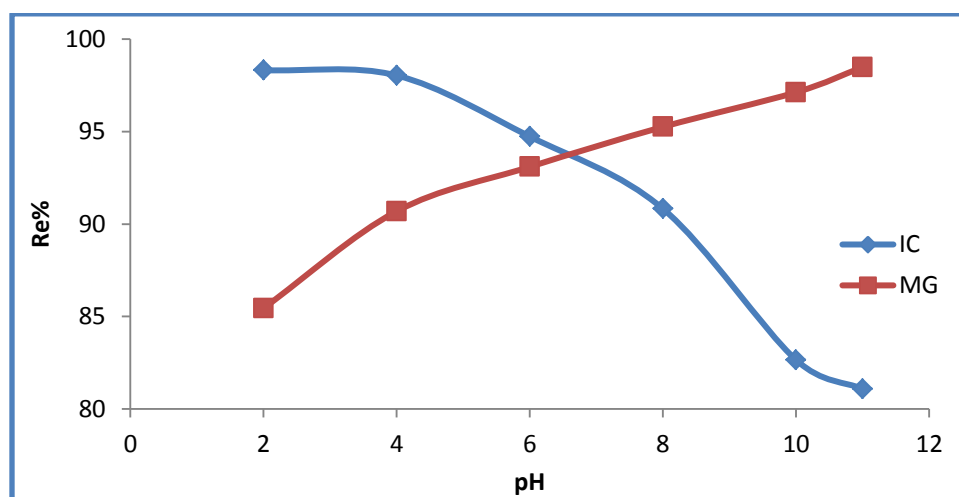
تم دراسة تأثير لدالة الحامضية على كفاءة عملية الامتزاز في إزالة صبغتي IC و MG وذلك من خلال استخدام تراكيز ثابتة  $10mg.L^{-1}$  للصبغتين عند زمن اتزان 5 و 10min. للتصغتين على التوالي ، ووزن السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  مقداره 0.005g لصبغتي IC و MG وعند درجة حرارة وعند درجة حرارة 298K وبدوال حامضية تراوحت بين (11-2) . من خلال الجدول (30-3) والشكل (31-3) نلاحظ أن افضل نسبة إزالة عند الدالة  $pH=6$  بالنسبة للصبغة IC اما بالنسبة للصبغة MG لوجظ ان افضل نسبة للإزالة  $pH=8$  . أن أثر الدالة الحامضية ينظر اليها من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما . وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح وعلى الصبغات ويختلف تأثيرها من صبغة إلى أخرى . إذ اظهرت النتائج أن كمية امتزاز صبغة Indigo carmine على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  تزدادزيادة قليلة مع زيادة الوسط الحامضي وتقل في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة بدون اضافة ( $pH=6$ )، بينما نلاحظ أيضاً زيادة قليلة في كمية

الامتزاز لصبغة MG في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة بدون اضافة (pH=8) وقد اعتمدت هذه القيم كدوال حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة. والسبب في ذلك إن ال pH للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز له تأثير على كل من السطح الماز والمادة الممتزة ، وأن الحامضية تؤثر على مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة وأن لنوعية الشحنة السائدة على السطح الماز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز.

جدول (20-3) تأثير الدالة الحامضية على إزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

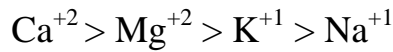
pH	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$	
	IC	MG
2	98.32	85.45
4	98.03	90.69
6	94.73	93.09
8	90.83	95.25
10	82.66	97.12
11	81.09	98.48



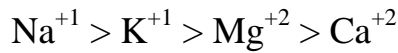
الشكل (31-3) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي IC و MG باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

**5-4-3 تأثير الشدة الأيونية****Effect of Ionic**

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي IC و MG على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  إلى نقصان في سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية ، وهذا العامل بدوره يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح اكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز . وكذلك تشير الدراسة إلى اختلاف تأثير الاملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة والحجم على الصبغتين حيث نلاحظ كلما يكون الأيون اكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل اكثر في الامتزاز كما موضح في الجدول (3-21) والشكل (3-32) . إذ كان تأثير حجم وشحنة الأيونات المضافة مع صبغة IC حسب الترتيب التالي :



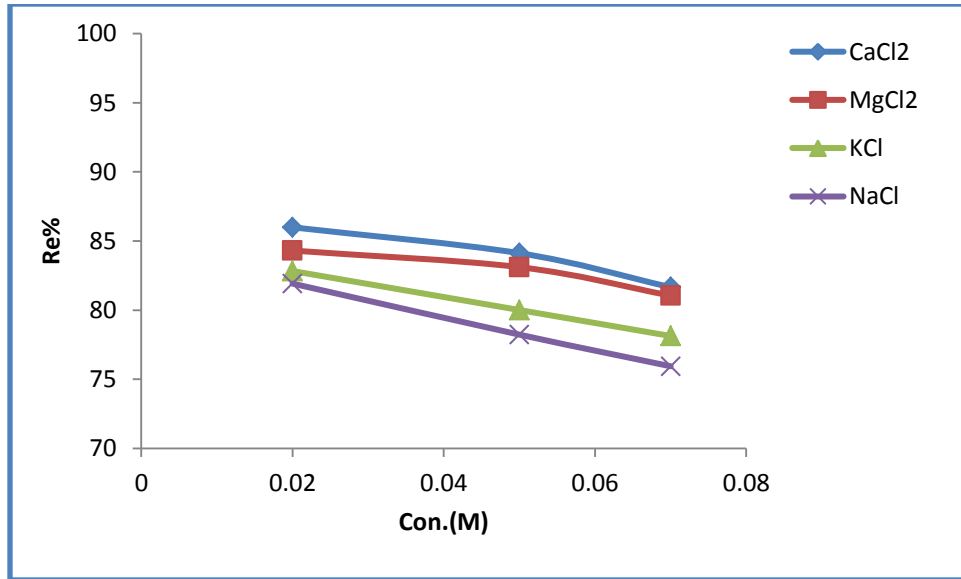
حيث تكون النسبة المئوية لإزالة الصبغة IC مع ملح كلوريد الكالسيوم أعلى من النسبة المئوية مع كلوريد الصوديوم ، بينما يكون تأثير هذه الاملاح مع صبغة MG على العكس تماماً من صبغة IC ويكون ترتيب الأيونات على النحو التالي:



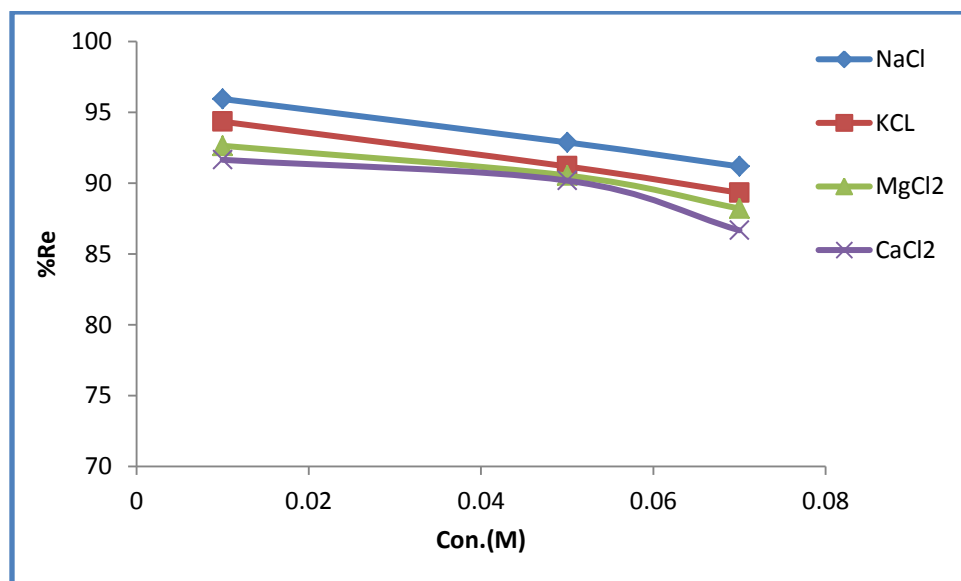
ويكون تأثير تركيز هذه الاملاح على الصبغتين حيث كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في بيانات الدراسة في الجدول (3-21).

جدول (21-3) تأثير الشدة الأيونية على إزالة صبغة IC عند pH=6 وصبغة MG عند pH=8 باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

الصبغة	التركيز المولاري للملح (M)	النسبة المئوية للإزالة Re%			
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
IC	0.02	81.92	82.83	84.31	85.99
	0.05	78.23	80.01	83.11	84.12
	0.07	75.94	78.13	81.05	81.66
MG	0.02	89.87	89.12	86.33	85.26
	0.05	88.43	87.13	84.65	82.59
	0.07	86.76	84.89	81.23	80.05



الشكل (32-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة IC باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.



الشكل (33-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة MG باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

### Effect of Temperature

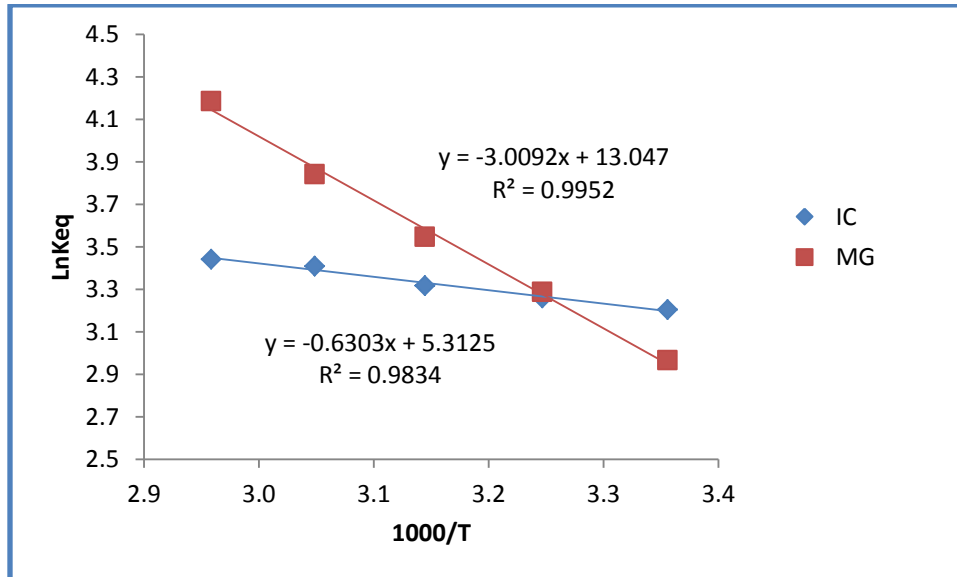
### 6-4-3 تأثير درجة الحرارة

إن دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز يمكننا من خلالها تعيين قيم الدوال الترموديناميكية ( طاقة كسب  $\Delta G$  ، الانتالبي  $\Delta H$  ، الانتروبي  $\Delta S$  ) لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز.

أظهرت النتائج المبينة في الجدول (22-3) أن قيم  $\Delta G$  السالبة تدل على أن امتزاز صبغتي IC و MG على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO هي عملية تلقائية وأن قيمة الانتالبي  $\Delta H$  الموجبة للصبغتين تشير إلى أن نوع الامتزاز ماص للحرارة endothermic في بداية الامتزاز تم تغلغل المادة الممتزة داخل مسامات السطح عند زيادة درجة الحرارة ، أما قيمة الانتروبي  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة عند امتزاز صبغتي IC و MG على السطح الماز [112].

جدول (22-3) قيم ثابت التوازن Keq والدوال الترموديناميكية  $\Delta S, \Delta H, \Delta G$  لإزالة صبغتي IC و MG بأستعمال السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Adsorbate	T	Keq	LnKeq	1000/T	$\Delta G$ KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\Delta H$ KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\Delta S$ KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
IC	298	24.6410	3.2044	3.3557	-7.9392	5.2403	0.0442
	308	26.0270	3.2591	3.2468	-8.3457	5.2403	0.0441
	318	27.5714	3.3168	3.1447	-8.7691	5.2403	0.0441
	328	30.2500	3.4095	3.0488	-9.2977	5.2403	0.0443
	338	31.2581	3.4423	2.9586	-9.6733	5.2403	0.0441
MG	298	19.4082	2.9657	3.3557	-7.3477	25.0185	0.10861
	308	26.7778	3.2876	3.2468	-8.4185	25.0185	0.10856
	318	34.7143	3.5472	3.1447	-9.3781	25.0185	0.10817
	328	46.6190	3.8420	3.0488	-10.4771	25.0185	0.10822
	338	65.6667	4.1846	2.9586	-11.7593	25.0185	0.10881



الشكل (34-3) يوضح العلاقة بين  $1000/T$  و  $LnKeq$  في إزالة صبغتي IC و MG بأستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

### 5-3 مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4-MgO$ في إزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite من محاليلهما المائية. green

تمت دراسة إزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite green باستخدام السطحين المازين المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  ، وتمت المقارنة بين العوامل المؤثرة لعملية الامتزاز على أفضلية استخدام كلا السطحين لامتزاز الصبغتين وقد وجد أن امتزاز صبغتي Indigo carmine و Malachite green على السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4-MgO$  اكثر كفاءة من السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  كما موضح في الجدول (3-23).

**جدول (3-23) : مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  في إزالة صبغتي Indigo carmine و Malachite من محاليلهما المائية.**

العوامل المؤثرة	$MnFe_2O_4$		$MnFe_2O_4-MgO$	
	صبغة IC	صبغة MG	صبغة IC	صبغة MG
زمن الاتزان	20min.	20min.	10min.	5min.
وزن السطح الماز	0.01g	0.01g	0.005g	0.005g
الدالة الحامضية	2	8	6	8
الشدة الأيونية	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون
درجة الحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة
$\Delta G$ at 298K (KJ/mol)	-6.5651	-6.1047	-7.9392	-7.3477
$\Delta H$ at 298K (KJ/mol)	8.1552	-3.7405	5.2403	25.0185
$\Delta S$ at 298K (KJ/mol.K)	0.0494	0.0079	0.0442	0.10861
شكل الايزوثيرم	شكل S	شكل S	شكل S	شكل S
نموذج الايزوثيرم	فريندلش وتمكن	فريندلش وتمكن	فريندلش وتمكن	فريندلش وتمكن
أعلى نسبة إزالة	97.02%	92.32%	94.73%	95.25%

## 6-3 الاستنتاجات

## Conclusion

استناداً إلى البيانات التجريبية للدراسة يمكن توضيح الاستنتاجات الآتية:

1. أظهرت نتائج الدراسات الطيفية للسطحين المازين المحضرين انهما بهيئة بلورية نوع تركيب سباينل ومن النوع العكسي Invers Spinel structure ، إذ يحتل فيه الفلز ثلاثي التكافؤ نصف مواقع فجوات ثماني السطوح والنصف الاخر يحتل فجوات بنية رباعي السطوح بينما يحتل الفلز ثنائي التكافؤ النصف الاخر من فجوات بنية ثماني السطوح ذو الصيغة العامة  $(B)_{tet}(AB)_{oct}O_4$  .
2. إمكانية إزالة الصبغات السامة من محاليلها المائية مثل صبغتي Indigo carmine و Malachite green باستخدام السطحين المازين ذا التركيب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  بعملية الامتزاز.
3. كفاءة الإزالة للصبغتين Indigo carmine و Malachite green تتأثر بالعوامل (زمن الاتزان ، تركيز الصبغة ، كمية السطح الماز ، الدالة الحامضية ، الشدة الأيونية ، درجة الحرارة).
4. أظهرت بيانات الاتزان للصبغتين أنها تتفق بشكل جيد مع أيزوثيرمات فريندلش وتمكن ولم تنطبق مع لانكماير و شكل الأيزوثيرم للصبغة يأخذ شكل الحرف S طبقاً لتصنيف جيلز.
5. أظهرت النتائج أن أكسيد المغنيسيوم كحامل في السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4-MgO$  أدى إلى زيادة كفاءة السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  بسبب زيادة المساحة السطحية والمسامية له.
6. أظهرت النتائج قيم الدوال الترموديناميكية  $\Delta G$  و  $\Delta H$  و  $\Delta S$  أن قيم  $\Delta G$  السالبة في صبغة Indigo carmine تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية و أن قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وزيادة في العشوائية بينما كانت قيم الدوال الترموديناميكية  $\Delta G$  و  $\Delta H$  السالبة و  $\Delta S$  الموجبة في صبغة Malachite green تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية و ماصة في النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$ .
7. عند مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها في إزالة الصبغتين باستخدام السطحين المازين مع نتائج الدراسات السابقة التي استخدمت مواد مازة مختلفة يتضح ان نسبة الإزالة كانت أفضل



وبظروف اسهل ، إذ تم اختزال الوقت اللازم لإزالة الصبغتين وكمية السطح الماز المستخدم في السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  إلى 5 و 10 دقائق لصبغتي IC و MG على التوالي و وزن 0.005g لتحقيق نسبة إزالة 95.88% و 94.73% لصبغتي IC و MG على التوالي.

## Recommendation

## 7-3 التوصيات

1. نظراً لزيادة مستوى التلوث في العالم سوف يكون من المفيد إجراء دراسات بشكل واسع لقابلية السطحين المازيين المركبين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO المستعملة في البحث لكثير من الملوثات العضوية وغير العضوية التي تتواجد في مياه الأنهار ومخلفات المصانع ومصافي النفط والمعامل.
2. إن المياه الملوثة الخارجة من الوحدات الصناعية تحتوي على أنواع اخرى من الاصبغ الملوثة لذا فأن دراسة امتزاز الانواع الاخرى على السطحين المازيين  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO ستكون ذات اهمية في مجالات تنقية المياه.
3. امكانية تجربة السطحين المازيين  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO في دراسة قابليتها لامتزاز ايونات المعادن الثقيلة السامة في المياه.
4. دراسة إمكانية تطوير السطحين المازيين المركبين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO بأضافة سطوح جديدة تتلائم مع معالجة ملوثات المياه والتربة الاخرى.



المصادر

References

**References****المصادر**

- [1] S. I. Al-Abadi, M. A. Al-Da'amy, and E. T. Kareem, "Thermodynamic Study for Removing of Crystal Violet Dye on Iraqi Porcelanite Rocks Powder," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021.
- [2] A. Gürses, K. Güneş, and E. Şahin, "Removal of dyes and pigments from industrial effluents," in *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*, ed: Elsevier, pp. 135-187, 2021.
- [3] G. Z. Kyzas, M. Kostoglou, N. K. Lazaridis, and D. N. Bikiaris, "Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents- An Overview," *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing ed. Intech*, M. Günay, pp. 177-206, 2013.
- [4] L. E. Mersly, E. M. Moujahid, C. Forano, M. El Haddad, S. Briche, A. A. Tahiri, *et al.*, "ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 6, pp. 118-126, 2021.
- [5] A. Q. Alorabi, M. S. Hassan, and M. Azizi, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO-activated carbon composite as an efficient adsorbent for bromophenol blue dye removal from aqueous solutions," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, pp. 8080-8091, 2020.

- [6] G. K. Rajahmundry, C. Garlapati, P. S. Kumar, R. S. Alwi, and D.-V. N. Vo, "Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130176, 2021.
- [7] N. M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, and A. Taghizadeh, "Mesoporous activated carbons of low-cost agricultural bio-wastes with high adsorption capacity: preparation and artificial neural network modeling of dye removal from single and multicomponent (binary and ternary) systems," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 269, pp. 217-228, 2018.
- [8] P. Bolgar, H. Lloyd, J. Keeler, A. North, S. Smith, and V. Oleinikovas, *Student solutions manual to accompany Atkins' physical chemistry*: Oxford university press, 2018.
- [9] 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, pp. 4921-4925, 2019.
- [10] M. Ghaedi, *Adsorption: Fundamental processes and applications*: Academic Press, 2021.
- [11] M. A. Al-Kazragi, D. Al-Heetimi, and T. A. Himdan, "Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solution onto Iraqi bauxite and surfactant-modified Iraqi bauxite: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 33, p. 2983, 2017.
- [12] A. Hofmann, *Physical chemistry essentials*: Springer, 2018.
- [13] Z. R. Zair, Z. T. Alismaeel, M. Y. Eyssa, and M. J. M-Ridha, "Optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic study of

- congo red dye adsorption from aqueous solutions using iraqi porcelanite rocks," *Heat and Mass Transfer*, vol. 58, pp. 1393-1410 , 2022.
- [14] C. Bellmann, "Surface modification by adsorption of polymers and surfactants," *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, pp. 235-259, 2008.
- [15] M. Xia, Z. Chen, Y. Li, C. Li, N. M. Ahmad, W. A. Cheema *et al.*, "Removal of Hg (II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles," *RSC advances*, vol. 9, pp. 41-53, 2019.
- [16] E. Ghohestani, F. Samari, and S. Yousefinejad, "An efficient removal of methylene blue and lead (II) from aqueous solutions by green synthesized iron oxide/pillared bentonite nanocomposite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 287, 2022.
- [17] N. Z. Rosly, S. Ishak, A. H. Abdullah, M. A. Kamarudin, S. E. Ashari, and S. A. A. Ahmad, "Fabrication and optimization calix [8] arene-PbS nanoadsorbents for the adsorption of methylene blue: isotherms, kinetics and thermodynamics studies," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 26, 2022.
- [18] H. K. Ibrahim, M. A. A. H. Allah, M. A. Al-Da'amy, E. T. Kareem, and A. A. Abdulridha, "Adsorption of Basic Dye Using Environmental friendly adsorbent," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020.
- [19] K. Christmann, *Introduction to surface physical chemistry* vol. 1: Springer Science & Business Media, 2013.

- [20] M. A. AL-Da'amy, N. A. AL-Khazali, and E. T. AL-Rubaeey, "Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite Rocks," *Journal of Global Pharma Technology*, vol. 10, pp. 150-156, 2009.
- [21] Q. Helmy, S. Notodarmojo, I. A. Aruan, and R. Apriliawati, "Removal Of Color and Chemical Oxygen Demand From Textile Wastewater Using Advanced Oxydation Process (AOPs)," *IPTEK Journal of Proceedings Series*, vol. 3, 2017.
- [22] A. Muneer and A. Noor, "Removal of Remazol Brilliant Blue from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite rocks," *International Journal of Chem Tech Research*, vol. 9, pp. 731-738, 2017.
- [23] M. A. Salam, G. Al-Zhrani, and S. A. Kosa, "Simultaneous removal of copper (II), lead (II), zinc (II (and cadmium (II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes," *Comptes rendus chimie*, vol. 15, pp. 398-408, 2012.
- [24] E. de la Llave and D. A. Scherlis, "Selenium-based self-assembled monolayers: The nature of adsorbate– surface interactions "، *Langmuir*, vol. 26, pp. 173-178, 2010.
- [25] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [26] I. Khan ،K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian journal of chemistry*, vol. 12, pp. 908-931, 2019.
- [27] B. Prasanna, B. Praveen, N. Hebbar, T. Venkatesha, H. Sachin, K. Chandrappa, *et al.*, "The inhibition effect of hydralazine

- hydrochloride on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution", Vol. 1(1), pp. 020-035, 2015.
- [28] N. Kumar, E. Fosso-Kankeu, and S. S. Ray, "Achieving controllable MoS<sub>2</sub> nanostructures with increased interlayer spacing for efficient removal of Pb (II) from aquatic systems," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, pp. 41-55, 2019.
- [29] P. T. Ngueagni, E. D. Woumfo, P. S. Kumar, M. Siéwé, J. Vieillard, N. Brun, *et al.*, "Adsorption of Cu (II) ions by modified horn core: Effect of temperature on adsorbent preparation and extended application in river water," *Journal of molecular liquids*, vol. 298, p. 23, 2020.
- [30] J. J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes*: Academic Press, 2017.
- [31] V. Kutarov, Y. I. Tarasevich, E. Aksenenko, and R. Dlubovskiy, "ADSORPTION EQUILIBRIUM AND HYSTERESIS IN OPEN SLIT-LIKE MICROPORES," *Chemistry, Physics & Technology of Surface/Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni*, vol. 4, p. 351-357 2013.
- [32] 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.
- [33] H. Ala'a and M. A. Al-Da'amy, "Equilibrium and Thermodynamic studies of Adsorption of Remazol Brilliant Blue dye on snail shell powder "in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol.4, p. 012036.



- [34] 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, pp. 9-16, 2016.
- [35] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*: Cengage learning, 2017.
- [36] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E .Reynel-Ávila, *Adsorption processes for water treatment and purification* vol. 256: Springer, 2017.
- [37] 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, pp. 123-129, 2018.
- [38] P. Panya, O.-a. Arquero, G. V. Franks, and E. J. Wanless, "Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption," *Journal of colloid and interface science*, vol. 279, pp. 23-35, 2004.
- [39] 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*, 2020.
- [40] F. N. Memon and S. Memon, "Sorption and desorption of basic dyes from industrial wastewater using calix [4] arene based impregnated material," *Separation Science and Technology*, vol. 50, pp. 1135-1146, 2015.

- [41] A. Krishnan, C. A. Siedlecki, and E. A. Vogler, "Traube-rule interpretation of protein adsorption at the liquid– vapor interface," *Langmuir*, vol. 19, pp. 42-52, 2003.
- [42] Q. Liu, Y. Zheng, L. Zhong, and X. Cheng, "Removal of tetracycline from aqueous solution by a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> incorporated PAN electrospun nanofiber mat," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 28, pp. 29-36, 2015.
- [43] M. Jain, S. A. Khan, A. Sahoo, P. Dubey, K. K. Pant, Z. M. Ziora, *et al.*, "Statistical evaluation of cow-dung derived activated biochar for phenol adsorption: Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic studies," *Bioresource Technology*, vol. 352, p. 127030, 2022.
- [44] S. Kalam, S. A. Abu-Khamsin, M. S. Kamal, and S. Patil, "Surfactant adsorption isotherms: A review," *ACS omega*, vol. 6, pp. 42-48, 2021.
- [45] N. Jiang, M. Erdős, O. A. Moulton, R. Shang, T. J. Vlugt, S. G. Heijman, *et al.*, "The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study," *Chemical Engineering Journal*, vol. 389, p. 123968, 2020.
- [46] E. I. Unuabonah, M. O. Omorogie, and N. A. Oladoja, "Modeling in adsorption: fundamentals and applications," in *Composite nanoadsorbents*, ed: Elsevier ,pp. 85-118, 2019.
- [47] 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, pp. 322-333, 2004.

- [48] A. Muneer, "Study of removal Malachite Green dye from aqueous solution using snail shell powder as low-cost adsorbent," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, p. 052011.
- [49] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American chemical society*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916.
- [50] H. Freundlich, "Uber die adsorption in losungen, Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Leipzig," vol. 32, p.1-165, 1906.
- [51] M. Temkin and V. Pyzhev, "Recent modifications to Langmuir isotherms," 1940.
- [52] O. Redlich and D. L. Peterson, "A useful adsorption isotherm," *Journal of physical chemistry*, vol. 63, pp. 1024-1024, 1959.
- [53] J. Toth, "State equation of the solid-gas interface layers," *Acta chim. hung.*, vol. 69, pp.311-328,1917.
- [54] S. Alafnan, A. Awotunde, G. Glatz, S. Adjei, I. Alrumaih, and A. Gowida, "Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 207, p. 109172, 2021.
- [55] X. Guo and J. Wang, "Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 296, 2019.
- [56] T. S. Khayyun and A. H. Mseer, "Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent," *Applied Water Science*, vol. 9, p. 170, 2019.

- [57] M. Mabuza, K. Premlall, and M. O. Daramola, "Modelling and thermodynamic properties of pure CO<sub>2</sub> and flue gas sorption data on South African coals using Langmuir, Freundlich, Temkin, and extended Langmuir isotherm models," *International Journal of Coal Science & Technology*, vol. 9, p. 45, 2022.
- [58] X. Li, W. Chen, Y. Tang, and L. Li, "Relationship between the structure of Fe-MCM-48 and its activity in catalytic ozonation for diclofenac mineralization," *Chemosphere*, vol. 206, pp. 615-621, 2018.
- [59] N. Zhang, L. Li, Y. Guo, J. He, R. Wu, L. Song, *et al.*, "A MnO<sub>2</sub>-based catalyst with H<sub>2</sub>O resistance for NH<sub>3</sub>-SCR: Study of catalytic activity and reactants-H<sub>2</sub>O competitive adsorption," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 270, p. 118860, 2020.
- [60] K. N. Heck, S. Garcia-Segura, P. Westerhoff, and M. S. Wong, "Catalytic converters for water treatment," *Accounts of chemical research*, vol. 52, pp. 906-915, 2019.
- [61] D. Chen, W. Yang, L. Jiao, L. Li, S. H. Yu, and H. L. Jiang, "Boosting catalysis of Pd nanoparticles in MOFs by pore wall engineering: the roles of electron transfer and adsorption energy," *Advanced Materials*, vol. 32, 2020.
- [62] Y. Yang and M. Wei, "Intermetallic compound catalysts: Synthetic scheme, structure characterization and catalytic application," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, pp. 2207-2221, 2020.
- [63] A. Jayachandran, T. Aswathy, and A. S. Nair, "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Cayratia pedata leaf

- extract," *Biochemistry and Biophysics Reports*, vol. 26, p. 100995, 2021.
- [64] S. H. KAHDUM, M. M. KARAEM, A. O. HUSSEIN, H. E. ESMAEL, K. J. KAHDUM, and A. J. ATIYAH, "Photocatalytic Decolorization of Celestine Blue B from Industrial Wastewater Using Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MgO Coupled Oxides," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 30, pp. 1685-1688, 2018.
- [65] F. G. da Silva, J. Depeyrot, A. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, and D. Peddis, "Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 19, pp. 4888-4902, 2019.
- [66] K. Aghrich, S. Mtougui, F. Goumrhar, M. Abdellaoui, N. Mamouni, M. Fekhaoui, *et al.*, "Experimental and Theoretical Investigation of the Synthesis, Electronic and Magnetic Properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite," *Energies*, vol. 15, p. 8386, 2022.
- [67] L. Maleš, D. Fakin, M. Bračić, and S. Gorgieva, "Efficiency of differently processed membranes based on cellulose as cationic dye adsorbents," *Nanomaterials*, vol. 10, p. 642, 2020.
- [68] P. Bhavyasree and T. Xavier, "Adsorption studies of Methylene Blue, Coomassie Brilliant Blue, and Congo Red dyes onto CuO/C nanocomposites synthesized via *Vitex negundo* Linn leaf extract," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100161, 2021.
- [69] K. Bharathi and S. Ramesh, "Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review," *Applied Water Science*, vol. 3, pp. 773-790, 2013.

- [70] M .A. Ahmad, N. A. B. Ahmed, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, "Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (*Cymbopogon citratus*)," *Chemical Data Collections*, vol. 22, p. 100249, 2019.
- [71] U. R. Lakshmi, V. C. Srivastava, I. D. Mall, and D .H. Lataye, "Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 710-720, 2009.
- [72] G. Sukhadeve, S. Janbandhu, R. Kumar, D. Lataye, D. Ramteke, and R .Gedam, "Visible light assisted photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye and NO<sub>2</sub> removal by Fe doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 48, pp. 29121-29135, 2022.
- [73] A. O. Dada, F. A. Adekola, E. O. Odebunmi, F. E. Dada, O. M. Bello, B. A. Akinyemi, *et al.*, "Sustainable and low-cost *Ocimum gratissimum* for biosorption of indigo carmine dye: kinetics, isotherm, and thermodynamic studies," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 22, pp. 1524-1537, 2020.
- [74] M. El-Kammah, E .Elkhatib, S. Gouveia, C. Cameselle, and E. Aboukila, "Cost-effective ecofriendly nanoparticles for rapid and efficient indigo carmine dye removal from wastewater: Adsorption equilibrium, kinetics and mechanism," *Environmental Technology & Innovation*, vol 28 , 2022.
- [75] N. B. Swan and M. A. A. Zaini, "Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook," *Ecological chemistry and engineering S*, vol. 26, pp. 119-132, 2019.

- [76] P. Saha, S. Chowdhury, S. Gupta, and I. Kumar, "Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, pp. 874-882, 2010.
- [77] S. Bouteraa, F. B. D. Saiah, S. Hamouda, and N. Bettahar, "Zn-M-CO<sub>3</sub> Layered double hydroxides (M= Fe, Cr, or Al): synthesis, characterization, and removal of aqueous indigo carmine," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 15, pp. 43-54, 2020.
- [78] B. Hameed and M. El-Khaiary, "Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling," *Journal of hazardous materials*, vol. 159, pp. 574-579, 2008.
- [79] K. Tewari, G. Singhal, and R. K. Arya, "Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution " *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 34, pp. 427-453, 2018.
- [80] F. A. Adam, M. G. Ghoniem, M. Diawara, S. Rahali, B. Y. Abdulkhair, M. R. Elamin, *et al.*, "Enhanced adsorptive removal of indigo carmine dye by bismuth oxide doped MgO based adsorbents from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and computational studies," *RSC advances*, vol. 12, pp. 786-803, 2022.
- [81] J. K. Fatombi, S. A. Osseni, E. A. Idohou, I. Agani, D. Neumeyer, M. Verelst, *et al.*, "Characterization and application of alkali-soluble polysaccharide of Carica papaya seeds for removal of indigo carmine and Congo red dyes from single and binary solutions," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103343, 2019.
- [82] C. N. Arenas, A. Vasco, M. Betancur, and J. D. Martínez, "Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through

- abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA)," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 106, pp. 224-238, 2017.
- [83] M. El-Kammah, E. Elkhatib, S. Gouveia, C. Cameselle, and E. Aboukila, "Enhanced removal of Indigo Carmine dye from textile effluent using green cost-efficient nanomaterial: Adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanisms," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 29, p. 100753, 2022.
- [84] M. G. Yazdi, M. Ivanic, A. Mohamed, and A. Uheida, "Surface modified composite nanofibers for the removal of indigo carmine dye from polluted water," *RSC advances*, vol. 8, pp. 24588-24598, 2018.
- [85] S. A. Patil, P. D. Kumbhar, S. K. Patil, M. M. Vadiyar, U. P. Suryawanshi, C. L. Jambhale, *et al.*, "Dynamic adsorption of toxic indigo carmine dye on bio-inspired synthesised Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: kinetic and thermodynamic study," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 102, pp. 1.2022, 1227-205
- [86] A. F. Badri, P. M. S. B. N. Siregar, N. R. Palapa, R. Mohadi, M. Mardiyanto, and A. Lesbani, "Mg-Al/biochar composite with stable structure for malachite green adsorption from aqueous solutions," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 16, pp. 149-160, 2021.
- [87] Y. C. Uma and U. Sharma, "Removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on to timber waste," *Int. J. Environ. Eng. Manag*, vol. 4, pp. 631-638, 2013.
- [88] F. Gündüz and B. Bayrak, "Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling,



- kinetic and thermodynamic studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 243, pp. 790-798, 2017.
- [89] S. Banerjee, G. C. Sharma, R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya, S. N. Upadhyay, and Y. C. Sharma, "Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 162-172, 2016.
- [90] S. M. Albukhari, M. Abdel Salam, and A. M. M. Aldawsari, "Removal of Malachite Green Dye from Water Using MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Nanosheets," *Sustainability*, vol. 14, p. 5996, 2022.
- [91] S. Syed, "Study of the removal of malachite green from aqueous solution by using solid agricultural waste " *Research Journal of Chemical Sciences Vol*, vol. 1, 2011.
- [92] N. Sharma and B. K. Nandi, "Utilization of sugarcane baggase, an agricultural waste to remove malachite green dye from aqueous solutions," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 4, pp. 1052-1065, 2013.
- [93] T. Arumugam, P. Krishnamoorthy, N. Rajagopalan, S. Nanthini, and D. Vasudevan, "Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan composite," *International journal of biological macromolecules*, vol. 128, pp. 655-664, 2019.
- [94] V. M. Muinde, J. M. Onyari, B. Wamalwa, and J. N. Wabomba, "Adsorption of malachite green dye from aqueous solutions using mesoporous chitosan–zinc oxide composite material," *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 2, pp. 115-125, 2020.
- [95] E. J. Mohammad, A. J. Lafta, and S. H. Kahdim, "Photocatalytic removal of reactive yellow 145 dye from simulated textile

- wastewaters over supported (Co, Ni) O/AlO co-catalyst," *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 18, pp. 1-9, 2016.
- [96] S. H. Kadhim, T. H. Mgheer, H. I. Ismael, K. J. Kadem, A. S. Abbas, A. J. Atiyah, *et al.*, "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of NiO-CoO-MgO Nano-Composite Catalyst," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 19, pp. 675-683, 2019.
- [97] A. A. Kadhim, "Study of Thermodynamic Variables to Adsorption of Aldomete Drug (Methyldopa) from its Water Solution on the Nano Zinc Oxide Surface" ,vol. 10, pp. 315-321, 2019.
- [98] U. Anjaneyulu, D. K. Pattanayak, and U. Vijayalakshmi, "Snail shell derived natural hydroxyapatite: effects on NIH-3T3 cells for orthopedic applications," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 31, pp. 206-216, 2016.
- [99] R. Vismara, S. Terruzzi, A. Maspero, T. Grell, F. Bossola, A. Sironi, *et al.*, "CO<sub>2</sub> Adsorption in a Robust Iron (III) Pyrazolate-Based MOF: Molecular-Level Details and Frameworks Dynamics From Powder X-ray Diffraction Adsorption Isotherms," *Advanced Materials*, 2023.
- [100] J. Hanawalt, H. Rinn, and L. Frevel, "Chemical analysis by X-ray diffraction," *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 10, pp. 457-512, 1938.
- [101] A. Singh and K. Purohit, "Chemical synthesis, characterization and bioactivity evaluation of hydroxyapatite prepared from garden snail (*helix aspersa*)," *Journal of Biotechnology & Biomaterials*, vol. 1, p. 104. 2011 ,
- [102] X. Chen, "Modeling of experimental adsorption isotherm data," *information*, vol. 6, pp. 14-22, 2015.

- [103] I. M. Radhi, Y. I. Mohammed, T. A. Himdan, and D. H. Badri, "Adsorption of Tetracycline on the Bauxite and Modified Bauxite at Different Temperatures," *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, vol. 30, pp. 150-157, 2017.
- [104] A. Belaroussi, F. Labed, A. Khenifi, R. A. Akbour, Z. Bouberka, M. Kameche, *et al.*, "A novel approach for removing an industrial dye 4GL by an Algerian Bentonite," *Acta Ecologica Sinica*, vol. 38, pp. 148-156, 2018.
- [105] S. Patil, S. Renukdas, and N. Patel, "Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree (*Tectona grandis*) bark powder," *International Journal of Environmental Sciences*, vol. 1, pp. 711-726, 2011.
- [106] K. T. Nguyen, M. B. Ahmed, A. Mojiri, Y. Huang, J. L. Zhou, and D. Li, "Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management," *Journal of Environmental Management*, vol. 296, p. 113274, 2021.
- [107] A. H. Chafat, M. A. Al-Da'amy, and E. T. Kareem, "Iraqi Porcelanite Rocks for Efficient Removal of Safranin Dye from Aqueous Solution," *Baghdad Science Journal*, vol. 20, 2023.
- [108] Z. Wu, H. Joo, and K. Lee, "Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 112, pp. 227-236, 2005.
- [109] A. M. Abbas, Y. I. Mohammed, and T. A. Himdan, "Adsorption kinetic and thermodynamic study of congo red dye on synthetic zeolite and modified synthetic zeolite," *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, vol. 28, pp. 54-72, 2017.

- 
- [110] M. N. Sahmoune, "Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 697-704, 2019.
- [111] P. Devaraja, D. Avadhani, S. Prashantha, H. Nagabhushana, S. Sharma, B. Nagabhushana, *et al.*, "Synthesis, structural and luminescence studies of magnesium oxide nanopowder," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, pp. 847-851, 2014.
- [112] A. A. H. ALOGAILI, M. A. AL-DA'AMY, and E. T. KAREEM, "Use of snail shell powder as a low cost Adsorbent for the Decolorization of AzureC dye," *International Journal of Pharmaceutical Research* , vol. 12, 2020.

## **Abstract:**

The study in this thesis included the preparation of two spinel surfaces consisting of manganese and iron oxides in the form of spinel structure  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  which loaded on magnesium oxide  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  to remove the dyes Indigo carmine (IC) and Malachite green (MG) by the adsorption process, prepare the two adsorbent surface  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  by co-precipitation method, and then subjected using infrared technique (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (FESEM).

A study was also conducted to determine the best conditions for the adsorption process, which included (equilibrium time, adsorbent surface weight, acidity pH, effect of ionic strength, effect of temperature (isotherms)), The results showed that equilibrium occurs for the IC dye at an equilibrium time of 20 min. The weight of the adsorbent surface is 0.01g and at pH = 2 for the adsorbent surface  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , while the equilibrium time was 10min. The weight of the adsorbent surface is 0.005g and at pH=6 for the adsorbent surface bearing  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ .

As for the MG dye, the results showed that equilibrium occurs at a time of 20 minutes. The weight of the adsorbent surface is 0.01g, and the acidity function pH=8 for the adsorbent surface is  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , while the equilibrium time was 5min. The weight of the adsorbent surface is 0.005 g at pH=8 for the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  loaded adsorbent surface.

The ionic strength had a clear effect on the adsorption process, as it became clear that the adsorption capacity decreased with increasing the concentration of the ionic strength for both dyes.

The removal of the IC and MG dyes was studied by using the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  at different temperatures (298, 308, 318, 328, 338 K) to determine adsorption isotherms and thermodynamic functions.

use Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models to describe the experimental isotherms and isotherm constants, and the equilibrium data for IC and MG dyes showed that they agree with the Freundlich isotherm and were well equilibrium on the two surfaces  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  and

it does not apply to the Langmuir isotherm, and the shape of the isotherm for both dyes takes the shape of the letter S according to the classification Giles.

The values of the thermodynamic functions were calculated, which are Gibbs free energy  $\Delta G$ , enthalpy  $\Delta H$  and entropy  $\Delta S$ . The results showed that the negative values of  $\Delta G$  in Indigo carmine dye indicate that the adsorption process is spontaneous, and that the positive values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  indicate that the adsorption process is endothermic and an increase in randomness as a result of its association on the adsorbent surface  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  while the values of the thermodynamic functions  $\Delta G$ , negative  $\Delta H$  and positive  $\Delta S$  in Malachite green dye indicate the adsorption process is spontaneous, endothermic, and an increase in randomness as a result of its association with the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  adsorbent surface. As for the negative  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ , and  $\Delta S$  positive values in Malachite green dye, they indicate that the adsorption process is spontaneous, endothermic, and the randomness increase in the system due to the loss of water that surrounds the dye molecules.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  adsorbed on the surface..

A comparison was made between the use of both surfaces for the adsorption of IC and MG dyes, and it was found that the adsorption of both dyes on the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  adsorbent surface was better than using the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  adsorbent surface.

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
University of Kerbala  
College of Education for Pure Science



**Removal of Indigo carmine and Malachite green from aqueous solution by using spinel nano composite oxides  $MnFe_2O_4$  and  $MnFe_2O_4$ -MgO as adsorbent surface**

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Education for Pure Science-University of Kerbala in partial fulfillment of the Requirements for the Master Degree in Chemistry

By

**Zahra Mohammed Mahdi Habib**

B.Sc. of Chemistry-Kerbala University 2017

Supervised by

**Prof.Dr.Muneer Abdulaly Abbas Al-Da‘amy**

**Prof.Salih Hadi Kadhim**

1444A.H

2023A.D