



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

دراسة حركية - ثرموديناميكية لامتزاز أيونات الفوسفات والخلات على سطوح
الخاصين/الالمنيوم (Zn/Al) النانوية ثنائية الهيدروكسيد

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

تقدمت بها

حوراء سلمان كاظم سلمان

بكالوريوس كيمياء جامعة كربلاء - 2014

بإشراف

أ. د. حميدة عيدان سلمان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ
وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ)

صدق الله العلي العظيم

سورة المجادلة الآية (11)

أقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

(دراسة حركية – ثرموديناميكية لامتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطوح
الخاصين/الالمنيوم (Zn/Al) النانوية ثنائية الهيدروكسيد

التي تقدمت بها الطالبة حوراء سلمان كاظم الشريف

قد جرى تقييمها لغويا بأشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع:

الأسم: أ.د. مسلم مالك الأسدي

العنوان: جامعة كربلاء/ كلية العلوم الاسلامية

التاريخ:- / / 2024

أقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

(دراسة حركية – ترموديناميكية لامتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطوح
الخاصين/الالمنيوم (Zn/Al) النانوية ثنائية الهيدروكسيد

التي تقدمت بها الطالبة حوراء سلمان كاظم الشريفي

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

التوقيع: 

الاسم: أ.د. لقاء حسين كاظم

العنوان: جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات / قسم الكيمياء

التاريخ: - / / 2024

أقرار المقوم العلمى

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

(دراسة حركية - ثرموديناميكية لامتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطوح
الخاصين/الالمنيوم (Zn/Al) النانوية ثنائية الهيدروكسيد

التي تقدمت بها الطالبة حوراء سلمان كاظم الشريفي

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

التوقيع: 

الأسم: أ.د. لمى مجيد احمد

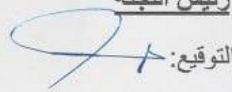
العنوان: جامعة كربلاء / كلية العلوم / قسم الكيمياء

التاريخ:- / / 2024

أقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (دراسة حركية - ثرموديناميكية لأمتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطوح الخارصين/ الالمنيوم (Zn/Al) النانوية ثنائية الهيدروكسيد) المقدمة من قبل الطالبة (حوراء سلمان كاظم) كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم الكيمياء وبعد إجراء المناقشة العلمية العلنية وجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (لرصاصاً)

رئيس اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. سعد عزيز حسن

العنوان: جامعة الكوفة/ كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / /

عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.م.د. علا مهدي عبد علي

العنوان: جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / /

عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: أ.د. محمد ناظم بهجت

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / /

عضواً ومشرفاً

التوقيع: 

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / /

مصادقة عمادة كلية التربية

أصادق على ماجاء في قرار اللجنة اعلاه

التوقيع: 

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

المنصب: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / 22 /

الاهداء

الى من كان رضا الله من رضاهم... واحب الاعمال الى الله برهم

(أمي وأبي)

الى من عانقت روحهم بروحي... الى مصدر سعادتي... زينة حياتي سندي
وعوني عند ضعفي... هبة الرحمن لي..

(ابني وبناتي)

الى من أعطى وأجزل بعطائه وساهم في ارتقائي سلم العلم والمعرفة

(أساتذتي)

الى كل من ساندني ومد يد العون لي

أهدي هذا الجهد المتواضع

حوراء

شكر وأمتنان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الخلق أجمعين محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين

((اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا))

أتقدم بالشكر الى من علم الانسان واسمع الاذان وانطق اللسان الى ربي وخالقي تقدست اسماءه على التوفيق والنجاح لاتمام هذا العمل المتواضع ، واتقدم بالشكر الجزيل الى من اقترن اسمه بالعلمية وانجاز البحوث القيمة استاذتي ومشرفتي (الأستاذة الفاضلة د. حميدة عيدان سلمان) لاشرافها على رسالتي وما قدمته من جهد وملاحظات علمية قيمة التي كانت حافزا لي في اتمام هذه الرسالة ، اسأل الله ان يجزيها عني خير الجزاء ودوام التوفيق والعطاء المستمر.

وأقدم بفائق الشكر والامتنان الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة ورئاسة قسم الكيمياء والملاك التدريسي ومتسبي القسم لما ابده لي من مساعدة في اتمام هذا العمل وأخص بالشكر الاستاذة (نهلة جابر حسين) لدورها الكبير في انجاز رسالتي هذه .

كما أتقدم بوافر الشكر والامتنان الى السادة اعضاء لجنة المناقشة لتفضلهم بقبول مناقشة رسالتي وشكري وامتناني الى كل من ساهم في مساندتي ودعمي معنويا

وأخيرا وليس اخرا الشكر والامتنان الى عائلتي الكريمة (ابني وبناتي) الذين كانوا لهم الدور الكبير لدعمي في مسيرتي العلمية

وفي الختام ماكان لهذا البحث ان يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فحمداً لله اولاً وآخراً

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

الباحثة

الخلاصة

تناولت هذه الدراسة امتزاز بعض الايونات السالبة الملوثة للمياه على سطوح المركبات النانوية ثنائية الطبقة (ثنائية الهيدروكسيد) حيث تم تشخيص هذه المركبات النانوية من خلال تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH) وكذلك تم أستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) لمعرفة التجمعات الذرية لهذه الطبقات بالاضافة الى استعمال الاشعة السينية لتوضيح المستويات البلورية ومعدل الحجم البلوري ، تم دراسة ايزوثيرمات الامتزاز بأستعمال مطيافية المرئية/فوق البنفسجية وأنصح من خلال النتائج ان ايزوثيرمات الامتزاز على سطوح المركبات النانوية ثنائية الهيدروكسيد تتبع معادلة فرندلش.

أما بالنسبة لتأثير درجة الحرارة في الامتزاز الذي يقع ضمن المدى الحراري K(298-318) اوضحت النتائج ان كمية الامتزاز تزداد بأزدياد درجة الحرارة للأيونات السالبة (الفوسفات والخلات) ومن خلال احتساب قيم الدوال الثرموديناميكية (ΔG_{ad} , ΔS_{ad} , ΔH_{ad}) بينت النتائج ان قيم ΔH_{ad} كانت موجبة عند ارتفاع درجة الحرارة وهذا يعني أن التفاعل ماص للحرارة (Endothermic) للأيونات السالبة الفوسفات والخلات.

أما قيم ΔG_{ad} فأظهرت بعض النتائج عند امتزاز ايونات الفوسفات قيم موجبة وهذا يدل على أن الامتزاز غير تلقائي ضمن الظروف التجريبية ، أما ألقيم السالبة التي أظهرت للبعض الاخر فأنها تدل على تلقائية الامتزاز في تلك الدرجات الحرارية ، وبالنسبة ل ΔS_{ad} للفوسفات كانت جميعها موجبة للنسب MR=3 , MR=6 , أما النسبة MR=2 فانها تحتوي على قيم سالبة وهذا يعني أن الامتزاز أقل عشوائية أي أكثر انتظام .

ومن ملاحظة قيم ΔG_{ad} لايونات الخلات تبين أن جميع القيم كانت سالبة للنسبتين MR=3 , MR=6 وهذا يدل على تلقائية الامتزاز لهذه النسب ، أما النسبة MR=2 فانها تحتوي على قيم موجبة أي أن الامتزاز فيها غير تلقائي ، وأظهرت قيم ΔS_{ad} للخلات جميعها قيما واطئة موجبة وهذا يدل على أن الامتزاز فيزيائي .

وتم دراسة تأثير الدالة الحامضية لمحلول الفوسفات والخلات وتبين من خلال النتائج إن كمية المادة الممتزة تزداد مع زيادة حامضية المحلول وكما موضح حسب الترتيب الآتي:

$$\text{pH} = 4 > 7 > 10$$

وكانت نتائج امتزاز ايونات الفوسفات كالآتي:-

$$MR=2 \quad 11.106 > 10.518 > 9.753$$

$$MR=3 \quad 22.212 > 20.800 > 19.506$$

$$MR=6 \quad 12.871 > 11.576 > 10.635$$

أما نتائج امتزاز ايونات الخلات فكانت كالآتي :-

$$MR=2 \quad 18.895 > 18.193 > 17.667$$

$$MR=3 \quad 20.325 > 19.886 > 19.711$$

$$MR=6 \quad 13.725 > 13.491 > 13.374$$

أما بالنسبة لحركية امتزاز ايونات الفوسفات (PO_4^{3-}) والخلات (CH_3COO^-) على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند استعمال تراكيز مختلفة وأوزان ثابتة من السطح الماز وعند درجة حرارة (298K) و (pH=7) وجد ان قيم ثابت معدل الامتزاز (k_{ad}) لفوسفات الصوديوم يزداد كلما قل تركيز المحلول كما في الترتيب التالي :

$$C_o \text{ (ppm)} = 10 > 20 > 30 > 40 > 50$$

حيث كانت قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول الفوسفات كالآتي :-

$$MR=2 \quad 0.5040 > 0.4292 > 0.3173 > 0.1967 > 0.0893$$

$$MR=3 \quad 0.5190 > 0.4395 > 0.3761 > 0.2369 > 0.0047$$

$$MR=6 \quad 0.6310 > 0.6023 > 0.4997 > 0.3911 > 0.0951$$

وتباينت قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول خلات الصوديوم حيث كانت أعلى قيمة لأقل تركيز كالآتي :-

$$MR=2 \quad (0.7738 , 0.5806 , 0.6257 , 0.5277 , 0.5626)$$

$$MR=3 \quad (0.8039 , 0.5915 , 0.6407 , 0.7728 , 0.6333)$$

$$MR=6 \quad (0.6984 , 0.5491 , 0.6944 , 0.6603 , 0.5868)$$

أما بالنسبة ل (k_{ad}) فإنه يزداد بازدياد درجة الحرارة عند ثبوت التركيز للمادة الممتزة لانه ماص للحرارة حسب ارينيوس كما موضح في الترتيب الاتي:-

$$T(K) = 318 > 308 > 298$$

قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز (k_{ad}) عند امتزاز ايونات الفوسفات بدرجات حرارة مختلفة كانت كالاتي :-

$$MR=2 \quad 0.6448 > 0.5053 > 0.3603$$

$$MR=3 \quad 0.6726 > 0.6437 > 0.4353$$

$$MR=6 \quad 0.8574 > 0.6401 > 0.4046$$

وان قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز (k_{ad}) عند امتزاز ايونات الخلات بدرجات حرارية مختلفة كانت كالاتي:-

$$MR=2 \quad 0.8565 > 0.5988 > 0.4737$$

$$MR=3 \quad 0.6038 > 0.4207 > 0.4151$$

$$MR=6 \quad 0.7816 > 0.5795 > 0.4710$$

أما قيم طاقة التنشيط (E_a) فقد تباينت للنسب المولية الثلاث عند امتزاز ايونات الفوسفات والخلات ، أذ كانت $MR=6$ عند امتزاز ايونات الفوسفات افضل نسبة للامتزاز حيث كانت قيمة طاقة التنشيط لها تساوي (29.643 J/mol) ، بينما كانت افضل نسبة لامتزاز ايونات الخلات هي $MR=2$ وكانت طاقة التنشيط لها هي (23.259 J/mol).

أما حيود الأشعة السينية (XRD) للمركبات النانوية ثنائية الهيدروكسيد تبيين أن هذه المركبات النانوية ذات تركيب بلوري وأن معدل الحجم البلوري للنسبة المولية $MR=2$ هو (5.93nm) والنسبة المولية $MR=3$ هو (4.43nm) والنسبة المولية $MR=6$ هو (4.35nm).

وتبين أن هذه المركبات نانوية كما اتضح من خلال مجهر القوة الذرية (AFM) ، وأن سطوح هذه المركبات المحضرة كانت على شكل قمم مختلفة الأحجام وكذلك على شكل تجمعات كروية .

قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
I	الخلاصة	1
IV	قائمة المحتويات	2
VII	قائمة الجداول	3
X	قائمة الاشكال	4
XIII	قائمة الرموز العلمية	5

الفصل الاول / المقدمة

الصفحة	العنوان	ت
1	المقدمة	1-1
2	الأمتراز	2-1
3	انواع الامتزاز	3-1
4	الامتزاز في المحلول	4-1
5	ايزوثيرمات الامتزاز	5-1
7	معادلة لانكماير للامتزاز	1-5-1
9	معادلة فرنديش للامتزاز	2-5-1
9	حركات الامتزاز	6-1
10	تقنية النانو	7-1
10	مركبات النانو	8-1
11	الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDH)	9-1
13	الفوسفات	10-1
13	الخلات	11-1
14	الدراسات السابقة	12-1
18	الهدف من الدراسة	13-1

الفصل الثاني / الجزء العملي

الصفحة	العنوان	ت
19	الاجهزة المستعملة	1-2
20	المواد الكيميائية المستعملة	2-2
20	تحضير المركبات النانوية	3-2
20	طريقة تحضير المركبات النانوية	1-3-2
21	تحضير مزيج النسب المولية من الملحين $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ في وسط مائي.	2-3-2
23	تحضير المحاليل القياسية	4-2
23	تعيين منحنى المعايرة	5-2
26	تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان	6-2

26	تعيين ايزوثيرمات الامتزاز	7-2
27	تأثير درجة الحرارة في الامتزاز	8-2
27	تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز	9-2
27	دراسة حركية التفاعلات	10-2
28	تشخيص المركبات	11-2
28	طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR	1-11--2
28	طيف حيود الاشعة السينية X-Ray diffraction, (XRD)	2-11-2
28	مجهر القوة الذرية (AFM)	3-11-2

الفصل الثالث / النتائج والمناقشة

الصفحة	العنوان	ت
30	تشخيص المركبات	1-3
30	طيف الاشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al - LDH).	1-1-3
30	طيف الاشعة تحت الحمراء عند امتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al -LDH)	2-1-3
32	طيف حيود الاشعة السينية X-Ray diffraction (XRD)	3-1-3
38	مجهر القوة الذرية (AFM)	4-1-3
40	الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al -LDH)	2-3
40	ايزوثيرم الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	1-2-3
51	تأثير درجة الحرارة في الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al - LDH)	2-2-3
55	تأثير الدالة الحامضية في ايزوثيرم الامتزاز على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	3-2-3
60	حركية الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	4-2-3
73	تأثير درجة الحرارة في سرعة الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم (Zn/Al-LDH)	5-2-3
85	حساب طاقة التنشيط.	6-2-3
90	حساب قيم الدوال الثيرموديناميكية (ΔG , ΔH , ΔS)	7-2-3

الفصل الرابع / الاستنتاجات والتوصيات

الصفحة	العنوان	ت
96	الاستنتاجات	1-4
98	التوصيات	2-4
100	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	ت
19	الاجهزة المستعملة في الدراسة	1-2
20	المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية	2-2
26	يبين وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان لايونات الفوسفات والخلات	3-2
33	يوضح بيانات قياس طيف حيود الاشعة السينة (XRD) للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد. (a) MR=2 ، (b) MR=3 ، (c) MR=6	1-3
41	امتزاز الفوسفات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7	2-3
42	امتزاز الخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH بدرجة حرارة 298K و pH=7	3-3
43	قيم لو غارتم كل من C_e و Q_e لفوسفات الصوديوم بدرجة حرارة 298K	4-3
45	قيم ثوابت فرندلش لفوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	5-3
45	قيم لو غارتم كل من C_e و Q_e لخلات الصوديوم بدرجة حرارة 298 K	6-3
47	قيم ثوابت فرندلش لخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	7-3
47	امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298k و pH=7	8-3
49	امتزاز خلالات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7	9-3
51	تأثير درجة الحرارة في امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	10-3
53	تأثير درجة الحرارة في امتزاز خلالات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	11-3
56	تأثير حامضية المحلول في امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	12-3
58	تأثير حامضية المحلول في امتزاز خلالات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	13-3
61	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الفوسفات في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7 ، MR=2	14-3
62	قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول الفوسفات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7 ، MR=2	15-3
63	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الفوسفات في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7 ، MR=3،	16-3
64	قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول الفوسفات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7 ، MR=3،	17-3

65	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الفوسفات في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=6	18-3
66	قيم k_{ad} بتركيز مختلفة لمحلول الفوسفات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=6	19-3
67	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الخلات في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=2	20-3
68	قيم k_{ad} بتركيز مختلفة لمحلول الخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=2	21-3
69	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الخلات في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=3	22-3
70	قيم k_{ad} بتركيز مختلفة لمحلول الخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298k و pH =7 ، MR=3	23-3
71	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الخلات في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=6	24-3
72	قيم k_{ad} بتركيز مختلفة لمحلول الخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH =7 ، MR=6	25-3
73	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K) MR=2	26-3
74	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم MR=2	27-3
75	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K) MR=3	28-3
76	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم MR=3	29-3
77	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K) MR=6	30-3
78	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم MR=6	31-3
79	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K) MR=2	32-3
80	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لخلات الصوديوم MR=2	33-3
81	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K) MR=3	34-3
82	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لخلات الصوديوم MR=3	35-3
83	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K) MR=6	36-3

84	تأثير درجة الحرارة على قيم k_{ad} لخلات الصوديوم MR=6	37-3
86	قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	38-3
88	قيم طاقة التنشيط لمركب فوسفات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-318K)	39-3
88	قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	40-3
90	قيم طاقة التنشيط لمركب خلات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-318K)	41-3
91	قيم $1/T$ ، $\text{Log}X_m$ لمركب فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	42-3
92	قيم (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} , ΔS_{ad}) لمركب فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K .	43-3
92	قيم $1/T$ ، $\text{Log}X_m$ لمركب خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	44-3
93	قيم (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} . ΔS_{ad}) لمركب خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K .	45-3

قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
4	الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي.	(1-1)
6	تصنيف جليز لاشكال ايزوثيرمات الامتزاز	(2-1)
6	تصنيف (Brunauer) للامتزاز	(3-1)
8	يبين (a) ايزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لايوثيرم لانكماير	(4-1)
13	شكل توضيحي لطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDH)	(5-1)
24	طيف الاشعة فوق البنفسجية لمركب فوسفات الصوديوم	(1-2)
24	طيف حيود الاشعة فوق البنفسجية لمركب خلات الصوديوم	(2-2)
25	منحني المعايرة لمركب فوسفات الصوديوم	(3-2)
25	منحني المعايرة لمركب خلات الصوديوم	(4-2)
30	طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	(1-3)
31	طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند امتزاز كل من ايونات (a) الفوسفات (b) الخلات	(2-3)
34	مقارنة طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم للنسب الثلاث MR=2 , MR=3 , MR=6	(3-3)
35	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	(4-3)
36	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الفوسفات للنسبة المولية MR=2	(5-3)
36	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الفوسفات للنسبة المولية MR=3	(6-3)
36	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الفوسفات للنسبة المولية MR=6	(7-3)
37	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الخلات للنسبة المولية MR=2	(8-3)
37	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الخلات للنسبة المولية MR=3	(9-3)
37	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الخلات للنسبة المولية MR=6	(10-3)
38	(a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثية الابعاد لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) للنسبة المولية MR=2	(11-3)
39	(a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثية الابعاد لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) للنسبة المولية MR=3	(12-3)
39	(a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثية الابعاد لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) للنسبة المولية MR=6	(13-3)

42	ايزوثيرمات امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH = 7	(14-3)
43	ايزوثيرمات امتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH = 7	(15-3)
44	مستقيمتا فرندلش لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (2 , 3 , 6) MR =	(16-3)
46	مستقيمتا فرندلش لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (2 , 3 , 6) MR =	(17-3)
48	مستقيمتا لانكماير لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد .	(18-3)
50	مستقيمتا لانكماير لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد .	(19-3)
52	ايزوثيرم امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد MR= 2,3,6 عند درجات حرارة مختلفة	(20-3)
54	ايزوثيرم امتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد MR= 2,3,6 عند درجات حرارة مختلفة	(21-3)
57	تأثير حامضية المحلول في امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K	(22-3)
59	تأثير حامضية المحلول في امتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K	(23-3)
62	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298k و pH = 7 ، MR=2	(24-3)
64	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و pH = 7 ، MR=3	(25-3)
66	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K ، pH=7 ، MR=6	(26-3)
68	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K ، pH=7 ، MR=2	(27-3)
70	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K ، pH=7 ، MR=3	(28-3)
72	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K ، pH=7 ، MR=6	(29-3)
74	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة مختلفة MR=2	(30-3)
76	رسم مستقيمتا Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة مختلفة MR=3	(31-3)

78	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة MR=6	(32-3)
80	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة MR=2	(33-3)
82	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة MR=3	(34-3)
84	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة MR=6	(35-3)
87	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	(36-3)
89	تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	(37-3)
91	العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ و $\log X_m$ لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد	(38-3)
93	العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ و $\log X_m$ لامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.	(39-3)
الصفحة	عنوان المخطط	رقم المخطط
22	يوضح مراحل تحضير المركبات النانوية	(1-2)

قائمة الرموز

الرمز	التعريف
ΔS_{ad}	الانتروبي
2θ	زاوية الحيود
a , b	ثوابت لانكماير
A^{n-}	الايونات الحاملة للشحنة السالبة داخل الطبقات
A^o	الانكستروم
C_e	التركيز عند الاتزان
C_o	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة
Cons	ثابت معادلة فاننت هوف
C_t	التركيز الممتز عند كل زمن
E_a	طاقة التنشيط
ΔG_{ad}	طاقة كبس الحرة
ΔH_{ad}	انثالبي التفاعل
K	ثابت الاتزان
k_{ad}	ثابت معدل سرعة الامتزاز
K_f, n	ثوابت فرنديش
λ_{max}	الطول الموجي الاعظم للامتصاص
M	وزن المادة الممتزة
M^{2+}	الايون الموجب ثنائي التكافؤ
M^{3+}	الايون الموجب ثلاثي التكافؤ
MR	النسبة المولية للطبقات ثنائية الهيدروكسيد
n^-	رقم الشحنة للايونات داخل الطبقة
pH	الدالة الحامضية
ppm	جزء من المليون
Q_e	كمية المادة الممتزة
q_e	الكمية المفقودة من التركيز الاصلي للمادة الممتزة عند الاتزان
q_t	الكمية المفقودة من التركيز الاصلي للمادة الممتزة عند الزمن
R^2	معامل الارتباط
T	درجة الحرارة
X	الكسر المولي
X_m	أعظم كمية امتزاز

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

General Introduction

1-1. المقدمة

الماء هو أحد عناصر البيئة وعنصر مهم لأدامة الحياة وعندما يحدث أي تغير في تركيبه الطبيعي يعد هذا التغير ملوثا ويشكل خطرا على الكائنات الحية بصورة أو بأخرى ويهدد سلامتها (1) (2) تعرف المياه الملوثة على أنها المياه الملوثة فيزيائيا او كيميائيا والتي تسبب اضرار على الحياة المائية وعلى الكائنات الحية التي تستهلك المياه من انسان وحيوان ونبات ، فالتلوث الفيزيائي يكون ناتج من العوامل المادية مثل الحرارة والاشعاعات وعوامل بيولوجية التي تكون سبب وجود كائنات دقيقة (الجراثيم) في المياه وتكون عالية الخطورة على الحياة ولا سيما تلك المسببة للأمراض ، أما الملوثات الكيميائية فتكون أما مذابة أو معلقة في الماء (3) .

ويحدث التلوث الكيميائي نتيجة طرح المواد الكيميائية إلى مياه البحار والأنهار وتكون عادة مياه الصرف المنزلي والمياه الصناعية هما السبب الرئيسي للتلوث الكيميائي وتوجد أنواع عديدة من المواد الكيميائية في مياه الأنهار الملوثة وهذا التلوث هو حدوث تغيير في الخصائص الكيميائية والفيزيائية للماء (4) ، والتلوث الكيميائي في البيئة المائية يعود سببه إلى وجود مركبات لاعضوية ومركبات عضوية كالقلويات والاحماض وتعتبر النفايات الصناعية في بعض الصناعات مثل البطاريات الحاوية على أحماض وهي من اشهر المسببات لحدوث التلوث الكيميائي، ومن اكثر الأشكال شيوعا لتلوث المياه بالمركبات العضوية سببه وجود البروتينات والدهون وغيرها من المركبات وهذه الملوثات تصل إلى المياه من خلال النفايات الصناعية أو عن طريق مياه الصرف الصحي وتوجد أيضا بعض المركبات الغير عضوية بشكل حر مثل الزئبق والرصاص وغيرها من المركبات (5) (6) .

ومن أسباب التلوث الكيميائي الأخرى هو وجود ملوثات غير عضوية في أنظمة المياه مثل الأيونات السالبة كالفوسفات ، الكلوريدات ، النترات ، الكربونات ، السيانيدات ، الكبريتات وغيرها والأيونات الموجبة التي تمثل الفلزات الثقيلة (Heavy metal) والتي تكون لها خطورة وسمية على حياة الكائنات الحية (7) (8)

وقد استعملت عدة طرائق لمعالجة هذه الملوثات الموجودة في المياه وازالتها ومن هذه الطرائق:

- 1- التبادل الايوني (9)
- 2- الاكسدة الضوئية (10)
- 3- الاكسدة الكيميائية (11)
- 4- التناضح العكسي (Reverse Osmosis) (12)
- 5- الامتزاز على سطوح بعض المواد المسامية مثل الكربون المنشط (Activated- Carbon) ، وهلام السليكا (Silica-Gel) ، واوكسيد الالمنيوم (Aluminum Oxid) ، والزيولتات (Zeolite) ، والاطيان المسامية (13-16)

المقدمة.....Introduction.....

يعد الأمتزاز أحد الطرق المستعملة في معالجة ملوثات المياه الصناعية ولا سيما المركبات السامة ، والمركبات الغير عضوية الموجودة ضمن انظمة المياه التي تسبب العديد من المشكلات الخطرة على الصحة مثل الزئبق والرصاص والزرنيخ وغيرها ، والأصباغ التي لايمكن فصلها بطرق التصفية كالترشيح والتعقيم وغير ذلك (17).

Adsorption

2-1. الأمتزاز:-

يعرف الأمتزاز على أنه عملية تجمع الدقائق الذائبة في المحلول والتي تدعى بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة أو سائلة والذي يدعى بالسطح الماز (Adsorbent) (18) ومن الطبيعي أن تكون حالات المادة التي تمتلك سطوحاً محددة في الفضاء هي الحالتين السائلة والصلبة لذلك فإن مجالات التماس السطحي التي تؤدي إلى حصول الأمتزاز هي صلب - سائل ، سائل- سائل ، صلب - غاز ، صلب - صلب، سائل- غاز (19) .

وان حصول ظاهرة الامتزاز يعود سببها إلى وجود قوى غير مشبعة الكترونياً بسبب عدم اكتمال تناسق أو اتصال العدد الكافي من الجسيمات مع جسيمات السطح ويكون الحال كما في داخل الطور الصلب أو السائل حيث يؤدي الامتزاز إلى اشباع مجالات هذه القوى الموجودة على السطح وبذلك يسبب هذا في نقصان الطاقة الحرة للسطح (ΔG)، اي ان عملية الامتزاز تكون تلقائية مع التناقص في العشوائية للمادة الممتزة الذي يعبر عنه ثرموديناميكياً بتناقص الانتروبي (ΔS) لها فإذا اجريت تلك العملية عند ظروف ايزوثيرمية وبحسب علاقة الدينامية الحرارية الآتية (20)(21).

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

والانتالبي (ΔH) المصاحب لهذه العملية يكون سالبا للحرارة ولحساب المحتوى الحراري يتم حساب اعظم كمية امتزاز وفق المعادلة الآتية (22).

$$\log X_m = \left(\frac{-\Delta H}{2.303RT} \right) + Cons. \dots\dots\dots (1-2)$$

إذ ان:-

X_m : اعظم كمية امتزاز (mg/g)

R : الثابت العام للغازات. (8.314)

Cons : ثابت معادلة فانت هوف

T: درجة الحرارة المطلقة

ويمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة ΔG من العلاقة (23)(24).

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots (1-3)$$

(K) : تمثل ثابت الاتزان ، اذ تصبح المعادلة (1-3) بالشكل الاتي للامتزاز في المحلول (25).

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) \dots\dots\dots (1-4)$$

حيث تمثل:

Q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)

C_e : التركيز عند الاتزان (mg/L)

Types of Adsorption

3-1. انواع الأمتزاز:-

اظهرت دراسات الامتزاز وجود نوعين من الامتزاز هما ، الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption ويسمى احيانا بامتزاز فاندرفالز (Vander Vaals Adsorption) ، والامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) ، والارتباط يحدث فيه بشكل أو اصر اشبه ماتكون بالأواصر الكيميائية ، ومن مميزاته هي الخصوصية (Specificity) أي يشترط لحدوث هذا الامتزاز وجود سطح معين وظروف معينة ، ويحتاج الى طاقة تنشيط ويحصل في درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة (26-28) ، ويحدث بطبقة واحدة على السطح أي انه يكون احادي الجزيئة (Unimolecular Adsorption).

مايخص الامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption) فإن الجزيئة الممتزة ترتبط مع السطح بواسطة قوى ضعيفة تكون اشبه بقوى فاندرفالز ، ويدعى هذا الامتزاز في بعض الأحيان بالامتزاز الطبيعي ، حيث انه لايمتاز بالخصوصية (non-Specific) وفي حدوثه يميل لدرجات حرارية تفل أو تقترب من درجة غليان المادة الممتزة ، وكما انه لا يحتاج الى طاقة تنشيط (Activation Energy) والامتزاز يكون فيه بسمك عدة طبقات (Multi molecular Adsorption) (26-30).

أما فيما يخص قوى الامتزاز التي تتحكم بطبيعة التداخل بين المادة الممتزة والسطح الماز ونوع الامتزاز هي (31) :-

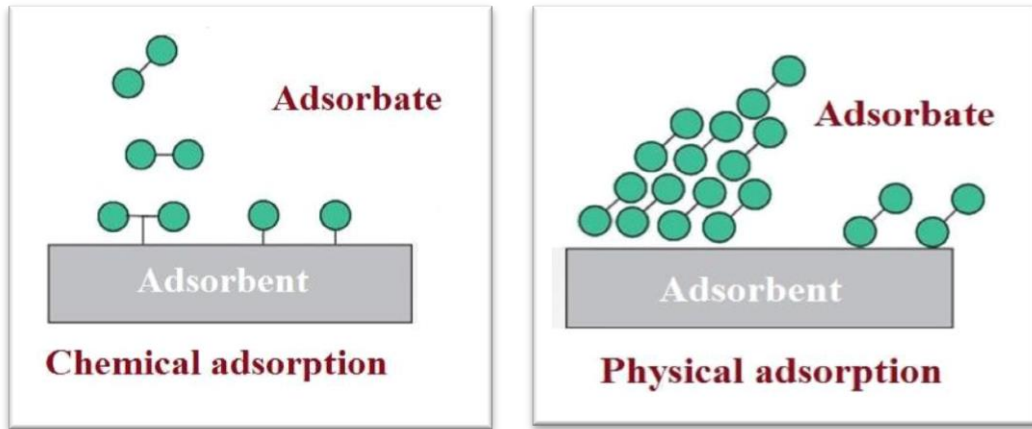
قوى التشتت (Dispersion) ، قوى فاندرفالز (Vander Waals Force) ، التداخلات ثنائية القطب (Dipolar interaction) ، الاصرة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) ، قوى التنافر أو التجاذب (The Overlap or Repulsive) أو التداخلات الكاره للماء.

وإذا كانت القوى التي تعمل على ربط جزيئات المادة الممتزة على السطح الماز ذات طبيعة فيزيائية كقوى فاندرفالز فإن الامتزاز يكون من النوع الفيزيائي ، وعندما تكون القوى التي تربط بين الجزيئات والسطح أو اصر كيميائية مثل أو اصر أيونية او تساهمية وغيرها فإن هذا الامتزاز هو امتزاز كيميائي (32). كما

المقدمة.....Introduction.....

في الشكل (1-1) ، وتكمن أهمية درجة الحرارة في حدوث الامتزاز فقد يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول الى كيميائي عند درجات الحرارة العالية ، مثال على ذلك امتزاز غاز الهيدروجين على سطح فلز النيكل⁽³³⁾.

والعملية المعاكسة لعملية الامتزاز (Adsorption) تدعى بالابتزاز (Desorption) وتعرف على أنها عملية انفصال الدقائق الممتزة على السطح الماز وعودتها الى المحلول ويحدث عادة عندما تكون درجة الحرارة كافية لكسر قوى الترابط بين الماز والممتز⁽³⁴⁾. وتدعى عملية تغلغل الدقائق الممتزة لطور السطح الماز وانتشارها فيه بالامتصاص (Absorption) وعند اتحاد عمليتي الامتزاز والامتصاص كثيراً مع بعضها البعض يطلق عليهما معاً بالادمصاص او التشرب (Sorption)⁽³⁵⁾ ، وهذه العملية غالباً ما تحدث على سطوح الممتزات المسامية ويكون أنثاليبي (ΔH) هذه العملية موجياً على الأكثر وذلك لحاجة عملية الانتشار في داخل طور السطح الماز إلى طاقة لذلك تكون العملية ماصة للحرارة (Endothermic)⁽³⁶⁾.



الشكل(1-1) يبين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي⁽³²⁾

Adsorption from Solution

4-1 الامتزاز من المحلول:-

عملية الامتزاز من المحلول تشمل تكوين طبقة جزيئية واحدة ، وتكون في تماس مع سطح المادة المازة والطبقات الأخرى التي تليها أما أن تكون موجودة في داخل المحلول وتكون ضعيفة الارتباط بالطبقة الجزيئية ، أو تكون بسلك عدة جزيئات إذ إن الفعل المتبادل بين المذاب والمادة المازة يقل فقط عند تجاوز سمك الطبقة الواحدة⁽²¹⁾ ، لقد عرف الامتزاز في القرن الثامن عشر ان بعض المواد الصلبة يسهل الالتصاق بها وهذا يجعلها قادرة على امتزاز كميات كبيرة من البخار⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ ، ولكن تنقية المياه ومجاري العمليات الصناعية باستعمال الامتزاز عرف مؤخراً ، ويعد استعمال السليكا جل (Silica Gel) والكاربون النشط

المقدمة.....Introduction.....

كسطوح مازة في اول عمليات الامتزاز ولكن للتطور الحاصل في كيمياء السطوح تم تصنيع الزيوليات واستعملت في المجال التجاري⁽³⁹⁾. والقاعدة العامة المعروفة التي تتحكم في الكثير من أنظمة الامتزاز وهي (أن المادة القطبية المازة تمتز المكون الأكثر قطبية) علماً أنه كلما كانت المادة الممتزة قليلة الذوبان في المذيب زادت قوة الامتزاز للمادة المازة⁽²¹⁾.

هناك عدة عوامل لها تأثير مباشر في عملية الامتزاز من المحلول هي:

طبيعة المادة الممتزة (Nature of Adsorbate) ، درجة الحرارة (Temperature) ، طبيعة السطح الماز (Nature of Adsorbent) ، تأثير الدالة الحامضية (pH) ، تأثير المذيب (Solvent effect)⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾.

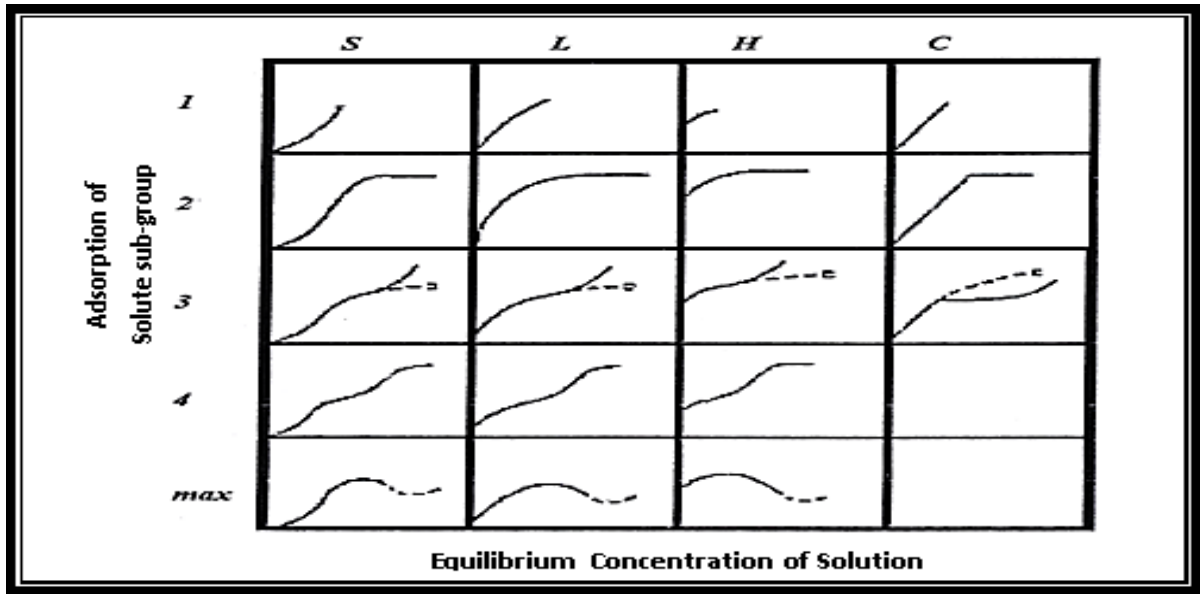
Adsorption Isotherms

1- 5 ايزوثيرمات الامتزاز:-

هي عبارة عن منحنيات تبين العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح معين وبين تركيز المادة عند الاتزان بثبوت درجة الحرارة .

العالم (Giles) درس تصنيفاً لمنحنيات الامتزاز وقسم ايزوثيرمات الامتزاز من المحاليل على سطوح المادة المازة إلى أربعة أصناف رئيسة كما في الشكل (1-2) يوضح هذا التصنيف ، وهي الصنف (L) مخصص لايزوثيرم لانكماير (Langumir) ، ويكون توجيه الجزيئات الممتزة أفقياً على السطح والامتزاز فيه يكون احادي الطبقة ، و الصنف (S) يكون الايزوثيرم على شكل حرف S عندما يكون توجيه الجزيئات الممتزة على السطح عمودياً او مائلاً مثل امتزاز الهيدروكربونات الحلقية والسلاسل الكربونية ، والصنف (H) مخصص بأيزوثيرم المحاليل المخففة جداً ، والصنف (C) يدل هذا الصنف أن هناك احتمالية عالية لحدوث امتزاز (كيميائي) ، ويستفاد من هذه المنحنيات في معرفة وضعية ارتباط الجزيئات بالسطح ونوع التفاعل⁽⁴²⁾

هناك مجموعات ثانوية (1,2,3,4,5) تكون ضمن التصنيفات الرئيسية لايزوثيرمات الامتزاز والتي تتعلق بشكل الايزوثيرمات في التراكيز العالية.

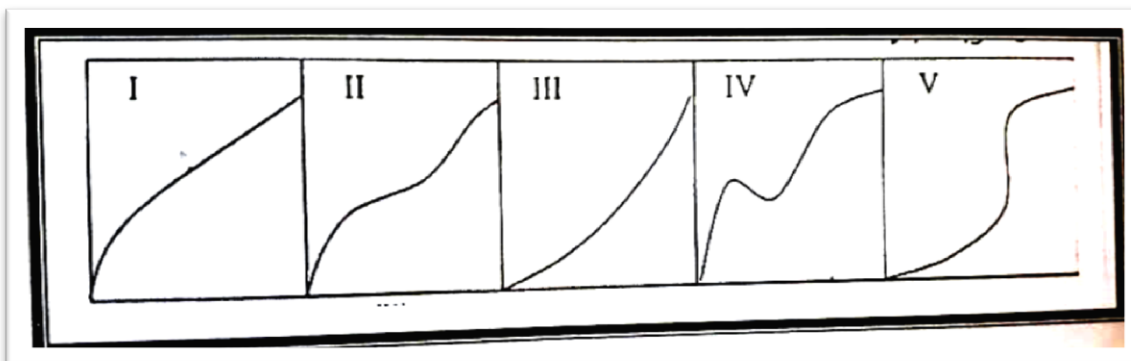


شكل (2-1) تصنيف جليز لأشكال ايزوثيرمات الامتزاز.

قام (Brunauer) وجماعته⁽⁴³⁾ بتصنيف ايزوثيرمات الامتزاز إلى خمسة اصناف كما في الشكل (3-1)، فإن الصنف I هو الامتزاز من نوع L بحسب تصنيف Giles، و الصنف II فهو بحسب ما متوقع من تقريب B.E.T (برونز، ايمت، تيلر) عند حدوث امتزاز متعدد الطبقات وغالباً ما يحدث عند امتزاز الغازات حيث يشير فيه ان الامتزاز يقرب الى ما لا نهاية عندما يبدأ تكاثف الغاز. وايضاً الصنف III يلاحظ عندما يكون هناك تداخل بين الطبقة الثانية والطبقة الأولى، والصنف IV يكون مشابه إلى الصنف I الا ان هناك حدين لكمية المادة الممتزة بدلاً من الحد الواحد والصنف V يكون مشتركاً بين الصنفين I, II.

حيث يحدث ضمن الصنف (1) الامتزاز الكيميائي فقط بينما الامتزاز الفيزيائي يحدث في أي صنف من

التصنيفات الاربع الباقية.

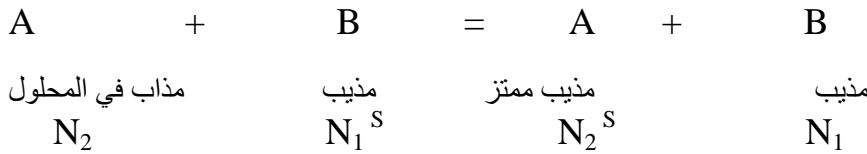


شكل (3-1) تصنيف (Brunauer) للامتزاز⁽⁴⁴⁾.

1-5-1 معادلة لانكماير للامتزاز:- Langmuir Equation For Adsorption

اقترح العالم لانكماير معادلة لتفسير ايزوتيرم الامتزاز من النوع (L) حسب تصنيف Giles ، حيث افترض حدوث امتزاز لطبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة المتجانسة (Homogeneous) في بداية الامتزاز تزداد كمية المادة الممتزة سريعاً ثم تبدأ بالثبات تدريجياً بسبب انفصال بعض الجزيئات عن السطح مسببة ما يعرف بالابتزاز (Desorption) (45) . وتحصل عملية التوازن عندما تتساوى سرعة الامتزاز مسرعة الابتزاز، علاقة لانكماير يعتمد عليها في حالة امتزاز المواد الصلبة من محاليلها المخففة وغالبا مايعتمد عليها لوصف امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة كما موضح في الشكل (4-1)

ويمكن التعبير رياضيا عن معادلة لانكماير بالشكل الآتي (46):



إذ إن N_2, N_1 يعبران عن الكسر المولي للمذيب والمذاب على التوالي و N_1^S, N_2^S يعبران عن الفعالية في طبقة الامتزاز بدلالة الكسر المولي للمذيب والمذاب على التوالي ويشير حرف (S) للامتزاز على السطح.

ويمكن التعبير عن ثابت التوازن بالمعادلة الآتية:

$$K = \frac{N_2^S N_1}{N_1^S N_2} = N_2^S a_2 = \frac{K}{a_1} = \frac{N_2^S}{N_1^S a_2} \dots \dots \dots (1-5)$$

حيث ان:

a_1, a_2 : فعالية المذاب والمذيب على التوالي.

ولما كان الامتزاز يحدث عادة في المحاليل المخففة لذا من الملائم التعبير عن التركيز (C_e) بدلالة a_2 واعتبار فعالية المذيب (a_1) ثابتة فأذا فرضت $b=k/a_1$ ، $N_1^S + N_2^S = 1$ وعند ادخال هذه العلاقات على المعادلة يكون:

$$N_2^S = \frac{bC_e}{1+bC_e} \dots \dots \dots (1-6)$$

ولما كان $N_2^S = n_2^S$ باعتبار n^S عدد مولات مواقع الامتزاز للغرام الواحد وبذلك تتم كتابة المعادلة على

النحو التالي :

$$n_2^S = \frac{n^S b C_e}{1+b C_e} \dots \dots \dots (1-7)$$

المقدمة.....Introduction.....

ان النسبة $\Theta = \frac{n^S_2}{n^S_1}$ وهي جزء السطح المشغول بواسطة الجزيئات الممتزة لذلك نحصل على:

$$\Theta = \frac{bC_e}{1+bC_e} \dots \dots \dots (1-8)$$

وإن كمية المادة الممتزة Q_e يعبر عنها بوحدات (mg/g) التي تتناسب مع حجم السطح المشغول اي إن:

$$Q_e \propto \Theta = a.\Theta$$

a : ثابت التناسب بالتعويض نحصل على:

$$Q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \dots \dots \dots (1-9)$$

حيث ان :-

Q_e : كمية المادة الممتزة بوحدات mg/g .

C_e : تركيز المذاب عند الاتزان بوحدات mg/L .

a , b : ثوابت لانكماير .

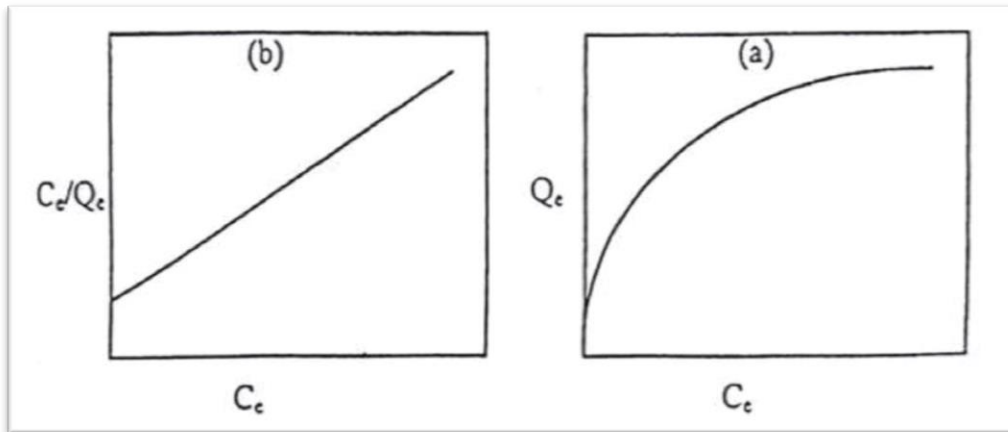
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots \dots \dots (1-10)$$

ومن رسم العلاقة بين C_e/Q_e مقابل C_e نحصل على خط مستقيم له ميل $(1/a)$ وتقاطع $(1/ab)$.

نموذج لانكماير (4-1) يفترض ان السطح الماز يحتوي على عدد من المواقع الفعالة وامتزاز جزيئة

واحدة فقط من المادة الممتزة على كل موقع من تلك المواقع الفعالة والامتزاز يكون فيه موقعي (Localized)

(21)، وإن الدقيقة الممتزة لاتمتلك فيه القابلية على التنقل .



الشكل (4 - 1) (a) ايزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير.

2-5-1 معادلة فرندلش للامتزاز : - Freundlich Equation For Adsorption

العالم الالمانى فرندلش وضع معادلة لتفسير الامتزاز من المحاليل على سطوح المواد غير المتجانسة (Heterogeneous) والتي تعد من اهم المعادلات الايزوثيرمية⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾.

والصيغة الرياضية لمعادلة فرندلش هي:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (1-11)$$

حيث إن:

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg/L)

Q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)

K_f, n ثوابت فرندلش تمثل شدة الامتزاز وسعة الامتزاز على التوالي وتعتمد على نوع المذيب ونوع المادة المازة.

وبأخذ اللوغارتم للمعادلة (1-11) تصبح بالشكل الآتي:

$$\log Q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \dots\dots\dots (1-12)$$

وعند رسم العلاقة بين $\log Q_e$ مقابل $\log C_e$ نحصل على خط مستقيم.

Adsorption Kinetics

6-1 حركيات الامتزاز

حركيات الامتزاز يستفاد منها في معرفة حالة الارتباط المتعلقة بالدقائق الممتزة على السطح⁽²⁰⁾ وتعتمد حركية الامتزاز على عدة عوامل منها مواقع السطح المشاركة في الامتزاز، درجة الحرارة وتركيز المادة الممتزة ووجود العامل المساعد لذا يمكن التعامل مع حركية الامتزاز على اساس علاقات التفاعلات ذوات المرتبة الأولى⁽⁴⁹⁾.

ومعادلة (Lagergren)⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾ من المعادلات المكافئة لمعادلة المرتبة الأولى الذي من خلالها يمكن الوصول الى ثابت معدل سرعة الامتزاز.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t) \dots\dots\dots (1-13)$$

وعند تكامل هذه المعادلة نحصل على: -

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad} x t \dots\dots\dots (1-14)$$

حيث إن :-

k_{ad} : تمثل ثابت معدل سرعة الامتزاز (min^{-1})

t : تمثل الزمن (min^{-1})

q_t : تمثل الكمية المفقودة من التركيز الأصلي للمادة الممتزة عند الزمن (mg/L)

q_e : تمثل الكمية المفقودة من التركيز الأصلي للمادة الممتزة عند التوازن (mg/L).

Nano Technology

7-1. تقنية النانو:-

نظرا للتطورات السريعة التي أحدثتها هذه التقنية لذلك أصبحت حقيقة واقعية ولم تعد مجرد خيال علمي يتفوق فيه الجانب النظري على الواقع العملي ودخلت هذه التقنية في العديد من الدراسات البيولوجية والكيميائية والفيزيائية وحظيت باهتمام من قبل العديد من الدول المتقدمة تعتمد هذه التقنية على حجم الذرات إذ كلما اقترب حجم الذرة إلى مقياس النانو فإن ذلك يغير من خصائصها الكيميائية والفيزيائية مثال عن ذلك الذهب الذي يكون عنصراً خاملاً عندما تكون ذراته غير نانوية ولكن يكون عنصراً فعالاً عندما تكون ذراته بالمقياس النانوي ويمكن تعريف تقنية النانو على هذا الأساس بأنها : التطبيق العملي الذي يعمل على إنتاج أشياء عن طريق تجميعها من مكوناتها الأساسية مثل الجزيء أو الذرة من خلال التحكم في الجزيئات الداخلة في التفاعل تحكماً تاماً ودقيقاً وتوجيهها لإنتاج مادة معينة لان كل المواد مكونه من ذرات متراسة وفق ترتيب معين حيث يمكن ان نأخذ أي ذرة ونرصفها إلى جانب الأخرى بطريقة تختلف عما كانت عليه في الأصل (52).

وأصل كلمة النانو يونانية مشتقة من كلمة (نانوس) وتعني القزم ويقصد بها كل ما هو صغير، وتسمى تقنية النانو بالنانومتر لأنها تعد أدق وحدة قياس مترية طولها يبلغ 10^{-9} متر وان كل (1nm) يعادل عشرة ذرات هيدروجين التي قطرها يساوي (0.1nm) ويكون حجم النانو اصغر من قطر شعرة رأس الإنسان بحوالي (80,000) مرة (53).

Nano Compounds

8-1 مركبات النانو:-

مفهوم تقنية النانو يعتمد على حجم الجسيمات التي يقل حجمها عن (100nm) والتي من خلالها تبدي المواد سلوكاً وخصائص جديدة لأن الجسيمات بالمقياس النانوي تتفاعل بطريقة تختلف عما هي عليه في حجمها الطبيعي، ويمكن تعريف المركبات النانوية : عبارة عن اتحاد مادتين أو أكثر تكون ضمن المقياس الميكروسكوبي التي تكون فيه أطواله الجزيئية ضمن حدود (1-100nm) (52).

المقدمة.....Introduction.....

إن التركيب الكيميائي والفيزيائي للمواد الخام المستعملة في التصنيع بحجم النانو يلعب دوراً مهماً في خصائص المواد النانوية الناتجة ، ومواد مركبات النانو تمتاز بأنها تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها الحرارية والبصرية والضوئية والكهربائية والميكانيكية والتوصيلية . المواد النانوية تتركب عادة من مجموعة من الجسيمات تحتوي على عدد من الذرات التي يمكن ملاحظتها عن طريق المجهر الإلكتروني و يتراوح حجمها (1-100 nm) ولا يمكن ان ترى بالعين المجردة (53-59).

وبسبب خصائصها الفريدة التي تمتلكها هذه المركبات فإنها تدخل في العديد من التطبيقات من أهمها:-

1- التطبيقات الطبية بسبب قدرتها على الدخول الى جسم الانسان ورصد مواقع المرض كاستخدام جسيمات الذهب النانوية كمادة لتدمير الخلايا السرطانية بواسطة التصاق هذه الجسيمات بالخلايا المصابة من دون الخلايا الطبيعية ، كما تدخل ايضاً هذه المركبات في حل مشكلات تلوث المياه والتربة بواسطة عدة تقنيات (60).

2- المحسسات النانوية وهي عبارة عن مواد نانوية تقوم بالكشف على الكميات الضئيلة جداً من المواد الملوثة العضوية واللاعضوية .

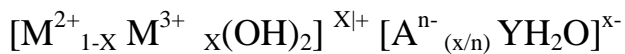
3- اغشية مرشحات النانو ومنها الزيولايت المصنع بمقياس النانو وهذه التقنية يعتمد عليها في إزالة المواد الملوثة العضوية الدقيقة والتي يصعب ازالتها من المياه المالحة بالطرق التقليدية.

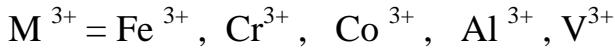
4- المحفزات النانوية وهي مواد تعمل على خفض مستوى الملوثات وازالة المعادن الثقيلة من المياه مثل الزرنيخ و يمكنها ازالة الاملاح التي هي عبارة عن جسيمات نانوية مغناطيسية .

Double Hydroxide Layer (LDH)

9-1 الطبقات ثنائية الهيدروكسيد

الطبقات ثنائية الهيدروكسيد تعرف بأطيان الأيونات السالبة (anionic clays) اكتشفت هذه الطبقات في عام 1842 لأول مرة في السويد ، توجد في الطبيعة بالصيغة $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ ، توجد هذه الأطيان مقارنة مع اطيان الايونات الموجبة (cationic clays) بندرة في الطبيعة ، وفيها يحصل استبدال الايون الموجب ثنائي التكافؤ بالأيون الموجب ثلاثي التكافؤ في طبقة الأيون ثنائي التكافؤ من خلال انتشار الشحنة الموجبة على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بسبب الخاصية التي تمتلكها هذه الطبقات وهي خاصية Isomorphous Substituted وأما الطبقات الداخلية فإنها توازن عن طريق ايونات حاملة للشحنة السالبة وصيغتها هي (61) :





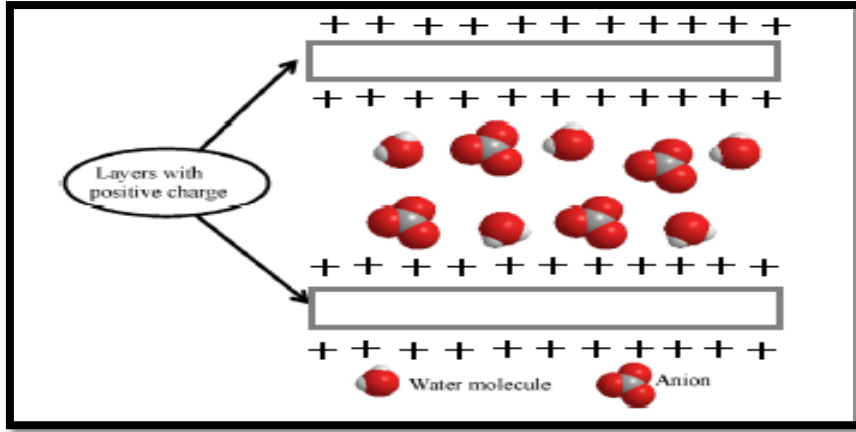
حيث إن: -

M^{2+} يمثل الأيون الموجب ثنائي التكافؤ ، وتمثل M^{3+} الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ . وتمثل A^{n-} الأيونات الحاملة للشحنة السالبة التي تكون (عضوية أو لاعضوية) وهي موجودة داخل الطبقات (62-63) ، فالأيونات العضوية تكون أما احماضاً امينية أو هي مبيدات حشرية أو عشبية أو أدوية ، أما الأيونات اللاعضوية تكون مثل (OH^{-} , F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^{-} , CO_3^{2-}) فإنها تمثل رقم الشحنة للأيونات السالبة داخل الطبقات ، و x فهو يمثل قيمة الكسر المولي للأيون الموجب ثنائي التكافؤ.

$$X = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}} \dots \dots \dots (1-15)$$

وتكون بحدود ($0.15 \leq X \leq 0.33$) قيمة الكسر المولى لهذه الطبقات ، وتلعب هذه القيمة دوراً مهماً وكبيراً في تغير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الطبقات (64) (65) . وتصنع هذه الطبقات بعدة طرق من أهمها وأكثرها شيوعاً هي عملية الترسيب المشترك (Co-Precipitation) ومن خلال هذه الطريقة يتم اقحام الأيونات السالبة داخل الطبقات وفي الوقت نفسه يتم ترسيب هيدروكسيد الأيون الموجب ثنائي التكافؤ والأيون الموجب ثلاثي التكافؤ عند pH معين ، ويتم تصنيع هذه الطبقات عن طريق التبادل الأيوني (Ion-exchange). وتعتمد عملية تصنيع هذه الطبقات على عدة عوامل منها نسبة الأيونات الموجبة والسالبة وطبيعتها، تأثير درجة الحرارة والزمن والدالة الحامضية على التفاعل ، والطريقة التي تصنع بها هذه الطبقات ، والخصائص الكيميائية والفيزيائية لهذه الطبقات تعتمد على الأيون الموجب الثنائي والأيون الموجب الثلاثي وعلى نوع وطبيعة الأيونات السالبة داخل الطبقات (65).

تعمل هذه الطبقات على جذب و احتجاز الأيونات السالبة سواء أكانت عضوية أم لا عضوية بشكل مستقر بداخلها ويرجع السبب في ذلك الشحنة الموجبة المهيمنة على سطح الطبقات والتي لا يمكن ان تتحرر هذه الأيونات منها إلا في اوساط معينة وان القوى الكولومبية والأواصر الهيدروجينية التي تنشأ بين الأيونات السالبة وجزيئات الماء الموجودة داخل الطبقات ومجاميع الهيدروكسيد في الطبقة تتحكم في استقرارية هذه الطبقات (66) والشكل (1-5) يوضح شكل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد.



الشكل (1- 5) شكل توضيحي لطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDH) (67)

وهناك العديد من التطبيقات لهذه الطبقات منها استعمالها كمانعات للتآكل ولها أيضا استعمالات واسعة في الطب وكمحفزات لزيادة سرعة التفاعل ويمكن استعمالها أيضاً كمادة مازة لإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية ومبادلات أيونية (66).

Phosphate

10-1 الفوسفات:-

ملح الفوسفات مركب لا عضوي، ويعد ملح لحامض الفوسفوريك ، والصيغة الجزيئية لها (PO_4^{3-}) ، والكتلة المولية (68) (94.9714 g/mol) تدخل الفوسفات في العديد من الاشكال على هيئة ايون الفوسفات (PO_4^{3-}) بشكله اللاعضوي ، ويرمز للفوسفات اللاعضوية (Pi) (69) تحتوي العظام حوالي (85 %) من الفوسفات في الجسم في داخل الخلايا (70) ، له اهمية في انتاج الطاقة ويعتبر عنصراً مهماً في تشكيل العظام والاسنان ، فأيون الفوسفات هو ايون متعدد الذرات يتكون من ذرة فسفور واحدة مركزية تحاط بأربع ذرات اوكسجين (71)

Acetate

11-1 الخلات (الاسيتات) :-

ملح الخلات مركب عضوي وهو ملح لحامض الخليك ، وله صيغة جزيئية (CH_3COO^-) ويعتبر خلات الصوديوم من أهم أملاح الخلات وتكتب بالصيغة ($C_2H_3NaO_2$) وكتلته الجزيئية (82.0343g/mol) ، نقطة انصهاره $324^\circ C$ ، كثافته ($1.52g/cm^3$) ، نقطة غليانه $881.4^\circ C$ وقابل للذوبان في الماء ، وهذه المادة الكيميائية لها استعمالات عديدة في الصناعة والاضافات الغذائية للاطعمة وتحضير المحاليل المنظمة والدهانات والاصباغ والصابون وغيرها . وولات الصوديوم ملح لحامض ضعيف وقاعدة قوية حيث نحصل عليه من تفاعل حامض الخليك وهيدروكسيد الصوديوم (72).

Literature Review

1- 12- مراجعة الادبيات :-

اهتم الكثير من العلماء بتقنية النانو المتمثلة بالطبقات ثنائية الهيدروكسيد النانوية العضوية وغير العضوية- Inorganic Organic LDH Nano Composition ويرجع ذلك لقابلية هذه الطبقات على احتجاز المواد الملوثة (العضوية و اللاعضوية) على شكل ايونات ولها القابلية أيضا في السيطرة على تحرير الأيونات المحشورة بينها للحفاظ على البيئة من التلوث.

حضرت طبقات المغنسيوم الالمنيوم نترات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-NO₃-LDH بعملية الترسيب المشترك عن طريق تفاعل الملح Mg(NO₃)₂ . 6 H₂O مع Al(NO₃)₃.9 H₂O وبأخذ نسب مولية مختلفة من (Mg/Al) تساوي 2:1 ، 5:1 ، 3:1 وتم التحضير بدرجات حرارية مختلفة 25°C و 60°C و 100°C من قبل الباحث (Olonremaju) وجماعته⁽⁷³⁾ واوضحت النتائج ان الامتزاز يزداد بارتفاع درجات الحرارة .

استطاع الباحث (Chang) وجماعته⁽⁶²⁾ من تحضير طبقات الخارصين / الالمنيوم كربونات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-CO₃-LDH بعملية الترسيب المشترك Co-Precipitation عن طريق تفاعل ZnCl₂.9H₂O و AlCl₃.9H₂O كمزيج مع NaCO₃ بوجود NaOH عند النسبة المولية 2:1 من (Zn/Al) واوضحت النتائج التي حصل عليها الباحث ان الامتزاز يزداد بازدياد الحمضية ودرجة الحرارة.

وتمكن الباحث (Ishikawa) وجماعته⁽⁷⁴⁾ من تحضير طبقات الخارصين/ الالمنيوم كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al - Cl-LDH بعملية الترسيب المشترك Co-Precipitation عن طريق تفاعل ZnCl₂ و AlCl₃ وعند النسب المولية من صفر إلى واحد وعند pH=9 حيث كانت عملية الامتزاز تتبع معادلة فرنشل وكذلك تزداد بازدياد الحمضية.

وقام الباحث (Youwen) وجماعته⁽⁷⁵⁾ بدراسة قابلية طبقات الخارصين المنيوم والمغنيسيوم المنيوم ثنائية الهيدروكسيد على امتزاز ايون Selenite (SeO₃²⁻) حيث لاحظ أن ايون SeO₃²⁻ لا يفضل الامتزاز على سطح طبقات الخارصين المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مقارنة مع سطح طبقات المغنيسيوم/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد وإن ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكماير.

وتمت دراسة امتزاز النحاس (Copper) من المياه الملوثة من قبل الباحث (Ayawei) وجماعته⁽⁷⁶⁾ عن طريق تحضير طبقات النيكل المنيوم - كربونات ثنائية الهيدروكسيد Ni/Al-CO₃-LDH بعملية الترسيب المشترك عن طريق تفاعل Ni(NO₃)₂ 6H₂O و Al(NO₃)₃ .9H₂O كمزيج مع Na₂CO₃ بوجود NaOH

المقدمة.....Introduction.....

عند النسبة المولية 4:1 من (Ni/Al) وعند pH=10 وفي درجة حرارة الغرفة وأوضحت النتائج أن عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة (Exothermic) وتلقائية (Spontaneous) وان ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة فرندلش ولانكماير.

وتمكن الباحث (Inacio) وجماعته⁽⁷⁷⁾ من تحضير طبقات المغنيسيوم /الألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد لامتزاز 2-methyl-4chloro phenoxy acetate (MCPA) مبيد الادغال من محلوله المائي واوضحت النتائج ان ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة فرندلش من نوع S ولكن في التراكيز العالية من مبيد الادغال يصبح من نوع L .

استطاع الباحث (Morandia) وجماعته⁽⁷⁸⁾ تحضير طبقات البلاتين الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Pt-Zn-Al-LDH عن طريق عملية الترسيب المشترك (Co-Precipitation) من خلال تفاعل اوكسيد الالمنيوم الخارصين Zn (Al)O مع اوكسيد الالمنيوم الخارصين البلاتين Pt-Zn(Al) O حيث كانت عملية الامتزاز ماصة للحرارة وتزداد بزيادة درجة الحرارة.

وفي دراسة اخرى قامت بها الباحثة (Maria) وجماعتها⁽⁷⁹⁾ من امتزاز الصبغة الفعالة الزرقاء 19 Reactive Blue 19(RB19) من المحاليل المائية باستعمال طبقات المغنيسيوم /الالمنيوم نترات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-NO₃-LDH وبينت النتائج أن سعة الامتزاز تقل عند وجود ايونات سالبة في المحاليل وإن ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكماير وإن عملية الامتزاز هي عملية تلقائية Spontaneous وماصة للحرارة Endothermic.

وفي دراسة قام بها الباحث (Paulo) وجماعته⁽⁸⁰⁾ تمكن فيها من تحضير طبقات المغنيسيوم الالمنيوم كربونات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-CO₃ - LDH لامتزاز (Sodium dodecyl sulfate) من المحاليل المائية ، وفيها درس الباحثون تأثير كل من درجة الحرارة والشدة الأيونية والذالة الحامضية في عملية الامتزاز ولاحظ ان امتزاز (SDS) يزداد بنقصان درجة الحرارة والذالة الحامضية ولكن بزيادة الشدة الايونية تزداد كمية الامتزاز على سطح طبقات المغنيسيوم / الالمنيوم - كربونات ثنائية الهيدروكسيد.

كذلك استطاع الباحث (Lv) وجماعته⁽⁸¹⁾ من تبادل ايون الكلوريد Cl⁻ من محلوله المائي مع ايون الكربونات (CO₃²⁻) الموجودة داخل طبقات المغنيسيوم / أمنيوم - ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-LDH بعملية التبادل الأيوني السالب ووجد إن حركية التبادل الأيوني خاضعة لموديل الرتبة الثانية الكاذبة طبقاً لمعادلات Lagergren وتمكن الباحث أيضاً من حساب طاقة التنشيط Ea التي تساوي 56.8kJ.mol⁻¹.

المقدمة.....Introduction.....

وفي دراسة حضرها الباحث (Badreddine) وجماعته⁽⁸²⁾ طبقات الخارصين /الالمنيوم - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-Cl-LDH ثم تم استبدال ايون الكلوريد Cl الموجود داخل الطبقات بعملية التبادل الأيوني مع ايون فوسفات الهيدروجين (HPO₄²⁻) عند pH=8 ، إذ لوحظ أن هذه العملية تستغرق 5 ساعات.

وحضر الباحث (Tian) وجماعته⁽⁸³⁾ المركب النانوي الهجين بواسطة الطريقة الغير مباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب من اقحام (4-Dimethyl amino Phenylazo benzoic acid) - 2 داخل طبقات النيكل الحديد ثنائية الهيدروكسيد Ni/Fe-LDH .

وقام الباحث (Zhongliang) وجماعته⁽⁸⁴⁾ بتحضير طبقات المغنيسيوم الالمنيوم كربونات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-CO₃ LDH بعملية الترسيب المشترك عن طريق تفاعل MgCl₂ مع AlCl₃ كمزيج مع Na₂CO₃ بوجود NaOH ومن ثم تمت عملية التبادل الأيوني لأيون الكربونات (CO₃²⁻) الموجود داخل الطبقات بالمركب الدوائي (5-FU)-Aurouracil -5، وتحريره إلى محلوله المائي عند pH 4,7 وبينت النتائج ان نسبة التحرير % 87 ، % 74 عند pH=4 pH=7 على التوالي.

وفي دراسة قام بها الباحثان (Someda Rashad)⁽⁸⁵⁾ تمكنا فيها من تحضير طبقات الخارصين الالمنيوم كربونات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-CO₃-LDH بعملية الترسيب المشترك عن طريق تفاعل ZnCl₂ مع AlCl₃ مزيج مع Na₂CO₃ بوجود NaOH عند النسب المولية 2:1، 3:1 من Zn/Al و استخدامها لأزالة الايون السالب (TcO₄⁻) Pertechnetate anion من محلوله المائي، وأوضحت النتائج ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة Endothermic وان اعلى امتزاز كانت عند pH=3 .

كما استطاع الباحثان (Pierre و Malhrebe)⁽⁸⁶⁾ من تحضير الطبقات المغنيسيوم / الالمنيوم - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-Cl-LDH بعملية الترسيب المشترك عن طريق تفاعل MgCl₂.6H₂O مع AlCl₃.9H₂O ثم بعد ذلك قاما بإقحام الأيونات السالبة [Fe(CN)₆]³⁻ و (P₂O₇)⁴⁻ و (Cr₂O₇)²⁻ و (V₂O₇)⁴⁻ و (CrO₄)⁴⁻ بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب داخل الطبقات وكل على انفراد.

وفي دراسة اخرى قام بها الباحث (Das) وجماعته⁽⁸⁷⁾ بامتزاز الفوسفات من محاليله المائية عن طريق استعمال الطبقات ثنائية الهيدروكسيد حيث قام بتحضير عدد من الطبقات ثنائية الهيدروكسيد مثل Mg-Al , Zn-Al , Ni-Al , Co-Al , Mg-Fe , Zn-Fe , Co-Fe-LDH ولاحظ من خلال النتائج إن أعلى كمية امتزاز لأيون الفوسفات كانت على طبقات المغنيسيوم المنيوم - ثنائية الهيدروكسيد (Mg-Al-)

المقدمة.....Introduction.....

LDH وايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكماير وعملية الامتزاز كانت تلقائية Spontaneous وباعثة للحرارة Exothermic .

وتمكن الباحث (Marcio) وجماعته⁽⁸⁸⁾ من تحضير طبقات المغنيسيوم المنيوم - كربونات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-CO₃-LDH لامتزاز الايون السالب (Sodium Dodecylbenzen-Sulfate) (SDBS) من المياه الملوثة ، وقام الباحثون بدراسة تأثير كل من الدالة الحامضية pH ، وتأثير درجة الحرارة والشدة الأيونية ، واوضحت النتائج ان بزيادة درجة الحرارة والدالة الحامضية pH تقل كمية الامتزاز ولكن بزيادة الشدة الأيونية تزداد كمية الامتزاز (SDBS) على سطح هذه الطبقات.

قامت الباحثة (Nahlah) وجماعتها⁽⁸⁹⁾ من تحضير طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (LDH) لامتزاز الايونات السالبة (NO₃⁻ , SO₄²⁻) من المياه الملوثة اذ تمت دراسة تاثير كل من الدالة الحامضية pH ، وتأثير درجة الحرارة حيث يزداد الامتزاز بزيادة الحامضية وزيادة درجة الحرارة كما تم تحديد ايزوثيرمات الامتزاز وحركية الامتزاز وكذلك حساب الدوال الثيرموديناميكية حيث كان التفاعل ماص للحرارة (Endothermic) وتلقائي (Spontaneous) ويتبع معادلة فرندلش.

The Aim of the Study

13-1 الهدف من الدراسة:-

- 1- تحضير المادة النانوية طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH).
- 2- استعمال الطبقات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH النانوية لامتناز الايونات السالبة الفوسفات (PO_4^{3-}) والخلات (CH_3COO^-) من المياه الملوثة.
- 3- تشخيص المادة النانوية المحضرة بعدة تقنيات (AFM , FT-IR , XRD)
- 4- دراسة مدى تأثير التغير في درجة الحرارة والذالة الحامضية (pH) لامتناز الايونات السالبة مثل الفوسفات والخلات .
- 5- حساب قيم الدوال الترموديناميكية ، طاقة كبس الحرة ΔG ، والانتالبي ΔH ، والانتروبي ΔS لامتناز ايونات الفوسفات والخلات المستخدمة في الدراسة.
- 6- حساب طاقة التنشيط (Ea).

الفصل الثاني

الجزء العملي

***Experimental
Part***

Instruments Used

1-2 الاجهزة المستعملة :-

تم استعمال الاجهزة في هذه الدراسة التي تم توضيحها في الجدول التالي (1-2) الذي يبين نوع الجهاز ومكان العمل لكل جهاز والشركة المصنعة له.

جدول (1-2) الاجهزة المستخدمة في هذه الدراسة.

مكان الجهاز	الشركة المصنعة	اسم الجهاز	ت
جامعة العميد/ كربلاء	ROMETER CE7200 England	مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الحزمة UV-Visible Spectrophotometer Double Beam – 1650	1
مركز كاك للابحاث / بغداد	Switzerland 1997	مجهر القوى الذرية AFM Atomic Force Microscopy- spam AA 3000,USA2008	2
مختبرات جامعة كاشان / جمهورية ايران الاسلامية	Holland ADX-2700 / USA	جهاز حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Spectroscopy	3
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	Shimadzu, Japan	مطياف الأشعة تحت الحمراء Fourier Transform FT-IR Infrared Spectrophotometer -206-30500-58	4
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	Germany	ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب Electronic Balance BL 210S	5
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	Labtech, Korea	فرن تجفيف كهربائي Oven Memort LOD-080+N	6
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	Korea	حمام مائي Water Bath	7
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	Universal Germany	جهاز الطرد المركزي Centerifuge – Hettich	8
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	Germany	حمام مائي هزاز Thermo stated shaker GFL (D-3006)	9
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة	pH-Meter-WTW-720 ionlab Germany	جهاز قياس الدالة الحامضية pH-Meter	10

الجزء العملي.....Experimental Part.....

2-2. المواد الكيميائية المستعملة :-

استعملت المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (2-2) الذي يبين اسم المادة والصيغة الكيميائية والوزن الجزيئي والشركة المصنعة وبعض الخصائص الفيزيائية.

الجدول (2-2) الذي يوضح المركبات الكيميائية المستخدمة وبعض خصائصها الفيزيائية.

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (gm/mol)	درجة النقاوة %	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	الشركة المصنعة
1	هيدروكسيد الصوديوم Sodium Hydroxid	NaOH	40.00	%99	318	1388	BDH Chemicals Ltd, Poole England
2	نترات الخارصين Zinc Nitrate	Zn(NO ₃) ₂	189	%99	110	125	Indian Himedia
3	نترات الالمنيوم Aluminum Nitrate	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375	%99	73	150	Indian Himedia
4	فوسفات الصوديوم Sodium Phosphate	Na ₃ PO ₄	164	%99	1583	100	U.K.Gainlan chemical company
5	خلات الصوديوم Sodium Acetate	CH ₃ COO Na	82	%97	324	881.4	U.K Gainlan chemical company

3-2. تحضير المركبات النانوية:-

3-2-1. طريقة تحضير المركبات النانوية :-

لقد تم تحضير المركب النانوي الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة الترسيب المشترك⁽⁸⁹⁾ عن طريق تفاعل نترات الخارصين (Zn(NO₃)₂) مع نترات الالمنيوم (Al(NO₃)₃.9H₂O) ، بعد وزن (9.45g) من كل نترات الخارصين وأذبتها في 100ml من الماء المقطر ، حيث كان تركيز ملح نترات الخارصين ثابت (0.5M) باختلاف النسب المولية للملحين (1:6 , 1:3 , 1:2) (MR≡) وقد تم الترسيب عند pH≡7.2 عن طريق اضافة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 2M مع

الجزء العملي.....Experimental Part

التحريك المستمر لمدة ساعتين ، ثم وضعها في حمام مائي مزود بهزاز والتسخين عند درجة حرارة 70°C ولمدة 18 ساعة بعد ذلك تم فصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل المركب النانوي بالماء المقطر ولعدة مرات تم جفف الراسب عند (70°C) وطحن وخرن.

2-3-2. تحضير مزيج النسب المولية من الملحين ($Zn(NO_3)_2$) و ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) في وسط مائي⁽⁹⁰⁾ .

1- تحضير محلول نترات الخارصين $Zn(NO_3)_2$.

تم تحضير محلول نترات الخارصين من اذابة (9.45g) من الملح في (100ml) من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول تركيزه (0.5M) مع ابقاء تركيز ملح نترات الخارصين ثابت بأختلاف النسب المولية.

2-تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما يكون مزيج النسب المولية للملحين = 1:2

تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) من اذابة (9.375g) من الملح في 100ml من الماء المقطر ، وذلك لتحضير محلول بتركيز (0.25M) .

3- تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما يكون مزيج النسب المولية للملحين = 1:3

تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) من اذابة (6.247g) من الملح في (100ml) من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (0.166M) .

4-تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما يكون مزيج النسب المولية للملحين = 1:6

تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) من اذابة (3.123 g) من الملح في 100ml من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (0.083 M) .

الجزء العملي.....Experimental Part

نترات الالمنيوم
 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
(0.25M, 0.166M
,0.083M)

$M^{2+} (Zn^{2+}) + M^{3+} (Al^{3+})$
(1:2 , 1:3 , 1:6) Molar Ratio = Zn/ Al

نترات الخارصين
 $Zn(NO_3)_2$
(0.5M)

اضافة قطرة قطرة من محلول (NaOH) بتركيز (2M) و pH=7.2



حمام مائي هزاز لمدة ساعتين



التسخين عند 70°C ولمدة 18 ساعة



جهاز الطرد المركزي ثم غسل الراسب بالماء المقطر



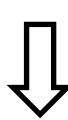
مركب نانوي



جفف عند 70°C



طحن وخرن



تشخيص المركبات بواسطة (XRD) ، (FT-IR) ، (AFM)

المخطط (1-2) يبين مراحل تكوين المركبات النانوية

Preparation of Standard Solution

(4-2) تحضير المحاليل القياسية: -

1- تحضير محلول فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 :-

تم تحضير المحلول القياسي لفوسفات الصوديوم بإذابة (1g) من ملح فوسفات الصوديوم في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم تم اكماله الى (1000ml) من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000ppm) ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (10-50ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف الى (100ml) بالماء المقطر.

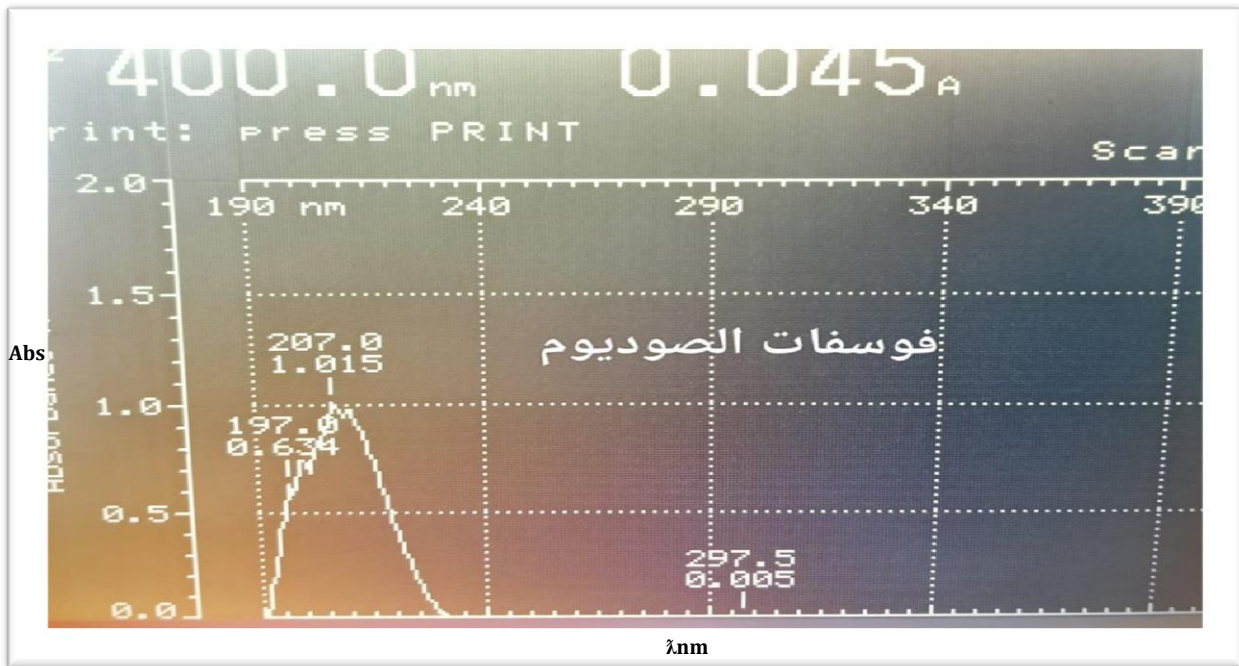
2- تحضير محلول خلات الصوديوم $(\text{CH}_3\text{COONa})$:-

حضر المحلول القياسي لخلات الصوديوم بإذابة (1g) من ملح خلات الصوديوم في كمية قليلة من الماء المقطر ثم اكماله الى (1000ml) من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000ppm) ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (10-50ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم التخفيف الى (100ml) بالماء المقطر.

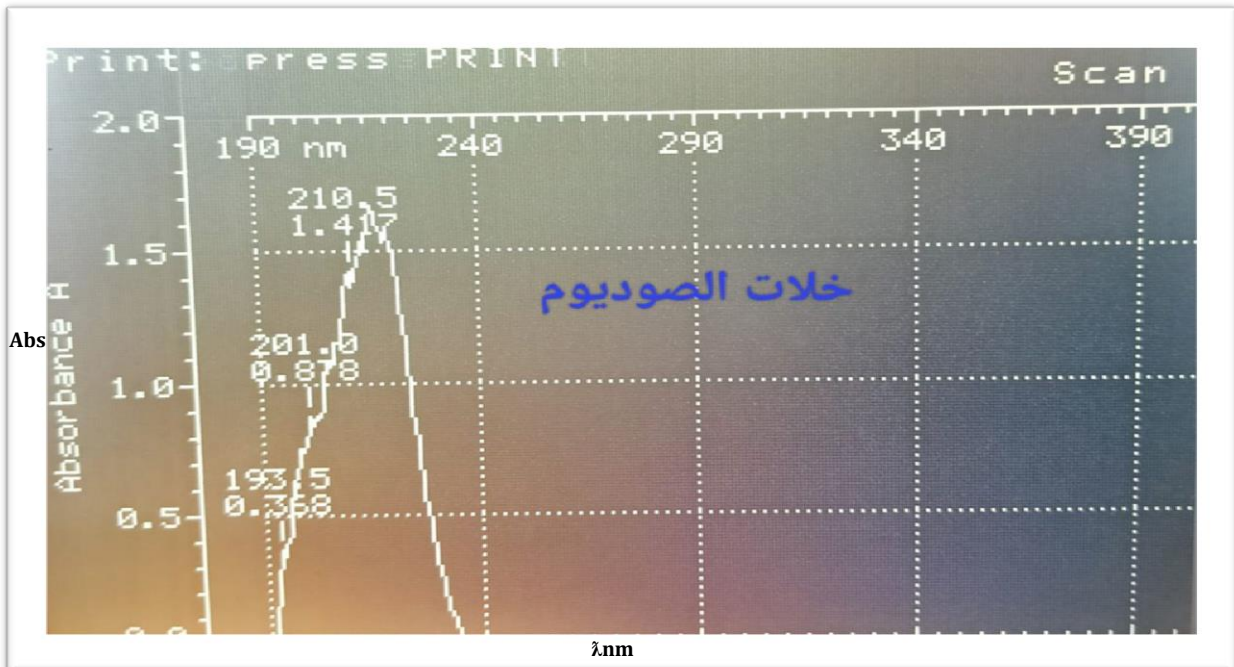
Determination of Calibration Curve

5-2 تعيين منحنى المعايرة: -

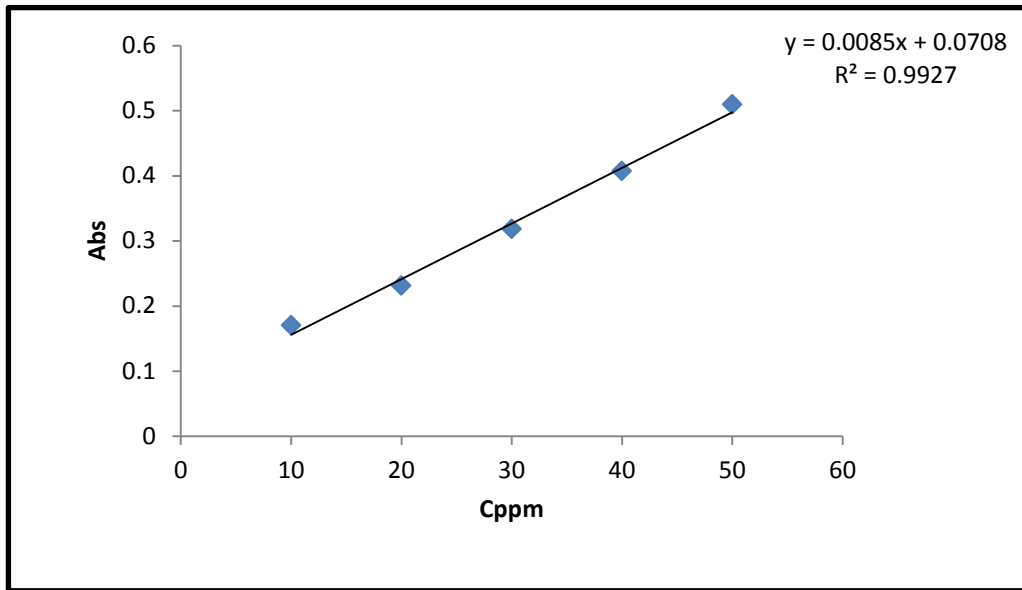
تم تعيين منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز عن طريق تحضير خمسة محاليل معلومة التركيز ضمن المدى (10-50ppm) من محاليل كلا الايونين الفوسفات والخلات (PO_4^{3-}) (CH_3COO^-) التي تم استعمالها في الدراسة وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) ، وكان لفوسفات الصوديوم 207nm ، وخلات الصوديوم 210.5nm كما موضح في الشكل (1-2) ، (2-2) على التوالي ثم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاصية والتركيز لهما كما في الشكل (3-2) ، (4-2) للفوسفات والخلات على التوالي.



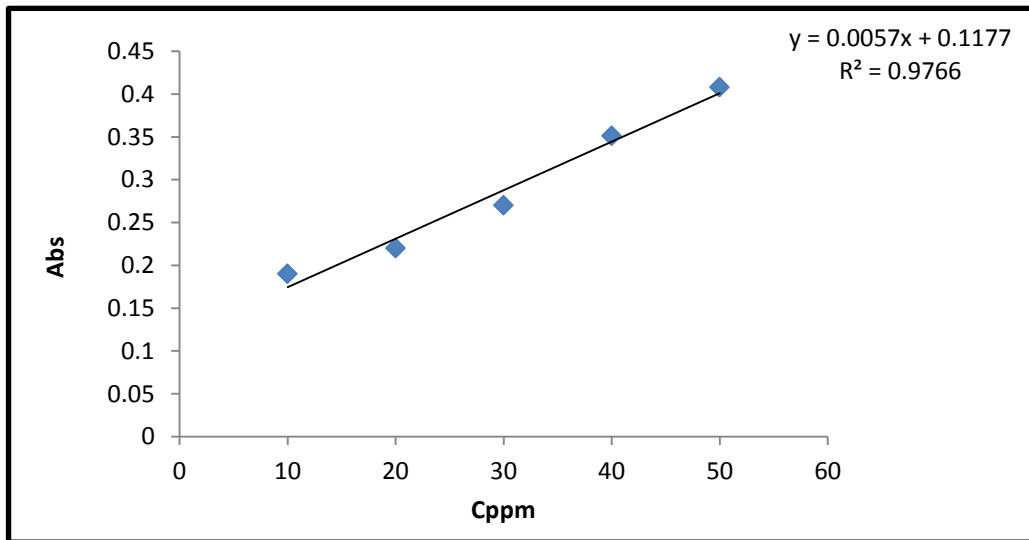
الشكل (1-2) طيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية لمركب فوسفات الصوديوم



الشكل (2-2) طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمركب كلات الصوديوم .



الشكل (3-2) منحنى المعايرة لمركب فوسفات الصوديوم



الشكل (4-2) منحنى المعايرة لمركب خلات الصوديوم .

2-6. تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان: -

لتحديد وزن المادة المازة الذي يعطي أعلى كمية أمتزاز تم أخذ أوزان مختلفة للسطح الماز ضمن المدى (0.01 – 0.05) g ووضعت في قناني حجمية وفي تماس مع (10ml) من محلول المادة الممتزة وبتراكيز (50ppm) وقيست الامتصاصية لها بعد مرور ساعة من وضعها في جهاز الهزاز بدرجة (25°C) وتم اختيار وزن السطح الذي اعطى اقل امتصاصية كما في الجدول (2-3).

بالنسبة لتحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز (Zn/Al-LDH) وبين الممتزة (PO_4^{3-}) (CH_3COO^-) تم اخذ (5) قناني حجمية ووضع فيها (10ml) من تركيز (50ppm) لكل مركب في تماس مع الوزن المحدد مسبقا لكل نسبة مولية من سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ووضعت في جهاز الهزاز عند درجة حرارة 25°C ثم سحبت منها عينات في أوقات متتالية وتم قياس امتصاصيتها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن ، فوجد أن أفضل زمن لحدوث الاتزان كما موضح في الجدول (2-3).

الجدول(2-3) يبين وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان لايونات (الفوسفات والخلات)

الفوسفات PO_4^{3-}			الخلات CH_3COO^-		
MR	Wt(g)	Time(min)	MR	Wt (g)	Time(min)
2	0.02	80	2	0.01	60
3	0.01	60	3	0.02	40
6	0.02	40	6	0.03	80

2-7. تعيين ايزوثيرمات الامتزاز:-

لغرض ايجاد ايزوثيرمات الامتزاز تم تحضير (5) محاليل من كل مركب وبتراكيز (10,20,30,40,50ppm) وأخذ (10)ml من كل تركيز ووضع في قناني حجمية في تماس مع الوزن المحدد الذي تم ذكره في الخطوة السابقة من السطح الماز باختلاف النسب المولية ، وبعد ذلك وضعت هذه القناني في جهاز الهزاز وبدرجة حرارة (298K) وبعد الوصول الى زمن الاتزان الذي تم تحديده مسبقا لكل نسبة مولية، تم ترشيح المحاليل وتحليل العينات باستعمال جهاز الأشعة المرئية/ فوق البنفسجية ثم حدد تركيز كل محلول عند الاتزان (C_e (mg/L)) من منحنيات المعايرة ثم حسبت كمية المادة الممتزة (Q_e (mg/g) في جميع الحالات حسب العلاقة الرياضية التالية⁽⁹⁰⁾:-

الجزء العملي.....Experimental Part

$$Q_e = (C_o - C_e) \frac{V_{sol}}{Wt} \dots\dots\dots (2-1)$$

حيث ان:-

Q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g)

C_o : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

C_e : التركيز المتبقي للمادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)

V_{sol} : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

Wt : وزن المادة المازة (g)

8-2. تأثير درجة الحرارة في الامتزاز:-

لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز تم دراسة ايزوثيرم الأمتزاز لكل من فوسفات وخلات الصوديوم بدرجات حرارية مختلفة (298 , 308, 318K) .

9-2. تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز:-

لدراسة تغيير الدالة الحامضية pH للمحلول في الامتزاز تم دراسة امتزاز فوسفات وخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف النسب المولية حسب ماتم توضيحه في الفقرة السابقة عند pH= (4,7,10) وتم تعديل الحامضية باستعمال جهاز الأس الهيدروجيني (pH-Meter).

10-2. دراسة حركية التفاعلات :-

جميع الدراسات الحركية تمت متابعتها بواسطة جهاز الاشعة المرئية/ فوق البنفسجية وذلك بأخذ عدد من القناني الحجمية ووضع فيها (10)ml من تركيز المحاليل الممتزة (فوسفات وخلات الصوديوم)، ووضع هذا التركيز في تماس مع الاوزان المحددة مسبقا من كل نسبة مولية ، وبعد ذلك وضعت هذه القناني في جهاز الهزاز بدرجة 298K وعند pH=7 ثم سحبت في اوقات متتالية ، وتم قياس الامتصاصية، وبهذه الطريقة تم متابعة النقصان في شدة الامتصاصية في اوقات متتابعة عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) لكلا المركبين ولجميع التراكيز (10,20,30,40,50 ppm) ،وبالاعتماد على معادلة Lagergren المكافئة للرتبة الاولى تم احتساب ثابت معدل سرعة الامتزاز (k_{ad}) واعتمدت هذه الطريقة على الفرق بين كمية المادة الممتزة عند حالة الاتزان (q_e) وكميتها عند الزمن (q_t) .

وتم معرفة تأثير درجة الحرارة في حركيات الامتزاز لكلا المركبين (الفوسفات والخلات) من خلال اتباع الطريقة السابقة نفسها ولتركيز واحد للمادة الممتزة (50)ppm مع الأوزان المثبتة لكل نسبة مولية وعند

الجزء العملي.....Experimental Part

درجات حرارة مختلفة (298,308,318) K وتم حساب ثابت معدل سرعة الامتزاز (k_{ad}) وعلاقته بدرجة الحرارة.

11-2. تشخيص المركبات :- Identification Compounded

تم تشخيص المركبات النانوية بالطرائق الطيفية وكما يأتي:-

1-11-2. طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :-

تم استعمال هذه التقنية لتشخيص المركبات النانوية المحضرة ، حيث تم تشخيص طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH) وكذلك شخصت الطبقات ثنائية الهيدروكسيد عند امتزاز ايونات الفوسفات والخلات Zn/Al-CH₃COO-LDH ، Zn/Al-PO₄-LDH ، إذ تم عمل قرص من طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بعد طحنها جيدا ثم قياس الأشعة تحت الحمراء في مدى من الاعداد الموجية cm^{-1} (4000-400) .

2-11-2. طيف حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction (XRD)

تم تشخيص طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH ، وكذلك حساب معدل الحجم البلوري وتحديد المستويات البلورية للطبقات ثنائية الهيدروكسيد عند امتزاز ايونات الفوسفات والخلات باستعمال طيف حيود الأشعة السينية.

3-11-2. مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope (AFM)

تم استعمال مجهر القوة الذرية في فحص طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH وقياس اقطار وحجوم وتجمعات الجزيئات النانوية.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

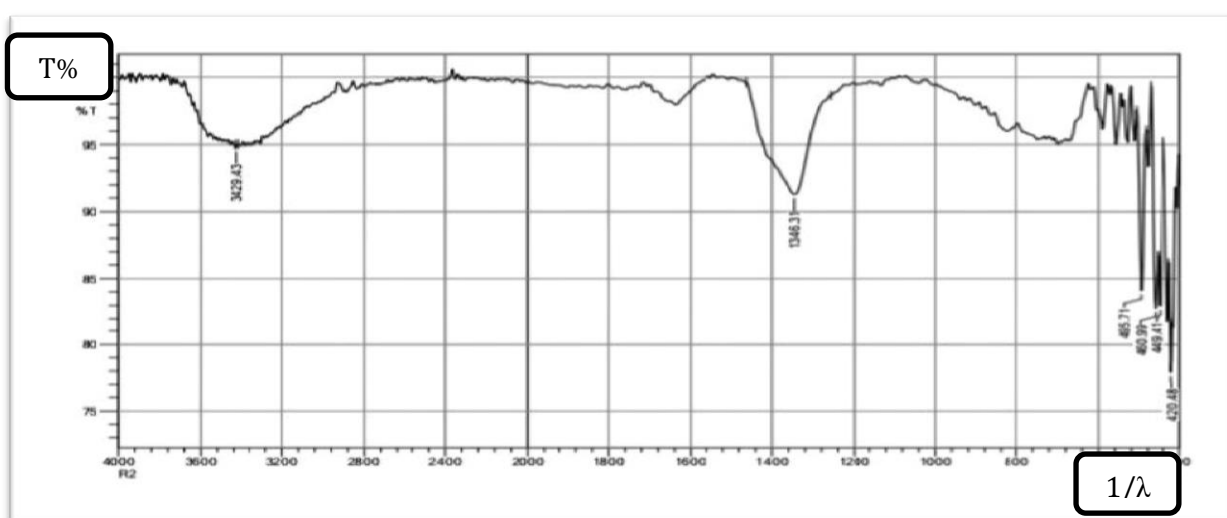
*Results and
Discussion*

Identification Composition

1-3. تشخيص المركبات: -

1-1-3. طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al -LDH).

اظهرت الطبقات النانوية الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة فالحزمة (3429 cm⁻¹) تعود إلى اهتزاز المط لمجموعة [O-H]⁽⁹¹⁾. بينما تعود الحزمتان (495.7cm⁻¹) و (449.4cm⁻¹) الى اهتزاز الأصرة (Al-O) و (Zn-O) على التوالي⁽⁹²⁾ في طبقات الخارصين /الالمنيوم Zn/Al-LDH كما موضح في الشكل (1-3).

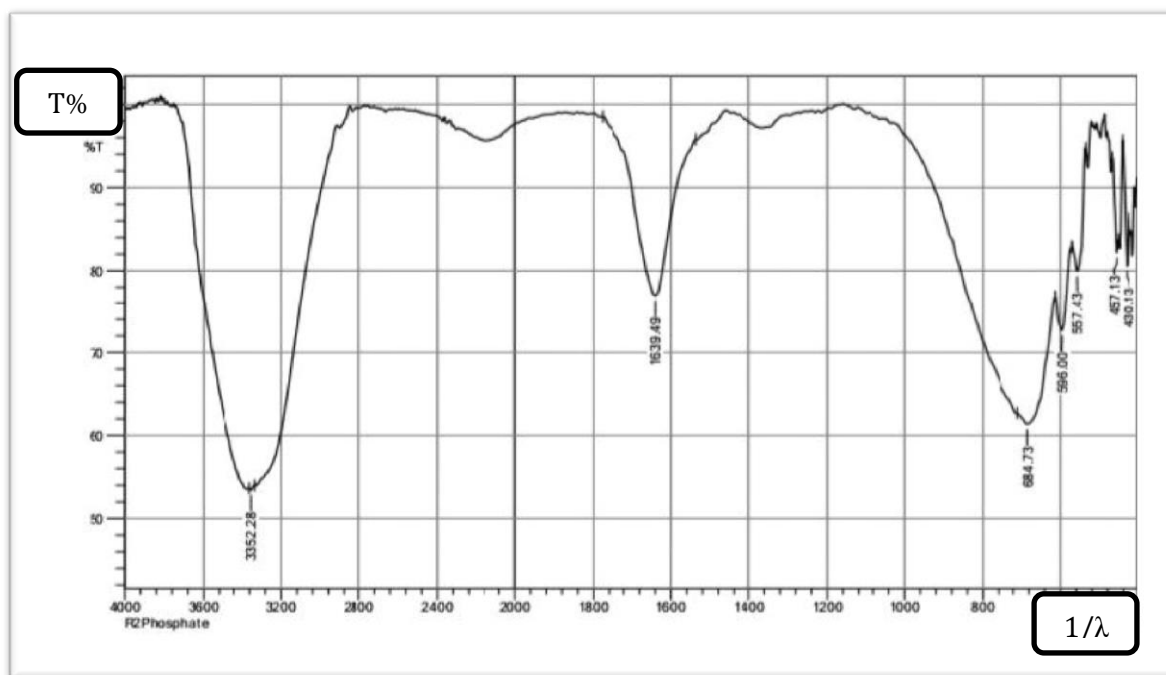


الشكل (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

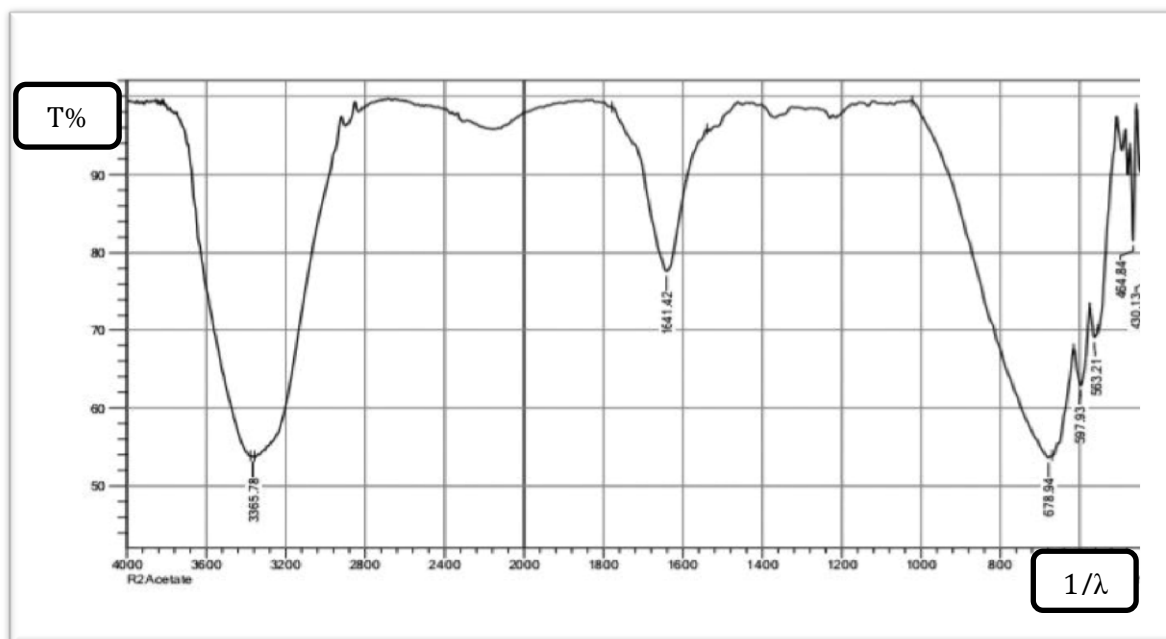
2-1-3. طيف الأشعة تحت الحمراء عند امتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطح الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH

اظهرت طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند امتزاز ايونات الفوسفات والخلات العديد من الحزم المميزة الجديدة وهذا دليل على نجاح عملية امتزاز كلا من ايونات (الفوسفات والخلات) على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد، إذ تشير القمة العريضة عند (3352.28 , 3365.78)cm⁻¹ إلى اهتزاز المط لمجموعة الهيدروكسيد [OH]⁻¹⁽⁹¹⁾، باختلاف النسب المولية عند امتزاز الفوسفات والخلات على التوالي، أما الحزمة (684.73)cm⁻¹ تشير إلى مجموعة الفوسفات بين طبقات المركبات النانوية⁽⁹²⁾، بينما اهتزاز المط لمجموعة الخلات فانها تظهر تقريباً عند تردد (1641.42)cm⁻¹⁽⁹³⁾، والتي تعود لمجموعة C=O، كذلك تشير الحزمتان (495cm⁻¹)، (449cm⁻¹) الى اهتزاز الأصرة (Al-O)، (Zn-O)⁽⁹⁴⁾ على التوالي، كما موضح في الشكل (2-3a) والشكل (2-3b) الخاص بامتزاز الفوسفات و الخلات على التوالي.

(a) الفوسفات



(b) الخلات



الشكل (2-3) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند امتزاز كل من (a) الفوسفات، (b) الخلات

X-Ray Diffraction

3-1-3. طيف حيود الأشعة السينية: -

تم دراسة حيود الأشعة السينية لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH والشكل (4-3) يوضح طيف حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction لهذه الطبقات قبل الامتزاز ولوحظت المستويات البلورية للطبقات النانوية (012 , 006 , 003) التي اظهرتها النسبة المولية (MR=2) حيث يظهر المستوي 003 عند الزاوية 4.98° ، والمستوي 006 عند الزاوية 16.02° ، والمستوي 012 عند الزاوية 32.7° ، أما النسبة المولية (MR=3) فكانت الزاوية عند المستوي البلوري 003 تساوي 5.42° ، والمستوي 006 الزاوية تساوي 16.27° ، والمستوي البلوري 012 كانت الزاوية تساوي 31.1° ، ونلاحظ النسبة (MR=6) كانت الزاوية عند المستوي 003 تساوي 6.62° وعند المستوي 006 كانت الزاوية تساوي 19.62° ، اما المستوي 012 فكانت الزاوية تساوي 37.89° ، والاشكال (3-5) ، (3-6) ، (3-7) يوضح امتزاز الايونات السالبة الفوسفات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ، كذلك الشكل (3-8) ، (3-9) ، (3-10) يبين امتزاز الايونات السالبة الخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد. كذلك تم قياس معدل الحجم البلوري للطبقات النانوية وتبين ان معدل الحجم البلوري للنسبة MR=2 يساوي 5.93 nm ، والنسبة MR=3 يساوي 4.43 nm ، والنسبة MR=6 يساوي 4.35nm كما مبين في الجدول (1-3) للنسب الثلاث (a) MR=2 ، (b) MR=3 ، (c) MR=6

حيث تم قياس الحجم البلوري بواسطة معادلة Scherrer's وهي كالآتي:

$$D = k\lambda / \beta \cos\Theta \dots\dots\dots (\text{معادلة Scherrer's})$$

D : حجم البلوري (nm)

K : ثابت Scherrer's (0.94)

λ : الطول الموجي للأشعة ويساوي 0.154nm

β : Half max FWHM

Θ : موضع القمة الزاوية نصف القطرية (Radian)

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-1) يوضح بيانات قياس طيف حيود الأشعة السينية (XRD) للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد

MR=2 (a)

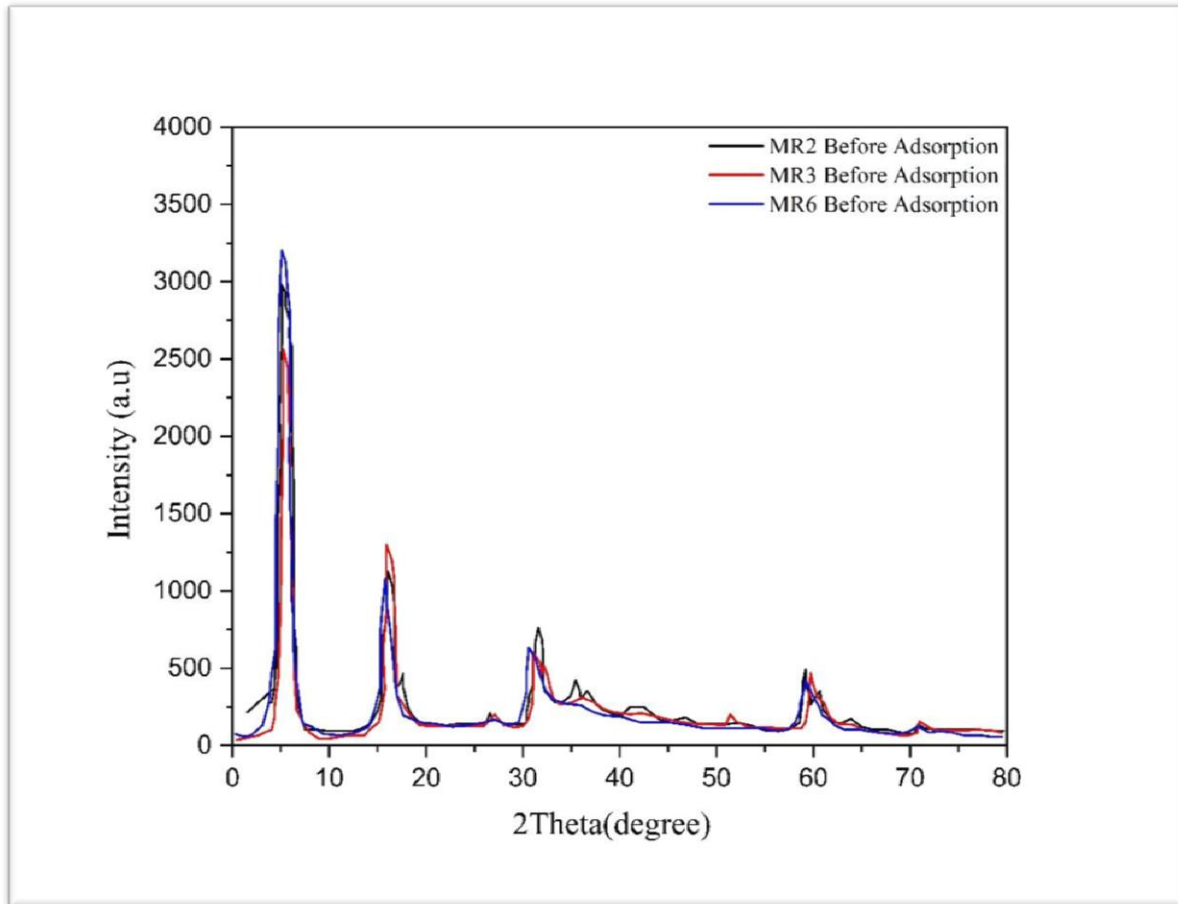
No.	2θ (degree)	Intensity (count)	FWHM	Area (count)	Integral Area (count)	Crystallite Size (nm)
1	4.98	1993.43	1.34	2277.04	2426.56	5.93
2	16.02	1353.43	1.58	1498.21	1675.03	5.07
3	32.7	466.88	1.35	497.53	794.37	6.13
4	35.49	366.55	4.06	784.46	141.98	2.05
5	41.74	279.99	3.05	369.89	844.26	2.78
6	59.76	425.56	1.98	446.5	766.85	4.62
Mean						5.93

MR=3 (b)

No.	2θ (degree)	Intensity (count)	FWHM	Area (count)	Integral Area (count)	Crystallite Size (nm)
1	5.42	2461.58	1.022	2375.45	2449.13	7.77
2	16.27	1341.64	0.84	1122.94	1197.49	9.54
3	31.1	560.23	1.34	573.37	996.46	6.15
4	34.95	279.49	5.68	999.14	1892.11	1.46
5	51.31	126.43	2.47	23.37	486.74	3.56
6	59.46	412.09	1.28	345.64	526.16	7.14
Mean						4.43

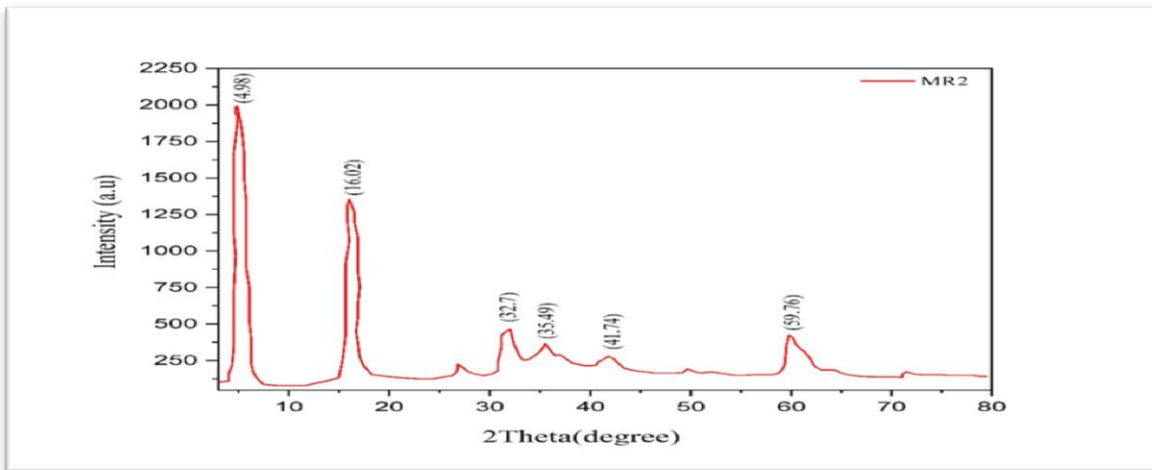
MR=6 (c)

No.	2θ (degree)	Intensity (count)	FWHM	Area (count)	Integral Area (count)	Crystallite Size (nm)
1	6.62	3428.73	1.48	5080.69	5194.12	5.37
2	19.62	1150.8	2.75	940.16	1488.3	2.93
3	37.89	698.4	1.79	787.52	3022.44	4.69
4	72.51	480.15	2.22	741.32	1029.52	4.43
Mean						4.35

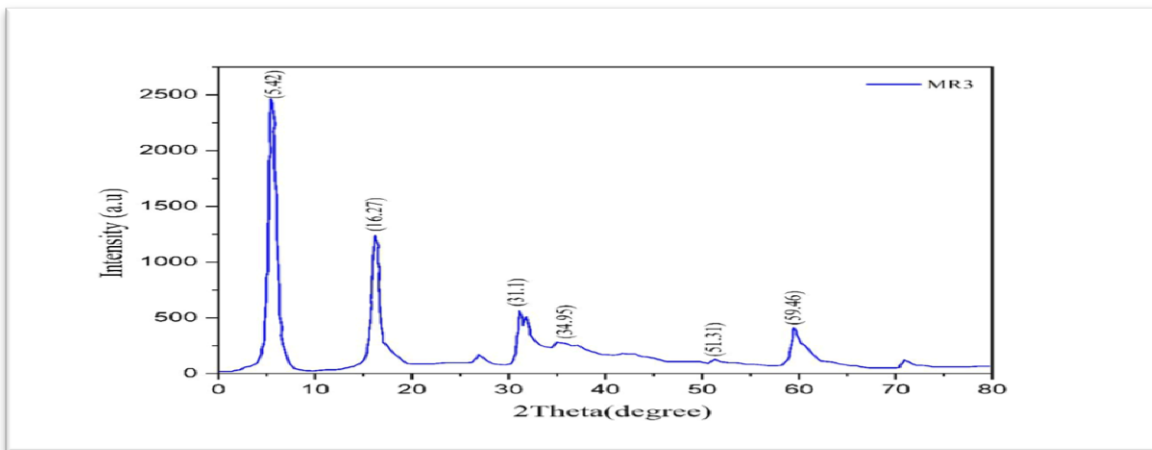


الشكل (3-3) يبين مقارنة باستعمال طيف حيود الأشعة السينية لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية الثلاث (2 , 3 , 6) MR=

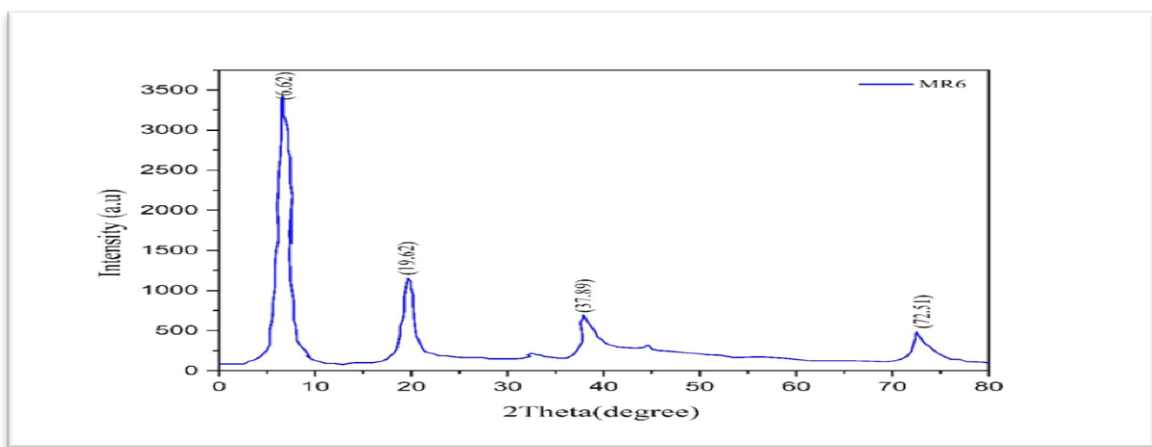
MR=2 (a)



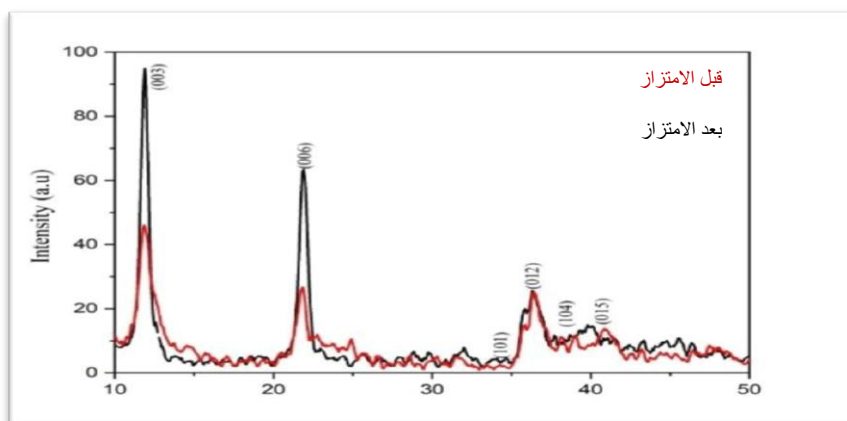
MR = 3 (b)



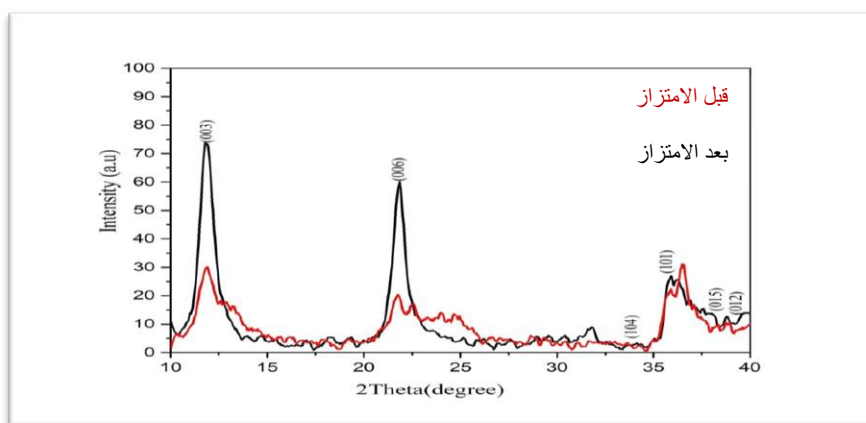
MR=6 (c)



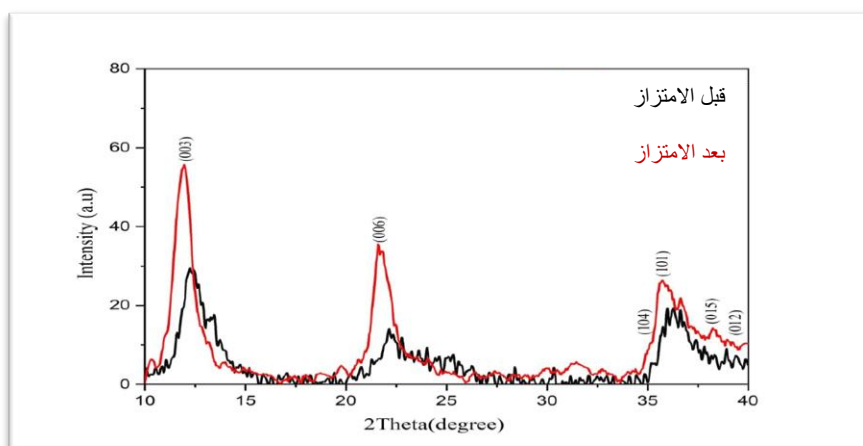
الشكل (3-4) يبين طيف الأشعة السينية لطبقات الخارصين/الالمنيوم النانوية بنسبها الثلاث MR= 2, 3, 6
(a) MR=2 ، (b) MR=3 ، (c) MR=6



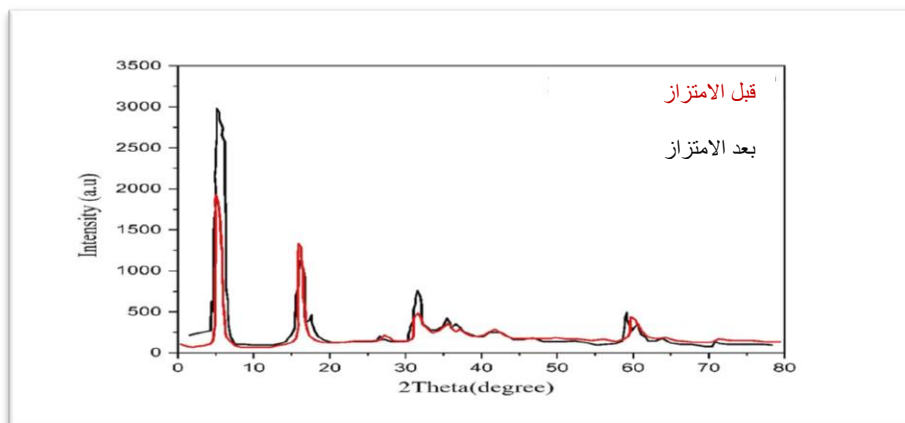
الشكل (3- 5) طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد قبل وبعد امتزاز الفوسفات للنسبة المولية MR=2.



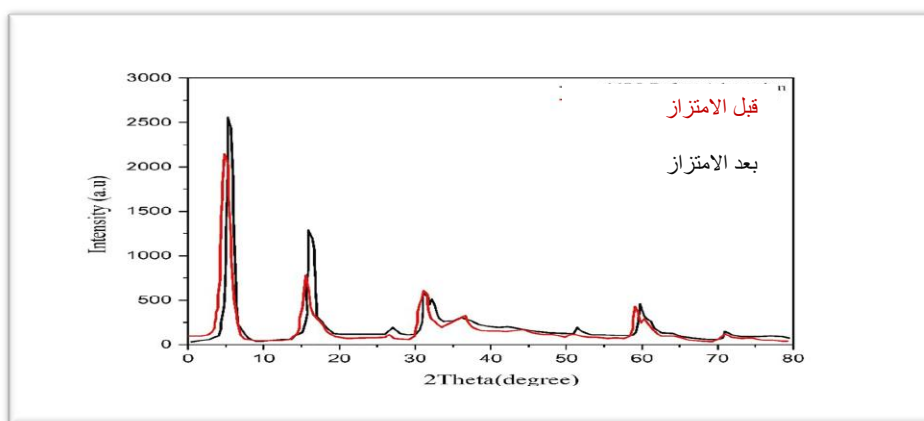
الشكل (3- 6) طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد قبل وبعد امتزاز الفوسفات للنسبة المولية MR=3



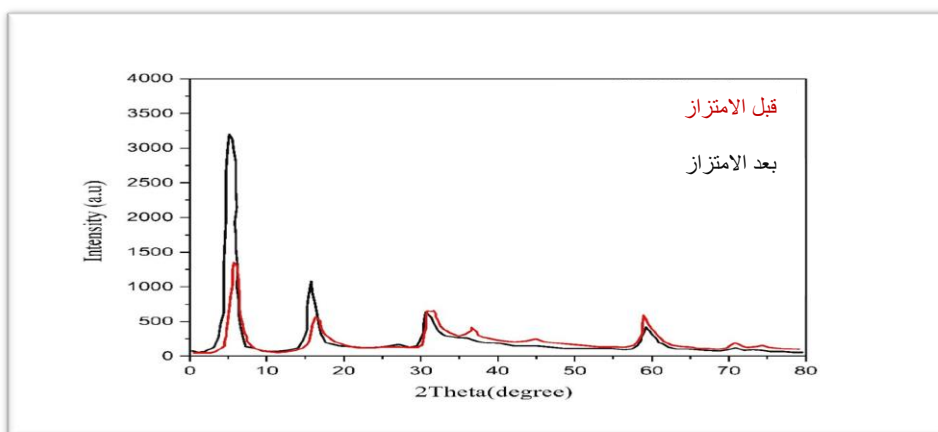
الشكل (3- 7) طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد قبل وبعد امتزاز الفوسفات للنسبة المولية MR=6



الشكل (8-3) طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الخلات للنسبة المولية MR=2



الشكل (9-3) طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد امتزاز الخلات للنسبة المولية MR=3



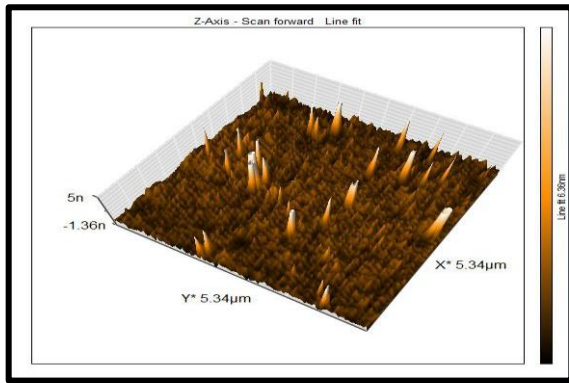
الشكل (10-3) طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين/الالمنيوم قبل وبعد الامتزاز للخلات للنسبة المولية MR=6

Atomic Force Microscope

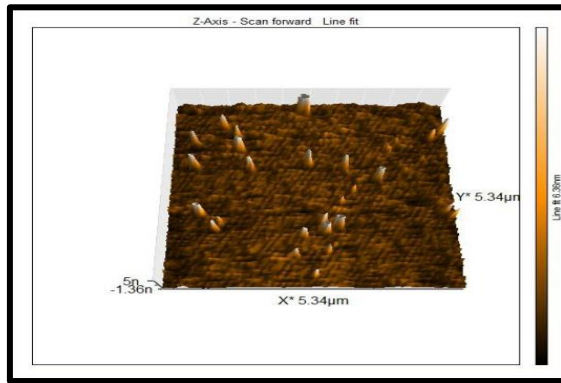
4-1-3. مجهر القوة الذرية: - (AFM)

تم دراسة السطح الخارجي لطبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) حيث يبين الشكل (11-3a), (12-3a), (13-3a) صورة ثنائية الأبعاد للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد، والذي تظهر فيه التجمعات الجزيئية بعضها تجمعات على شكل قمم وبعضها على شكل تجمعات كروية وكذلك كانت سطوح المادة النانوية ذات خشونة واضحة مما تزيد من عملية الامتزاز.

اما الشكل (11-3b), (12-3b), (13-3b) يظهر صورة ثلاثية الأبعاد لمقطع من السطح للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد يظهر فيه ارتفاع التجمعات الجزيئية للنسب المولية (MR=2,3,6) والتي تكون بحدود (1.36nm , 2.18nm , 5.34nm) للنسب المولية الثلاثة على التوالي مما يشير إلى تصنيع طبقات الخارصين / الالمنيوم – ثنائية الهيدروكسيد متناهية في الصغر ذات أحجام مختلفة للنسب المولية الثلاث.

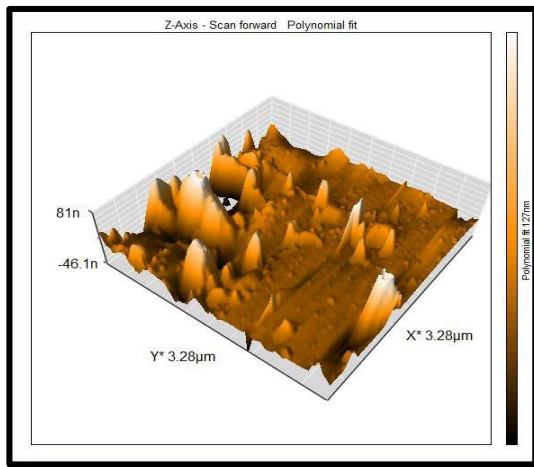


(b)

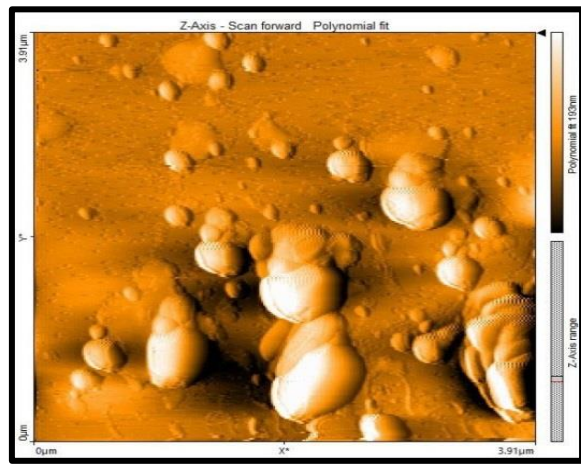


(a)

الشكل (11-3): (a) صورة ثنائية الأبعاد ، (b) صورة ثلاثية الأبعاد لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) ، للنسبة المولية MR=2

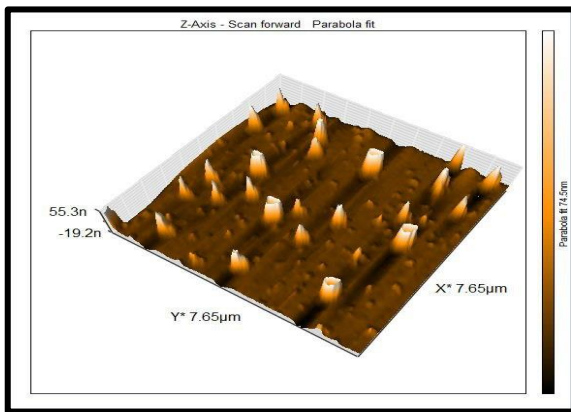


(b)

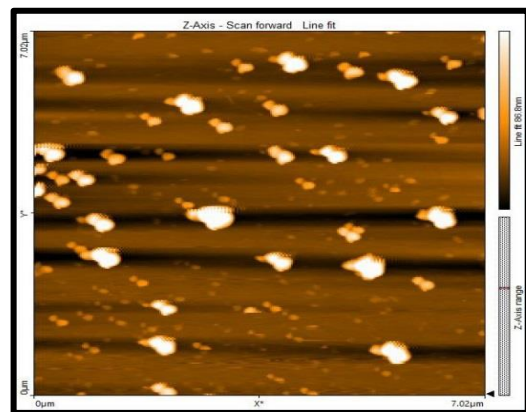


(a)

الشكل (3-12) : (a) صورة ثنائية الابعاد ، (b) صورة ثلاثية الابعاد لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) ، $MR=3$.



(b)



(a)

الشكل (3-13) : (a) صورة ثنائية الابعاد ، (b) صورة ثلاثية الابعاد لطبقات الخارصين/الالمنيوم ثلاثية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) ، $MR=6$.

2-3 الامتزاز على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)

1-2-3 ايزوثيرم الامتزاز على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

تم امتزاز فوسفات الصوديوم وخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد حيث تم الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز عند درجة 298K ودالة حامضية pH=7 كما موضح في (14-3) و (15-3) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي والجدول (2-3) و(3-3) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي.

اتضح من الرسم أن الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز هي من نوع (S₂ ، S₃) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي ، حسب تصنيف Giles ، الذي يعود إلى اساسيات فرنديش للامتزاز ، وهذا يشير إلى ان سطح المادة المازة هو سطح غير متجانس ، وكذلك عند زيادة الجزء المغطى من السطح الماز فأن حرارة الامتزاز سوف تقل ، ويؤكد شكل الايزوثيرم المتزايد بزيادة تركيز الاتزان ان ترتيب الجزيئات على السطح يكون بشكل أفقي على السطح ويكون الامتزاز احادي الطبقة⁽⁹⁵⁻⁹⁷⁾ ، إن تداخل المادة الممتزة مع السطح الماز يجري عبر قوى الترابط الهيدروجيني (Hydrogen Bond) (98) .

وقد جرت معاملة بيانات امتزاز فوسفات وخلات الصوديوم وفقا للصيغة الخطية لمعادلة فرنديش اللوغارتمية الاتية :

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

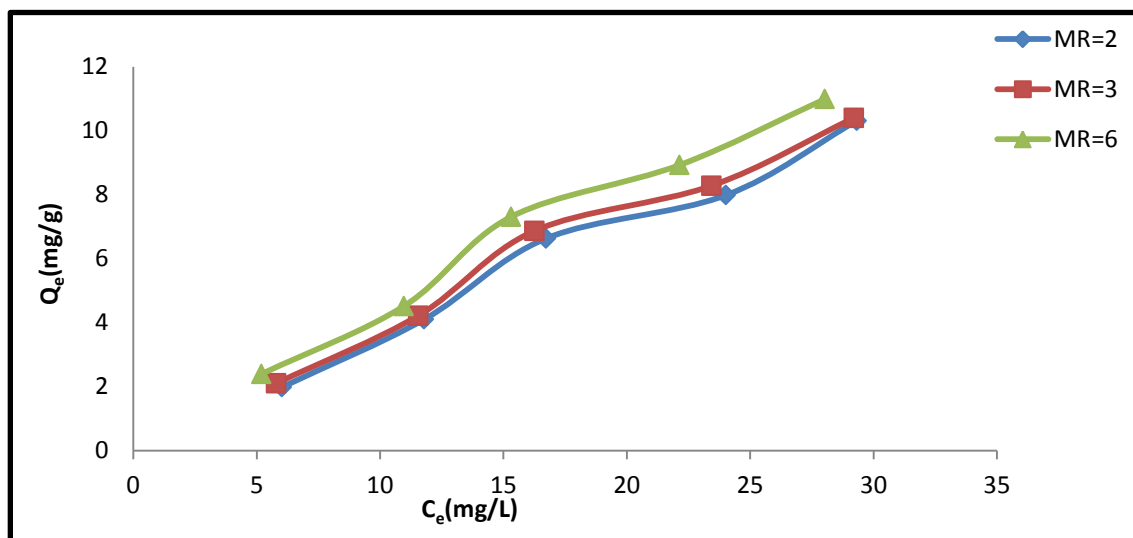
والشكل (14-3) و (15-3) والجدول (2-3) و(3-3) تبين مدى تطابق امتزاز ايونات الفوسفات والخلات على التوالي لمعادلة فرنديش، وعند رسم العلاقة بين LogQ_e مقابل LogC_e نحصل على مستقيم كما موضح بالشكل (16-3) لفوسفات الصوديوم و(17-3) لخلات الصوديوم والجدول (4-3) لفوسفات الصوديوم و(6-3) لخلات الصوديوم.

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (2-3) امتزاز الفوسفات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7.

MR=2				MR=3			MR=6		
C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	R%	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	R%	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	R%
10	6.023	1.988	39.8	5.788	2.106	42.1	5.20	2.40	48
20	11.788	4.106	41.1	11.552	4.224	42.2	10.964	4.518	45.2
30	16.729	6.635	44.2	16.258	6.871	45.8	15.317	7.314	48.9
40	24.023	7.988	39.9	23.435	8.282	41.4	22.141	8.929	44.6
50	29.317	10.314	41.4	29.20	10.40	41.6	28.023	10.988	44

من خلال الجدول (2-3) لامتزاز الفوسفات اتضح ان كمية المادة الممتزة تزداد بازدياد التركيز لجميع النسب المولية ، وان اعظم كمية امتزاز تساوي (10.314) للنسبة المولية MR=2 ، و 10.40 للنسبة المولية MR=3 ، و (10.988) للنسبة المولية MR=6 ، وان اعلى نسبة ازالة للنسبة المولية MR=2 هي (44.2% عند التركيز (30mg/L) ، والنسبة MR=3 هي (45.8%) عند التركيز (30mg/L) والنسبة MR=6 هي (48.9%) عند التركيز (30mg/L).



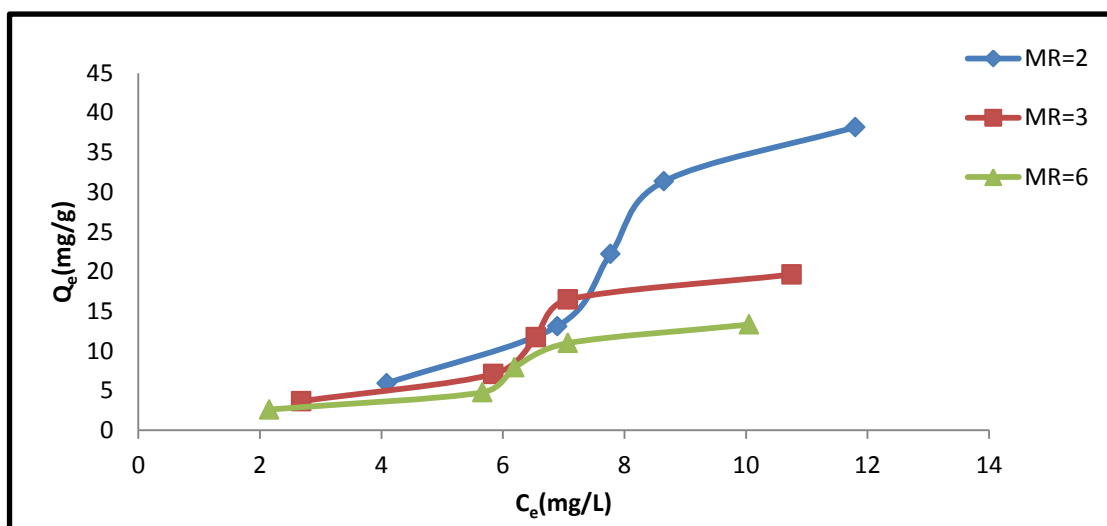
الشكل (3-14) ايزوثيرمات امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7.

الجدول (3-3) امتزاز الخلات على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة . pH=7 298K

MR=2				MR=3			MR=6		
C _o (ppm)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	R%	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	R%	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	R%
10	4.087	5.913	40.9	2.684	3.658	73.2	2.157	2.614	78.4
20	6.894	13.106	65.5	5.842	7.079	70.8	5.666	4.778	71.7
30	7.771	22.229	74.1	6.543	11.728	78.2	6.192	7.936	79.4
40	8.649	31.351	78.4	7.070	16.462	82.3	7.170	10.976	82.
50	11.80	38.20	76.4	10.754	19.623	78.5	10.052	13.316	79.9

النتائج والمناقشة.....Results and Discussion

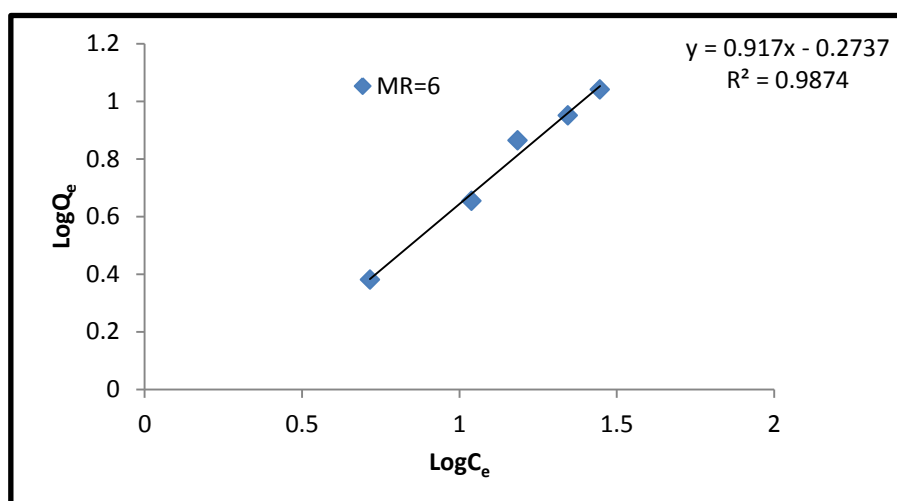
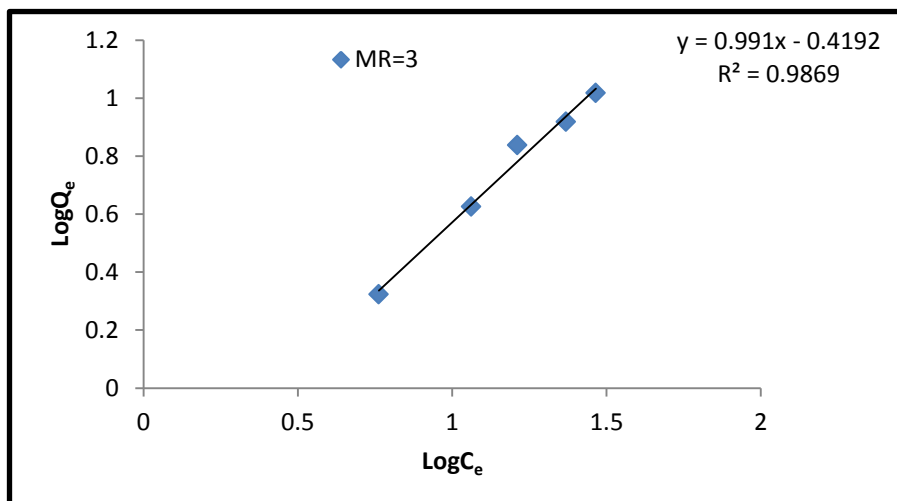
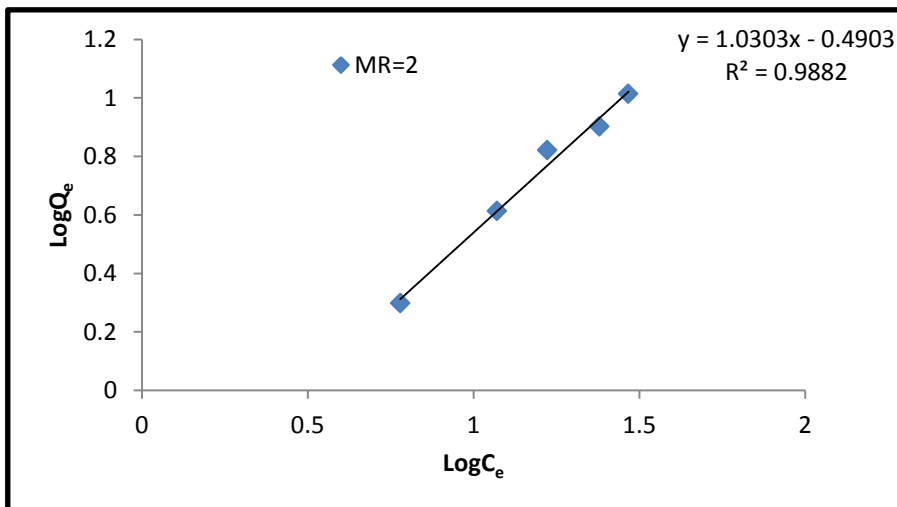
يتضح من خلال الجدول (3-3) لامتزاز خلات لصوديوم ان كمية المادة الممتزة تزداد بازدياد التركيز لجميع النسب المولية، وان اعظم كمية امتزاز تساوي (38.20) للنسبة المولية MR=2، و (19.623) للنسبة المولية MR=3، و (13.316) للنسبة المولية MR=6، وان اعلى نسبة ازالة للنسبة المولية MR=2 هي (78.4%) عند التركيز (40mg/L)، والنسبة MR=3 هي (82.3%) عند التركيز (40mg/L) والنسبة MR=6 هي (82%) عند التركيز (40mg/L).



الشكل (3- 15) ايزوثيرمات امتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم بدرجة حرارة 298K و pH=7 .

الجدول (3-4) قيم لو غارتم كل من C_e , Q_e لفوسفات الصوديوم بدرجة حرارة 298K

C_o (ppm)	MR=2		MR=3		MR=6	
	Log C_e	Log Q_e	Log C_e	Log Q_e	Log C_e	Log Q_e
10	0.779	0.298	0.762	0.323	0.716	0.380
20	1.071	0.613	1.062	0.625	1.039	0.654
30	1.223	0.821	1.211	0.837	1.185	0.864
40	1.380	0.902	1.369	0.918	1.345	0.950
50	1.467	1.014	1.465	1.017	1.447	1.040



الشكل (3-16) مستقيمات فرنديش لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (MR= 2 , 3 ,6)

النتائج والمناقشة.....Results and Discussion

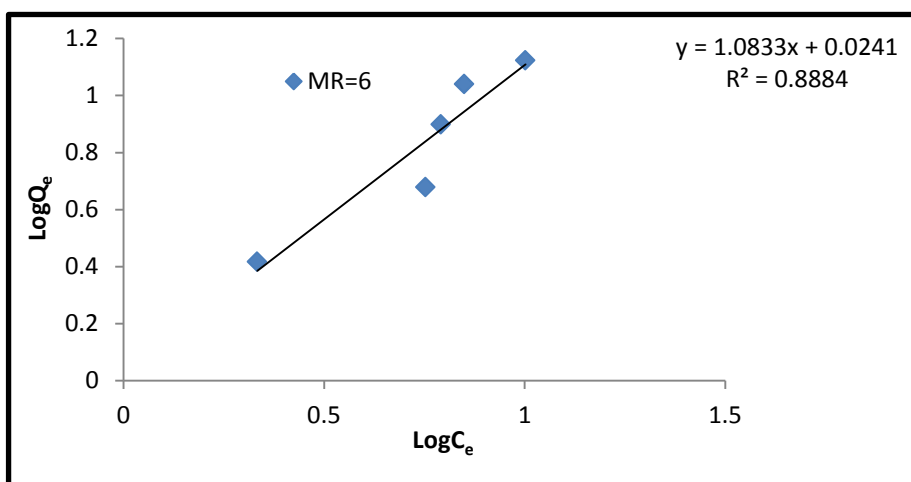
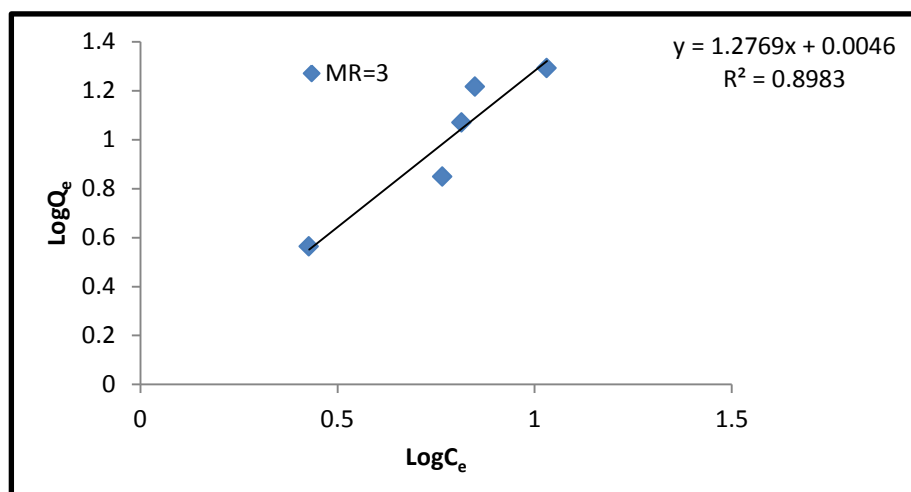
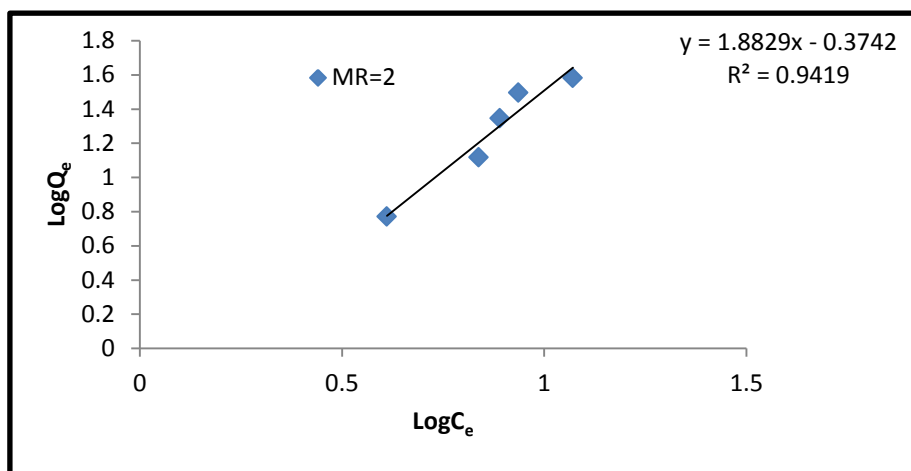
وتم حساب ثوابت فرندلش التجريبية ومعامل الارتباط من معطيات هذه المستقيمات لمركب فوسفات الصوديوم كما مبين في الجدول (3-5)

الجدول (3-5) قيم ثوابت فرندلش لفوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

MR	PO ₄ ⁻³		
	K _f	(n)	R ²
2	0.4903	1.0303	0.9882
3	0.4192	0.991	0.9869
6	0.2737	0.917	0.9874

الجدول (3-6) قيم لوغارتم كل من C_e , Q_e لخلات الصوديوم بدرجة حرارة 298K .

C _o (ppm)	MR=2		MR=3		MR=6	
	LogC _e	LogQ _e	LogC _e	LogQ _e	LogC _e	LogQ _e
10	0.611	0.771	0.428	0.563	0.333	0.417
20	0.838	1.117	0.766	0.849	0.753	0.679
30	0.890	1.346	0.815	1.069	0.791	0.899
40	0.936	1.496	0.849	1.216	0.849	1.040
50	1.071	1.582	1.031	1.292	1.002	1.124



الشكل (3- 17) مستقيمات فرنديش لامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (2 , 3 , 6) MR=

وتم حساب ثوابت فرنديش التجريبية ومعامل الارتباط من معطيات هذه المستقيمات لمركب خلات الصوديوم كما في الجدول (3- 7).

النتائج والمناقشة.....Results and Discussion

الجدول (3-7) قيم ثوابت فرندلش لخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

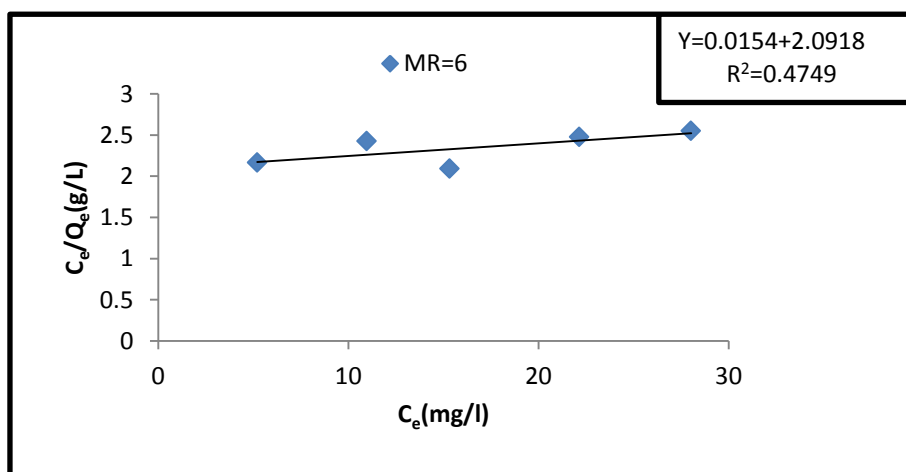
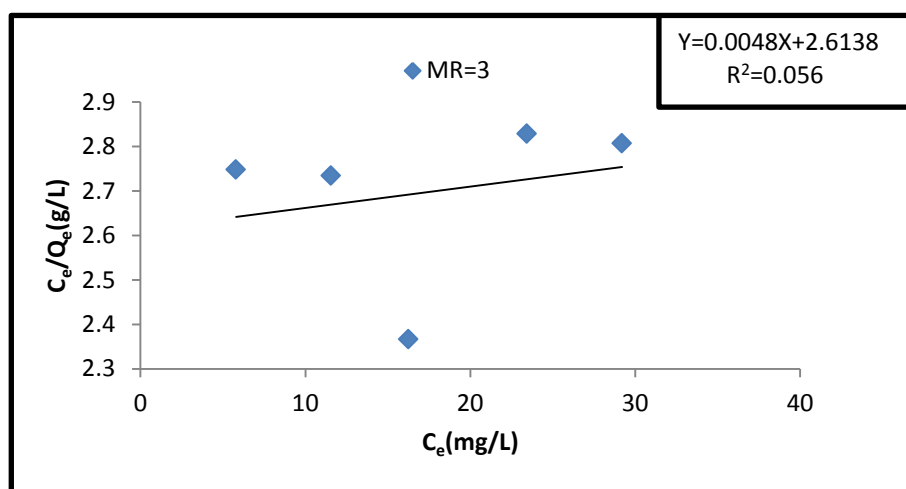
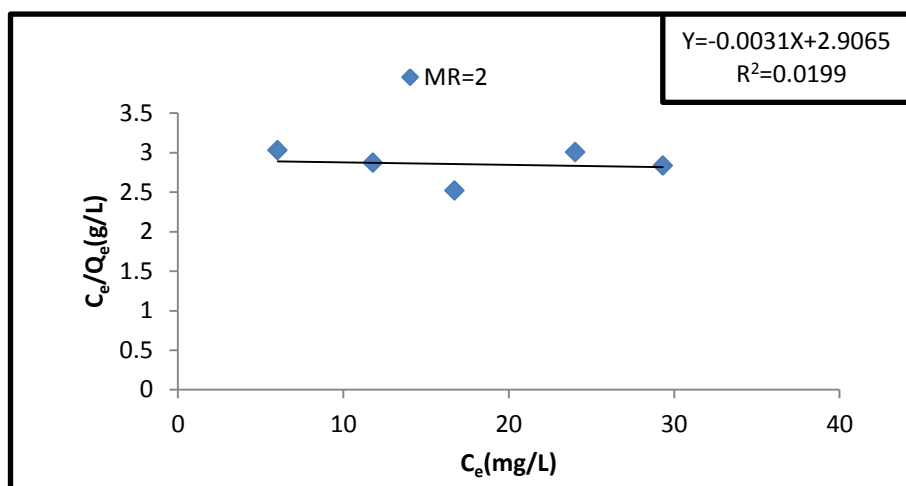
MR	CH ₃ COO ⁻		
	K _f	(n)	R ²
2	0.3742	1.8829	0.9419
3	0.0046	1.2769	0.8983
6	0.0241	1.0833	0.8884

وجرت معالجة بيانات امتزاز فوسفات وخلات الصوديوم تبعا للعلاقة الخطية لمعادلة لانكماير كما مبين في الجدول (3-8) و (3-9) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي ، وعند رسم العلاقة بين (C_e/Q_e) مقابل (C_e) نحصل على علاقة خطية كما موضح في الشكل (3-18) و(3-19) وفقا للمعادلة الآتية:-⁽⁴⁷⁾

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)C_e \dots \dots \dots (2-3)$$

الجدول (3-8) يبين امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة 298K و pH=7 .

C _o (ppm)	MR=2		MR=3		MR=6	
	C _e (mg/L)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /Q _e (g/L)
10	6.023	3.029	5.788	2.748	5.20	2.166
20	11.788	2.870	11.552	2.734	10.964	2.426
30	16.729	2.521	16.258	2.366	15.317	2.094
40	24.023	3.007	23.435	2.829	22.141	2.479
50	29.317	2.835	29.20	2.807	28.023	2.550

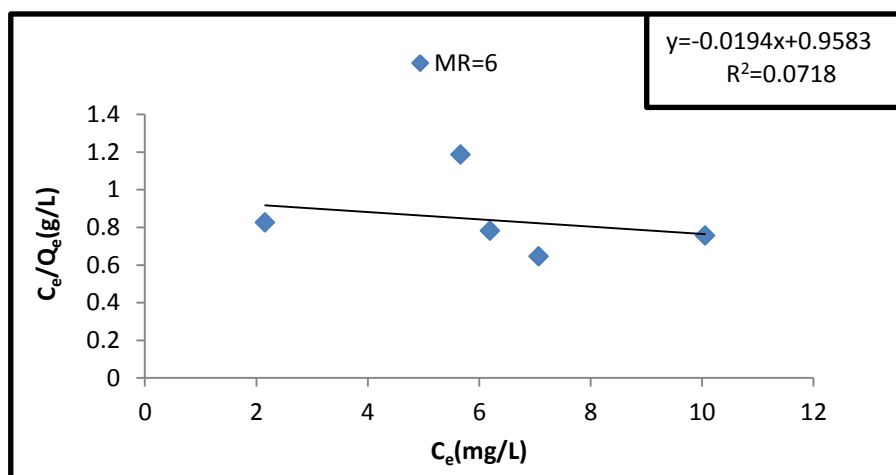
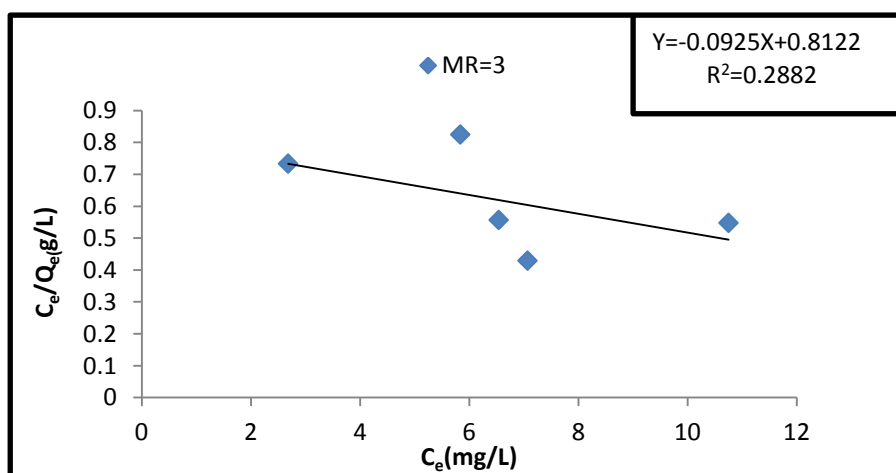
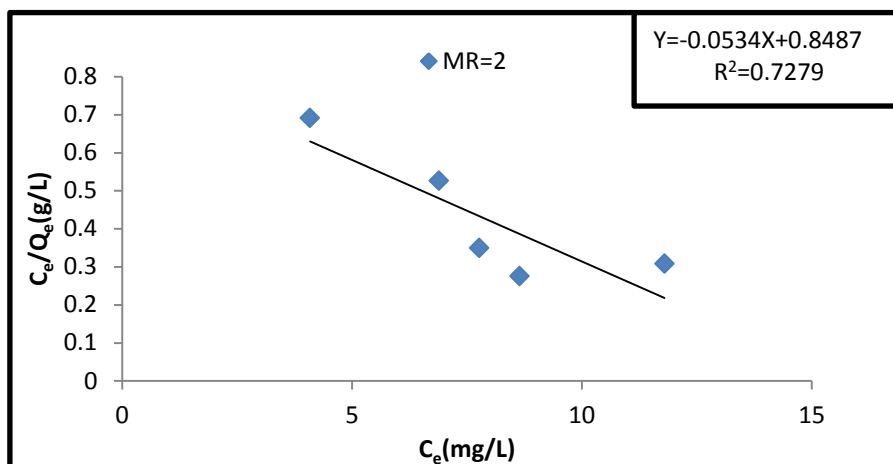


الشكل (3- 18) مستقيمات لانكماير لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية الثلاث MR=(2,3,6)

الجدول (3-9) امتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7 .

C _o (ppm)	MR=2		MR=3		MR=6	
	C _e (mg/L)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /Q _e (g/L)
10	4.087	0.691	2.684	0.733	2.157	0.825
20	6.894	0.526	5.842	0.825	5.666	1.185
30	7.771	0.349	6.543	0.557	6.192	0.780
40	8.649	0.275	7.070	0.429	7.070	0.644
50	11.80	0.308	10.754	0.548	10.052	0.754

وتبين الاشكال (3-18) و(3-19) عدم انطباق ايزوثيرم لانكماير للامتزاز لكلا الايونين الفوسفات والخلات.



الشكل (3- 19) مستقيمات لانكماير لامتزاز خلاات الصوديوم على سطح الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية الثلاث MR=(2,3,6)

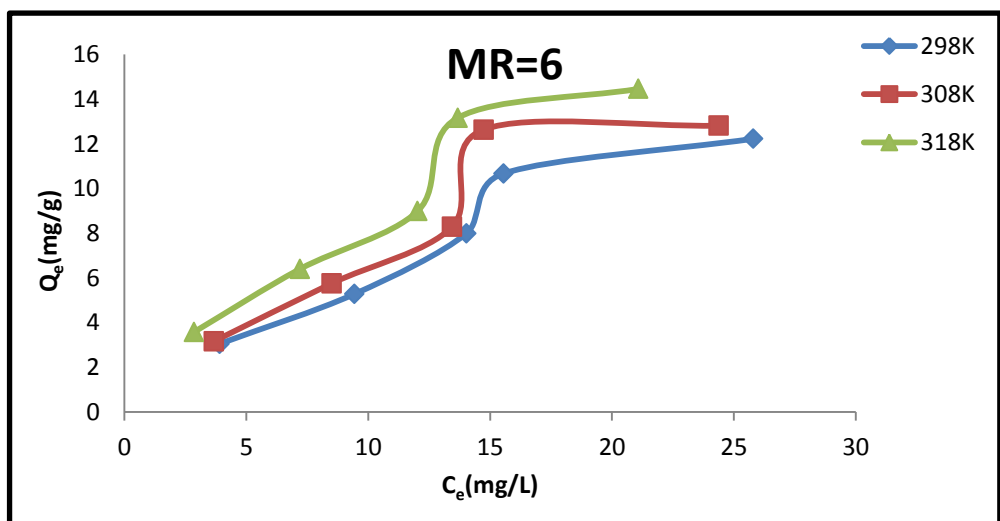
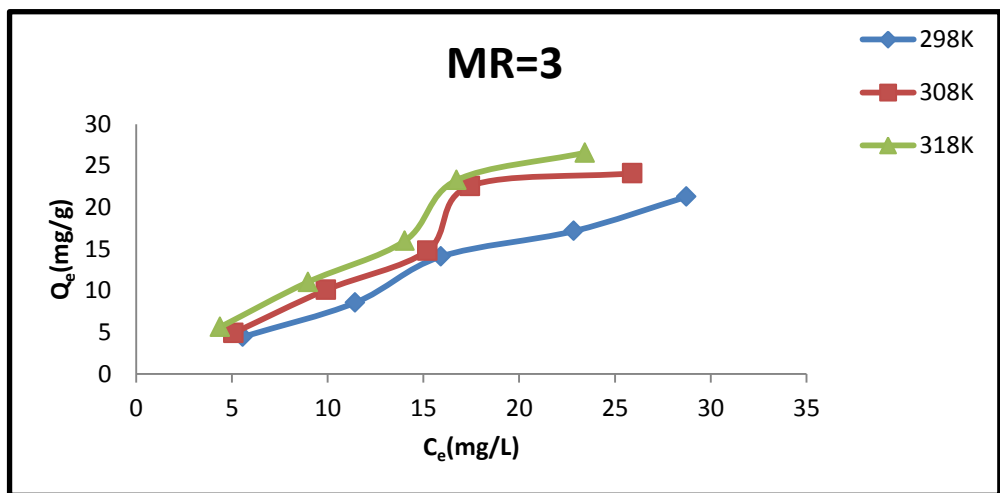
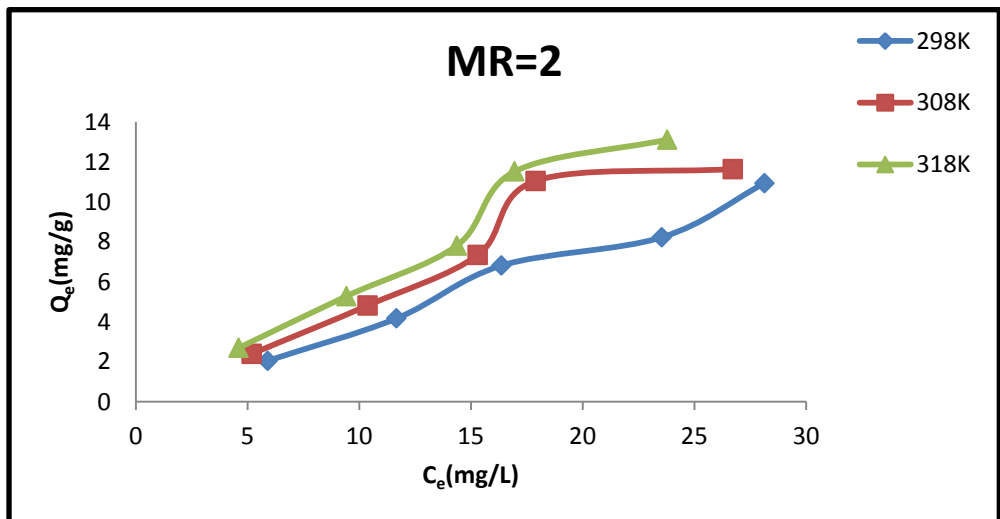
3 – 2 – 2 تأثير درجة الحرارة في الامتزاز على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز فوسفات و خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ، وضمن المدى الحراري التجريبي (298–318K) كما موضح في الجدول (3- 10) و (3- 11) والشكل (3-20) و(3-21) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي والتي تبين ايزوثيرمات الامتزاز المخصصة بتلك الدرجات الحرارية.

واوضحت النتائج التجريبية أن امتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد يزداد بازدياد درجة الحرارة اي من النوع الماص للحرارة (Endothermic Process) نتيجة زيادة فعالية الامتزاز وزيادة حركة الملوثات كما جاء في بعض الدراسات (85) ، ويدل هذا على وجود عملية امتصاص (Absorption) وعملية امتزاز (Adsorption) أي بمعنى حدوث عملية ادمصاص او مايسمى استشراب (Sorption) أي أن الجزيئات الممتزة تنتشر في داخل مسامات السطح وتزداد سرعة انتشارها عند زيادة درجة الحرارة. أي ان افضل درجة حرارة امتزاز هي 318K .

الجدول (3- 10) تأثير درجة الحرارة في امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298 – 318K)

MR	C _o (ppm)	298K		308K		318K	
		C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
2	10	5.905	2.047	5.20	2.40	4.611	2.694
	20	11.670	4.165	10.376	4.812	9.435	5.282
	30	16.376	6.812	15.317	7.341	14.376	7.812
	40	23.55	8.225	17.905	11.047	16.964	11.518
	50	28.141	10.929	26.729	11.635	23.788	13.106
3	10	5.552	4.448	5.082	4.918	4.376	5.624
	20	11.435	8.565	9.905	10.095	8.964	11.036
	30	15.905	14.095	15.20	14.80	14.023	15.977
	40	22.847	17.153	17.435	22.565	16.729	23.271
	50	28.729	21.271	25.905	24.095	23.435	26.565
6	10	3.900	3.050	3.670	3.165	2.847	3.576
	20	9.435	5.282	8.494	5.753	7.200	6.400
	30	14.023	7.988	13.435	8.282	12.023	8.988
	40	15.552	10.673	14.729	12.635	13.670	13.165
	50	25.788	12.224	24.376	12.812	21.082	14.459

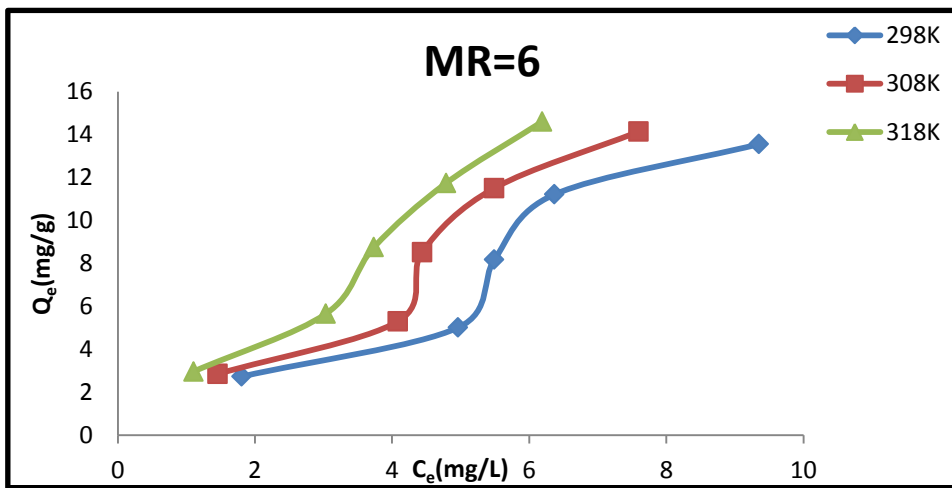
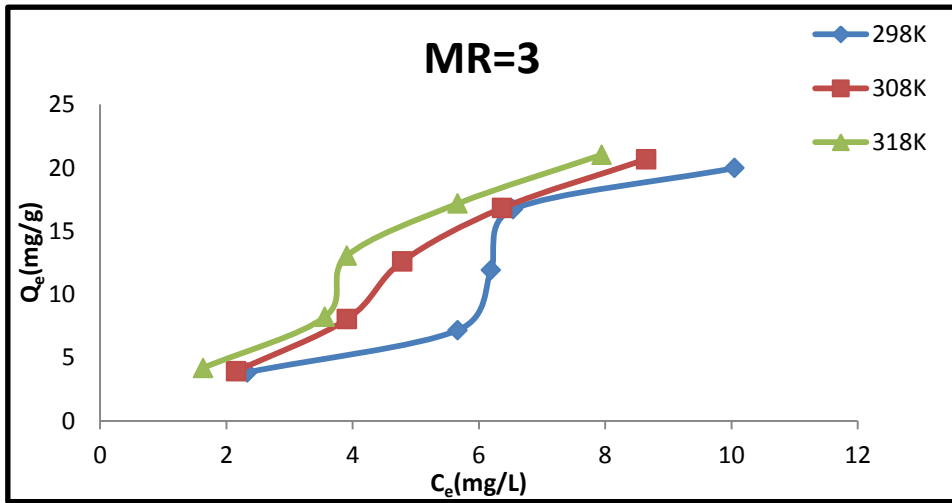
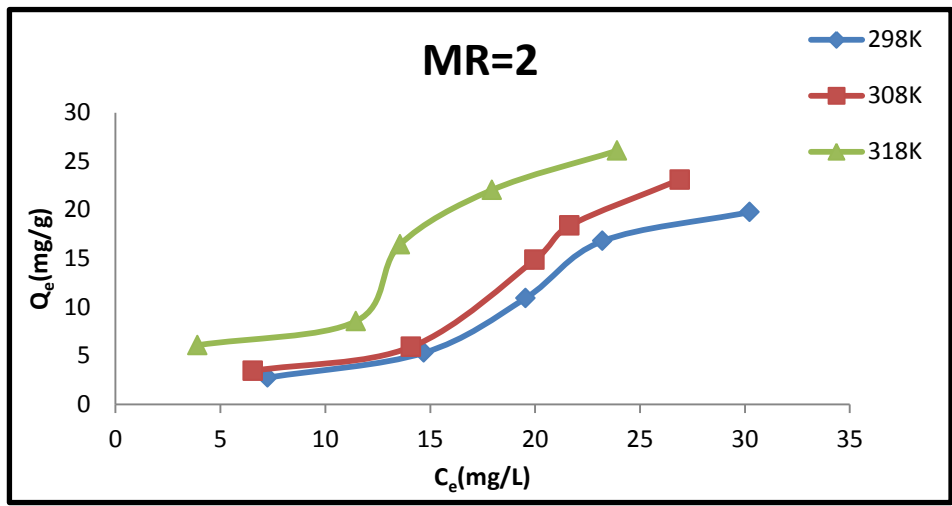


الشكل (3-20) ايزوثيرم امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (MR= 2,3,6) عند درجات حرارة مختلفة.

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-11) تأثير درجة الحرارة في امتزاز في خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298 - 318K).

MR	C _o (ppm)	298K		308K		318K	
		C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
2	10	7.245	2.755	6.543	3.457	3.912	6.088
	20	14.694	5.306	14.087	5.913	11.456	8.544
	30	19.541	10.918	19.980	14.860	13.561	16.439
	40	23.210	16.79	21.631	18.369	17.947	22.053
	50	30.228	19.772	26.894	23.106	23.912	26.088
3	10	2.333	3.833	2.157	3.921	1.631	4.184
	20	5.666	7.167	3.912	8.044	3.561	8.219
	30	6.192	11.904	4.789	12.605	3.912	13.044
	40	6.543	16.728	6.368	16.816	5.666	17.167
	50	10.052	19.974	8.649	20.670	7.947	21.026
6	10	1.807	2.731	1.456	2.848	1.105	2.965
	20	4.964	5.012	4.087	5.304	3.035	5.655
	30	5.491	8.169	4.438	8.520	3.736	8.754
	40	6.368	11.210	5.491	11.503	4.789	11.737
	50	9.350	13.550	7.596	14.134	6.192	14.602



الشكل (21-3) ايزوثيرم امتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (MR=2,3, 6) عند درجات حرارة مختلفة.

3-2-3. تأثير الدالة الحامضية في ايزوثيرم الامتزاز على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH) .

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية في امتزاز فوسفات الصوديوم وخرلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد وعند قيم مختلفة للحامضية (pH=4,7,10) وبينت النتائج في الجدول (12-3) و(13-3) والشكل (22-3) و (23-3) لكل من الفوسفات وخرلات على التوالي ، إذ أن امتزاز ايونات الفوسفات وخرلات على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد يزداد عندما يكون الوسط حامضيا (pH=4) وتقل كمية الامتزاز عندما يكون الوسط متعادلا (pH=7) وتقل اكثر عندما يكون الوسط قاعديا (pH=10) لكل من الفوسفات وخرلات كما موضح في الترتيب التالي:-

$$\text{pH} = 4 > 7 > 10$$

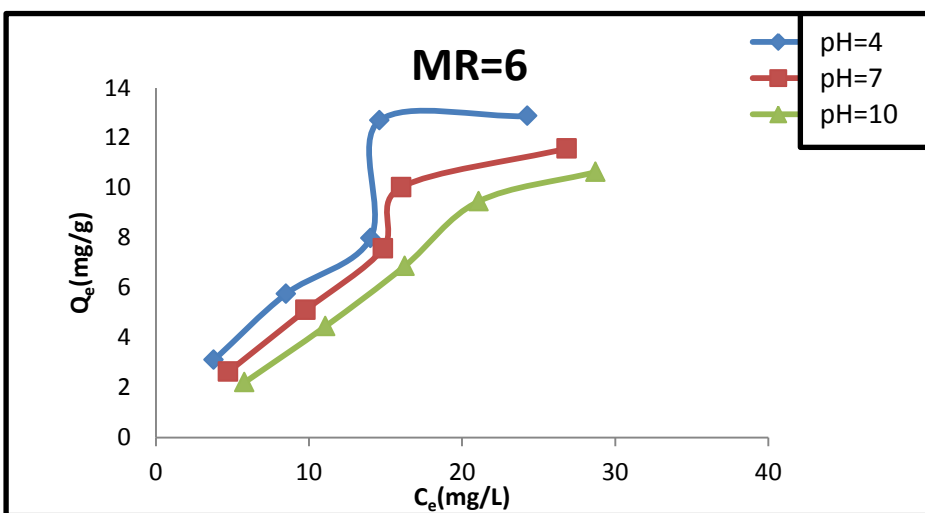
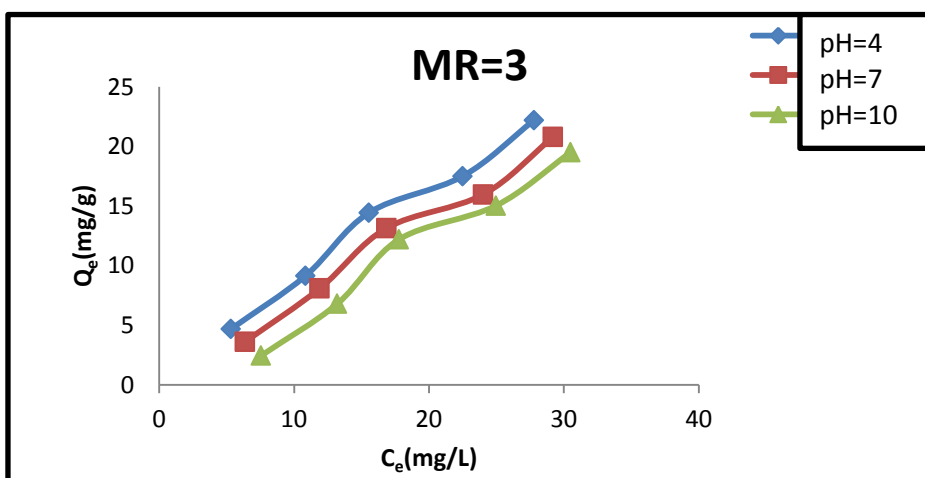
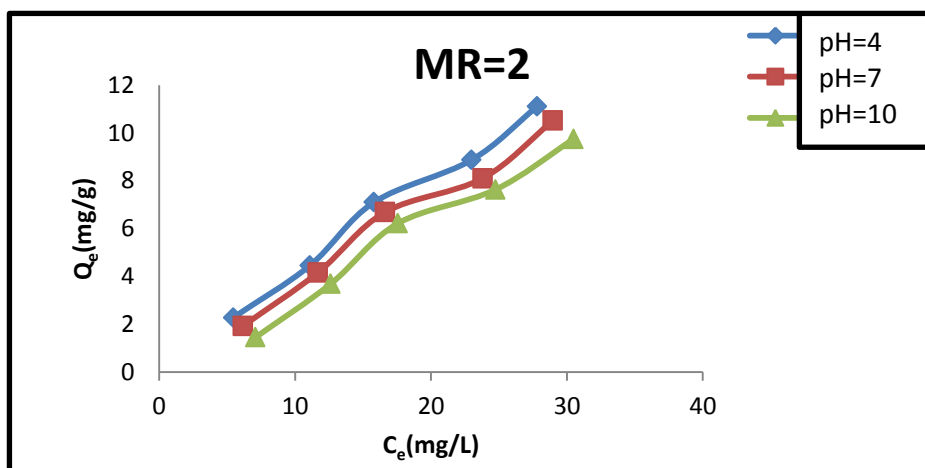
وتفسير ذلك ان زيادة كمية الامتزاز في الوسط الحامضي هو نتيجة انتشار الشحنة الموجبة على السطح وهذا يعمل على زيادة كمية الامتزاز (100) .

أما في الوسط القاعدي تحصل زيادة في الشحنة السالبة على السطح وانخفاض في كمية الايونات السالبة (الفوسفات وخرلات) الممتزة بسبب انخفاض في الشحنة الموجبة على السطح (101)(102) ، وكذلك ازدياد تركيز الشحنة السالبة ومن ثم سوف تقل كمية الامتزاز بسبب حدوث تنافر بين ايونات الهيدروكسيد(OH⁻) الموجودة على السطح وايونات الهيدروكسيد(OH⁻) القادمة من المركب الضابط للدالة الحامضية وهو (NaOH) والشحنة السالبة للايون السالب (الفوسفات و خلات) على الارتباط مع Zn او Al الحاملين للشحنة الموجبة (103)(104) .

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (12-2) تأثير حامضية المحلول في امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

MR	C _o (ppm)	pH=4		pH=7		pH=10	
		C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
2	10	5.435	2.282	6.141	1.929	7.082	1.459
	20	11.082	4.459	11.670	4.165	12.611	3.694
	30	15.788	7.106	16.611	6.694	17.552	6.224
	40	22.964	8.871	23.788	8.106	24.729	7.635
	50	27.788	11.106	28.964	10.518	30.494	9.753
3	10	5.317	4.683	6.376	3.624	7.552	2.448
	20	10.847	9.153	11.905	8.095	13.20	6.80
	30	15.552	14.448	16.847	13.153	17.788	12.212
	40	22.494	17.506	24.023	15.977	24.964	15.036
	50	27.788	22.212	29.20	20.80	30.494	19.506
6	10	3.788	3.106	4.729	2.635	5.788	2.210
	20	8.494	5.753	9.788	5.106	11.082	4.459
	30	14.023	7.988	14.847	7.576	16.258	6.871
	40	14.611	12.694	16.023	11.576	21.082	9.459
	50	24.258	12.871	26.843	12.588	28.729	10.635

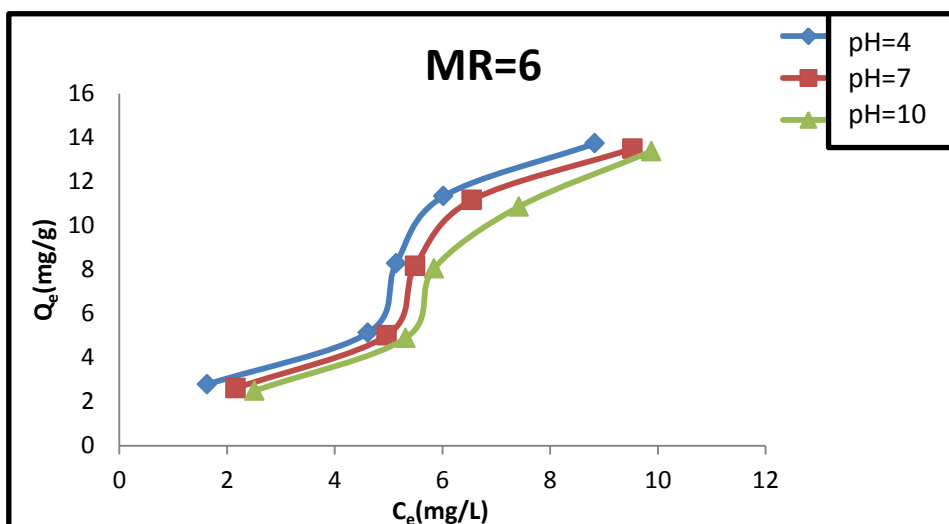
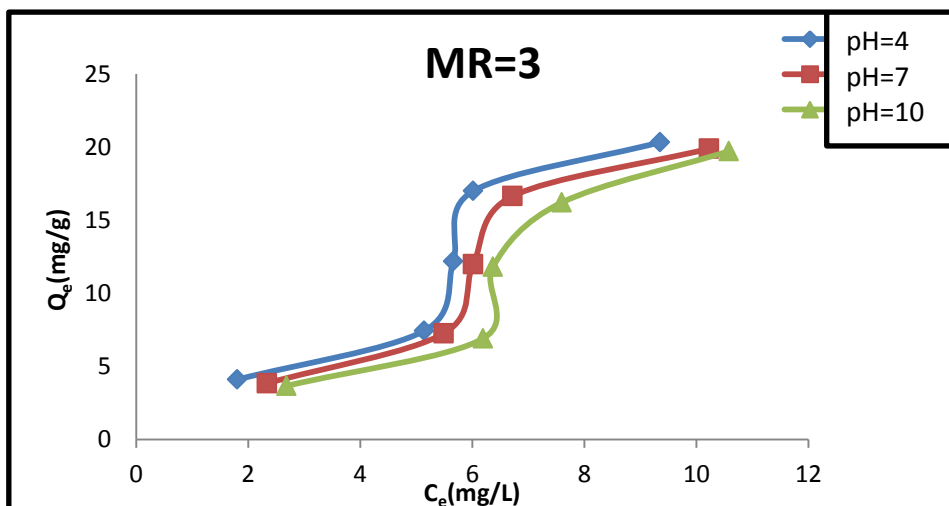
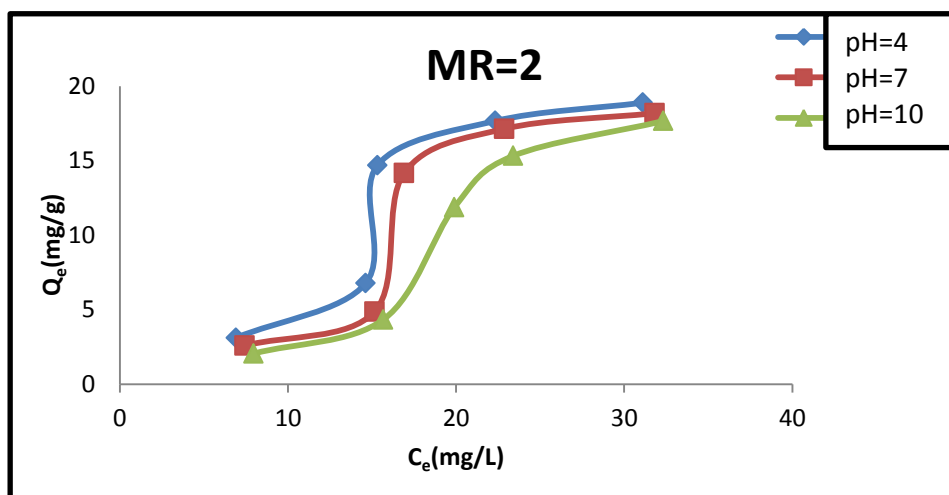


الشكل (22-3) تأثير حامضية المحلول في امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) للنسب المولية (MR= 2,3,6)

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-13) تأثير حامضية المحلول في امتزاز خلاصات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد

MR	C _o ppm	pH=4		pH=7		pH=10	
		C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
2	10	6.894	3.106	7.421	2.579	7.947	2.053
	20	14.614	5.386	15.140	4.860	15.666	4.334
	30	15.315	14.685	15.842	14.158	16.192	13.808
	40	22.33	17.67	22.859	17.141	23.385	16.615
	50	31.105	18.895	31.807	18.193	32.333	17.667
3	10	1.807	4.096	2.333	3.833	2.684	3.658
	20	5.140	7.430	5.491	7.254	6.192	6.904
	30	5.660	12.170	6.017	11.991	6.368	11.816
	40	6.017	16.991	6.719	16.640	7.596	16.202
	50	9.350	20.325	10.228	19.886	10.578	19.711
6	10	1.631	2.789	2.157	2.614	2.508	2.497
	20	4.614	5.128	4.964	5.012	5.315	4.894
	30	5.140	8.286	5.491	8.169	5.842	8.052
	40	6.017	11.327	6.543	11.152	7.421	10.859
	50	8.824	13.725	9.526	13.491	9.877	13.374



الشكل (3-23) تأثير حامضية المحلول في امتزاز خلاصات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) ،للنسب المولية (MR= 2,3,6)

4-2-3. حركية الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم النانوية ثنائية الهيدروكسيد

(Zn/Al-LDH)

تم استخراج ثابت معدل سرعة الامتزاز من استعمال معادلة Lagergren⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾، واعتمدت هذه الطريقة على كمية المادة الممتزة عند حالة الاتزان (q_e) وكميتها عند الزمن (q_t) وهذه المعادلة هي معادلة مكافئة لمعادلات الرتبة الأولى .

$$\log(q_e - q_t) = \log q_t - \left(\frac{k_{ad}}{2.303}\right)t \dots \dots \dots (2-3)$$

حيث يمثل:-

$$q_e : (C_o - C_e) \text{ ووحده (mg/L)}$$

$$q_t : (C_o - C_t) \text{ ووحده (mg/g)}$$

$$k_{ad} : \text{ ثابت معدل الامتزاز ووحده } (\text{min}^{-1}) .$$

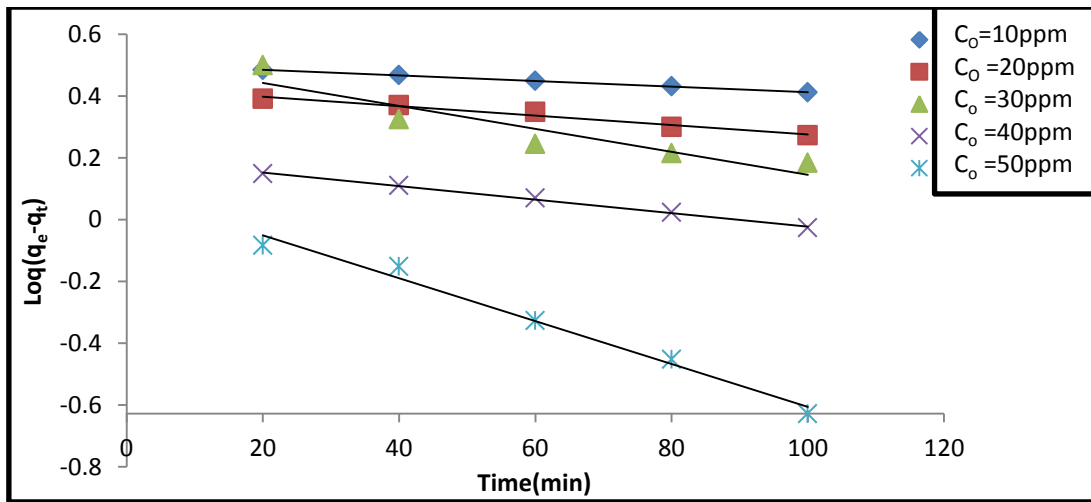
وتم معالجة النتائج التي تم الحصول عليها وفقا لمعادلة Lagergren وتم حساب K_{ad} من ميل العلاقة الخطية المرسومة بين قيم $\text{Log}(q_e - q_t)$ مقابل الزمن كما موضح في الجداول (15-3) و(17-3) و(19-3) و(21-3) و(23-3) و(25-3) ، والاشكال (24-3) و(25-3) و(26-3) و(27-3) و(28-3) و(29-3) لكل من الفوسفات والخلات وبالظروف التجريبية الآتية: الأوزان المحددة مسبقا لكل نسبة مولية من السطح الماز (طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد) وتراكيز المادة الممتزة هي (10 , 20 , 30 , 40 , 50 ppm) وعند درجة حرارة (298K)، ودالة حامضية (pH=7).

ومن الأشكال المذكورة (24-3) و(25-3) و(26-3) لفوسفات الصوديوم و(27-3) و(28-3) و(29-3) لخلات الصوديوم يتضح مدى تأثير تغير التركيز الابتدائي في حركية الامتزاز إذ تزداد قيمة (k_{ad}) عندما تكون التراكيز قليلة⁽¹⁰⁵⁾.

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-14) تأثير تغيير التركيز الابتدائي لمحلول فوسفات الصوديوم في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) , MR=2.

Time (min)	C _o =10ppm			C _o =20ppm		
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)
20	0.918	3.059	0.485	5.742	2.470	0.392
40	1.036	2.941	0.468	5.859	2.353	0.371
60	1.153	2.824	0.450	5.977	2.235	0.349
80	1.271	2.706	0.432	6.212	2.00	0.301
100	1.389	2.588	0.412	6.330	1.882	0.274
q _e = 3.977(mg/L)				q _e =8.212 (mg/L)		
Time (min)	C _o =30ppm			C _o =40ppm		
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)
20	10.095	3.176	0.501	14.565	1.412	0.149
40	11.153	2.118	0.325	14.683	1.294	0.111
60	11.506	1.765	0.246	14.80	1.177	0.070
80	11.624	1.647	0.216	14.918	1.059	0.024
100	11.742	1.529	0.184	15.036	0.941	- 0.026
q _e =13.271 (mg/L)				q _e =15.977 (mg/L)		
Time (min)	C _o =50ppm					
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)			
20	19.859	0.825	- 0.083			
40	19.977	0.706	- 0.151			
60	20.212	0.471	- 0.326			
80	20.33	0.353	- 0.452			
100	20.448	0.235	- 0.628			
q _e =20.683(mg/L)						



الشكل (3-24) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=2.

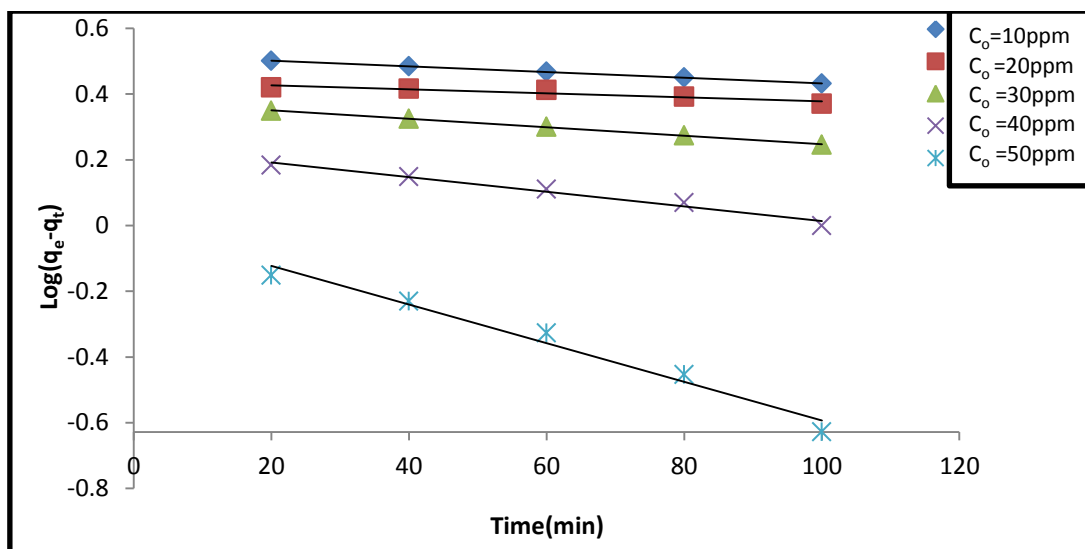
الجدول (3-15) قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول الفوسفات على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=2.

C _o (ppm)	$k_{ad}min^{-1}$
10	0.5040
20	0.4292
30	0.3173
40	0.1967
50	0.0893

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-16) تأثير تغيير التركيز الابتدائي لمحلول فوسفات الصوديوم في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7). MR=3.

Time (min)	C _o =10ppm			C _o =20ppm		
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)
20	1.036	3.176	0.501	5.815	2.633	0.420
40	1.153	3.059	0.485	5.830	2.618	0.417
60	1.271	2.941	0.468	5.859	2.589	0.413
80	1.386	2.826	0.451	5.977	2.471	0.392
100	1.506	2.706	0.432	6.095	2.353	0.371
q _e =4.212 (mg/L)				q _e =8.448mg/L)		
Time (min)	C _o =30ppm			C _o =40ppm		
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)
20	11.506	2.236	0.349	15.036	1.529	0.184
40	11.624	2.118	0.325	15.153	1.412	0.149
60	11.742	2.00	0.301	15.271	1.294	0.111
80	11.859	1.883	0.274	15.389	1.176	0.070
100	11.977	1.765	0.246	15.506	1.00	0.00
q _e =13.742(mg/L)				q _e =16.565(mg/L)		
Time (min)	C _o =50ppm					
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)			
20	20.095	0.705	- 0.151			
40	20.212	0.588	- 0.230			
60	20.330	0.470	- 0.327			
80	20.448	0.352	- 0.453			
100	20.565	0.235	- 0.628			
q _e =20.8(mg/L)						



الشكل (3-25) رسم مستقيمات Lagergren لامتراز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) , MR=3.

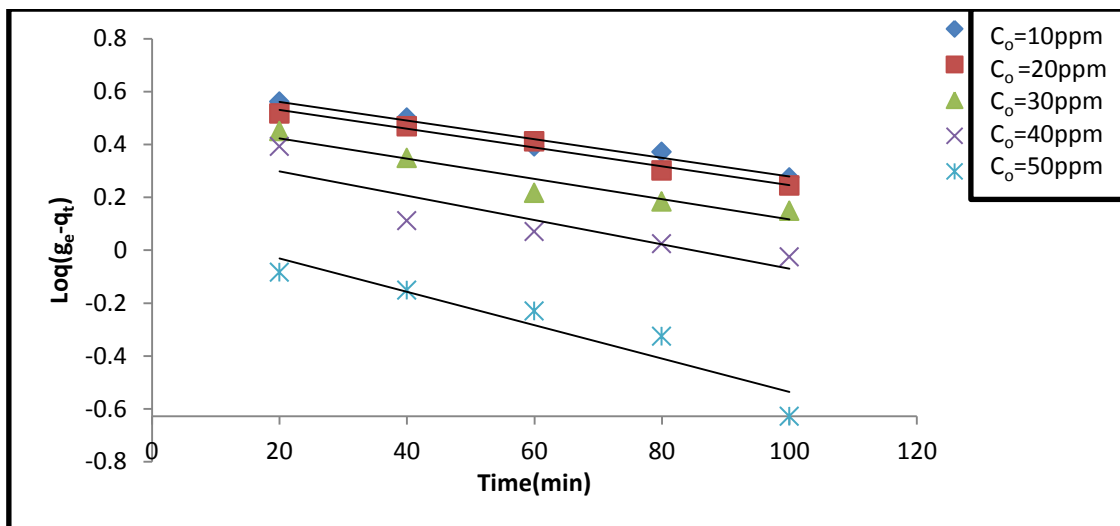
الجدول (3-17) قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) , MR=3 .

C_o (ppm)	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
10	0.5190
20	0.4395
30	0.3761
40	0.2369
50	0.0047

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-18) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول فوسفات الصوديوم في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=6 .

Time (min)	C _o =10ppm			C _o =20ppm		
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)
20	1.153	3.647	0.561	5.742	3.294	0.517
40	1.624	3.176	0.501	6.095	2.941	0.468
60	2.33	2.47	0.392	6.448	2.588	0.412
80	2.448	2.352	0.371	7.036	2.00	0.301
100	2.918	1.882	0.274	7.271	1.756	0.244
q _e = 4.80(mg/L)				q _e =9.036(mg/L)		
Time (min)	C _o =30ppm			C _o =40ppm		
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)
20	11.859	2.824	0.450	15.389	2.47	0.392
40	12.448	2.235	0.349	16.565	1.294	0.111
60	13.036	1.647	0.216	16.683	1.176	0.070
80	13.153	1.530	0.184	16.80	1.059	0.024
100	13.271	1.412	0.149	16.918	0.941	- 0.026
q _e =14.683 (mg/L)				q _e =17.859 (mg/L)		
Time (min)	C _o =50ppm					
	q _t (mg/L)	(q _e -q _t)	Log(q _e -q _t)			
20	21.153	0.824	- 0.084			
40	21.271	0.706	- 0.151			
60	21.389	0.588	- 0.230			
80	21.506	0.471	- 0.326			
100	21.742	0.235	- 0.628			
q _e =21.977(mg/L)						



الشكل (3-26) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=6.

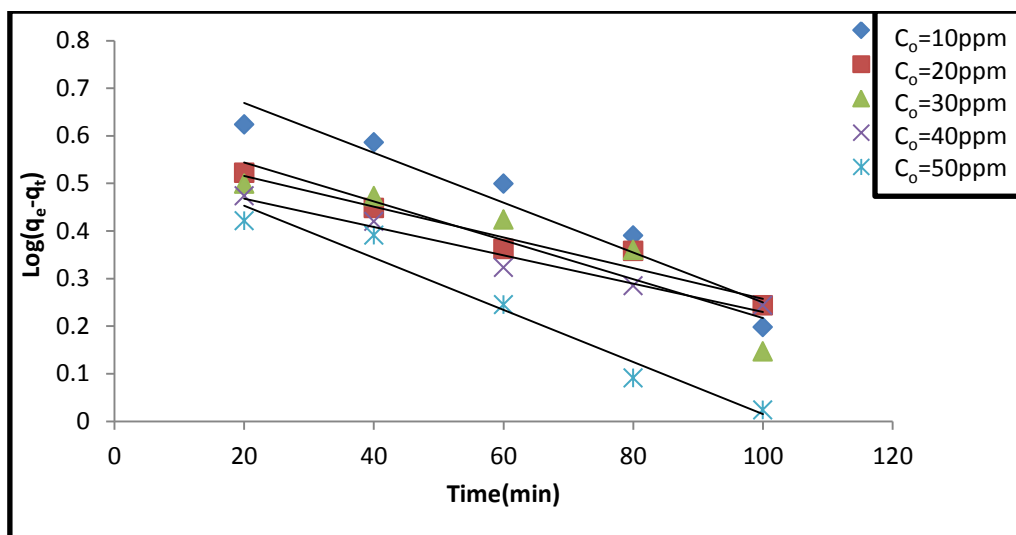
الجدول (3-19) قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لفوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=6.

C_o (ppm)	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
10	0.6310
20	0.6023
30	0.4997
40	0.3911
50	0.0951

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (20-3) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول خلات الصوديوم في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298k) و (pH=7) و MR= 2،

Time (min)	C _o =10(ppm)			C _o =20(ppm)		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	1.702	4.211	0.624	9.772	3.334	0.522
40	2.053	3.860	0.586	10.299	2.807	0.448
60	2.755	3.158	0.499	10.800	2.306	0.362
80	3.457	2.456	0.390	10.825	2.281	0.358
100	4.334	1.579	0.198	11.351	1.755	0.244
q _e =5.913mg/L)				q _e =13.106(mg/L)		
Time (min)	C _o =30(ppm)			C _o =40(ppm)		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	19.071	3.158	0.499	28.369	2.982	0.474
40	19.257	2.972	0.473	28.720	2.631	0.420
60	19.572	2.657	0.424	29.246	2.105	0.323
80	19.935	2.294	0.360	29.422	1.929	0.285
100	20.825	1.404	0.147	29.597	1.754	0.244
q _e =22.229(mg/L)				q _e =31.351(mg/L)		
Time (min)	C _o =50(ppm)					
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)			
20	35.562	2.638	0.421			
40	35.737	2.463	0.391			
60	36.439	1.761	0.245			
80	36.965	1.235	0.091			
100	37.141	1.059	0.024			
q _e = 38.2 (mg/L)						



الشكل (3- 27) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=2.

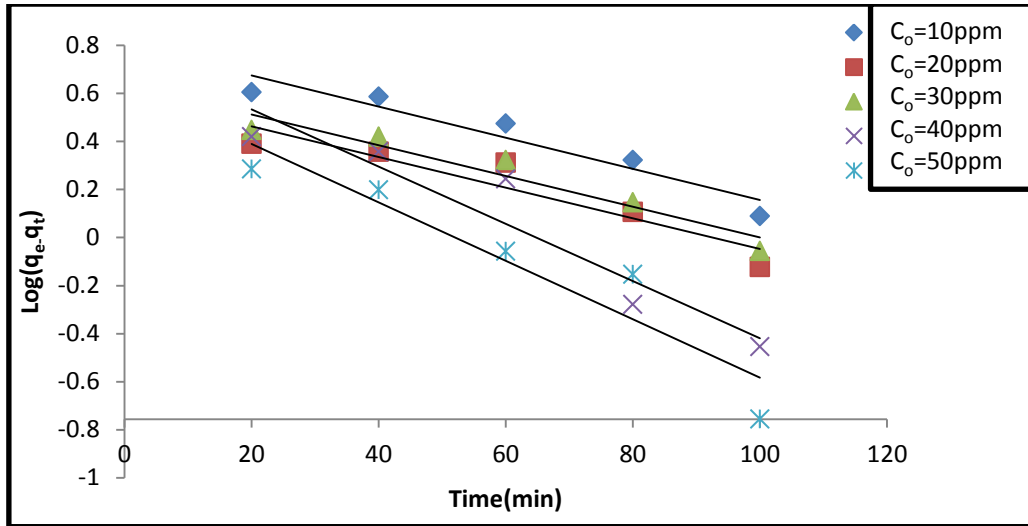
الجدول (3- 21) قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=2

C_o ppm	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
10	0.7738
20	0.5806
30	0.6257
40	0.5277
50	0.5626

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-22) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول خلات الصوديوم في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=3.

Time (min)	C _o =10 ppm			C _o =20 ppm		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	3.281	4.035	0.605	11.702	2.456	0.390
40	3.457	3.859	0.586	11.878	2.280	0.357
60	4.334	2.982	0.474	12.404	2.054	0.312
80	5.737	2.105	0.323	12.93	1.278	0.106
100	6.088	1.228	0.089	13.106	0.752	- 0.123
q _e =7.316mg/L)				q _e = 14.158. (mg/L)		
Time (min)	C _o =30 ppm			C _o =40 ppm		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	20.650	2.807	0.448	30.299	2.631	0.420
40	20.825	2.632	0.420	30.650	2.280	0.357
60	21.351	2.106	0.323	31.176	1.754	0.244
80	22.053	1.404	0.147	32.404	0.526	- 0.279
100	22.579	0.878	- 0.056	32.579	0.351	- 0.454
q _e =23.457 (mg/L)				q _e =32.93 (mg/L)		
Time (min)	C _o =50ppm					
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)			
20	37.316	1.930	0.285			
40	37.667	1.579	0.198			
60	38.369	0.877	- 0.057			
80	38.544	0.702	- 0.153			
100	39.071	0.175	- 0.756			
q _e =39.246 (mg/L)						



الشكل (28-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7)، MR=3

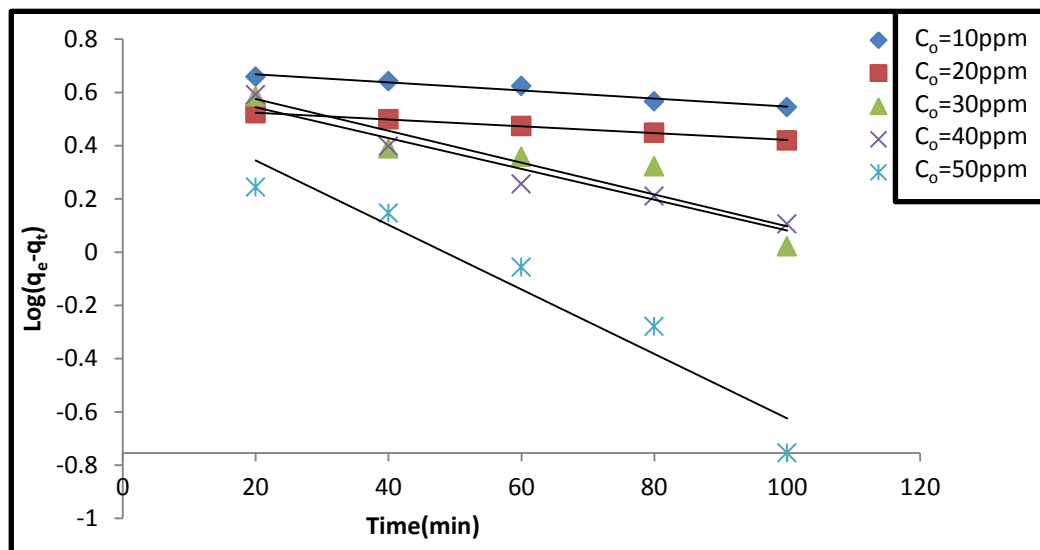
الجدول (23-3) قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلول خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7). MR=3

C _o ppm	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
10	0.8039
20	0.5915
30	0.6407
40	0.7728
50	0.6333

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-24) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول خلات الصوديوم في حركية امتزازه على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=6.

Time (min)	C _o =10 ppm			C _o =20 ppm		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	3.281	4.561	0.659	11.00	3.334	0.522
40	3.457	4.386	0.642	11.176	3.158	0.499
60	3.632	4.211	0.624	11.351	2.983	0.474
80	4.158	3.685	0.566	11.527	2.807	0.448
100	4.334	3.509	0.545	11.702	2.632	0.420
q _e =7.843(mg/L)			q _e =14.334(mg/L)			
Time (min)	C _o =30 ppm			C _o =40 ppm		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	19.948	3.860	0.586	29.071	3.909	0.592
40	21.351	2.457	0.390	30.474	2.506	0.398
60	21.527	2.281	0.358	31.176	1.804	0.256
80	21.707	2.101	0.322	31.351	1.629	0.211
100	22.755	1.053	0.022	31.702	1.278	0.106
q _e =23.808 (mg/L)			q _e =32.98 (mg/L)			
Time (min)	C _o =50 ppm					
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)			
20	38.193	1.755	0.244			
40	38.544	1.404	0.147			
60	39.071	0.877	-0.057			
80	39.422	0.526	-0.279			
100	39.772	0.176	-0.754			
q _e =39.948(mg/L)						



الشكل (3-29) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=6.

الجدول (3-25) قيم k_{ad} بتراكيز مختلفة لمحلل خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=6.

C_o ppm	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
10	0.6984
20	0.5491
30	0.6944
40	0.6603
50	0.5868

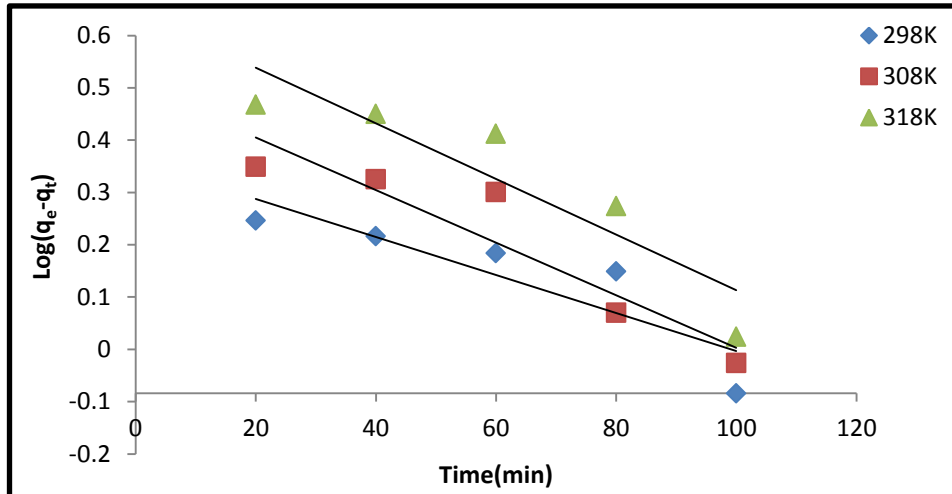
3-2-5 تأثير درجة الحرارة في سرعة الامتزاز على طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في حركية امتزاز فوسفات و خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارية مختلفة (298 , 308 ,318K) وعند الاوزان التي تم تحديدها مسبقا للسطح الماز (طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد) وعند كل من تركيز الفوسفات والخلات (50 ppm) .

واوضحت الجداول (26-3) ، (28 -3) ، (30 -3) للفوسفات والجداول (32 -3) ، (34 -3) ، (36 -3) للخلات تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات و خلات الصوديوم على سطح Zn/Al-LDH) ، وتوضح الجداول (27-3) ، (29 -3) ، (31 -3) للفوسفات والجداول (33 -3) ، (35 -3) ، (37 -3) للخلات قيم k_{ad} من ميل المستقيمات باستعمال معادلة Lagergren ومن بيانات هذه الجداول تبين ان قيمة K_{ad} تزداد بزيادة درجة الحرارة لان عند زيادة درجة الحرارة يزداد معدل سرعة التفاعل وكذلك زيادة كمية المادة الممتزة على سطح المادة المازة⁽¹⁰⁶⁾ ، وكما موضح في الاشكال (30-3) ، (31-3) ، (32 -3) لأيونات الفوسفات والاشكال (33-3) ، (34-3) ، (35-3) لأيونات الخلات.

الجدول (26 -3) يبين تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات Zn/Al – LDH ضمن المدى الحراري التجريبي (298 – 318K) ، MR=2

Time(min)	298K			308K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	20.025	1.764	0.246	21.036	2.235	0.349
40	20.212	1.647	0.216	21.153	2.118	0.325
60	20.330	1.529	0.184	21.271	2.00	0.301
80	20.448	1.411	0.149	22.095	1.176	0.070
100	21.036	0.823	- 0.084	22.330	0.941	- 0.026
$q_e = 21.859$ (mg/L)			$q_e = 23.271$ (mg/L)			
Time(min)	318K					
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$			
20	23.271	2.941	0.468			
40	23.389	2.823	0.450			
60	23.624	2.588	0.412			
80	24.330	1.882	0.274			
100	25.153	1.059	0.024			
$q_e = 26.212$ (mg/L)						



الشكل (30-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة (MR=2)

الجدول (27-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم , MR=2

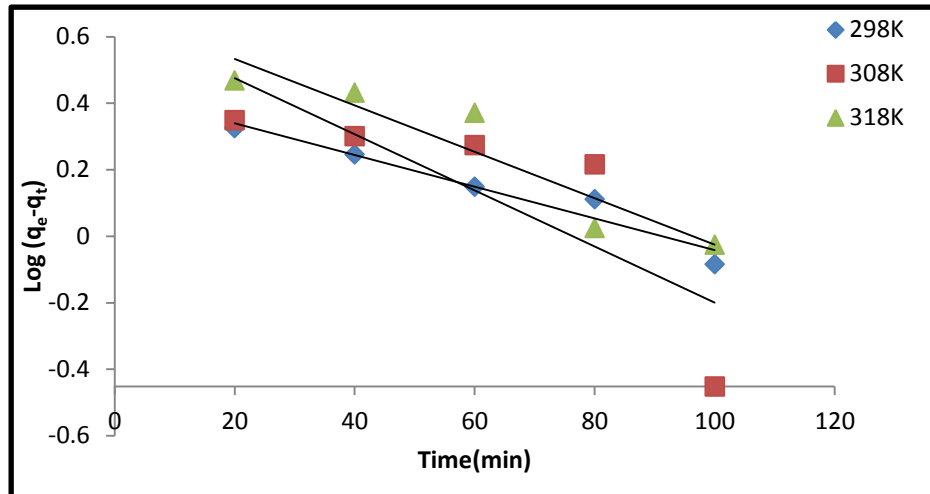
Temperature (K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1}$
298	0.3603
308	0.5053
318	0.6448

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-28) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري (298-318K) ، MR=3 .

Time (min)	298K			308K		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	19.153	2.118	0.325	21.859	2.236	0.349
40	19.506	1.765	0.246	22.095	2.000	0.301
60	19.859	1.412	0.149	22.212	1.883	0.274
80	19.977	1.294	0.111	22.448	1.647	0.216
100	20.448	0.823	- 0.084	22.918	1.177	0.070
q _e =21.271 (mg/L)				q _e =24.095 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	23.624	2.941	0.468
40	23.859	2.706	0.432
60	24.212	2.353	0.371
80	25.506	1.059	0.024
100	25.624	0.941	- 0.026
q _e = 26.565 (mg/L)			



الشكل (31-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة ، MR= 3 .

الجدول (29-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم MR= 3

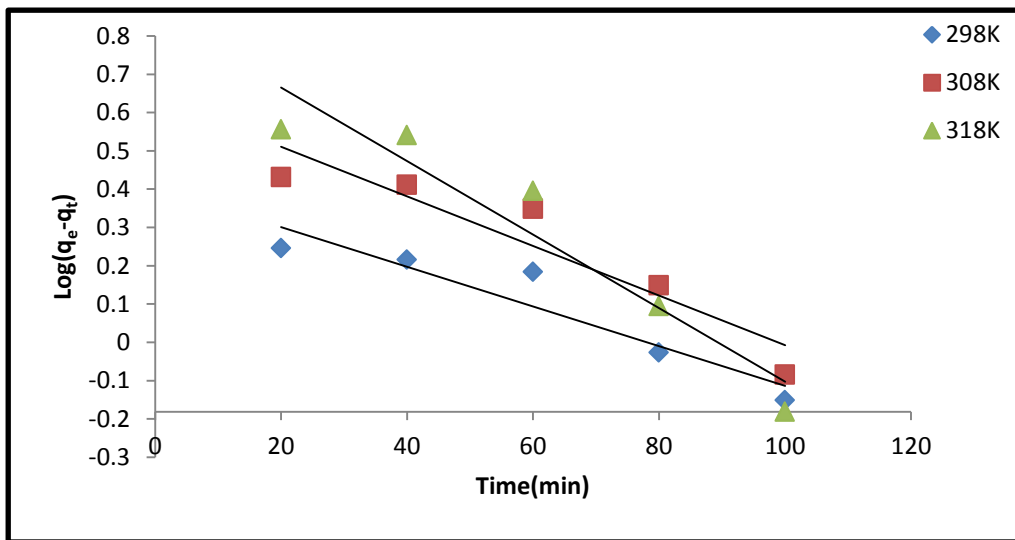
Temperature K	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
298	0.4353
308	0.6437
318	0.6726

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-3) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري (298-318K) ، MR= 6

Time (min)	298K			308K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	22.448	1.764	0.246	22.918	2.706	0.432
40	22.565	1.647	0.216	23.036	2.588	0.412
60	22.684	1.529	0.184	23.389	2.235	0.349
80	23.271	0.941	- 0.026	24.212	1.412	0.149
100	23.506	0.706	- 0.151	24.80	0.824	- 0.084
$q_e=24.212$ (mg/L)				$q_e= 25.624$ (mg/L)		

Time (min)	318K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	25.389	3.599	0.556
40	25.506	3.482	0.541
60	26.494	2.494	0.396
80	27.742	1.246	0.095
100	28.330	0.658	- 0.181
$q_e =28.988$ (mg/L)			



الشكل (32-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة ، MR= 6

الجدول (31-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم MR= 6

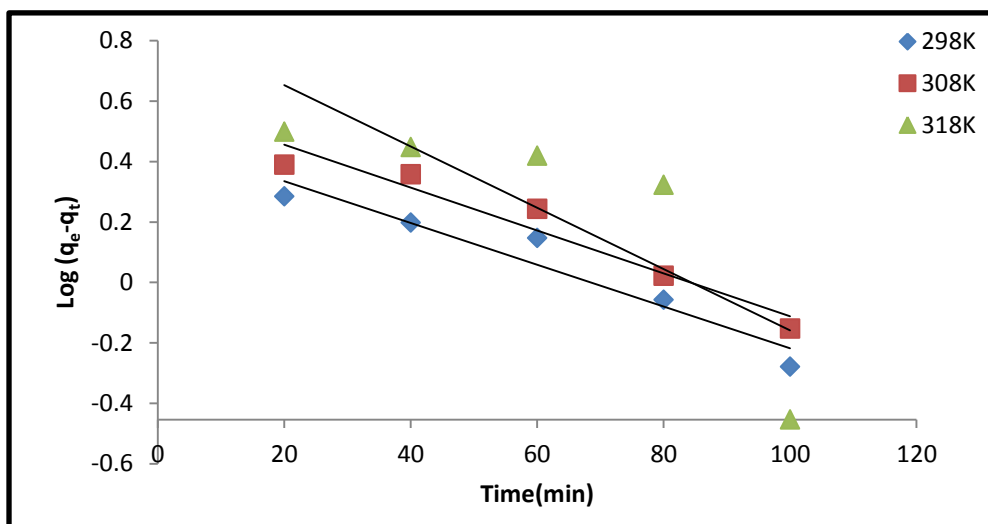
Temperature K	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
298	0.4046
308	0.6401
318	0.8574

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (32-3) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين
/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري (298-318K) ، MR= 2

Time (min)	298K			308K		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	17.843	1.929	0.285	20.650	2.456	0.390
40	18.193	1.579	0.198	20.825	2.281	0.358
60	18.369	1.403	0.147	21.351	1.755	0.244
80	18.895	0.877	- 0.057	22.053	1.053	0.022
100	19.246	0.526	- 0.279	22.404	0.702	- 0.153
q _e =19.772 (mg/L)				q _e =23.106 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	q _t (mg/L)	q _e -q _t	Log(q _e -q _t)
20	22.930	3.158	0.499
40	23.281	2.807	0.448
60	23.457	2.631	0.420
80	23.983	2.105	0.323
100	25.737	0.351	- 0.454
q _e =26.088 (mg/L)			



الشكل (33-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز خلاات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة ، MR= 2 .

الجدول (33-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لخلات الصوديوم MR= 2

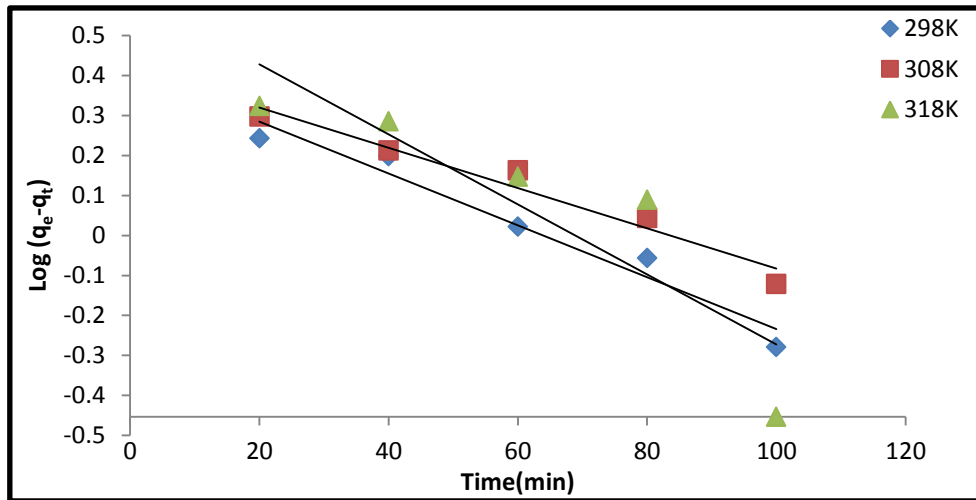
Temperature K	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
298	0.4737
308	0.5988
318	0.8565

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-34) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري (298-318K) ، MR= 3 .

Time (min)	298K			308K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	38.195	1.753	0.243	38.369	1.982	0.297
40	38.369	1.579	0.198	38.72	1.631	0.212
60	38.895	1.053	0.022	38.859	1.456	0.163
80	39.071	0.877	- 0.057	39.246	1.105	0.043
100	39.422	0.526	- 0.279	39.597	0.754	-0.122
$q_e=39.948$ (mg/L)				$q_e=40.351$ (mg/L)		

Time (min)	318K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	39.948	2.112	0.324
40	40.123	1.930	0.285
60	40.650	1.403	0.147
80	40.825	1.228	0.089
100	41.702	0.351	-0.454
$q_e =42.053$ (mg/L)			



الشكل (34-3) مستقيمات Lagergren لامتماز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة ، MR= 3

الجدول (35-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} خلات الصوديوم MR= 3

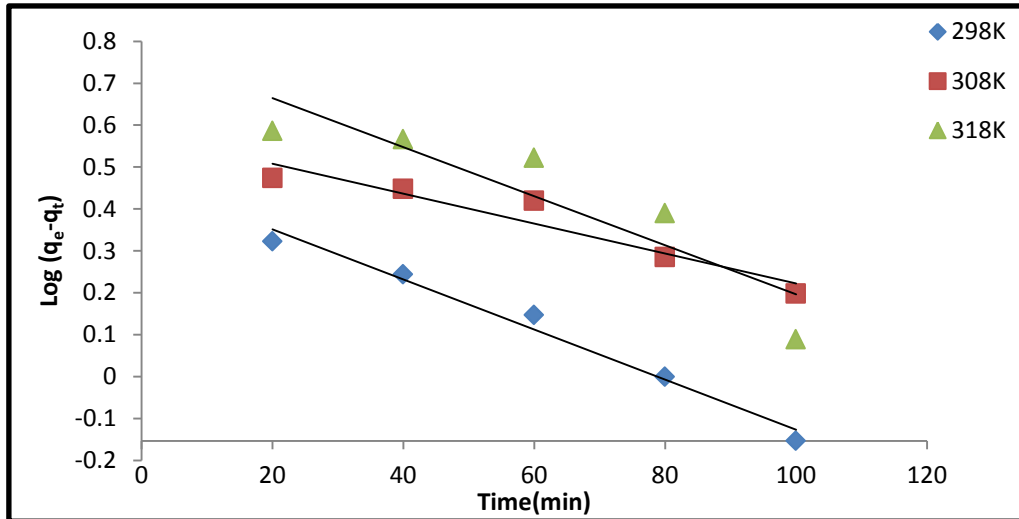
Temperature K	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
298	0.4151
308	0.4207
318	0.6038

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-36) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتزاز خلاص الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري (298-318K) ، MR= 6

Time (min)	298K			308K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	38.544	2.106	0.323	39.442	2.982	0.474
40	38.859	1.755	0.244	39.579	2.807	0.448
60	39.246	1.404	0.147	39.772	2.632	0.420
80	39.772	0.878	-0.056	40.474	1.930	0.285
100	39.948	0.702	-0.153	40.825	1.579	0.198
$q_e = 40.65 \text{ (mg/L)}$				$q_e = 42.404 \text{ (mg/L)}$		

Time (min)	318K		
	q_t (mg/L)	q_e-q_t	$\text{Log}(q_e-q_t)$
20	39.948	3.860	0.586
40	40.123	3.685	0.566
60	40.474	3.334	0.522
80	41.351	2.457	0.390
100	42.579	1.229	0.089
$q_e = 43.808 \text{ (mg/L)}$			



الشكل (3-35) مستقيمات Lagergren لامتزاز خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة ، MR= 6

الجدول (3-37) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} خلات الصوديوم MR= 6

Temperature K	$k_{ad} \text{ min}^{-1}$
298	0.4710
308	0.5795
318	0.7816

Activation Energy (Ea)

3-2-6 حساب طاقة التنشيط :-

تم تعيين طاقة التنشيط لامتماز ايونات الفوسفات والخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بالاعتماد على معادلة ارينيوس (Arrhenius Equation) وعينت قيم k_{ad} في ثلاث درجات حرارية مختلفة ومعادلة ارينيوس⁽¹⁰⁷⁾ هي:-

$$k_{ad} = A \exp^{(-Ea/RT)} \dots\dots\dots (3-3)$$

حيث ان:-

k_{ad} : ثابت معدل الامتماز ووحداته (min^{-1})

A : Pre-exponential Factor. ثابت ارينيوس – مسبق المقدار الأسّي

Ea: طاقة التنشيط

R: ثابت الغازات وقيمه ($8.314 \text{ J. mo}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T: درجة الحرارة (K)

وعند اخذ اللوغارتم للمعادلة اعلاه نحصل على:

$$\log k_{ad} = \log A - \left(\frac{Ea}{2.303RT}\right) \dots\dots\dots (4-3)$$

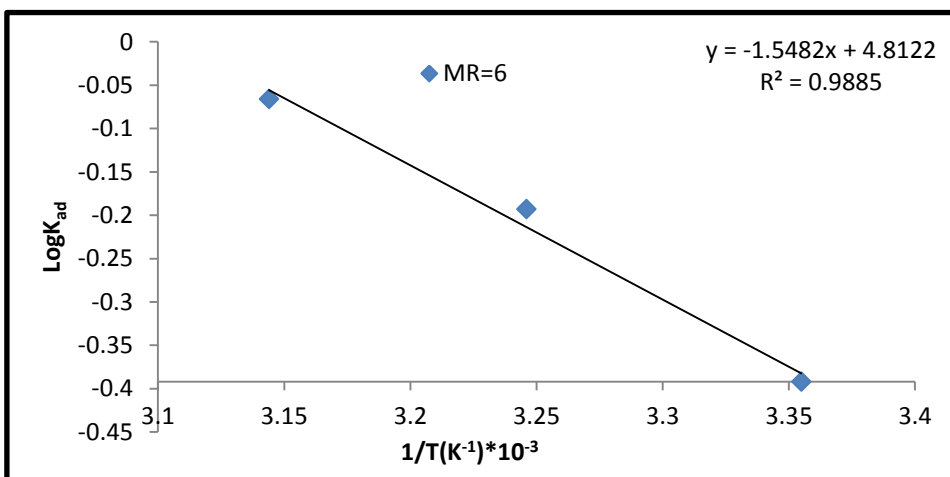
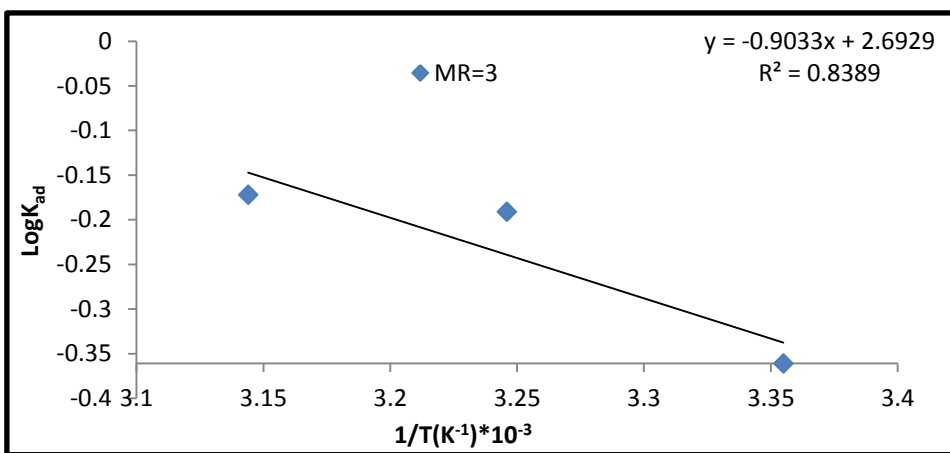
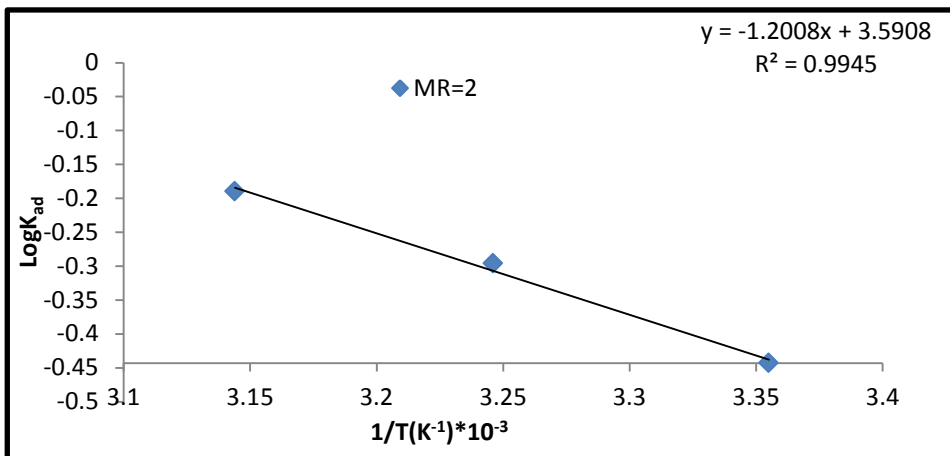
ومن المعادلة (4-3) عينت طاقة التنشيط بالاعتماد على معادلة ارينيوس وعن طريق رسم قيم لوغارتم k_{ad} مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة ($1/T$) إذ نحصل على خط مستقيم قيمة الميل فيه يساوي ($-Ea/2.303RT$) ومن قيمة هذا الميل نحصل على طاقة التنشيط كما موضح في الشكل (36-3) و (37-3) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي .

$$\text{Slope} = - \frac{Ea}{2.303RT} \quad \text{والميل يساوي :}$$

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (38-3) قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز لفوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K).

MR	Temperature (K)	$1/T(K^{-1}) * 10^{-3}$	$k_{ad} (min^{-1})$	Log k_{ad}
2	298	3.355	0.3603	- 0.443
	308	3.246	0.5053	- 0.296
	318	3.144	0.6448	- 0.190
3	298	3.355	0.4353	- 0.361
	308	3.246	0.6437	- 0.191
	318	3.144	0.6726	- 0.172
6	298	3.355	0.4046	- 0.392
	308	3.246	0.6401	- 0.193
	318	3.144	0.8574	- 0.066



الشكل (3-36) تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لفوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (MR= (2,3,6)

Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

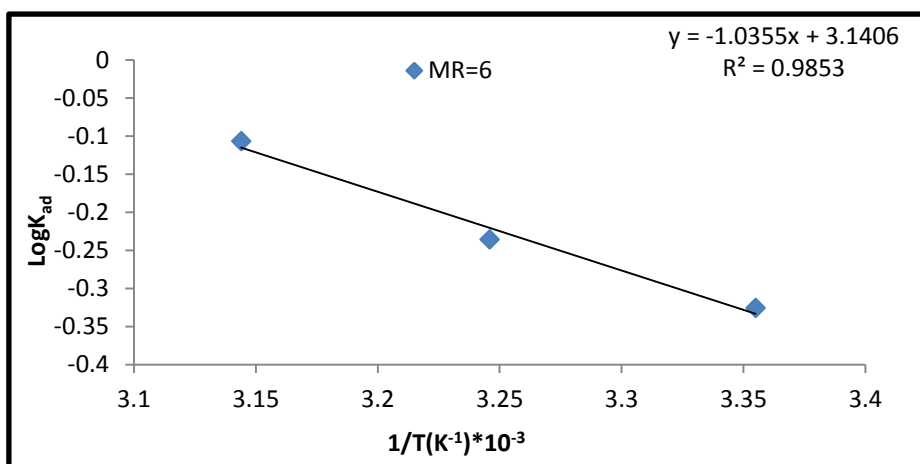
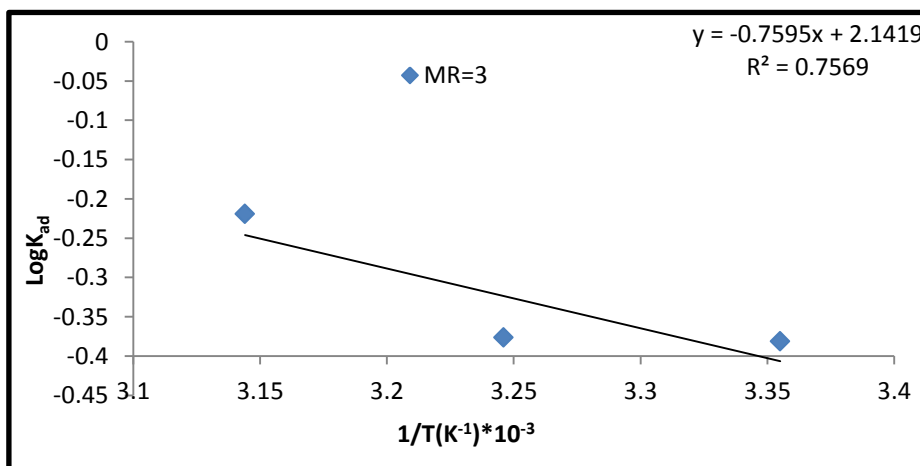
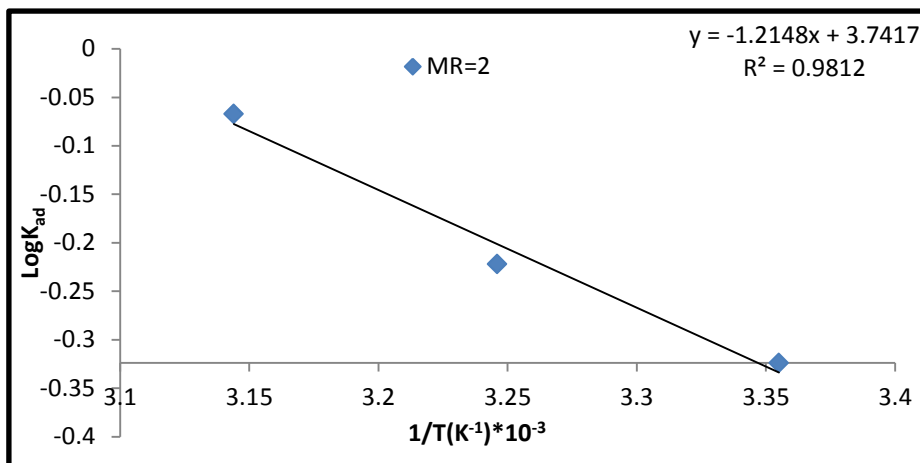
وكانت قيم طاقة التنشيط لمركب فوسفات الصوديوم كما مبين في الجدول الآتي:

الجدول (3-39) يبين قيم طاقة التنشيط لمركب فوسفات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-318K)

MR	Ea(J.mol ⁻¹)
2	22.991
3	17.295
6	29.643

الجدول (3-40) قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز لخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K).

MR	Temperature (K)	1/T(K ⁻¹) *10 ⁻³	k _{ad} (min ⁻¹)*10 ⁻²	Log k _{ad}
2	298	3.355	0.4737	- 0.324
	308	3.246	0.5988	- 0.222
	318	3.144	0.8565	- 0.067
3	298	3.355	0.4151	- 0.381
	308	3.246	0.4207	- 0.376
	318	3.144	0.6038	- 0.219
6	298	3.355	0.4710	- 0.326
	308	3.246	0.5795	- 0.236
	318	3.144	0.7816	- 0.107



الشكل (37-3) تأثير درجة الحرارة في قيم k_{ad} لخلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية (MR= 2,3,6)

النتائج والمناقشة.....Results and Discussion

وكانت قيم طاقة التنشيط لمركب خلاص الصوديوم كما مبين في الجدول الآتي:

الجدول (3-41) يبين قيم طاقة التنشيط لمركب خلاص الصوديوم ضمن المدى الحراري (298 -318K)

MR	Ea(J.mol ⁻¹)
2	23.259
3	14.542
6	19.826

7-2-3 حساب قيم الدوال التيرموديناميكية ΔS ، ΔH ، ΔG

لقد تم حساب قيم الدوال التيرموديناميكية المتمثلة ΔS_{ad} ، ΔH_{ad} ، ΔG_{ad} ، حيث تم حساب ΔH من خلال رسم العلاقة بين $(\log X_m)$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ والموضح قيمها كما في الجدول (3-42)، (3-44) لكل من الفوسفات والخلاص على التوالي بالاعتماد على معادلة Vant-Hoff-Arrhenius Equation⁽¹⁰⁶⁾.

$$\log X_m = \left(\frac{-\Delta H}{2.303RT} \right) + Cons \dots \dots \dots (5-3)$$

ويمثل:

$\log X_m$: لوغارتم اعلى كمية ممترزة (mg/g)

R : الثابت العام للغازات

T : درجة الحرارة (K)

Cons : ثابت معادلة فانن هوف

وتم الحصول على علاقة خطية ومن ميل هذه العلاقة كما في الاشكال (3-36) ، (3-37) ثم تم حساب

قيمة ΔH ، والميل يساوي :

$$Slope = - \frac{\Delta H}{2.303RT}$$

وتم حساب قيمة التغيير بالطاقة الحرة (ΔG) من المعادلة الآتية⁽²⁵⁾.

النتائج والمناقشة.....Results and Discussion

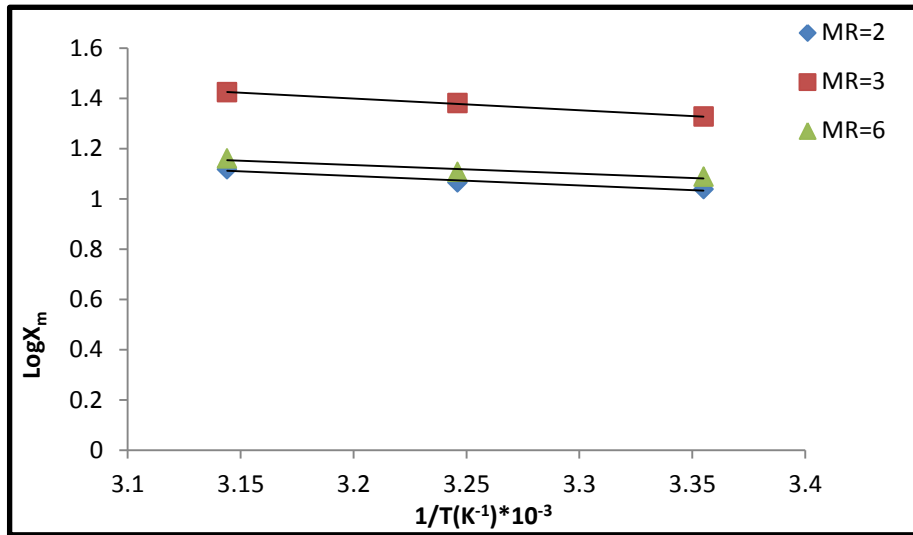
$$\Delta G = -RT \ln \frac{Q_e}{C_e} \dots \dots \dots (6-3)$$

وعند تطبيق معادلة جيبس⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ نحصل على قيم التغير بالانتروبي (ΔS) كما مبينة في الجدول (43-3) ، (45-3) لكل من الفوسفات والخلات على التوالي ، وهذه هي معادلة جيبس :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots \dots \dots (7-3)$$

الجدول (42-3) يبين قيم $1/T$ و $\text{Log } X_m$ لمركب فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298 – 318K) .

T(K)	$1/T(K^{-1}) * 10^{-3}$	Log X_m		
		MR=2	MR=3	MR=6
298	3.355	1.038	1.327	1.087
308	3.246	1.065	1.381	1.107
318	3.144	1.117	1.424	1.160



الشكل (38-3) العلاقة بين $\text{Log } X_m$ ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) لامتزاز فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد. للنسب الثلاث MR=2, MR=3, MR=6

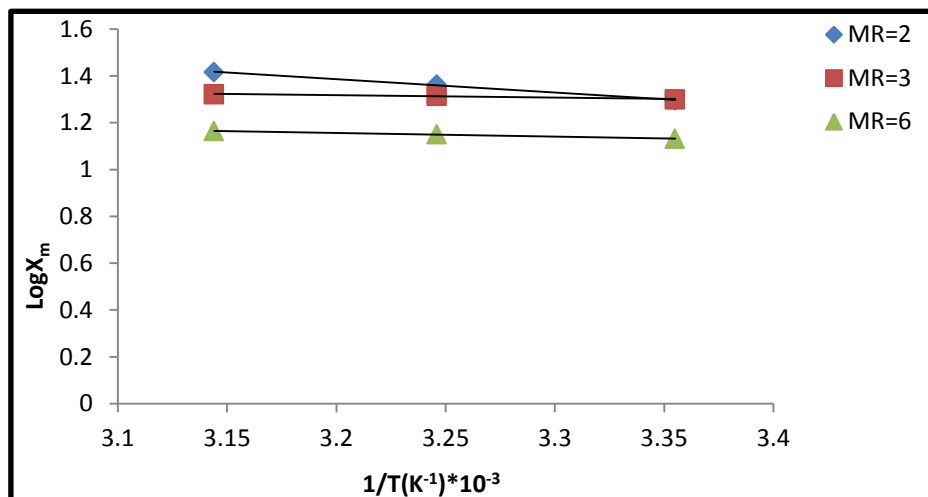
Results and Discussion.....النتائج والمناقشة

الجدول (3-43) يبين قيم (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} , ΔS_{ad}) لمركب فوسفات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K.

MR=2			
T (K)	ΔH_{ad} (J/mol)	ΔG_{ad} (J/mol)	ΔS_{ad} (J/mol.K)
298	2128.28	2345.64	-0.729
308		2131.53	-0.010
318		1578.37	1.729
MR=3			
T (K)	ΔH_{ad} (J/mol)	ΔG_{ad} (J/mol)	ΔS_{ad} (J/mol.K)
298	2625.26	745.749	6.307
308		185.47	7.921
318		-330.135	9.293
MR=6			
T(K)	ΔH_{ad} (J/mol)	ΔG_{ad} (J/mol)	ΔS_{ad} (J/mol.K)
298	1963.38	1849.62	0.380
308		1650.012	1.017
318		997.003	3.038

الجدول (3-44) يبين قيم $1/T$ و $\text{Log } X_m$ لمركب خلات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298 – 318K).

T(K)	$1/T (K^{-1})*10^{-3}$	$\text{Log } X_m$		
		MR=2	MR=3	MR=6
298	3.355	1.296	1.300	1.131
308	3.246	1.363	1.315	1.150
318	3.144	1.416	1.322	1.164



الشكل (3-39) العلاقة بين $\text{Log } X_m$ ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) لامتماز خلايا الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

الجدول (3-45) يبين قيم (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} , ΔS_{ad}) لمركب خلايا الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K.

MR=2			
T (K)	ΔH_{ad} (J/mol)	ΔG_{ad} (J/mol)	ΔS_{ad} (J/mol.K)
298	3247.76	1050.490	7.373
308		386.667	9.289
318		-230.015	10.936
MR=3			
T (K)	ΔH_{ad} (J/mol)	ΔG_{ad} (J/mol)	ΔS_{ad} (J/mol.K)
298	596.831	-1699.61	16.601
308		-2230.38	17.786
318		-2569.82	18.294
MR=6			
T(K)	ΔH_{ad} (J/mol)	ΔG_{ad} (J/mol)	ΔS_{ad} (J/mol.K)
298	893.53	-919.18	6.082
308		-1587.64	8.055
318		-2271.06	9.951

النتائج والمناقشة.....Results and Discussion

تشير القيم السالبة للطاقة الحرة (ΔG) الى ان الامتزاز على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد تلقائي (Spontaneous) ضمن الظروف التجريبية كما موضح في الدراسات السابقة (85) اما قيم (ΔG) الموجبة تشير الى ان عملية الامتزاز غير تلقائية (Non-Spontaneous)

اما بالنسبة الى قيم (ΔH) الموجبة تشير الى ان عملية الامتزاز على سطح طبقات خارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد للأيونات السالبة الفوسفات والخلات ماصة للحرارة (Endothermic) حيث أن الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة ، كما تشير الى زيادة التبادل بين السطح الماز والمادة الممتزة مع زيادة درجة الحرارة (108).

اما قيم (ΔS) الموجبة تشير الى ان الجزيئات الممتزة تكون عشوائية مما هي عليه في المحلول عند حصول عملية الامتزاز (Adsorption) وعملية الامتصاص (Absorption) في نفس الوقت (108).

الفصل الرابع
الاستنتاجات والتوصيات

*Conclusion and
Recommendation*

Conclusion

1-4. الاستنتاجات :

بينت النتائج التي تم الحصول عليها من امكانية استعمال الطبقات النانوية الخارصين / الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد لتنقية المياه من ايونات الفوسفات والخلات .

1- اتضح بوساطة هذه الدراسة ان ايزوثيرمات امتزاز ايونات الفوسفات والخلات على سطح طبقات الخارصين/ الالمنيوم النانوية ثنائية الهيدروكسيد مشابه لنوع (S_2 , S_3) حسب تصنيف (Giles) أي ان الامتزاز يتبع معادلة فرنديش.

2- تبين دراسة تأثير الدالة الحامضية في امتزاز مركبات الفوسفات والخلات على سطح طبقات الخارصين /الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد ان عملية الامتزاز تزداد في الوسط الحامضي ($pH=4$) وتقل قيمته في الوسط المتعادل ($pH=7$) ، وتكون قيمته اقل مايمكن عند الوسط القاعدي ($pH=10$).

3- ان عملية الامتزاز لمركبات الفوسفات والخلات على طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد هو تفاعل ماص للحرارة (Endothermic) .

4- تم دراسة حركية الامتزاز لمركبات الفوسفات والخلات على سطح طبقات الخارصين/الالمنيوم ثنائية الهيدروكسيد حيث وجد ان ثابت معدل الامتزاز (k_{ad}) لكل من الفوسفات والخلات لجميع النسب المولية غالبا ما ينخفض بازياد التركيز الابتدائي ويزداد بارتفاع درجة الحرارة تبعا لزيادة سرعة التفاعل وازدياد درجة الحرارة .

5- ان قيم طاقة التنشيط (E_a) تزداد بزيادة تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (q_e) وزيادة التركيز عند الاتزان لكل نسبة مولية عند امتزاز فوسفات الصوديوم حسب التركيب الاتي:

$$MR = 6 > 2 > 3$$

لذلك فإن ترتيب النسب حسب زيادة طاقة التنشيط (E_a) تكون حسب الترتيب التالي:

$$MR = 6 > 2 > 3$$

اما بالنسبة لامتزاز خلات الصوديوم فإن زيادة التركيز عند الاتزان (q_e) لكل نسبة مولية كان بالشكل التالي :

$$MR = 2 > 6 > 3$$

فكان ترتيب النسب المولية حسب زيادة طاقة التنشيط حسب الترتيب التالي:

$$MR = 2 > 6 > 3$$

الاستنتاجات.....Conclusion.....

6- اما بالنسبة للدوال التيرموديناميكية (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} , ΔS_{ad})

اوضحت نتائج (ΔH_{ad}) بأن التفاعلات جميعاً للفوسفات والخلات هي تفاعلات ماصة للحرارة وبينت نتائج (ΔG_{ad}) السالبة بان تفاعلات الامتزاز تلقائية اما الموجبة فان عملية الامتزاز غير تلقائية بالنسبة للفوسفات والخلات.

كذلك بالنسبة ل (ΔS_{ad}) يمكن الاستدلال منها على مدى عشوائية الامتزاز او انتظامه على السطح الماز وتبين ان اغلب هذه القيم موجبة أي انها اقل انتظام واكثر عشوائية.

4 – 2 التوصيات :

- 1- من الممكن اجراء دراسات موسعة حول طرق تحضير المركبات النانوية المستعملة نظرا لزيادة التلوث بالمواد الكيميائية ، وذلك لان لها القدرة على احتجاز الملوثات اللاعضوية مثل النترات والكاربونات والسيانيدات والكبريتات وغيرها التي توجد في المياه الجوفية والمياه السطحية قبل تأثيرها على حياة الانسان.
- 2- كذلك يمكن استعمال الطبقات ثنائية الهيدروكسيد كمانعات للتاكل ومحفزات ومبادلات ايونية.
- 3- يمكن استعمال هذه الطبقات النانوية في مجالات عديدة اخرى منها في مجال الطب أذ تعمل على احتجاز العقار الطبي وتوجيهه نحو الاماكن المتضررة في جسم الانسان وكذلك السيطرة في تحرير العقار الطبي بصورة تدريجية وبطيئة وبدون اي ضرر على حياة الانسان.
- 4- يمكن استعمال الطبقات النانوية في مجال اخر وهو مجال الزراعة أذ تعمل على احتجاز ملوثات التربة بين الطبقات النانوية ومن ثم التخلص منها .
- 5- أما بالنسبة للمياه الخارجة من الوحدات الصناعية فأنها تحتوي على العديد من المواد العضوية والمواد اللاعضوية فبالامكان دراسة طريقة امتزاز العديد من المواد العضوية واللاعضوية على مثل هذه السطوح لما له من اهمية في تنقية المياه .

المصادر

References

References.....المصادر والمراجع

- [1] Alloway. B, and. Ayres D.C, " Chemical principles of environmental pollution". CRC press, p.23, (1997).
- [2] Dix.H.M., "Environmental Pollution" ,1st Ed, Wiley, New York, p.62 (1979).
- [3] Goel.P.K., " Water Pollution: Causes, Effects and Control", New Age International, p.2, (2006).
- [4] Agarwal. S.K, " Water Pollution ", APH Publishing corporation, New Delhi, p.16, (2005).
- [5] Sharma. B.K., "Environmental Chemistry", Krishna Prakashan Media, Goel Publishing house , Meerut, First edition, p.38,(1994) .
- [6] Gareth.M. E. and Judith.C.F.," Environmental Biotechnology Theory and Application", John Wiley & Sons, Second edition, p.70, (2011).
- [7] Gary.S.M., "Living with the Earth: Concepts in Environmental Health Science", CRC press, Third edition, p.376, (2007).
- [8] Rita .C.," Hand book Elemental Speciation ,II Sepsis in the Environment", Food ,Medicine and Occupational Health, Medical ,John Wiley and Sons, p.48, (2005).
- [9] Fujishima. A., and Maeda X.J.," Electro Chemistry", Soc.Vol.128, p.1731, (1982)
- [10] Christensen.H., and Corfitzen.H., J.," Physical Chemistry ", Vol.869, p.1588, (1982).
- [11] Peyton. G.R., and Glnze. W.H.," Environmental Sci.", Technol., Vol. 22(7), p.761, (1988).
- [12] Digiano .F.A., and Kong. E.J.,"J. Amr. Waste Water Assoc.", (JAWWA), Vol.38(5), p.312, (1986).
- [13]. Frimmel F. H., "Water Chemistry at the EBI", Anuual Report of the Water Chemistry Division, Engler- Bunte –Institute, p.1-115, (2000).
- [14] Banat K.M., "principle of Clay Mineralogy ", University of Baghdad Press, Baghdad, p.73, (1980).
- [15] Bao R., et al. "Successful removal of porcine circovirus-1 from immunoglobulin G formulated in glycine solution using nanofiltration." Biologicals 51 , 32-36 ,(2018).
- [16] Hanny N.B., "Treatise on Solid State Chemistry ", Surface II , Vol.68,p.14, (1976).

References.....المصادر والمراجع

- [17] Hamida. E. S., Nahlah. J. H, "Removal of sulfate pollution from water using zinc/aluminum", Journal of Global Pharma Technology 9(12):184-195, (2017).
- [18] Ponec.V., and Knor.Z., Cernys,"Adsorption on Solides", Ist Ed, ButterWorths, London, (1974).
- [19] Adamson, A.W.,"Phisical Chemistry of Surfaces", Wiley, New York, (2001).
- [20] Dancan.J. Shaw, BSC," Introduction to colloid and Surface Chemistry ",3rd Ed, (1980).
- [21]. Hussein. F.M ., Salman .H.E , and Balakit .A .A, "A cross-linked chitosan-schiff base: New material for the removal of methyl orange from aqueous solution," Desalin. Water Treat., vol. 234, pp. 288–298, 2021.
- [22] Scott R.P.W., "Mechanism of Solution retention in Chromatography. In High Pefromance Liquid Chromatography", Brown, P.R., Hartwick, R.A., Wily, NewYork, (1989).
- [23] Scik.J.O., and Cooper I.L.," Adsorption ", John Wiley and Sons, NewYourk,15, (1982).
- [24] Hasan. A. F., Mohanad M. K., and Mohammad N.. "Synthesis a novel nano co-polymer and using as carrier drug system." International Journal of Pharmaceutical Research 12.4 (2020)
- [25] Panday .K.K., Gup. Prasad and Singh.V.N.," Water Res.",19(7), pp.869-873, (1985).
- [26] Adamson A.W.," Physical Chemistry of Surfaces",3rd Ed, Wiley Inter Science, (1976).
- [27] Hayward D.O., and Trapnell. B.M.,"Chmisorption", 3rd Ed, Butter Worths, (1964).
- [28] AL-Da'amy. M. A., AL-Khazali. N. A., and, AL-Rubaeey. E.T., "Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite Rocks," Journal of Global Pharma Technology, 10, 150-156, (2009).
- [29] Yong D.M., and Crowell A.D., "Physical Adsorption of gases", Butter Worths, (1962).
- [30] Gregg S.J., and Sing K.S.W., "The adsorption of gases on Porous Solids", in refrence 9:9,231, -359, (1976).
- [31] Boström J., Brown D.G., Young R.J., Keserü G.M., Nat Rev Drug Discov., 17:709, (2018).

References.....المصادر والمراجع

- [32] Atiknes P.W., "Physical Chemistry", Fourth Edition, Oxford university press, (1994).
- [33] Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 4th Ed, John Wiley and Sons, New Yourk, (1982).
- [34] Abodo.M, Nosier. S., Eltawily.Y., Fadt.S., and Elkhaiary.M., "J. Environmental Science and Eng., and Toxic and Hazardous Substance Control", 32,1159, (1997).
- [35] Maron.S.H., J.B. Landon, "Fundamentals of Physical Chemistry ", Macmillan Plishing Co., London, (1974).
- [36] Doming M., Fernandez.I., and Morales.F.G., "J. Chromatog ,29,14, (1984).
- [37] Al Hindawi, A. M., Joudah, I., Hamzah, S., & Tarek, Z. Plant extract: safe way from fabrication silver nanoparticles. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol.571, No. I, p. 012069). IOP Publishing. (2019)
- [38] Mcbain J.W., "The sorption of gases and Vapours by Solids", Rouledge, London, Chapter 5, (1932).
- [39] Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH., "Nitrate Removal from aqueous Solutions by cross-linked Chitosan beads conditioned with Sodium bisulfate", J. Hazard Mater ,166(1),pp.508-13,(2009).
- [40] Mahdi, A., Hameed, D. M., Al Hindawi, A. M., & Najm, N. H. Spectrophotometric Methods for Estimation of Metformine HCl and Sitagliptin Phosphate Drug in Bulk and Some Pharmaceutical Preparations. Drug Delivery, 11(2),347-350, (2021)
- [41] Hin Hussein M. Z., Sarijo S. H., Yahaya A. Hj., Zainal Z., " Synthesis of 4-Chlorophenoxyacetate –Zinc / Aluminum - Layered Double Hydroxide Nanocomposite: Physico –Chemical and Controlled Release Properties", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.7, p.1, (2007).
- [42] Laurier L.S., "Surfctants: Fundamentals and application in the petroleum industry ", Cambridge university press, p.5, (2000).
- [43] Hamida. E.S., Nahlah. J. H, "Synthesis of Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxides and Application of Adsorption for Nitrate from Water“, IOP Conf Series: Materials Science and Engineering 571, (2019).
- [44] Brunauer S., " The Adsorption of gases and Vapours", Vol.1, Princeton university press, Princeton, (1974).

References.....المصادر والمراجع

- [45] Oscik J., and Cooper I.L., "Adsorption", John Willy and Sons, New York, p.33, (1982).
- [46] Al-Da' amy, M, A; Al-Shemary, R. Q. Removal of alizarin red dye from aqueous solution with bio sorption technique using snail shell as low-cost adsorbent. J Glob Pharma Technol, 10 ,422 – 430. (2018)
- [47] Mohammed A.N., Resistance of bacterial pathogens to calcium hypochlorite disinfectant and evaluation of the usability of treated filter paper impregnated with nanosilver composite for drinking water purification. J. Global Antimicrob. Resist, 16:28–35 (2019) .
- [48] Metcalf and Eddy, "Waste water Engineering " 3rd Ed ,317, (1991)
- [49] Krenzer H.J., and Gorel Z.W., "Physisorption Kinetics", Springer Verlay, Berlin, p.12, (1986
- [50] Lagergren S., (1898) Bilk. Svenska Ventensk apsaked Han 1.24 as cited by G.S. Gnpta, G. prason and V.N. Singh. "Water Res.", 24, p.45-50, (1990).
- [51] Singh A.K., Singh D.S., Pandey K.K., and Singh V.N.," Wollastonite as Adsorption of Removal Fe (II) from Water"J. Chemistry Technology, Biotechnol., 42,39, (1988).
- [52] Francois T., Brian G. T., Victor L., and Kan W., "Mesoporous Silica Nano particles Deliver DNA and Chemicals into Plants", Nature Nanotechnology, 2, p.295, (2007).
- [53]. Ramsden J.J.," What is Nanotechnology?" Nanotechnology Perceptions,1, p.3, (2005).
- [54] Feynman R., "There plenty of Room at the Bottom ", Pasadena,29, December, (1959).
- [55] Taniguchi N.," On the basic Concept of Nanotechnology “, Proc., Int., Conf., Proc., Engng Tokyo, Part II, Jap. Soc., Precision Engng, (1974).
- [56] AL-Shemary. R. Q, Ibrahim. H. K, Muneer. A, Kareem. E.T , and M. A. A. H. Allah, “Study the Azure A dye adsorption on the surface of the Snail shell modification,” In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering ,Vol. 928, No. 5, p. 052021, (2020).
- [57] Eric K.D.," Engines of Creation the coming Era of Nanotechnology", Anchor Book, (1986).

References.....المصادر والمراجع

- [58] Sarkar. S., et al. "Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes." *Water Conservation Science and Engineering* 2.4 , 121-131 ,(2017).
- [59] Rathjen D., Read L, Binks P., and Cornel B., "Nanotechnology “, Australian, 1st Ed, p.8, (2005).
- [60] Hillie T., Munasinghe M., Hlope M., and Deraniyagala , " Nanotechnology Water and Development " , *Journal of Infectious Diseases*, 187, p.19,(2003).
- [61] Ram Reddy M.K., Xu Z.P., (Max)Lu G.Q., and Diniz da Costa J.C.," Layered Double Hydroxide for CO₂ Capture :Structure Evolution and Regeneration", *Lnd. Eng. Chem. Res.*, 45, p.7504,(2006).
- [62] Chang Z., Evansa D.G., Duana X., Vialc C., Ghanbajad J., Prevotb V., De Royb M., and Foranob C.," Synthesis of [Zn/Al-CO₃] Layered Double Hydroxide by a Co-precipitation method under Steady –State Condition " , *Journal of Solid State Chemistry* ,178,p.2766,(2005).
- [63] Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., and Hirlekar R.S., " Layered Double Hydroxide: A review" *Journal of Scientific and Industrial Research* ,Vol. 68,267,(2009).
- [64] Cavani F., Trifiro F., and Vaccari A.," Basic Properties of Mg/Al Layered Double Hydroxide Chemistry by Carbonate , Hydroxides ,Chloride and Sulfonate anions", *Journal of Inorganic Chemistry*, 34, p.883,(1991).
- [65] Aisawa S., Ohnuma Y., Hirose K., Takahashi S., Hirahara H., and Narita E., "Intercalation of Nucleotides into Layered Double Hydroxide by ion- exchange reaction " , *Applied Clay Science* ,28, p.137,(2005).
- [66] Kok –Hui G.,Teik –Thye L., Zhili D., " Application of Layered Double Hydroxide for Removal of Oxyanions : A review", *Water Research*,42, p.1343,(2008) .
- [67] Farahnaz B., Mohd Z. H., Sharida F. and Zul;arnain Z., "Development of Druge Delivery Systems Based on Layered Hydroxide for Nanomedicine", *Interational Journal of Molecular Sciences*, 15,p. 7750-7786,(2014).
- [68] J Hyung, H., & Kim, J. H.. "Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters". *Environmental science & technology*, 42(12), 4416-4421, (2008)

References.....المصادر والمراجع

- [69] Ming .D. I., Lianhua Y. U., and Xiaobo. E. N., "On redundancy-modified NAND multiplexing." *Journal of Systems Engineering and Electronics* 29.4, 864-872, (2018).
- [70] Vakili. M .et al., "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 115–130,(2014).
- [71] Gubsky D., Zemlyakov,V. "Advanced microwave equipment simulator for engineering education". *Int J Electr Eng Educ*, 56: 92–101 (2019).
- [72]. Souza LMLRd. "Novos complexos fenantrolínicos de cobre e cobalto com ligantes derivados do monastrol": síntese, estudo Uespectroscópico e eletroquímico: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; (2022).
- [73] Olanrewaju J., Newalkar B. L., Mancino and Komarneni S., " Simplified Synthesis of Nitrate from of Layered Double Hydroxide ", *Materials Letters* , 45,p.307,(2000).
- [74] Lshikawa T., Matsumoto K., Kandori K., and Nakayama T., " Synthesis of Layered Zinc Hydroxide Chlorides in the Presence of Al(III)", *Journal of Solid State Chemistry*, 179, p.1110,(2006).
- [75] Youwen Y., George F.V., Hongting Z.," Selenium Adsorption on Mg/Al and Zn/Al Layered Double Hydroxide “, *Applied Clay Science*, 20, p.13, (2001).
- [76] Ayawei N., Ekubo A.T, Wankasi D., and Dikio E .D.," Synthesis Application of Layered Double Hydroxide for Removal for Removal of Copper in Waste water ",*International Journal of Chemistry*, Vol. 7(1), p.122,(2015).
- [77] Inacio J., Taviot- Gue ho C., Forano C., and Besse. J.P.," Adsorption of MCPA pesticide by Mg/Al- Layered Double Hydroxide", *Applied Clay Scien*, 18, p.255, (2001).
- [78] Moranadi S., Prinetto F., Di Martino M., Ghitotti G., Lorret O., Tichit D., Malagu C.,Vendemiati B., and Carotta M.C., " Synthesis and Characterization of gas Sensor Materials obtained from Pt/Zn/Al Layered Double Hydroxide", *Sensors and Actuators SNB* ,9449 p.1,(2006).
- [79] Maria C.A., Mihaela S., Doina H., Marceh I.P., " Layered Double Hydroxide as Adsorbents for anionic Dye Removal from Aqueous Solution ", *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 14(2), p.381, (2015).
- [80] Paulo C. P., Eduardo L. C., Gilmar de A. G., Joao B.V.," Adsorption of Sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite –like Compound. Effect of temperature, pH and

References.....المصادر والمراجع

ionic Strength", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 154, p.399, (1999).

[81] Lv L., He J., Wei M., Evans D.G., and Duan X., " Uptake of Chloride ion from Aqueous Solution by Calained Layered Double Hydroxide: Equilibrium and Kinetic Studies ", Water Research ,40, p.735, (2006).

[82] Badreddine M., Khaldi M., Legrouri A., Banoug A., Chaouch M., De Roy A., and Bessd J. P.," Chloride –hydrogeno Phosphate ion- exchange into the Zinc /Aluminum – Chloride Layered Double Hydroxide", Materials Chemistry and Physics ,52, p.235,(1998).

[83] Tian Y., Wang G., Li F., and Evans D.G.," Synthesis and thermo-optical Stability of O-methyl red –intercalated Ni/Fe Layered Double Hydroxide material", Materials Letters, 61, p.1662, (2007).

[84] Zhongliang W., Enbo W., Lei G., Lin X., " Synthesis and Properties of Mg₂Al Layered Double Hydroxides Containing 5-fluorouracil ", Journal of Solid State Chemistry,178, p.736,(2005).

[85] Rashad Gh. M., Someda H.H., " Synthesis of Zinc –Aluminum - Layered Double Hydroxide and Their Application in Removal of Technetium from Aqueous Solution", Arab Journal of Nuclear Science and Application, 48(2),p.22,(2015).

[86] Mahlerbe F., and Pierre J., " Investigating the Effect of Guest –Host Interactions on the Properties of Anion –Exchanged Mg/Al Hydrotalcites", Journal of Solid State Chemistry,155, p.3332,(2000).

[87] Das J., Patra B.S.,Bliarsingh N., Parida K. M., " Adsorption of Phosphate by Layered Double Hydroxide in Aqueous Solution", Applied Clay Science , 232,p.252-260,(2006).

[88] Marcio J .D. R., Fabiano S., Jairo T., Joao B.V., " Effect of PH , Temperature and ionic Strength on Adsorption of sodium dodecylbenzen Sulfate into Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides", Journal of physics and chemistry of solids , 65, P.487,(2004) .

[89] Hamida .E.S., Nahlah. J. H , "A thermodynamic study of the adsorption of sulphate and nitrate ions on the surfaces of zinc aluminum dihydroxide nanoparticles". IOP Conf .Series Materials science and,Engineering , Vol.571,(2017)

[90] Murrel J. N., and Bucher E. A., " Properties of Liquids and Solution", Jhon Wiley and Sons ,New York ,255,(1982).

References.....المصادر والمراجع

- [91] Cardoso L. P., Celis R., Cornejo J., and Valim J., " Layered Double Hydroxide as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides", *J.Agric .Food Chem.* ,54, p.5968,(2006).
- [92] Cornejo j.,Celis R., Avlovic I.P., Ulibarri M.A., and Hermosin M.C.," Structural Changes in Phenol-intercalated Hydrotalcite caused by heating ", *J. Mater. Chem.*, 35, p.771,(2000).
- [93] Hin Hussein M. Z., Sarijo S. H., Yahaya A. Hj., Zainal Z., " Synthesis and Characterization of Hippurate - Layered Double Hydroxide Nanohybrid and Investigation of its Release Property ", *J. Iran. Chem. Son.*, Vol. 7,p. 45,(2010).
- [94] Elkhatabi E. H., Lakraimi M., Badreddine M., Legrouri A., Cherkaoui O., Berraho M., " Removal of Removal Blue from Waste water by Zinc- Aluminum – Chloride - Layered Double Hydroxide " , *Applied Water Science* , 3,p.431-438,(2013).
- [95]. Anad . M . F , Hamieda . E . S , and M. N. AL-Baiati, "Synthesis a novel nano graft co-polymer and studying the swelling behaviors using different molar ratios of acrylic acid monomer", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* , (2019)
- [96] Adamson. A. W, and Gast .A.P., "Physthical chemistry of Surface",6th ed ,John willey and son .Inc.,New York,pp370 -340,(2001)
- [97] Kipling J.J.," Adsorbents from Solution of Non Electrolytes " , Academic Press, London , New York,(1965).
- [98] Giles C.I., and Amith D., J." Colld .Interface Sci., 47.,111,(1974).
- [99] Smigiel K. D., et al. "The identification of polyester fibers dyed with disperse dyes for forensic purposes." *Molecules* 24.3, 613, (2019).
- [100] Grommena R., Hauteghem I.V., Wambeke M.V., and Verstraete W., "An improved nitrifying Enrichment to Remove Ammonium and Nitrate from Freshwater Aquaria Systems " , *Aquaculture* ,211, p .115-124,(2002).
- [101] Nuha .Y, "Study Of Adsorption Process For Some Dyes Compounds On The Surface of (Triethanolamineglycerolmaleate) Polymer," MSc Thesis, Department of Chemistry, college of science, Al-Nahrain university, Iraq,(2006).
- [102] Aoki T., & Munemori M., "Water Rose", 16, 793,(1982).

References.....المصادر والمراجع

- [103] Namsiveayam C., and Angeetha D ., "Removal and Recovery Nitrate From Water by ZnCl₂ Activated Carbon from coconut Core Pith ,an Agriculture Solid Waste ", India Journal Chemical Technology , Vol.12, September, p.513-521,(2005).
- [104] Ali A., Amir H. M., Simin N., Roshanak R. K., Mohammad S.," Nitrate Removal from Aqueous Solution by Using Modified Clinoptilolite Zeolite", Arch Hyg Sci,3(1), 21-29,(2014).
- [105] Panday K. K., Prased G., Singh V.N.," Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption on Fly ash Wollastonite", J. Chem. Techol. Biotechnol. A-Chemical Technology, 34, p.367-74,(1984).
- [106] Elapasery M., et al. "Microwave Assisted Synthesis of Some Azo Disperse Dyes withAntibacterial Activities. Part 1." Egyptian Journal of Chemistry 62.5, 853-859, (2019).
- [107] Atkins P.W., "Physical Chemistry ", 7th , Oxford University Press, Oxford , (2002).
- [108] Mayes. A . K , Hamida .E . S , & Hanaa.,A . A., "Adsorption of Albumin and Creatinine on Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles," International J. of Pharmaceutical Quality Assurance,Vol. 10 ,No.04,pp. 689-695,(2019).

Abstract

The pollution of the water is the most important reason that effects on human health. To eliminate this problem nanocomposite (Zn/Al-LDH) was synthesized, it has the ability to detention the anionics (PO_4^{3-} , CH_3COO^-) between their layer (66)

This study dealt with the adsorption of some negative ions polluting water on the surfaces of (Zn/Al-LDH). These nanocomposites were diagnosed through the infrared spectroscopy technique for the zinc aluminum layers, as well as the atomic force microscope (AFM) to determine the atomic clusters of these layers.

In this study the effect of experimental factors which are, initial concentration of anions (10-50ppm) adsorbent dosage and contact time to investigate the efficiency of synthesized nanocomposite (Zn/Al-LDH) in removal of these anions. The equilibrium data were adequately represented by Langmuir and Freundlich models. using UV-visible spectroscopy and the results indicate that these anions adsorption onto the surface of (Zn/Al-LDH) nanocomposite follow to the Freundlich isotherm.

As for the effect of temperature on adsorption, which falls within the temperature range (298-318 K), the results showed that the amount of adsorption increases with increasing temperature for the negative ions, phosphate and acetate, and by calculating the values of the (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} , ΔS_{ad}) thermodynamic functions, it became clear from the results that the ΔH_{ad} values were positive when the temperature increased, and this means the reaction is endothermic for the negative ions of phosphate and acetate.

As for the values of (ΔG_{ad}), the results showed positive values when adsorption of phosphate ions This means that the adsorption is not spontaneous. As for the negative values that appeared, they indicate the spontaneity of adsorption at those temperatures. As for (ΔS_{ad}) for phosphate, all values were positive for MR=6, MR=3 ratios, and this means that adsorption is more random for these ratios, MR=2 ratio contains negative values, meaning that adsorption is less random

As for the (ΔG_{ad}) values for acetate ions, it was found that all values were negative for MR= 6 and MR= 3 ratios, and this indicates the spontaneity of adsorption for these ratios, as for MR= 2 ratio most of its values are positive, meaning that the adsorption on their surfaces is not spontaneous. The (ΔS_{ad}) values for acetate all showed positive values, meaning that the adsorption is random and irregular.

The effect of the pH solution (4,7,10) on the adsorption process was studied, and the results was found followed the order :

$$\text{pH} = 4 > 7 > 10$$

The results of adsorption of phosphate ions as the follow:

$$\text{MR}= 2 \quad 11.106 > 10.518 > 9.753$$

$$\text{MR}=3 \quad 22.212 > 20.800 > 19.506$$

$$\text{MR}=6 \quad 12.871 > 11.576 > 10.635$$

The results for acetate ions were as the follow:

$$\text{MR}= 2 \quad 18.895 > 18.193 > 17.667$$

$$\text{MR}=3 \quad 20.325 > 19.886 > 19.711$$

$$\text{MR}=6 \quad 13.725 > 13.491 > 13.374$$

As for the adsorption kinetics data of phosphate and acetate ions onto the surface of zinc aluminum dihydroxide layers when using different concentrations and fixed weights of the adsorbent surface and at 298K and pH = 7, it was found that the value of the adsorption rate constant k_{ad} for negative ions increases as the concentration of the solution decreases, as shown.

$$C_0 \text{ (ppm)} = 10 > 20 > 30 > 40 > 50$$

The k_{ad} values at different concentrations of phosphate solution were as the follow:

$$MR=2 \quad 0.5040 > 0.4292 > 0.3173 > 0.1967 > 0.0893$$

$$MR=3 \quad 0.5190 > 0.4395 > 0.3761 > 0.2369 > 0.0047$$

$$MR=6 \quad 0.6310 > 0.6023 > 0.4997 > 0.3911 > 0.0951$$

Also k_{ad} values varied with different concentrations of acetate, with the highest value given at the lowest concentration, as shown:

$$MR=2 \quad (0.7738, 0.5806, 0.6257, 0.5277, 0.5626)$$

$$MR=3 \quad (0.8039, 0.5915, 0.6407, 0.7728, 0.6333)$$

$$MR=6 \quad (0.6984, 0.5491, 0.6944, 0.6603, 0.5868)$$

As for the change in the value of k_{ad} with increasing temperature and the concentration of the adsorbent being constant, it increases with increasing temperature and its value was as the follow:

$$T(K) = 318 > 308 > 298$$

Values of the adsorption rate constant when adsorption of phosphate ions at different temperatures:

$$MR=2 \quad 0.6448 > 0.5053 > 0.3603$$

$$MR=3 \quad 0.6726 > 0.6437 > 0.4353$$

$$MR=6 \quad 0.8574 > 0.6401 > 0.4046$$

Values of the adsorption rate constant when adsorption of acetate ions at different temperatures:

MR= 2 0.8565 > 0.5988 > 0.4737

MR=3 0.6038 > 0.4207 > 0.4151

MR=6 0.7816 > 0.5795 > 0.4710

As for the activation energy values, E_a , they varied according to the molar ratios when adsorption of phosphate and acetate ions, where MR = 6 when immobilizing phosphate ions gave the best rate of adsorption, and its activation energy was equal to 29.643J/mole, while the best rate for adsorption of acetate ions was MR = 2, and its activation energy was 23.259 J/mol

But with regard to the limited X-ray ratio of the nanocomposites, it turns out that this dihydroxide nanocomposite has a crystalline structure and a crystalline unit with a size for each ratio of MR=2 (5.93nm), MR=3 (4.43nm), MR=6 (4.35nm).

It turned out that the surfaces of the nanocomposite, as revealed in the atomic force microscope (AFM), were in the form of peaks, and some of them were in the form of spherical aggregates of different dimensions.



University of Kerbala.

Collage of Education for Science.

Department of Chemistry

***Kinetic- Thermodynamic Studies of Adsorption for Phosphate
and Acetate Ions on the (Zn/Al) Nano Double Hydroxide
Surfaces***

A Thesis Submitted

*The Council of the College of Education for Science /University of Kerbala
In Partial Fulfillment of the Requirements for the Master Degree in Chemistry*

by

Hawraa Salman Kadhim Salman

Supervised by

Asst. Dr. Hamieda Edan Salman

6 -1445 A.H

1- 2024 A.D