



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

ازالة صبغتي Azure A و Coomosisie brilliant blue G -250 من  
محاليلها المائية بأستخدام أوكسيدين متراكبين نانويين نوع سباينل  
MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO كسطحين مازين

رسالة

مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء , كجزء من متطلبات الحصول على شهادة  
الماجستير في علوم الكيمياء

كتب بواسطة

منال سامي عبدالرضا الفتلاوي

(بكالوريوس كيمياء / علوم كيمياء – جامعة كربلاء ٢٠٢٠)

بإشراف

أ.د. منير عبد العالي عباس الدعمي

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿لَقَدْ مَنَّ اللَّهُ عَلَى الْمُؤْمِنِينَ إِذْ بَعَثَ فِيهِمْ رَسُولًا مِنْ  
أَنْفُسِهِمْ يَتْلُو عَلَيْهِمْ آيَاتِهِ وَيُزَكِّيهِمْ وَيُعَلِّمُهُمُ الْكِتَابَ  
وَ الْحِكْمَةَ وَإِنْ كَانُوا مِنْ قَبْلُ لَفِي ضَلَالٍ مُبِينٍ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ

(سورة آل عمران- الآية ١٦٤ )

## ﴿إقرار المقوم اللغوي﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة (ازالة صبغتي Azure A و Coomosisie brilliant blue من محاليلها المائية باستخدام اوكسيدين متراكبين نانويين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO كسطحين مازين)

في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (منال سامي عبدالرضا علوان) تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:  
الاسم: د. مسلم مالك الاسدي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية العلوم الاسلامية

التاريخ: / / 2025

## ﴿إقرار المقوم العلمي الأول﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (إزالة صبغتي Azure A و Coomosis brilliant blue من محاليلها المائية باستخدام اوكسيدين متراكبين نانويين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  كسطحين مازين)

في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (منال سامي عبدالرضا علوان) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع: 

الاسم: د. شذى عبد الامير جواد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: / / 2025

## ﴿إقرار المقوم العلمي الثاني﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (ازالة صبغتي Azure A و Coomosisie brilliant blue

G- 250 من محاليلها المائية باستخدام اوكسيدين متراكبين نانويين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$

و  $MnFe_2O_4-MgO$  كسطحين مازين )

في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (منال سامي

عبدالرضا علوان) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة .

التوقيع:



الاسم: د. فاطمة عبد وناس عباس

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

التاريخ: 2025 / /

## إقرار المشرف

أقر بأن إعداد الرسالة الموسومة :

ازالة صبغتي **Azure A** و **Coomosie brilliant blue G- 250** من محاليلها المائية  
باستخدام اوكسيدين متراكبين نانويين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -**MgO** كسطحين  
مازين

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



التوقيع :

المشرف: ا. د. منير عبد العالي عباس الدعيمي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2025/

## إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع: 

المشرف: د. شذى عبد الامير عباس

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2025/

## إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة

ازالة صبغتي **Azure A** و **Coomosie brilliant blue G- 250** من محاليلها المائية  
باستخدام اوكسيدين متراكبين ناتويين نوع سبائيل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ - $MgO$  كسطحين  
مازين

وقد ناقشنا الطالبة (منال سامي عبدالرضا علوان) في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها  
جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء التحليلية وبتقدير ( امتياز )

### رئيس اللجنة



الاسم: د. عبد الباري مهدي ماهود  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية الصيدلة  
التاريخ: 2025/ /

### عضو اللجنة



الاسم: د.جهان حميد عبد الامير  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة  
التاريخ: 2025/ /

### عضو اللجنة



الاسم: : صالح هادي كاظم  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة بابل /كلية العلوم  
التاريخ: 2025/ /

### عضو اللجنة (المشرف)



المشرف: د. منير عبد العالي  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان : جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة  
التاريخ: 2025/ /

### مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة



الاسم: د. حميدة عيدان سلمان  
المرتبة العلمية: أستاذ  
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة  
التاريخ: 2025/ 2 / 2

## الشكر والتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم  
(يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)  
صدق الله العلي العظيم  
سورة المجادلة ( ١١ )

أشكر الله عزوجل الذي رزقني من العلم مالم أكن أعلم , وأعطاني من القوة والمقدرة مايكفي لاتمام هذا العمل المتواضع .

تتناثر الكلمات حبا على صفائح الاوراق لكل من علمني وصحح عثراتي ابعث تحية شكر واحترام واثني ثناء حسنا الى كل من ساندني . وأيضا وفاء وتقديرا واعترافا مني بالجميل اتقدم بجزيل الشكر لاولئك الذين يبحثوا جهدا في مساعدتنا في مجال البحث العلمي , إلى استاذي المشرف على رسالتي الأستاذ الدكتور منير عبد العالي عباس الدعي لإقتراحه موضوع البحث ولإشرافه على الرسالة ورأيه الذي اغنت محتواها العلمي , ولما احاطني به من توجيهات ونصائح وتشجيع في كتابة البحث , ودعمة المتواصل لي , أسأل الله أن يجزيه خير الجزاء ووفقه الله لكل خير وسدد خطاه ليبقي شمعة تنير درب لطلاب العلم والمعرفة.  
كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة , جامعة كربلاء , ورئيس قسم الكيمياء أ.د.محمد ناظم بهجت, وأساتذة قسم الكيمياء لما ابده من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة ولتوجيهاتهم السديدة خلال مدة الدراسة.

كما اتقدم بخالص شكري وتقديري الى م.م.الاء هادي حسين لمساندتها ودعمها المستمر .

كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم , جامعة بابل , ورئيس قسم الكيمياء , وأساتذة قسم الكيمياء لما ابده من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة خلال مدة الدراسة. كما أتقدم بالشكر إلى جميع زملائي من اساتذة وطلبة الدراسات العليا ولأكل من ساندني وعلمني حرفا جزيل الشكر والتقدير إلى من كانوا بعد الله سبحانه سندي وعوني عائلتي لاهتمامهم وتشجيعهم المتواصل

وفي الختام لا جعله الله منا اخر الاعمال وما كان لهذا البحث أن يتم لو لا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولاً وآخراً.



## الإهداء

بسم الله خالق الأكوان ومنشأ الأنام وباسط الأرض ورافع السماوات

بعد التوكل على الله الكريم ورسوله النبي النقي الهادي المهدي المختار الحكيم محمد الأمين وال بيته  
الطيبين الطاهرين

أما بعد أهدي تخرجي إلى فقيدي وصاحب الفضل الأكبر من بعد الله سبحانه وتعالى والداعم الأول لي  
والذي العزيز رحمه الله تعالى والى والدتي العزيزة حفظها الله تعالى

والى عائلتي و سندي وعزوتي زوجي الغالي الشيخ أحمد البرقعوي والى قرّة عيني ولدي مصطفى  
والى روح ابنتي فاطمة وابني مرتضى .

والى من شد عزمي من اخوتي واخواتي .

العميد: خالد سامي الفتلاوي

العقيد: ماجد سامي الفتلاوي

العقيد: رافد سامي الفتلاوي

المهندس: حسين سامي الفتلاوي

الدكتور: محمد سامي الفتلاوي

## الخلاصة:

تضمنت الرسالة تحضير سطحين مركبين مكونين من أكاسيد المنغنيز والحديد على شكل بنية بهيئة بسيطة من الأسباينل ( $MnFe_2O_4$ ) والأسباينل المحمل على أكسيد المغنسيوم  $MnFe_2O_4$ -MgO لإزالة صبغتي Azure A و Coomosis brilliant blue G-250 من خلال عملية الامتزاز , تم تحضير المركبات  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO بطريقة الترسيب المشترك لأكاسيد الفلزات بإستخدام كاربونات الصوديوم كعامل مرسب , وتم تشخيص المواد المحضرة بأستخدام تقنيات متقدمة مثل الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) , حيود الأشعة السينية (XRD) , مجهر المسح الالكتروني (SEM) , مجهر القوة الذرية (AFM).

كما أجريت دراسة لتحديد الظروف الفضلى لعملية الامتزاز والتي تضمنت ( زمن الاتزان , وزن السطح الماز , الدالة الحامضية pH , تأثير الشدة الأيونية , تأثير درجة الحرارة , الأيزوثيرمات) أظهرت النتائج أن زمن اتزان امتزاز صبغة Azure A على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  هو ١٠ دقائق ووزن السطح الماز 0.01g وعند pH= 8 بالنسبة لسطح الماز  $MnFe_2O_4$  , بينما كان زمن امتزاز الصبغة على السطح الماز 0.005g وعند pH= 8 بالنسبة للسطح الماز المحمل ( $MnFe_2O_4$ -MgO)

أما بالنسبة للصبغة CBBG-250 أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل عند زمن 10 دقائق ووزن السطح الماز 0.01g ودالة حامضية pH=2 بالنسبة للسطح الماز  $MnFe_2O_4$  , بينما كان زمن الاتزان 5 دقائق ووزن السطح الماز 0.008g عند pH= ٢ بالنسبة للسطح الماز المحمل  $MnFe_2O_4$ -MgO.

وكان للشدة الأيونية تأثير واضح على عملية الامتزاز إذ أتضح أن سعة الامتزاز تناقصت مع زيادة تركيز الشدة الأيونية لكلا الصبغتين.

تمت دراسة إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 بأستخدام السطحين المازين ( $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO) بدرجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298,308,318,328,338K) لتعيين

أيزوثيرمات الامتزاز والدوال الترموديناميكية.

أستخدم نماذج أيزوثيرمات لانكماير, فريندلش وتمكن من اجل وصف الأيزوثيرمات التجريبية وثوابت الأيزوثيرمات, وأظهرت بيانات الاتزان لصبغتي Azure A و CBBG-250 بأنها تتفق مع أيزوثيرم فريندلش وتمكن بشكل جيد على السطحين المازين ( $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO)

ولا ينطبق على أيزوثيرم لانكماير , وشكل الأيزوثيرم لكلا الصبغتين يأخذ شكل حرف S طبقاً لتصنيف جيلز.

تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية وهي طاقة كبس الحرة  $\Delta G$  و المحتوى الحراري  $\Delta H$  و الانتروبي  $\Delta S$  أظهرت النتائج أن قيم  $\Delta G$  السالبة لصبغة Azure A تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية و أن قيمة  $\Delta H$  السالبة باعثة للحرارة و  $\Delta S$  السالبة أنخفاض بالعشوائية و على العكس من ذلك أن صبغة CBBG-250 أظهرت قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى أن يحدث عملية الامتزاز ماصة للحرارة و ترتبط بزيادة بالعشوائية نتيجة ارتباطها على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  و أن  $\Delta G$  السالبة تشير إلى عملية الأمتزاز تلقائية بينما أظهر السطح الماز  $MnFe_2O_4$ -MgO على الصبغه قيم للدوال الترموديناميكية  $\Delta G$  السالبة عملية تلقائية و  $\Delta S$  و  $\Delta H$  الموجبة في صبغة CBBG-250 تشير إلى أن عملية الامتزاز ماص للحرارة Endothermic و زيادة في العشوائية بسبب التصاق جزيئات الصبغة بالسطح أما بالنسبة لقيم  $\Delta G$  السالبة و  $\Delta H$  و  $\Delta S$  الموجبة في صبغة Azure A تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية و ماصة للحرارة و زيادة العشوائية في النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة على السطح الماز  $MnFe_2O_4$ -MgO.

تمت المقارنة بين استعمال كلا السطحين لامتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 وقد وجد أن امتزاز كلا الصبغتين على السطح الماز المحمل  $MnFe_2O_4$ -MgO كان أفضل من استعمال السطح الماز  $MnFe_2O_4$ .

## قائمة المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	ت
I – II	الخلاصة	
III-V	قائمة المحتويات	
VI –VII	قائمة الجداول	
VIII-X	قائمة الاشكال	
XI	قائمة الرموز والاختصارات	
<b>الفصل الأول / الجزء النظري</b>		
1	المقدمة	1-1
2	الامتزاز	2-1
٤	أنواع الامتزاز	3-1
٤	الامتزاز الفيزيائي	1-3-1
4	الامتزاز الكيميائي	2-3-1
6	العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	4-1
7	تركيز المادة الممتزة	1-4-1
٧	طبيعة المادة الممتزة	2-4-1
٨	طبيعة المادة المازة	3-4-1
٨	الذالة الحامضية	4-4-1
٨	درجة الحرارة	5-4-1
٩	الشدة الأيونية	6-4-1
١٠	المذيب وقاعدة تروبي	7-4-1
١1	أيزوثيرمات الامتزاز	5-1
13	نظريات الامتزاز	6-1
13	معادلة لانكماير للامتزاز	1-6-1
15	معادلة فريندلش للامتزاز	2-6-1
17	معادلة تمكن للامتزاز	3-6-1
18	العوامل المساعدة (المحفزة) كأسطح مازة	7-1
19	العوامل المحفزة الفلزية	1-7-1
19	العوامل المحفزة المترابكة	2-7-1
٢٠	السيانيل	8-1
٢١	التلوث بالصبغات	9-1
٢٣	صبغة Azure A	1-9-1
23	صبغة CBBG-250	2-9-1

25	المسح في الادبيات	10-1
٣٠	الهدف من الدراسة	11-1
الفصل الثاني / الجزء العملي		
27	الاجهزة المستخدمة	1-2
28	المواد الكيميائية	2-2
29	تحضير العوامل المحفزة (السطح الماز) بطريقة الترسيب المشترك	3-2
29	تحضير السطح الماز $MnFe_2O_4$ المجرد	1-3-2
٣٠	تحضير السطح الماز $MnFe_2O_4-MgO$	2-3-2
30	تشخيص السطح الماز	4-2
30	تحضير المحاليل القياسية لصبغتي Azure A و CBBG-250	5-2
31	تحضير محاليل الاملاح	6-2
31	تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة	7-2
35	الاختبارات الأولية	8-2
35	دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز	9-2
36	تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز	1-9-2
36	تأثير وزن السطح الماز	2-9-2
36	تأثير الدالة الحامضية	3-9-2
37	تأثير الشدة الأيونية	3-9-2
37	تأثير درجة الحرارة	5-9-2
37	أيزوثرمات الامتزاز	10-2
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
38	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ المركب نوع سباينل	1-3
38	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية FT-IR	1-1-3
39	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية XRD	2-1-3
40	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية FE-SEM	3-1-3
41	تشخيص السطح الماز $MnFe_2O_4$ بتقنية AFM	4-1-3
42	الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ المركب نوع سباينل	2-3
42	زمن الاتزان	1-2-3
43	أيزوثرمات الامتزاز	2-2-3
54	وزن السطح الماز $MnFe_2O_4$	3-2-3
٥5	تأثير الدالة الحامضية	4-2-3
57	تأثير الشدة الأيونية	5-2-3

59	تأثير درجة الحرارة	6-2-3
٦١	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية FT-IR	3-3
62	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية XRD	1-2-3
63	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية FE-SEM	2-2-3
٦٤	تشخيص السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO بتقنية AFM	4-2-3
65	الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO المركب نوع سباينل	4-3
65	زمن الاتزان	1-4-3
66	أيزوثيرمات الامتزاز	2-4-3
77	وزن السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO	3-4-3
78	تأثير الدالة الحامضية	4-4-3
80	تأثير الشدة الأيونية	5-4-3
82	تأثير درجة الحرارة	6-4-3
84	مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> و MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلهما المائية.	5-3
85	الاستنتاجات	6-3
86	التوصيات	7-3
87	المصادر	

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
5	مقارنة بين الامتزاز الكيميائي و الامتزاز الفيزيائي	1-1
13	أنواع الأيزوثيرمات	2-1
20	تصنيف المواقع الفعالة للعوامل المحفزة	3-1
22	تصنيف الصبغات	4-1
24	الخواص الفيزيائية والصبغة الكيميائية لصبغتي Azure A و CBBG-250	5-1
25	مسح ادبيات صبغة Azure A	6-1
27	مسح ادبيات صبغة CBBG-250	7-1
27	الاجهزة المستخدمة في الدراسة	1-2
28	بعض صفات المواد الكيميائية	2-2
29	النسبة الوزنية المئوية للمواد الأولية المحضر منها العامل المساعد $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ -MgO.	3-2
33	قيم التراكيز والامتصاصية لصبغتي Azure A و CBBG-250	4-2
39	قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم والحجم البلوري للسطح الماز $MnFe_2O_4$	1-3
42	قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجة حرارة 298K.	2-3
44	قيم السعة الوزنية للامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).	3-3
47	قيم Ce و Ce/Qe لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.	4-3
49	قيم Log Ce و Log Qe لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندلش.	5-3
51	قيم Qe و Ln Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.	6-3
53	قيم ثوابت لانكماير و فريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ في درجات حرارية مختلفة (298-338K).	7-3
54	النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية باستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز $MnFe_2O_4$ وعند درجة حرارة 298K	8-3
56	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و	9-3

	CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن 10min و 5min ودرجة حرارة 298K.	
57	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ ودرجة حرارة 298K.	10-3
60	قيم ثابت التوازن Keq و Ln Keq والدوال الترموديناميكية $\Delta H$ و $\Delta G$ و $\Delta S$ لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	11-3
62	قيم زوايا الحبيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم والحجم البلوري للسطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO.	12-3
65	قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند درجة حرارة 298K.	13-3
67	قيم السعة الوزنية للامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).	14-3
70	قيم Ce/Qe و Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.	15-3
72	قيم Log Qe و Log Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندلش.	16-3
74	قيم Qe و Ln Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة تمكن.	17-3
76	قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO في درجات حرارية مختلفة (298-338K).	18-3
77	النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية باستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند درجة حرارة 298K.	19-3
79	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن 5min ودرجة حرارة 298K.	20-3
81	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO ودرجة حرارة 298K.	22-3



83	قيم ثابت التوازن Keq و Ln Keq والدوال الترموديناميكية $\Delta H$ و $\Delta G$ و $\Delta S$ لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	22-3
84	مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سبائيل MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> و MgO في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلهما المائية.	23-3

### قائمة الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
3	عمليات الامتصاص والامتزاز	1-1
5	الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.	2-1
6	انتقال الامتزاز من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة.	3-1
11	قاعدة تروبي (a) امتزاز احماض كاربوكسيلية من محاليل مائية على الفحم الحيواني (b) امتزاز احماض كاربوكسيلية من التلوين على سطح هلام السيلكا	4-1
12	تصنيف (Giles) لأيزوثيرمات الامتزاز	5-1
15	(a) أيزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لأيزوثيرم لانكماير	6-1
16	(a) أيزوثيرم فريندلش (b) العلاقة الخطية لأيزوثيرم فريندلش	7-1
18	(a) أيزوثيرم تمكن (b) العلاقة الخطية لأيزوثيرم تمكن	8-1
21	التركيب البلوري للسبائيل	9-1
32	طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Azure A لتحديد قيمة الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ).	1-2
32	طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة CBBG -250 لتحديد قيمة الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ).	2-2
34	منحني المعايرة لصبغة Azure A في المحلول المائي عند الطول الموجي (601nm).	3-2
34	منحني المعايرة لصبغة CBBG-250 في المحلول المائي عند الطول الموجي (585nm).	4-2
38	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1-3
39	مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2-3
40	شكل السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> بتقنية FE-SEM	3-3
41	شكل السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> بتقنية AFM	4-3
43	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Azure A و CBBG -250 باستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> عند درجة حرارة 298K .	5-3

45	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ وزمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	٦-3
45	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	٧-3
48	أيزوثيرم لانكماير لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	٨-3
48	أيزوثيرم لانكماير لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	9-3
٥٠	أيزوثيرم فريندلش لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	١٠-3
٥٠	أيزوثيرم فريندلش لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	١1-3
52	أيزوثيرم تمكن لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	12-3
52	أيزوثيرم تمكن لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.01g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	1٣-3
55	تأثير وزن السطح الماز $MnFe_2O_4$ في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 عند زمن 5min و 10min. ودرجة حرارة 298K.	1٤-3
56	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند زمن 5min و 10min. ودرجة حرارة 298K.	15-3
58	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Azure A باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ ودرجة حرارة 298K.	16-3
58	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ ودرجة حرارة 298K.	17-3
60	العلاقة بين $Ln Keq$ و $1/T$ في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجات حرارية مختلفة (298-338 K).	18-3
61	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح المازة $MnFe_2O_4$ -MgO	1٩-3

62	Mخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز - $MnFe_2O_4$ MgO	٢٠-3
63	شكل السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO بتقنية FE-SEM	21-3
٦٤	شكل السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO بتقنية AFM	٢٢-٣
66	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند درجة حرارة 298K .	23-3
68	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Azure A باستخدام 0.005g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO وزمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	24-3
68	أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.008g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	25-3
71	أيزوثيرم لانكماير لصبغة Azure A باستخدام 0.005g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	26-3
71	أيزوثيرم لانكماير لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.008g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	27-3
73	أيزوثيرم فريندلش لصبغة Azure A باستخدام 0.005g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	28-3
73	أيزوثيرم فريندلش لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.008g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	29-3
75	أيزوثيرم تمكن لصبغة Azure A باستخدام 0.005g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	٣٠-3
75	أيزوثيرم تمكن لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.008g من السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).	٣١-3
78	تأثير وزن السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 عند زمن 5min. ودرجة حرارة 298K.	32-3
79	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ عند درجة حرارة 298K.	٣3-3
81	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Azure A باستخدام السطح الماز $MnFe_2O_4$ -MgO ودرجة حرارة 298K.	٣٤-3

٨٢	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة CBBG-250 باستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO ودرجة حرارة 298K.	35-3
٨٣	العلاقة بين 1000/T و Ln Keq في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgO عند درجات حرارية مختلفة (298-338 K).	3٦-3

### قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	التعريف	
$\Delta G$	Change in free energy of compression	التغير في طاقة كبس الحره
$\Delta H$	change in enthalpy	التغير في الانتالبي
$\Delta S$	change in entropy	التغير في الانتروبي
$K_{eq}$	equilibrium constant	ثابت الاتزان
a,b,R <sub>L</sub>	Langmuir isotherm constants	ثوابت آيزوثيرم Langmuir
A <sub>T</sub> ,B	Isotherm constants enable	ثوابت آيزوثيرم Temkin
n,K <sub>f</sub>	Freundlich isotherm constants	ثوابت آيزوثيرم Freudlich
Kp,Pg	isotherm constants Redlich-peterson	ثوابت ايزوثيرم Redlich-peterson
C	concentration	التركيز
C <sub>o</sub>	Initial concentration of adsorbent	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة
C <sub>e</sub>	Concentration of adsorbent in solution at equilibrium	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان
Q <sub>e</sub>	Adsorption capacity	السعة الوزنية للامتزاز
Re%	Removal percentage	النسبة المئوية للإزالة
Abs	Absorbency	الامتصاصية
CBBG-250	صبغه Coomosis brilliant blue G -250	صبغة - صبغة Coomosis brilliant blue G -250
pH	acidic function	الدالة الحامضية
R <sup>2</sup>	Correlation coefficient	معامل الارتباط
T(K°)	absolute temperature in kelvin	درجة الحرارة المطلقة بالكلفن
t	Time	الزمن

دورة لكل دقيقة	cycle per minute	rpm
الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة	Total volume of adsorbent solution	$V_{sol}$
جزء بالمليون جزء	parts per million	ppm
الطول الموجي الأعظم للامتصاص	maximum absorption wavelength	$\lambda_{max}$
الشدة الأيونية	ionic intensity	$\mu$
دار الدواء البريطاني (British Drug House)	British Drug House	B.D.H
زوايا حيود الأشعة السينية	x-ray diffraction angle	$2\theta$
منتصف عرض الحزمة الأعظم	Mid-range beam width	d(A)
معاملات ملير	Miller's transactions	hkl
العرض التام عند منتصف الارتفاع	Full width at mid-height	FWHM
المجهر المسح الإلكتروني	scanning electron microscope	FESEM
حيود الأشعة السينية	X-ray diffraction	XRD
تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء	infrared spectrum technology	FT-IR
شحنة الأيون	Ion charge	Z
رماد قشر الأرز	rice husk ash	RHA
الكربون المنشط كربون قشرة جوز هندي	Activated carbon coconut shell carbon	IASC
كربون قشرة التمر	Date peel carbon	TSC
كربون قشرة الجوز	walnut shell carbon	GSC
قشرة الجوز هندي	walnut shell	CSC
الكربون المنشط التجاري	Commercial activated carbon	CAC
الكربون المحضر محليا من قشرة البرتقال	Locally prepared carbon from orange peel	OPC
الكربون المحضر محليا من قشرة الليمون	Homemade carbon from lemon peel	LPC

الفصل الأول

Chapter one

المقدمة

## 1-1 المقدمة

## Introduction

البيئة هي محور الحياة ومهمة والحفاظ عليها يقع على عاتق الجميع لذا يسعى الكل لحمايتها بشتى الطرق والوسائل لكن نجد أن المشكلة الأكبر هو أنه لا يزال التلوث البيئي بمواد كيميائية وخاصة المعادن الثقيلة يسبب قلق كبير ولهذا أولى الباحثون في مجال البيئة اهتمام كبير حول وجود المعادن الثقيلة في الطبيعة وتأثيرها على البيئة [1]. حيث أنها تدخل في صناعات عديدة أهمها : الأصباغ، البطاريات و الدهان والمبيدات وصناعة البنزين وغيرها كما توجد مصادر أخرى تعرضنا لخطر التلوث بالمعادن ومعظم هذه المعادن موجود في الطبيعة بكميات قليلة جدا ومنذ زمن طويل إلا أن استخدامها في الصناعة أدى إلى مشاكل بيئية وصحية عديدة لم تكن معروفة من قبل [2].

تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه، بطريقة مباشرة أو غير مباشرة يؤثر سلبياً على الكائنات الحية، أو يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة. ويؤثر تلوث الماء تأثيراً كبيراً في حياة الفرد والأسرة والمجتمع، فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية، فالماء قد يكون سبباً رئيسياً في إنهاء الحياة على الأرض إذا كان ملوثاً [3].

ينقسم التلوث المائي إلى نوعين رئيسيين، الأول هو التلوث الطبيعي، ويظهر في تغير درجة حرارة الماء، أو زيادة ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة. والنوع الآخر هو التلوث الكيميائي، وتتعدد أشكاله كالتلوث بمياه الصرف والتسرب النفطي والتلوث بالمخلفات الزراعية كالمبيدات الحشرية والمخصبات الزراعية. يأخذ التلوث المائي أشكالاً مختلفة، ويحدث تداعيات مختلفة، وبالتالي تتعدد مفاهيم التلوث المائي. فيمكن تعريفه بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي، مما يقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية، وبصفة خاصة ما يتعلق بموارده السمية وغيرها من الأحياء المائية .

كذلك يُعرف التلوث المائي بأنه تلوث لمجري الأنهار والمحيطات والبحيرات، بالإضافة إلى مياه الأمطار والآبار والمياه الجوفية، مما يجعل مياهها (غير معالجة وغير قابلة للاستخدام)، سواء للإنسان أم الحيوان أم النبات وسائر الكائنات المائية [4-6].

ومن أهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو الامتزاز على الرواسب الطينية فضلاً عن بعض تقنيات الكيمياء الفيزيائية كالتخثر Coagulation والاندماج Flocculation والتشبع بالأوزون (أزونه Ozonation) والتنافذ العكسي Reverse Osmosis والامتزاز على الكربون المنشط وأوكسيد المغنيسيوم والسليكا والطين [7]. ويعد الامتزاز من أهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الأخرى، فضلاً عن كلفته الاقتصادية الأقل. وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً إلى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي. ولا تكاد تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات الحياة قبل طرحها إلى البيئة [8].

## Adsorption

## 2-1 الامتزاز

هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والأمثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز الهيدروجين على أسطح بعض الفلزات كالنيكل والحديد [9]. تسمى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate)، كما يدعى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالسطح الماز (Adsorbent). قد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتدعى عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئية (Unimolecular Adsorption). ويشمل الامتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح الماز وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات [10]. (Multimolecular Adsorption).

سبب حدوث ظاهرة الامتزاز هو وجود بقايا من المجالات للقوى غير المشبعة وذلك بسبب التناقص غير الكامل أو الاتصال بعدد كاف من الجسيمات مع الجسيمات السطحية كما في الطور الصلب أو الطور السائل بحيث يؤدي الامتزاز إلى تشبع هذه المجالات الموجودة على السطح، مما تسبب في هذا الانخفاض في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) للسطح الماز، أي أن عملية الامتزاز تتم تلقائياً مع انخفاض في درجة حرارة المادة الممتزة، معبراً عنها ديناميكياً حرارياً عن طريق تقليل الانتروبي ( $\Delta S$ )، إذا كان هذا تتم العملية تحت الظروف الايزوثيرمية وفقاً للمعادلة التالية: [11,12].

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

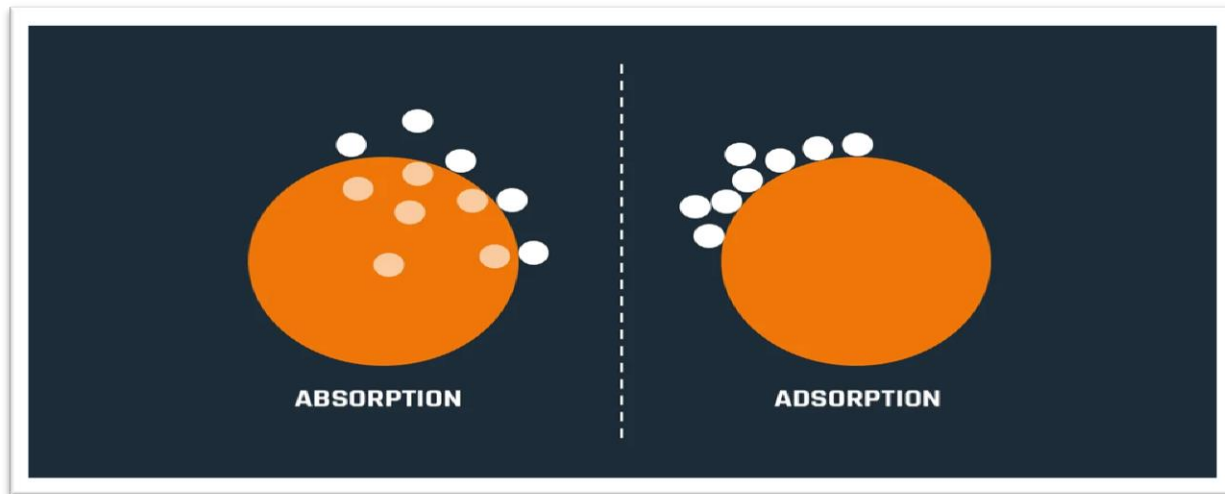


التغيير في الانثالي (ΔH) المرتبط بهذه العملية باعث للحراره، ومعظم عمليات الامتزاز طاردة للحرارة (Exothermic) [31]. في حالة Physisorption ، فإن نوع التفاعلات بين السطح الماز والمادة الممتزة هي قوى مادية مثل تفاعلات Van der Waals, ولكن في حالة chemisorptions وهي الروابط الكيميائية التي تربط الممتزات بالامتزاز [13].

العملية المعاكسة لعملية الامتزاز هي الابتزاز (Desorption) ، وهي عملية فصل الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز والعودة إلى الطور المنتشرة فيه. عادة ما يحدث الابتزاز (Desorption) عندما ترتفع درجة الحرارة إلى مستوى كافٍ لكسر قوى الترابط بين السطح الماز والمادة الممتزة [14].

تسمى عملية تغلغل الدقائق الممتزة من طور السطح الماز وانتشارها فيه بالامتصاص. في كثير من الأحيان ، غالبا ما تتحد عمليتي الامتزاز والامتصاص مع بعضها البعض ، ويطلق عليهما معًا (Sorption) كما موضح في الشكل (1,1) [15,16].

كثيرا ما تحدث هذه العملية على أسطح الممتزات المسامية ، يكون انثالي هذه العملية على الأكثر موجب بسبب الحاجة إلى عملية الانتشار داخل طور السطح الماز إلى الطاقة ، لذلك تكون العملية ماصة للحرارة (Endothermic) [17].



الشكل (1.1) يوضح عمليتي الامتصاص والامتزاز

## Types of adsorption

### 3-1 أنواع الامتزاز :

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

## Physical Adsorption

### 1-3-1 الامتزاز الفيزيائي

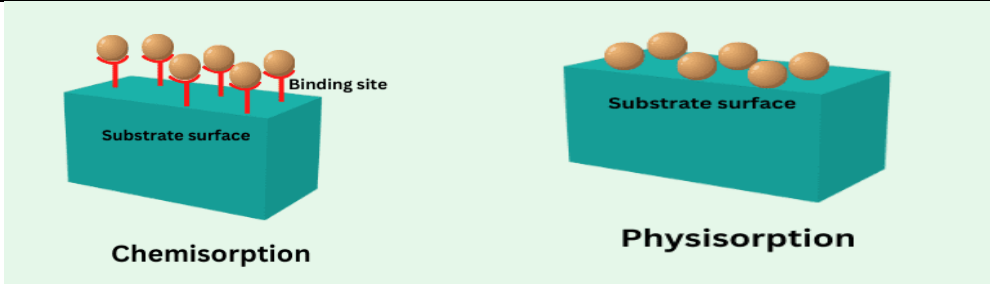
تعد سطوح بعض المواد خاملة في عملية الامتزاز بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها ، وذلك نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها ، إذ يتم الامتزاز على هذه السطوح بواسطة قوى التجاذب الطبيعي<sup>[18]</sup> . يدعى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعي أو الفيزيائي (Physical Adsorption) وفي بعض الأحيان يسمى بامتزاز فاندرفالز (Vander Waals Adsorption) ويكون الامتزاز الفيزيائي شبيهاً في طبيعته وميكانيكته بظاهرة تكاثف بخار مادة على سطح سائل المادة نفسها. ترتبط جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة بواسطة قوى فاندرفالز التداخلية الضعيفة نسبياً ، إذ يحدث على كل السطوح ولا توجد سطوح مختصة بهذا الامتزاز فعلى سبيل المثال يمكن لغاز النتروجين أن يعاني امتزازاً فيزيائياً على سطح أية مادة صلبة شرط أن تكون درجة الحرارة أقل من نقطة غليان المادة الممتزة،<sup>[19,20]</sup>

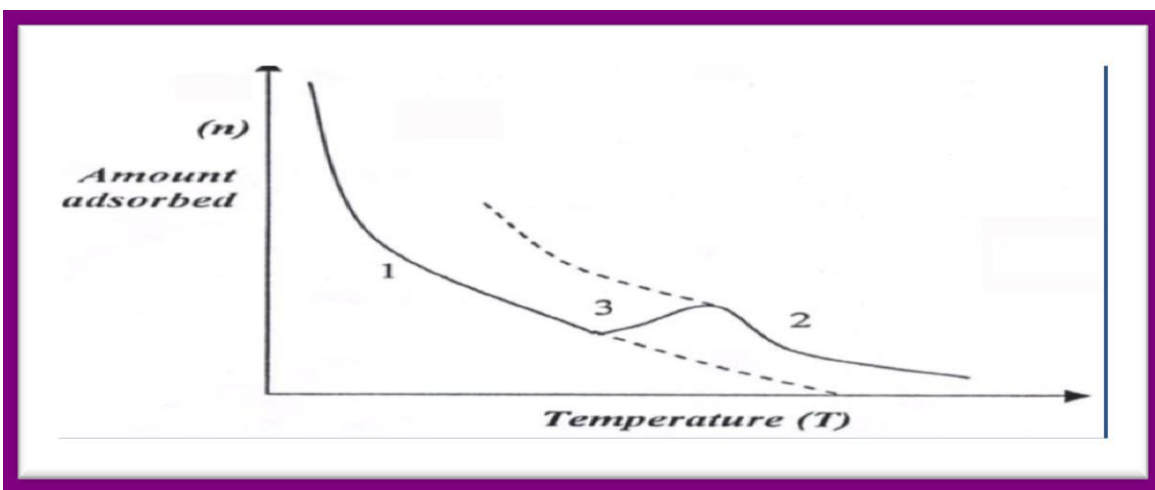
## Chemical Adsorption

### 2-3-1 الامتزاز الكيميائي

كذلك هنالك سطوح أخرى تعد نشطة في عملية الامتزاز وذلك لأن ذراتها لم تتشبع إلكترونياً، وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة إلكترونياً برغم الأواصر التي تكونها مع الذرات المجاورة إذ تميل هذه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح. ويدعى مثل هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) ويحدث هذا النوع من الامتزاز على سطوح معينة في ظروف معينة وقد لا يحدث على سطوح أخرى عند توفير الظروف نفسها أو على السطوح نفسها عند تغير الظروف المناسبة. وان درجة الحرارة لها دوراً مهماً في حدوث الامتزاز حيث يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجة حرارة واطنة ويتحول إلى كيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة العالية<sup>[21]</sup> . كما موضح في الشكل (1-3) والجدول (1-1).

الجدول (1.1) يوضح مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي [22].

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	ت
طبيعة القوى الرابطة هي الإواصر الكيميائية	طبيعة الرابطة هي قوى فاندر فالز Vander Waals Adsorption	١
حرارة الامتزاز أقل من $80\text{KJmol}^{-1}$	حرارة الامتزاز تكون أقل من $40\text{KJ mol}^{-1}$	٢
حدوث إنتقال الكتروني أو مشاركة بين المادة الممتزة و السطح الماز	لا يحدث مثل هذا الانتقال الالكتروني أو المشاركة الالكترونية.	٣
يحتاج إلى طاقة تنشيط .	لا يحتاج إلى طاقة تنشيط .	٤
يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ويطلق عليه حينئذ بالامتزاز احادي الجزيئية . Unimolecular Adsorption	يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقات جزيئية عديدة على السطح الماز ويطلق عليه الامتزاز متعدد الجزيئات Multi molecular Adsorption	٥
يحدث الامتزاز الكيميائي في درجات حرارة عالية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة.	يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة تقترب أو تقل من درجة غليان المادة الممتزة .	٦
تكون العملية غير عكسية قد تؤدي إلى حصول تفاعل كيميائي .	تكون العملية عكسية .	٧
تعتمد حرارة الامتزاز على طاقة التنشيط وعادة ماتكون عالية.	تعتمد حرارة الامتزاز على نقطة غليان المادة الممتزة وعادة ماتكون منخفضة .	٨
 <p style="text-align: center;">الشكل (١-٢) الامتزاز الفيزيائي والكيميائي</p>		9



الشكل (1-3) انتقال الامتزاز من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة ١- الامتزاز الفيزيائي ٢- الامتزاز الكيميائي ٣- منطقة الانتقال [٢١].

#### 4-1 العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

### Factors Influencing Adsorption process

للامتزاز عدة عوامل تؤثر عليه منها:

#### Concentration of Adsorbate

#### 1-4-1 تركيز المادة الممتزة

كمية المادة الممتزة تعتمد كمية المادة الممتزة على وزن معين من السطح الماز يزداد بزيادة تركيز المحلول، وذلك بثبوت درجة الحرارة، [٢٣]. قد يستمر الامتزاز ليكون عدة طبقات، [٢٤]. من المادة الممتزة على السطح الماز وعندئذ تكون الكمية الممتزة اكبر من الامتزاز احادي الطبقة، وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز [25].

## Natural of Adsorbate

## 2-4-1 طبيعة المادة الممتزة

تعتمد كمية الامتزاز على طبيعة المادة الممتزة , وعلى صفاتها وخصائصها الكيميائية , والفيزيائية , وحجم الجزيئات الممتزة , والكيمياء الفراغية , والقطبية ( ووجود المجاميع المعوضة ) كل هذه الصفات تؤثر على قابلية الامتزاز [26,27]. فمثلا امتزاز المواد التي فيها مجاميع معوضة على الحلقة الاروماتية يكون اقل من امتزاز البنزين في التراكيز الواطئة , إذ ان المجاميع المعوضة تؤدي الى زيادة المسافة بين مستوى الحلقة الاروماتية والسطح الماز ( إذا كان مستوى الحلقة موازي للسطح الماز ) , او بين مستويات الحلقات المتجاورة إذا كان الاستواء عموديا على السطح الماز . ( أما المركبات الاروماتية فيكون امتزازها اقوى ) . من المركبات الاليفاتية , و ذلك لان الحلقة سوف تمتز بشكل موازي للسطح [28] .

## Natural of Adsorbent

## 3-4-1 طبيعة المادة المازة

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز , ووجود مجاميع قطبية على السطح , يساعدها على الارتباط مع المكونات الأكثر قطبية في المحلول . كذلك يتأثر الامتزاز بالمساحة السطحية , وحجم المسامات , وزيادة المواقع الفعالة على السطح [29,30] . إذ يزداد الامتزاز على المادة الصلبة مع نقصان حجم جسيماتها) زيادة المساحة السطحية , ( لذلك نجد ان المادة المازة التي تمتلك مسامات مفتوحة ضيقة ( Narrow – porous ) لها قابلية وقوة أكبر على الامتزاز , ولكن يجب مراعات حجم الجزيئة الممتزة [31] . إذ لا يمكن للمادة المازة ذات المسامية الضيقة أن تمتز الجزيئات ذات الحجم الأكبر من حجم المسامات لذلك فإن كمية الامتزاز تزداد بزيادة المساحة السطحية للسطح الماز , بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح مما يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز [32] .

## pH Function

## 4-4-1 الدالة الحامضية

تؤثر قيمة الدالة الحامضية للمحلول على كفاءة حدوث عملية الامتزاز نتيجة تأثيرها على كل من المادة الممتزة والسطح الماز . إذ تتأثر السطوح غير المتجانسة التي تحتوي على مواقع مشحونة بشحنة موجبة , وأخرى سالبة بتغير حامضية المحلول مما يؤدي إلى تغير سعة الامتزاز [33]. وفي بعض الأحيان قد يؤدي إلى زيادة ذوبانية الممتز في المحلول , وهذا بدوره يقود إلى تقليل في سعة

الامتزاز، إذ أن فعالية ايونات  $\text{OH}^-$  أو  $\text{H}^+$  تعتمد على زيادة الدالة الحامضية للمحلول، أو نقصانها [34].

### 5-4-1 درجة الحرارة Temperature

إن تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز يعتمد على نوع الامتزاز ، وطبيعة كلا من المادة المازة والمادة الممتزة [35]. إن عملية الامتزاز هي عملية طاردة للحرارة

(Exothermic process) وحسب قاعدة لي شاتلييه (Le-Chatelier's) "

فإن نقصان درجة حرارة النظام يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز [36].

هذا على أساس عدم حصول أنتشار داخل مسامات السطح الماز، وكذلك عدم حصول عملية امتصاص، [37]. ويعزى هذا إلى أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات المادة الممتزة على السطح الماز مما يؤدي إلى انفصالها من على السطح الماز وعودتها إلى داخل المحلول [38]. (ألا أن هذا لا يمنع من شذوذ بعض أنواع الامتزاز ، فقد وجد أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز ، وأن عملية الامتزاز في هذه الحالة من النوع الماص للحرارة ) (Exothermic process) [39]. في الامتزاز الكيميائي ، فإن كمية المادة الممتزة ربما تقل أو تزداد عند زيادة درجة الحرارة اعتمادا على نوع التداخلات ، والارتباط بين السطح الماز وجزيئات المادة الممتزة ، بينما في الامتزاز الفيزيائي ، فإن النقصان في درجات الحرارة يؤدي إلى تحسين مستوى الامتزاز [40].

### 6-4--1 الشدة الأيونية Ionic strength

تلعب الشدة الأيونية للأملاح الألكتروليتية دورا كبيرا في عملية الامتزاز إذ تؤثر من جهة على ذوبانية المادة الممتزة ، ومن جهة أخرى على الصفات الفيزيائية للسطح الماز ، فإذا كانت ذوبانية الاملاح المستخدمة أعلى من ذوبانية المادة الممتزة في المذيب فإن هذا يؤدي إلى تقليل سعة الامتزاز (قاعدة تروبي) هذا من جهة ومن جهة أخرى إذا كانت المادة الممتزة بصورة أيونية ، فإن الشدة الأيونية تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة [41]. لذلك يتوقع أن تقل سعة الامتزاز وفي بعض الحالات الامتزاز قد تحصل منافسة بين المادة الممتزة والأملاح الأيونية على المواقع الفعالة للسطح

الماز , فإذا كانت سرعة امتزاز هذه الاملاح أسرع من المادة الممتزة , فإن هذا يؤدي إلى التقليل من سعة الأمتزاز [42-43].

ويمكن حساب الشدة الأيونية باستخدام المعادلة الآتية : [44].

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

حيث تمثل:

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

C: التركيز (Concentration).

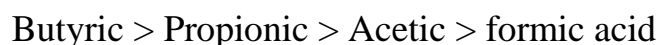
Z: شحنة الأيون (Ion charge).

## Solvent and Traube's Rule

## 7-4-1 المذيب وقاعدة تروبي

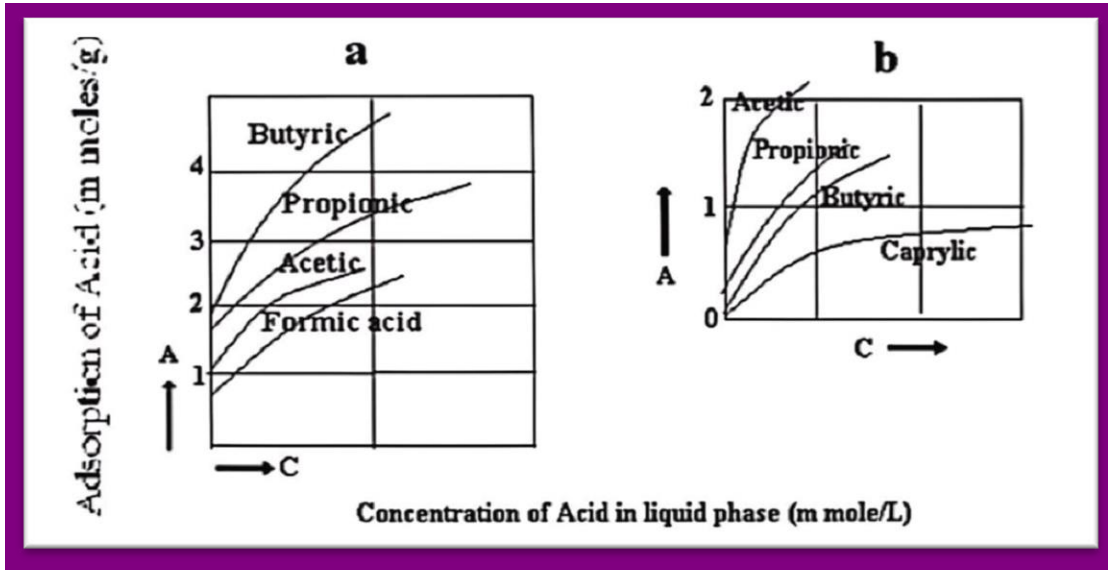
يؤثر المذيب في عملية الامتزاز بواسطة قابليته على التداخل مع الممتز (المذاب). وأن تداخل المذيب مع السطح الماز يعتمد على التركيب الكيميائي لكل منهما , كما أن تداخل المذيب مع الممتز (المذاب) في الطبقة الممتزة على السطح الماز يؤثر في عملية الامتزاز أيضا. وبصورة عامة فإن الذوبانية الواطنة للممتز في المذيب تعود إلى سعة امتزاز أكبر [45]. ومن بين أهم التجارب الأولية التي أشارت إلى تأثير نوعية المذيب إلى جانب تأثير السطح الماز هي دراسة قاعدة تروبي والتي سميت بأسمه (Traube's Rule) والتي تنص: "تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية" [46].

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



بينما الشكل (1-4 b) يوضح امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية على سطح هلام السليكا من التلوين فيظهر العكس من ذلك باستخدام مذيب لاقطبي و سطح قطبي فوجد أن سعة الامتزاز للحوامض الكربوسيلية تترتب على النحو الآتي : [47] .

Acetic > Propionic > butyric > Caprylic



الشكل (1-4) قاعدة تروبي [٤٧]

(a) امتزاز احماض كاربوكسيلية من محاليل مائية على الفحم الحيواني.  
(b) امتزاز احماض كاربوكسيلية من التلوين على سطح هلام السليكا.

## Adsorption Isotherms

## 5-1 أيزوثيرمات الامتزاز

هي العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الماز والتركيز (في حالة المحلول) أو

الضغط (في حالة الغاز) للمادة الممتزة عند حالة الاتزان وعند درجة حرارة ثابتة.

قام العالم (Giles) وجماعته بتصنيف ايزوثيرمات الامتزاز من المحاليل على سطوح المواد الصلبة إلى أربع مجاميع رئيسية هي (S , L , H , C) وتوجد ضمن هذه المجاميع الرئيسية مجاميع ثانوية



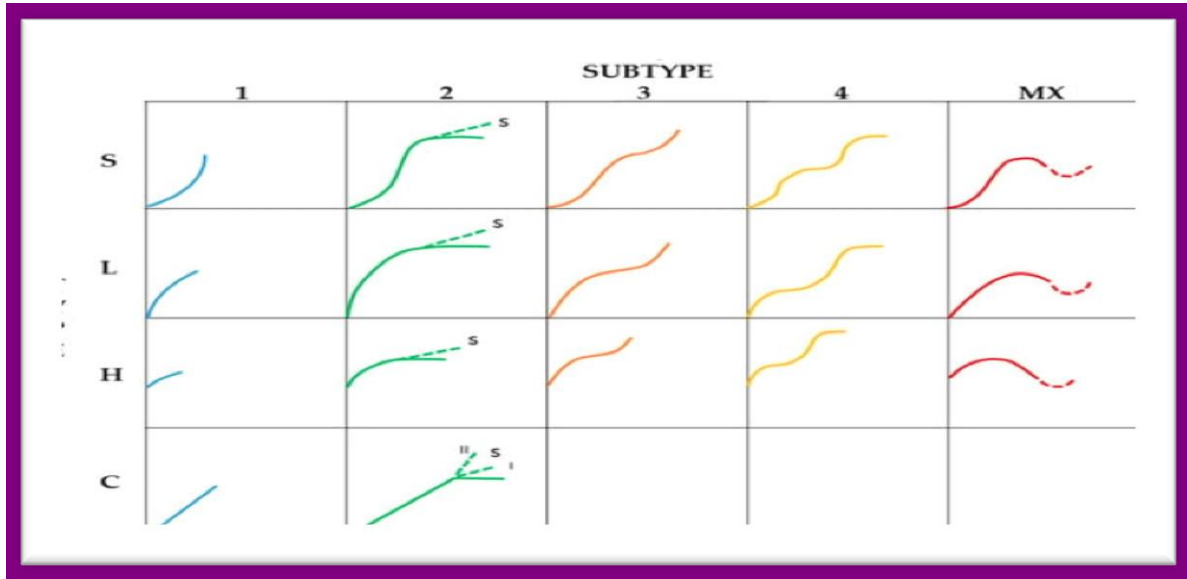
يشار إليها ب(1,2,3,4 and max) كما موضح في الشكل (5-1) [48]. بالاعتماد على زيادة تركيز المذاب في المحلول [49-50].

١- **الصف S** : يكون فيه الايزوثيرم متخذاً شكل S-shape الذي يكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز مائلاً أو عمودياً فضلاً عن أن المذيب قد يعاني امتزازاً شديداً على السطح.

٢- **الصف L** : هو خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) ويكون توجه الجزيئات على الطبقة السطحية للمادة المازة أفقياً كما أن الامتزاز يكون أحادي الطبقة .

٣- **الصف H** : يخص الامتزاز ذو الانجذاب العالي (High Adsorption Affinity) ويمكن ملاحظه هذا الايزوثيرم في المحاليل المخففة جداً وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة جداً مثل البوليمرات .

٤- **الصف C** : يشير إلى وجود معامل التوزيع (Partition constant) بين المادة الممتزة من جهة والمحلل مع السطح الماز من جهة أخرى. كما يدل على احتمالية عالية لحدوث الامتزاز الكيميائي [51].



الشكل (5-1) تصنيف (Giles) لآيزوثيرمات الامتزاز. [48]

## Theories of Adsorption

## 6-1 نظريات الامتزاز

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

جدول (2-1) انواع الأيزوثيرمات

Isotherm	Type of adsorption	Equation
Langmuir <sup>[52]</sup>	Physical and Chemical	$Q_e = \frac{abCe}{1 + bCe}$
Freundlich <sup>[53]</sup>	Physical and Chemical	$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log Ce$
Temkin <sup>[54]</sup>	Chemical	$Q_e = B \ln A (A_T \cdot Ce)$
Redlich-peterson <sup>[55]</sup>	Physical and Chemical	$Q_e = \frac{Kp}{1 + apg}$
Toth <sup>[56]</sup>	Multimolecular Physical	$Q_e = \frac{aCe}{(K_T + Ce^n)^{1/n}}$

### 1-6-1 معادلة لانكماير للامتزاز

#### Langmuir Adsorption equation

وضع العالم لانكماير معادلة رياضية خاصة لعملية الامتزاز ففي سنة 1916 اقترح معادلة لتفسير أيزوثيرم الامتزاز من نوع (L) وبحسب تصنيف (Giles) أن هذه المعادلة اعتمدت على عدد من الفرضيات وهي كما يأتي [57-58]:

- ١- إن سطح المادة الصلبة يحتوي على مواقع امتزاز سميت مواقع فعالة , وكل موقع من هذه المواقع , يمكن أن يحصل عليه امتزاز جزيئة واحدة من المادة الممتزة .
- ٢- إن جميع طاقة هذه المواقع متكافئة .

٣- إن هذه المواقع جميعها لها القابلية نفسها على أمتزاز جزيئات المادة الممتزة , أذ يكون الامتزاز على موقع معين لايتاثر بالامتزاز على الموقع المجاور له .

ومن أهم الفرضيات نستنتج أن الامتزاز يكون من طبقة واحدة أحادي الجزيئة , إذ تزداد كمية المادة الممتزة على السطح زيادة سريعة في البداية, ثم تبدأ بالثبات تدريجيا , وذلك بسبب انفصال بعض الجزيئات من السطح نتيجة التهيج الحراري مؤديا إلى مايعرف بالأبتزاز, وعندما تتساوى سرعة الامتزاز مع سرعة الابتزاز تكون في حالة توازن [59] .

و يمكن كتابة المعادلة بالشكل الآتي: [60]

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

المعادلة (3-1) تمثل معادلة لانكماير للامتزاز من المحلول إذ أن : [61]

Qe: السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg.g<sup>-1</sup>).

Ce: تركيز (المذاب) الممتز عند الاتزان بوحدات (mg.L<sup>-1</sup>).

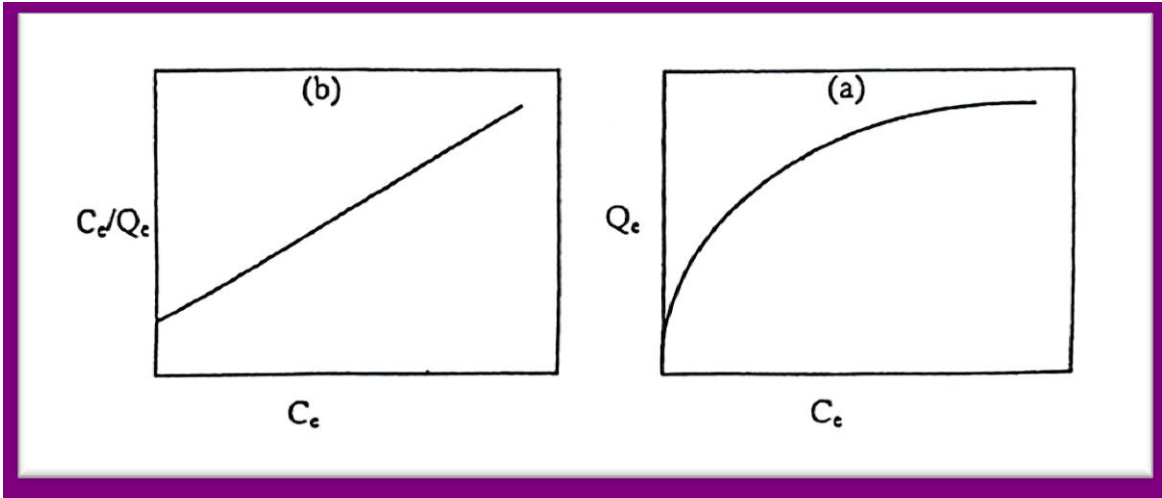
a: سعة الامتزاز العظمى عندما يتشبع سطح الامتزاز كلياً بوحدات (mg.g<sup>-1</sup>).

b: ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز أو ثابت الاتزان بوحدات (mg . L) كما مشار في المعادلة (3-1)

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

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

وعند رسم Ce/Qe مقابل Ce فان الميل يساوي 1/a وتقاطعها يساوي القيمة 1/ab , كما في الشكل (6-1) [62]



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

### 2-6-1 معادلة فريندلش للامتزاز

#### Freundlich Adsorption Equation

في هذا الايزوثيرم يفترض ان الامتزاز يتغير تغيرا لوغاريتميا مع الضغط ففي عام (1926م) وضع العالم الالمانى فريندلش (Freundlich) معادلة تعد من أهم المعادلات المستعملة بنجاح في حالة الامتزاز من المحلول فقد تكون السطوح معظمها غير متجانسة (Hetrogeneous), اي أن تغيرات الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب وقوع مواقع الامتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة, وهذا يؤدي إلى تغير في ايزوثيرم الامتزاز [63]. وبذلك وضعت معادلة فريندلش لتمثيل التغير في مقدار المادة الممتزة (Qe سعة الامتزاز) في وحدة المساحة أو كتلة المادة المازة مع تركيز الاتزان (Ce), والصيغة الرياضية لمعادلة فريندلش تكون كما في المعادلة (5-1) [64].

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

وبأخذ لوغارتم المعادلة (5-1) نحصل على

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

حيث ان: [65]

$(K_f, n)$  ثوابت فريندلش التجريبية

$n$  مقياس لشدة الامتزاز

$K_f$  مقياس لكمية الامتزاز

التي يمكن الحصول عليها من رسم العلاقة بين  $(\log Q_e)$  مقابل  $(\log C_e)$  حيث نحصل على خط

مستقيم ميله  $(\frac{1}{n})$  وتقاطعته  $(\log K_f)$

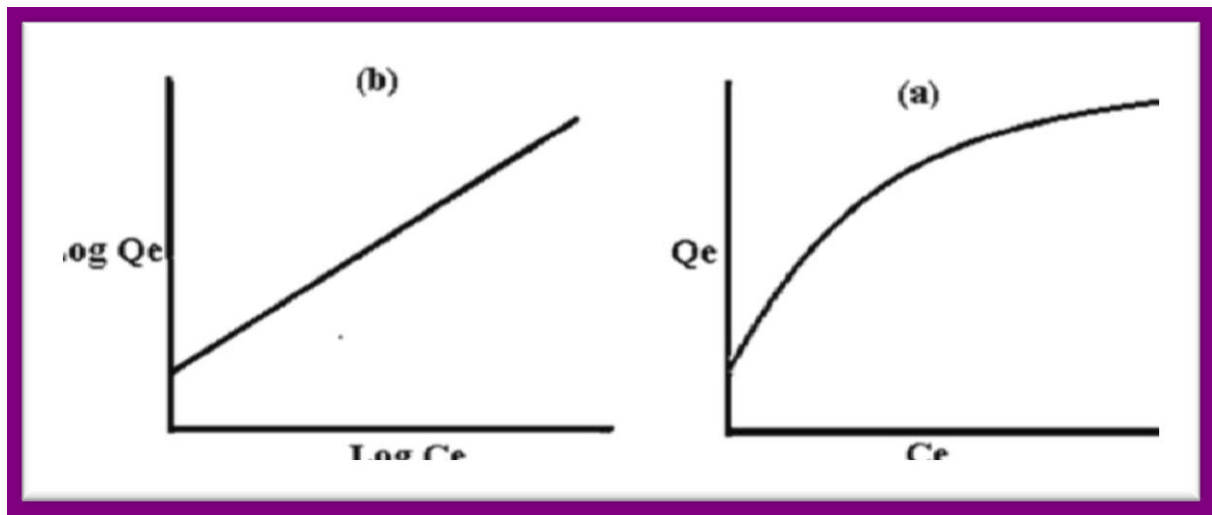
تعتمد قيم هذه الثوابت على

١- طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز

٢- درجة الحرارة .

تختلف معادلة فريندلش عن معادلة لانكماير في التوزيع إذ يكون الامتزاز الفيزيائي بسمك عدة طبقات وهي تنطبق على أسطح المواد الغير متجانسة (Hetrogeneous), كما في شكل (7-1)

[66]



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

## 3-6-1 معادلة تمكن للامتزاز

## Temkin Adsorption Equation

نموذج تمكن يقترح ان الحرارة المرتبطة مع عملية الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة سوف تنخفض خطيا مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الماز (Adsorbent) [69,68,67].

أيزوثيرم تمكن يمثل بواسطة المعادلة التالية : (7-1)

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

اذ أن :

$A_T$ : هو ثابت توازن الربط يمثل اقصى طاقة ارتباط (L/g).

$B$ : ثابت ايزوثيرم تمكن الذي يمكن حسابه كالاتي:

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

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

$T$ : تمثل درجة الحرارة المطلقة (K).

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

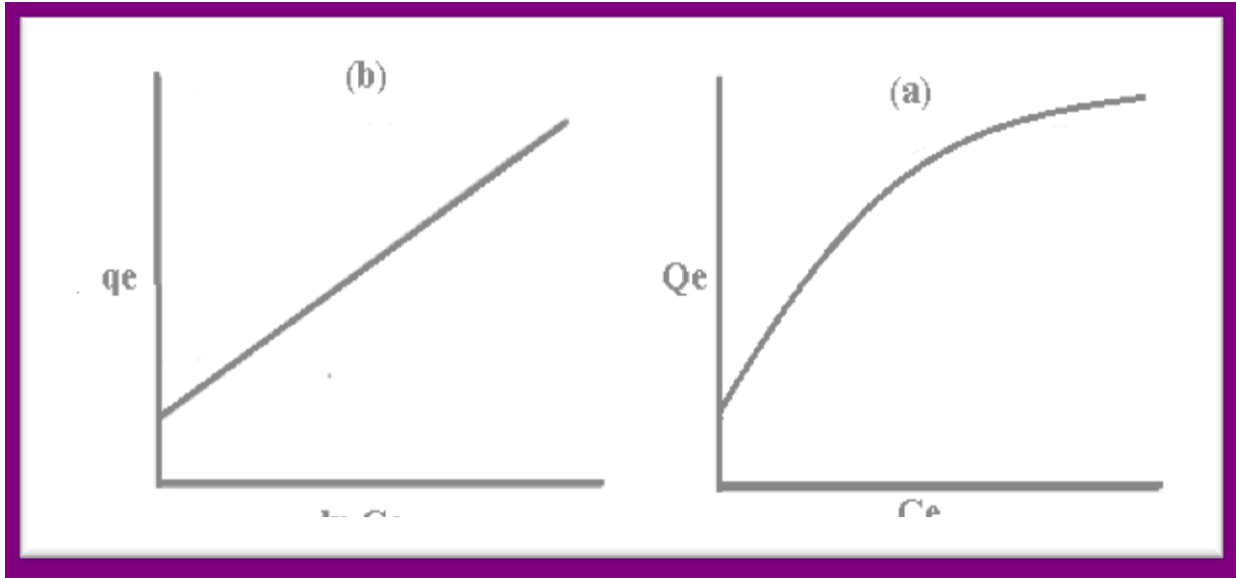
الشكل الخطي لمعادلة تمكن هو:

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

قيم ( $A_T, B$ ) يمكن أن تحسب بواسطة الميل والقطع بواسطة الرسم البياني ( $Q_e$ ) مقابل ( $\ln C_e$ )

حيث ان  $B$  يساوي ميل المعادلة

بينما قيمة  $B \ln A_T$  قطع المعادلة كما موضح في الشكل (8-1) [70].



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

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

### Catalysts as Adsorbent surface

العامل المحفز (المساعد) هو المادة الكيميائية التي تعمل على زيادة سرعة التفاعل دون أن يحدث تغير في التفاعل وتستنفذ مع انخفاض حاجز طاقة التفاعل [71]. كما يمتاز العامل المحفز على امتلاكه مواقع فعالة على سطحه التي ترتبط مع المواد المتفاعلة في مرحلتي الانتشار والامتزاز من حركيات العامل المحفز [72]. كل هذه المميزات تلعب دورا مهما في إزالة الملوثات ومعالجتها مثل إزالة الأصباغ من محاليلها المائية [73]. وتصنف إلى عاملين: "عوامل محفزة فلزية وعوامل محفزة مركبة".

## Metallic Catalysts

### 1-7-1 العوامل المحفزة الفلزية

لهذا النوع تعددت الأشكال كأن يكون سلكا أو شريطا أو غشاء فلزي مرسب على سطح معدن أو على هيئة سبيكة من فلزين أو أكثر يستخدم كعامل محفز . قد يتواجد العامل المحفز بحالة غروية أو حالة عالقة في المحلول [74]. كما لها عدة تطبيقات واسعة كعامل محفز وكذلك استعمل في هدرجة الهيدروكربونات وتحسين خواص الوقود السائل [75].

## Composite Catalysts

### 2-7-1 العوامل المحفزة المتراكبة

عندما يتألف العامل المحفز من مركبين أو أكثر يطلق عليه بالعامل المحفز المركب [76]. كما يمكن أن تقسم حسب مصدر المادة الأولية التي يصنع منها العامل المحفز إلى طبيعية مثل أنواع من الأطنان Clays , البوكسايت Bauxite , البورسلينات Porcelain أو يمكن تحضيرها من موادها الأولية الكيميائية النقية مثل : أكاسيد العناصر الفلزية metal oxide. يتكون العامل المساعد من ثلاثة مكونات أساسية: [77].

١- **المكون الفعال (Active component)** : المكون الفعال هو المسؤول الرئيسي عن التفاعل الكيميائي ويعد الخطوة الأولى في تكوين العامل المساعد , صنفت المكونات الفعالة اعتمادا على التوصيلية لأن التوصيل يعتمد على الترتيب الإلكتروني للذرات كما في الجدول التالي (1-3) [78].



جدول (3-1) تصنيف المواقع الفعالة للعوامل المحفزة

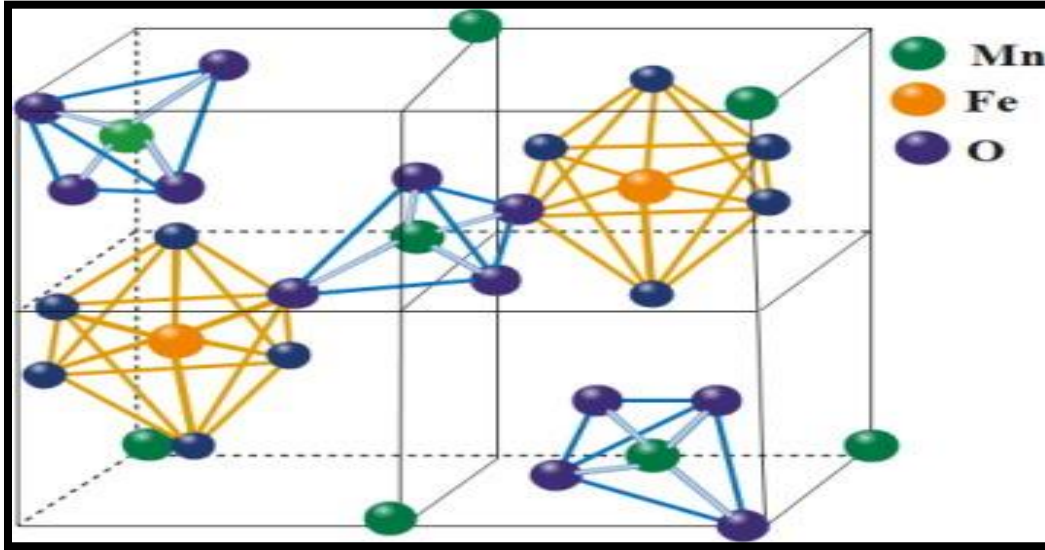
الامتثلة	التفاعلات	نوع التفاعل	الصف	التوصيلية
Ag , Cu , Fe , Ni , Pt , Pd	هدرجة ,أكسدة, تطلل مائي	أكسدة واختزال	الفلزات	موصلات
CuO , Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO....etc	هدرجة ,أكسدة, تطلل مائي	أكسدة واختزال	الأكاسيد والكبريتيدات	أشباه الموصلات
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>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

- ٢- **الحامل أو الساند (Supporter):** يكون دور الحامل (الساند) يعمل على تجهيز العامل المساعد بمساحة سطحية كبيرة ومسامية واستقرارية عاليتين. من الامثلة على المواد الحاملة هو أوكسيد المغنيسيوم الذي يمتاز بمساحة سطحية كبيرة ويعمل على تخفيف العامل المحفز المستخدم [79].
- ٣- **المزقيات (Promoters):** هي مواد غير فعالة بمفردها ولكن يزداد التحفيز عند اضافة العامل المحفز لها ويزيد معدل سرعة التفاعل , وأن اضافة كمية صغيرة جدا من المزقيات إلى العامل المحفز تزداد الاستقرارية والانتقائية والفعالية . إذ تعمل زيادة الخاصية الالكترونية , أو الانتقائية , على تثبيط نمو السطح وتلبده وتمنع تسمم العامل المحفز مثل MgO يعيق التلبد المكون الفعال للعامل المحفز , وكذلك SiO<sub>2</sub> تزيد من الاستقرارية الحرارية [79].

8-1 التركيب البلوري النوع السباينل Crystal structure of Spinel type

السباينل هو مجموعة من المركبات اللاعضوية الموجودة بالطبيعة وتعد من أكبر المجموعات وتمتاز امتلاكها بنية مليئة بالأيونات الموجبة والسالبة . تكتب صيغة بنية السباينل الكيميائية AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> وللأنظمة الموجبة ( II-III ) وأما الأنظمة الموجبة هي II - IV , III - II , I - III- V وتكون الصيغة الكيميائية هي A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, وأن وحدة الخلية في السباينل من النوع العكسي , و تتكون من ثمان جزيئات من صيغة AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> متمثلة بصيغة A<sub>8</sub>B<sub>16</sub>O<sub>32</sub> كما تكون فيها الأيونات الموجبة والسالبة مكعبية مغلقة كما موضح في الشكل (١-٩) , كما تتمتع هذه المركبات بخصائص فيزيائية وكيميائية

جيدة مثل (الاداء الكهرومغناطيسي العالي , الثبات الكيميائي الممتاز , التباين المغناطيسي البلوري , الصلابة الميكانيكية) [80].



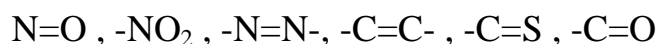
(9-1) التركيب البلوري للسباينل

## 9-1 التلوث بالصبغات

### The Pollution by Dyes

تعد الصبغات من اكثر الملوثات في البيئة المائية نتيجة لما تنتجه الانشطة الصناعية والكيميائية من المخلفات التي تطرح في مياه الأنهار والأبحار , وأن معظم هذه الصبغات ضارة وتسبب الأمراض للإنسان , والحياة المائية , وأن هذا يدعو إلى القلق الشديد , ومعظم هذه الكميات تستخدم في الصناعات التكميلية في صباغة الأنسجة [81]. معظم هذه الصبغات إما خاملة أو غير سامة , ولكن بعضها يكون له تأثيرات سمية كبيرة على الانسان كمادة Benzidine بالاضافة الى الصبغات المنتشرة التي لها تأثيرات على البيئة الحياتية. وتعد عملية الامتزاز من اكثر الطرق تستخدم للتخلص من الملوثات . وبمأن استخدام الصبغات بكميات كبيرة جدا في الصناعة النسيجية فان هذا يؤدي الى تكوين كميات كبيرة من النفايات في البيئة [82]. الصبغات هي مواد أو مركبات ملونة يمكنها ان ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها , وتكتسب الوانا زاهية , إذ لا تتأثر بالغسل , والضوء , والأوكسجين , والحوامض والقواعد . وكل هذه الصبغات تمتاز بأن لها مدى شديد من الامتصاصية في المنطقة المرئية لوجود الأنظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترونات  $\pi$  في تركيبها [83]. يرجع سبب وجود

المركبات الملونة الى وجود مجموعة وظيفية معينة تؤدي إلى جعله ملونا إذ يطلق عليه بالمجموعات الكروموفورية , وتعني المجموعات الحاملة للألوان وتشمل على مجموعات -



أما التي تقوم بزيادة شدة اللون تسمى المجموعة المساعدة , أو الاكسوكرومات (Auxochromes) وتعني مغمقات اللون , وهي مجموعة دافعة للإلكترونات , كما لها أهمية أخرى , تمنح الجزيئات صفة قاعدية او حامضية , حيث تزيد قدرتها على الارتباط بالسطوح المازة [84]. كما يمكن تصنيف الصبغات إلى عدة أنواع بالاعتماد على التركيب الكيميائي للصبغة كما موضح في الجدول (4-1) [٨٥,86]

جدول (4-1) تصنيف الصبغات

نوع الصبغة	مثال	التطبيقات
الصبغات الحامضية	Methyl orange , Methyl red Coomsie brilliant blueG-250, Alizarin red	الصوف , الحرير , الياق البولي يورثين , النايلون.
الصبغات القاعدية	Aniline yellow , Butter yellow , Malachite green Azure A	البولي استرات الصيدلانية , القطن , الورق.
الصبغات المباشرة	Martius yellow and Congo red	القطن , الصوف , الحرير, النايلون.
الصبغات الفعالة	Procion dye (2,4,6-tri chloro 1,3,5- triazine)	القطن , الصوف , الحرير.
الصبغات الدهنية	Indigo , Benzanthro and Tyrian purple , Cellititonfast blueB	الصوف , الالياف , بولي استرات , النايلون , بولي اميد صناعي

**1-الصبغات الحامضية (Acidic dyes):** هي عبارة صبغات انيونية قابلة للذوبان في الماء مع مجموعة مختلفة من (chromophore) مستبدلة مع مجموعة فعالة حامضية مثل sulphonic acid (-carboxyl , - nitro , acid) وغالبا تكون املاح الصوديوم .

**2-الصبغات القاعدية (Besic dyes):** هي عبارة عن انواع كاتيونية تحتوي على (chromophores) غالبا ملتحتوي على مجموعة (amine).

**3-الصبغات المباشرة (direct dyes):** هي عبارة عن املاح عالية الذوبان في الماء من حامض السلفونيك لصبغات ازور تستخدم مباشرة لصبغة النسيج عن طريق وضعة في محلول مائي ساخن للصبغة

**4-الصبغات الفعالة(Cffeehve dyes):** هي عبارة عن صبغات انيونية قابلة للذوبان في الماء وترتبط مع ألياف النسيج عبر روابط تساهمية .

**5-الصبغات المنتشرة (The wrdespread dyes):** هي عبارة عن صبغات غير أنيونية وغير قابلة للذوبان في الماء.

### 1-9-1 صبغة Azure A

الأزور هو اسم لون يكون بين الازرق والسماوي يشبه لون السماء في يوم صافي . صبغة Azure A هي من المركبات العضوية غير متجانسة الحلقة تنتمي الى فئة الثيازين هي الصبغة الأكثر استخداما في صبغ الاقشمة وكذلك يتم استخدامها في الورق , والتلوين والتطبيقات الطبية [87]. تعتبر صبغة Azure A عاملا خطرا ,فأنة يمكن ان يتسبب ببعض الاثار الضارة , التعرض الحاد لهذه الصبغة يسبب القيء واليرقان وزيادة معدل ضربات القلب . وبالتالي فأن الحاجة ملحة لازالة هذه الصبغة . وهي من الاصباغ الاصطناعية يصعب تحللها بسبب هياكلها العطرية المعقدة , التي توفر لها الاستقرار الفيزيائي والكيميائي والحراري والبصري [88] . وتركيبها وصفاتها الفيزيائية كما موضحة في الجدول (5-1).

### 1-9-2 صبغة Coomassie brilliant blue G-250

وهي صبغة ثلاثي فينل ميثان ( Tri phenyl methane ) تستخدم بشكل واسع في تقدير البروتينات كما تستخدم في تقدير كمية المحاليل وهناك نوعين من صبغة :

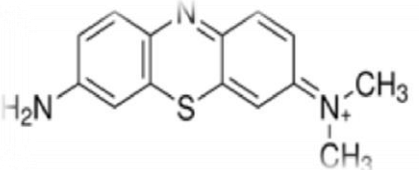
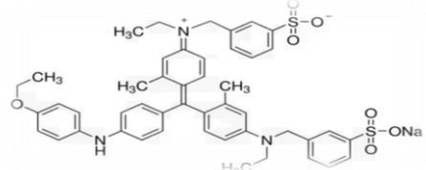
CBBG-250 (Coomassie brilliant blue) . حيث تشير R الى اللون الاحمر CBBG-250 حيث ان G ترتبط بالون الاخضر , وهناك اختلاف بين صبغتين حيث تختلف صبغة CBBG-250 عن CBBR-250 بأحتوائها على مجموعتين مثل . الصبغة المثيلية هي الصبغة المفضلة

في استخدام فحوصات قياس البروتين بطريقة برادفورد (Bradford method) [90,89] و (Coomassie) هو اسم العلامة التجارية أما بالنسبة للـ 250 حيث يرتبط بنقاء الصبغة. [92,91].

وتعد صبغة CBBG-250 من الصبغات الحامضية التي تتميز باحتوائها على مجموعة حامضية واحدة أو أكثر مثل مجموعة السلفونيك الحامضية (SO<sub>3</sub>H). وهذه الصبغات من الصبغات التي تذوب في الماء أو الكحولات بسهولة وقد تكون من نوع الازو، الانثراكوينون، ثلاثي فنيل ميثان، الزانثين والنتروز. ومن خصائص هذه الصبغة الثبات وتستعمل لصبغة الانسجة المحتوية على مجموعات قاعدية كالحرير والصوف والبولي أميدات و في تقدير كمية البروتينات المفصلة بالهجرة الكهربائية (الترحيل الكهربائي) [93]. كما تم استخدام بشكل شائع في المختبرات البيوكيميائية والسريية لتحليل وتقدير البروتين [94]. وكذلك في صناعة النسيج [95]. وتتم الصباغة في الوسط الحامضي بسبب منح البروتون للمجموعة القاعدية في النسيج [96]. ومؤخرا تم استخدام الصبغة في علاج اصابات العمود الفقري في الفئران [97].

ويمكن توضيح الخواص الفيزيائية والصبغة الكيميائية لصبغتي (Azure A) و (CBBG-250) في الجدول (5-1)

الجدول (5-1) الخواص الفيزيائية والصبغة الكيميائية لصبغتي (Azure A) و (CBBG-250) [100-98].

Dye name	Azure A	CBBG-250
Molecular structure		
Chemical formula	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S	C <sub>45</sub> H <sub>44</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
Molecular weight	291.80 g.mol <sup>-1</sup>	854.02g.mol <sup>-1</sup>
Category	Basicity	Acidic
Appearance	Sky blue	blue crystal
λ <sub>max</sub> (nm)	601 nm	585nm
Solubility in water	Soluble	Soluble
C.O.No	52005	4265

## 10-1 المسح في الادبيات

### The Literature survey

أصبح الامتزاز علم واسع التطبيق, إذ فتح افاقاً جديدة في مختلف العلوم ومجالات الحياة وهو في تقدم مستمر, إذ استعملت طريقة الامتزاز كإحدى الحلول الناجحة في معالجة مشكلات تلوث المياه الناتجة من مخلفات المياه الصناعية ولاسيما مخلفات الصباغة والنسيج [١٠١-١٠٦]

#### جدول (6-1): مسح ادبيات صبغة Azure A

ت	اسم الباحث	السطح الماز	ظروف الامتزاز	نماذج آيزوثيرمات الامتزاز	المصادر
١	Sivakumar .S وجماعته	(الكاربون المنشط) كاربون قشرة اللوز الهندي (IASC) , وكاربون قشرة التمر (TSC), وكاربون قشرة الجوز (GSC), وقشرة الجوز الهندي (CSC),	تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل تركيز الاولي للصبغة , وحجم جسيمات السطح الماز, والدالة الحامضية pH, وزمن الاتزان.	التجريبية باستخدام نماذج فريندليش, وتمكين, ولانكماير.	[101]
2	قامت كل من R.A.J.AL-Myali و E.T.K.AL-Rubaeey	باستخدام سطح ماز كصخور البورسيلينات	اجريت سلسلة من التجارب من خلال متغيرات تجريبية. عملية الامتزاز مثل درجة الحموضة pH , وزمن الاتزان , ودرجة الحرارة.	وتم تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نماذج فريندليش , ولانكماير عند درجات حرارة مختلفة	[102]
3	A.T.Hamza , H.A.Habeeb	دراسة كفاءة ثلاث طرق لعمليات الاكسدة المتقدمة وهذه الطريقة هي موجة فوق الصوتية, والموجة فوق الصوتية مع الاوزون , موجات فوق الصوتية مع الاشعة البنفسجية , وقد اجريت جميع التجارب باستخدام المفاعل سونو, المفاعل سونو مع المفاعلات	تم دراسة العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز مثل تركيز الصبغة , وشدة الضوء , ودرجة الحموضة pH , ودرجة الحرارة , ومعدل التدفق للهواء .		[103]

			الضوئية والمفاعل سونو مع الاوزون		
[104]	تم تطبيقها على نماذج فريندليش ولانكماير بنجاح	زادت نسبة ازالة صبغة Azure A من محاليلها المائية عند انخفاض التركيز الاولي للصبغة وحجم دقائق المادة الممتزة , وزادت نسبة الازالة ايضا مع زيادة في زمن الاتزان , كمية الماز المستخدم , والدالة الحامضية pH	بواسطة الكربون المنشط التجاري (CAC) , والكربون المنشط المحضر محليا من قشرة البرتقال (OPC) , وقشرة الليمون (LPC)	M.S.D.Mari yappan وجماعته	4
[105]	وتم تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نموذج تمكين وفريندليش ولانكماير . و اشارت نتائج على ان لانكماير ينطبق بصورة جيدة على نتائج الامتزاز	الزمن , والتركيز الاولي للصبغة , والدالة الحامضية pH , ودرجة الحرارة	قشر الارز كسطح ماز لازالة	H. Dezhampan ah و N. Aghajani	5
[106]	متطابقة مع نموذج آيزوتيرم فريندليش وتمكين	من خلال دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز زمن الاتزان , الدالة الحامضية , درجة الحرارة	صدفة الحلزون	Reham and D- Muneer AL-Da'Amey	6

## جدول(1-7):مسح ادبيات صبغة CBBG-250

ت	اسم الباحث	السطح الماز	ظروف الامتزاز	نماذج أيزوثيرمات الامتزاز	المصادر
1	قام M . Abbas	مع (ASAC) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	تم قياس FT-IR و SEM (قبل الامتزاز وبعد الامتزاز) للحصول على معلومات عن التفاعلات بين السطح الماز والصبغة وتم دراسة زمن الاتزان , ووزن السطح الماز وقد لوحظ انه يمكن ازالة 10.09mg/g من محلول الصبغة عند درجة 22.5c و 98.022 عند درجة 50 c في pH=2	تم تحليل النتائج باستخدام فرضيات لانكماير وفريندليش	[107]
2	قام الباحث . Ramakrishna M	ثلاثة انواع من الفواكه (أفوكادو, والبطيخ, والتين) كسطح ماز في ازالة المعادن الثقيلة والصبغات الكاتيونية	تميزت هذه السطوح بوجود مجموعات فعالة التي تم تشخيصها باستخدام التقنية الطيفية والتقنية المجهر الالكتروني مثل : -OH و -CO <sub>2</sub> H	وتم تحليل النتائج باستخدام فرضيات لانكماير وفريندليش وكانت متوافقة مع فرضية لانكماير اي ان الامتزاز احادي الطبقة	[108]
3	قام الباحث . Sadia وجماعته	نخالة القمح	وتم دراسة الدالة الحامضية , ووزن السطح الماز , ودرجة الحرارة	وتم تحليل النتائج باستخدام فرضيات لانكماير وفريندليش وكانت النتائج متوافقة مع فرضية فريندليش	[109]
4	قام الباحث . Rauf M	الرمل	تم دراسة سلوك الامتزاز للصبغات من حيث اضافة الكاتيونات , والانيونات , وقد وجد ان الامتزاز انخفض بشكل كبير بوجود ايونات	متوافقة مع فرضية فريندليش	[110]



		الكبريتات , ثيوسلفات , اسيتات , بوتاسيوم , نيكل وزنك.			
[111]	تم تمثيل بيانات الامتزاز باستخدام فرضيات (Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin, Halsey, Harkin-Jura Flory- Huggin) كانت بيانات الامتزاز متوافقة مع فرضية لانكماير	م تشخيص السطح باستخدام تقنيات ( , FTIR , XRD SEM , BET). اجريت دراسات الامتزاز لمعرفة وزن السطح الماز ضمن المدى (0.1g - 0.4)، التركيز الاولي للصبغة ضمن المدى (250-50mg/L) ودرجة الحرارة(298K-333)	الكاولين	Wafaa E. قام الباحثان and Moma A .	5
[112]	متطابقة مع نموذج أيزوثيرم فريندليش وتمكين	دراسة العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز تركيز الصبغة الابتدائي , زمن الاتزان , كمية السطح الماز والذالة الحامضية تمت دراستها في درجات حرارية مختلفة تتراوح ما بين (300-330 K)	صدفة الحلزون	قامت Hanadi karim and Dr Muneer AL-Da' Amy	6

## 11-1 الهدف من الدراسة

## Aim of Study

- ١- تحضير سطحين مازيين هما العاملان المحفزان المتراكبان نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$ .
- ٢- تشخيص السطحين المازيين بتقنيات FT-IR , XRD , SEM , AFM.
- ٣- استخدام السطحين المازيين في تنقية المياه من الملوثات العضوية المتمثلة بإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 بعملية الامتزاز لأنها تعتبر من الصبغات العضوية السامة .
- ٤- دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز مثل (زمن الاتزان , وزن السطح الماز , تركيز الصبغة , درجة الحرارة , الشدة الأيونية , الدالة الحامضية).
- ٥- دراسة أيزوثيرمات عملية الامتزاز ومعرفة نوع الامتزاز ومدى أنطباقه مع نماذج الامتزاز Langmuir , Freundlich , Temkin.
- ٦- دراسة الدوال الترموديناميكية  $\Delta S$  ,  $\Delta H$  ,  $\Delta G$  ومعرفة هل عملية الامتزاز تلقائية أم لا , وهل عملية الامتزاز باعثة أم ماصة للحرارة.

الفصل الثاني

Chapter Two

الجزء العملي

Experimental

**Experimental part  
Instruments Used**

**2- الجزء العملي  
1-2 الاجهزة المستخدمة**

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

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

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

## Chemicals of Materials

## 2-2 المواد الكيميائية

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

جدول (2-2) بعض صفات المواد الكيميائية.

الشركة المجهزة	درجة النقاوة % أو التركيز	الأوزان الجزيئية g.mol <sup>-1</sup>	الصيغة الجزيئية	المادة الكيميائية	ت
Aldrich	99%	291.80	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S	صبغة Azure A	1
Aldrich	99%	854.02	C <sub>47</sub> H <sub>48</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	صبغة Coomusie brilliant blue 250	2
B.D.H	98%	245.1	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	خلات المنغنيز المائية	3
CHEM- SUPPLY	99%	404	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	نترات الحديد المائية	4
B.D.H	99%	256.41	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	نترات المغنيسيوم المائية	5
B.D.H	99%	105.99	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	كربونات الصوديوم	6
B.D.H	98%	40.00	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم	7
BAKER	36.5%	36.640	HCl	حامض الهيدروكلوريك	8
HIMEDIA	99.9%	58.44	NaCl	كلوريد الصوديوم	9
B.D.H	99%	74.551	KCl	كلوريد البوتاسيوم	10
HIMEDIA	99%	95.21	MgCl <sub>2</sub>	كلوريد المغنيسيوم	11
HIMEDIA	98%	147.02	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	كلوريد الكالسيوم المائية	12

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

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

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

#### $MnFe_2O_4 - MgO$

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

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

تم إذابة (15.17g) من نترات الحديد المائية  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  مع (13.85 g) من خلات المنغنيز المائية  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  في حجم (400mL) من الماء المقطر في بيكر زجاجي سعة (1L) وسخن المزيج في درجة حرارة (60-70 °C) مع التحريك , وتم إضافة كاربونات الصوديوم  $(1M)Na_2CO_3$  كعامل مرسب قطرة قطرة باستخدام السحاحة لحين أكمال الترسيب عند دالة حامضية (pH=9), وبعد أكمال عملية الترسيب يتم إجراء عملية التعتيق واعطاء الوقت الكافي لنمو البلورات الاستمرار بالتسخين والتحرك لمدة ساعتين بعدها رشح المحلول وجمع الراسب وتم غسله بالماء المقطر الساخن عدة مرات للحصول على راسح متعادل (pH=7) . جفف بعدها في درجة حرارة (120°C) وسحق ووضع في فرن الحرق بدرجة حرارة (600°C) لمدة 4 ساعات مع مرور الهواء في الفرن أثناء عملية التحميص لتحويل كاربونات الفلزات إلى أكاسيدها المقابلة [113][114] .

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

بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (1-3-2) تم تحضير السطح الماز المحمل على أوكسيد المغنيسيوم بأخذ الأوزان (25.45g) من  $Mg(NO_3)_2.6H_2O$  و (6.92g) من  $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$  و (10.19g) من  $Fe(NO_3)_3.9H_2O$  وإذابتها في (400mL) من الماء المقطر وتم إضافة كربونات الصوديوم (1M)  $Na_2CO_3$  كعامل مرسب قطرة فقطرة باستخدام السحاحة لحين أكمال الترسيب عند دالة حامضية (pH=9), وبعد أكمال عملية الترسيب يتم إجراء عملية التعتيق واعطاء الوقت الكافي لنمو البلورات الاستمرار بالتسخين والتحرك لمدة ساعتين بعدها رشح المحلول وجمع الراسب وتم غسله بالماء المقطر الساخن عدة مرات للحصول على راشح متعادل (pH=7). جفف بعدها في درجة حرارة (120°C) وسحق ووضع في فرن الحرق بدرجة حرارة (600°C) لمدة 4 ساعات مع مرور الهواء في الفرن أثناء عملية التحميص لتحويل كربونات الفلزات إلى أكاسيدها المقابلة [11].

### 4-2 تشخيص السطح الماز

تم تشخيص وفحص السطحين المازيين بتقنيات مطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR وحيود الأشعة السينية XRD ومجهر المسح الالكتروني SEM. وتشخيص مجهر القوة الذرية AFM.

### 5-2 تحضير المحاليل القياسية لصبغتي Azure A و CBBG-250

#### Preparation of Standard Solutions For Azure A and CBBG -250

تم تحضير محلول صبغتي Azure A وذلك بإذابة (0.025g) من الصبغة في 500mL من الماء المقطر و بتركيز (250mg.L<sup>-1</sup>) وأما صبغة CBBG-250 تم إذابة (0.025g) من الصبغة في (100 mL) من الماء المقطر, ومنه حضرت عدة محاليل مخففة للصبغتين بتركيز تتراوح بين (5-100mg.L<sup>-1</sup>) و(1-40mg.L<sup>-1</sup>) لصبغتي Azure A وCBBG-250 على التوالي وذلك بعملية التخفيف بالماء المقطر بإستعمال قناني حجمية سعة (25mL).

#### Preparation of Salt Solution

#### 6-2 تحضير محاليل الأملاح

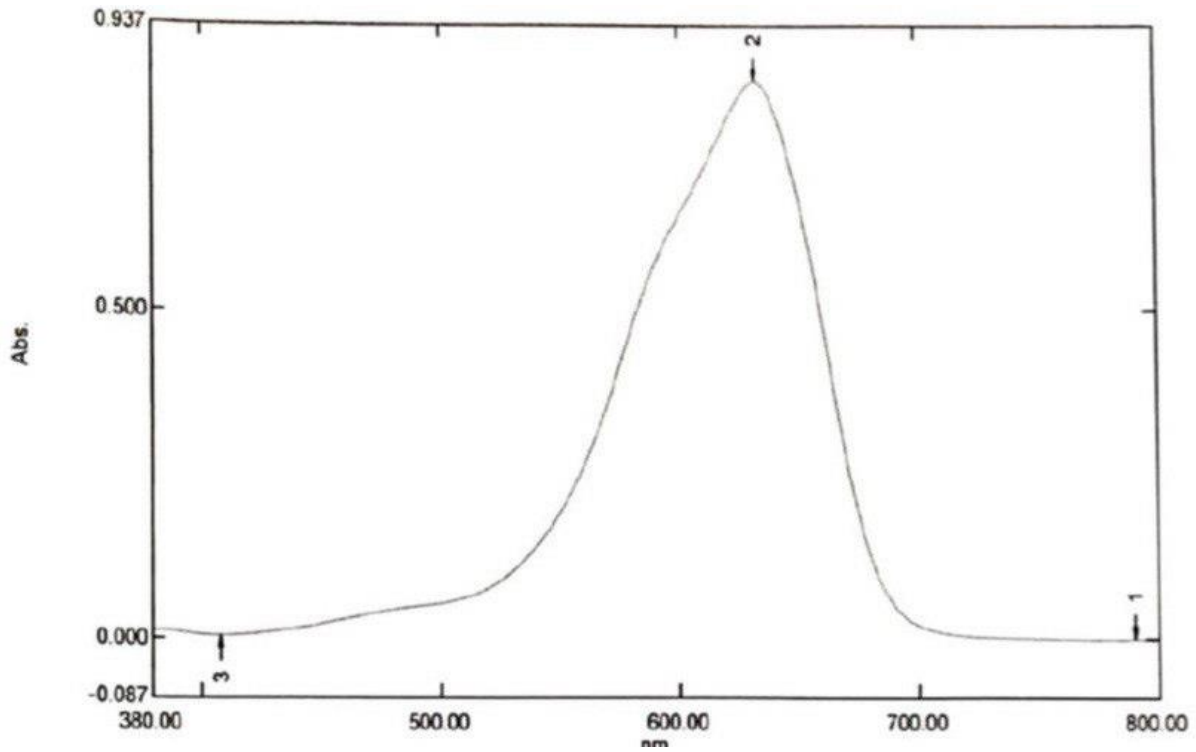
حضرت محاليل الأملاح لقياس ودراسة تأثير الشدة الأيونية وبتركيز (0.5M) لكل ملح وذلك من خلال إذابة g (0.73125, 0.93187, 1.190125, 1.3875) من أملاح كلوريد الصوديوم NaCl, كلوريد البوتاسيوم KCl, كلوريد المغنيسيوم MgCl<sub>2</sub> و كلوريد الكالسيوم CaCl<sub>2</sub> على التوالي في ( ٢٥mL ) من الماء المقطر , ومن هذه المحاليل تم تحضير التراكيز M ( 0.02, 0.05, 0.07) وذلك بأخذ حجم معين من المحلول الاصيل وتخفيفه بالماء المقطر بأستعمال قناني حجمية سعته (25mL).

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

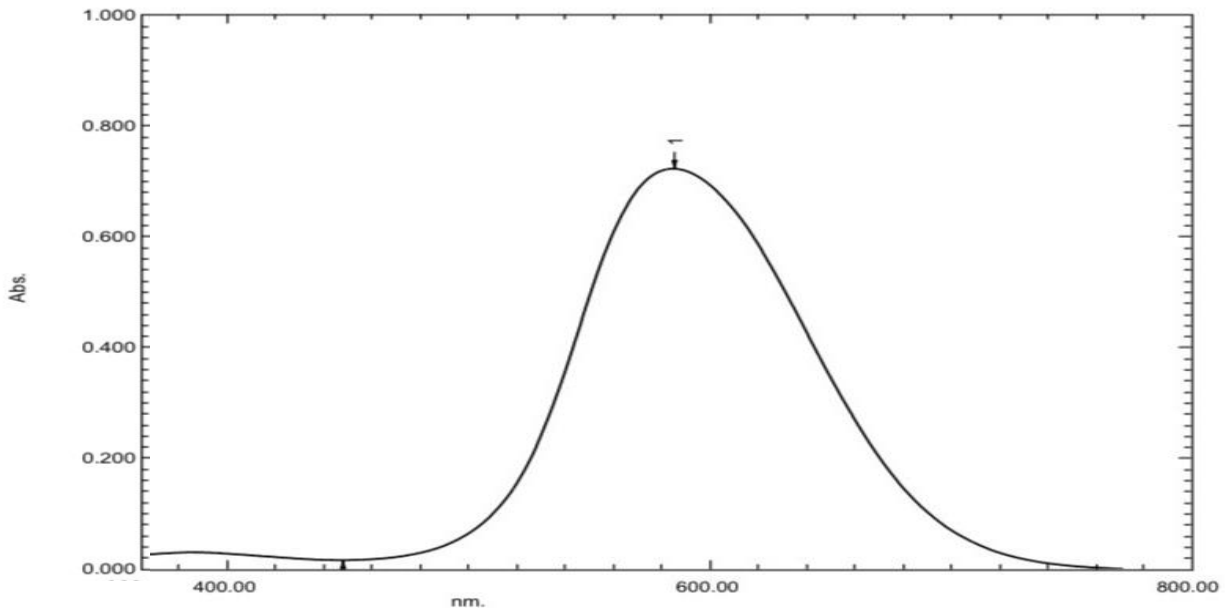
### Determination of $\lambda_{max}$ And Calibration curves for each dye

لتعيين الطول الموجي الأعظم الذي يحصل عنده اعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) للمحاليل المائية لصبغتي Azure A و CBBG-250 عن طريق المسح الطيفي للصبغتين بأستخدام مطياف الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) ضمن المدى (400- 800nm) , وجد ان قيمة ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Azure A هي (601nm) كما موضحة في الشكل (1-2) , أما قيمة ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة CBBG-250 هي (585nm) كما موضحة في الشكل (2-2).





الشكل (1-2) : طيف الامتصاص للاشعة (فوق البنفسجية – المرئية) لمحلول صبغة Azure A ذو تركيز (50mg.L<sup>-1</sup>).

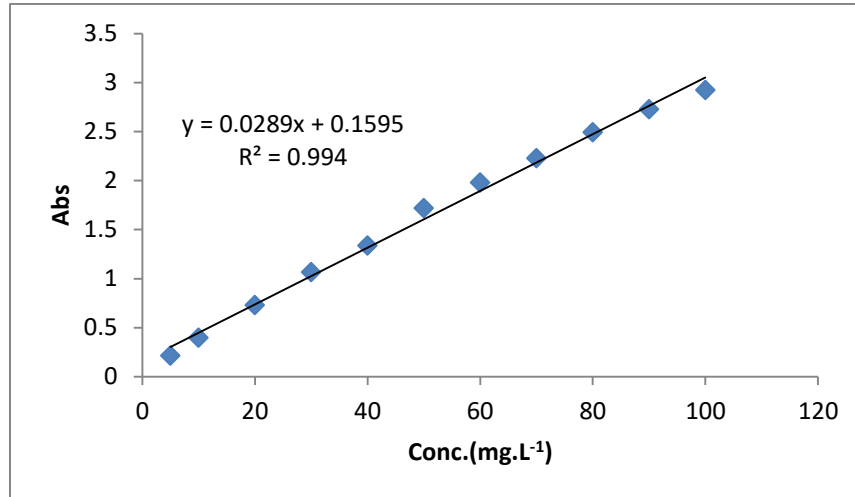


الشكل (2-2) : طيف الامتصاص للاشعة (فوق البنفسجية – المرئية) لمحلول صبغة CBBG- ٢٥٠ ذو تركيز (25mg.L<sup>-1</sup>).

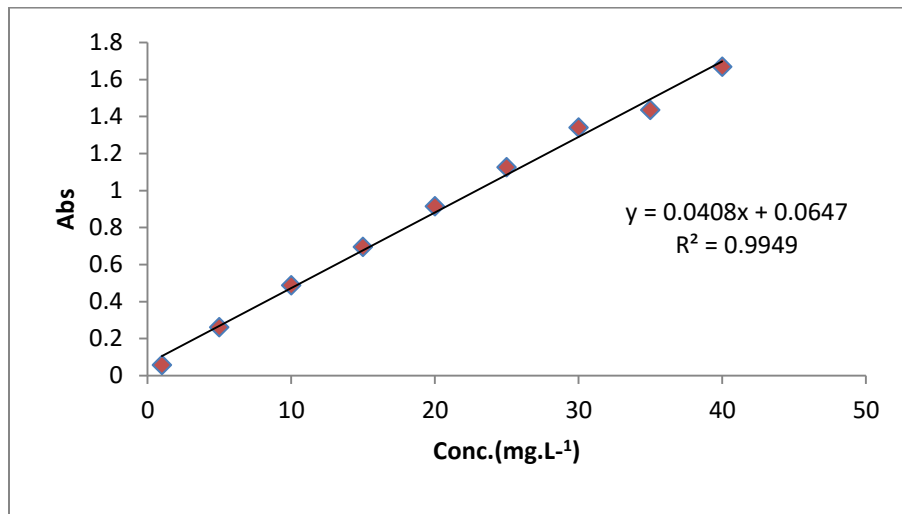
تم تعيين منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز, إذ تم تحضير تراكيز مختلفة ضمن المدى ( $5-100\text{mg.L}^{-1}$ ) لصبغة Azure A ولصبغة CBBG-250 ضمن المدى ( $1-40\text{mg.L}^{-1}$ ) وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطولين الموجيين  $585\text{nm}$  و  $601\text{nm}$  لصبغتي Azure A و CBBG-250 على التوالي كما في الجدول (4-2), وعند تطبيق قانون لامبرت – بير لرسم منحنى المعايرة القياسي بين قيم الامتصاصية (Absorbance) مقابل قيم التركيز (Concentration), حيث يمثل الشكل (3-2) منحنى المعايرة لصبغة Azure A, أما الشكل (4-2) فهو يمثل منحنى المعايرة لصبغة CBBG-250

جدول (4-2): قيم التراكيز والامتصاصية لصبغتي Azure A و CBBG-250.

Azure A		CBBG-250	
Conc. التركيز $\text{mg.L}^{-1}$	الامتصاصية Abs.	Conc. التركيز $\text{mg.L}^{-1}$	الامتصاصية Abs.
5	0.212	1	0.056
10	0.306	5	0.261
20	0.728	10	0.486
30	1.066	15	0.694
40	1.336	20	0.914
50	1.717	25	1.124
60	1.978	30	1.339
70	2.227	35	1.434
80	2.491	40	1.667
90	2.725		
100	2.923		



الشكل (3-2) منحنى المعايرة لصبغة Azure A في المحلول المائي عند الطول الموجي (601nm) .



الشكل (4-2) منحنى المعايرة لصبغة CBBG-250 في المحلول المائي عند الطول الموجي (585nm) .

## 8-2 الاختبارات الأولية

## primary investigation

أجري اختبار أولي للسطحين المازين المحضرين والمقارنة بينهما لكل من صبغتي Azure A وCBBG-250. تم أخذ وزن 0.01g من السطح الماز واضيف له 25mL من محلول الصبغة بتركيز  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  ثم وضع حمام مائي هزاز لمدة 30 دقيقة عند سرعة رج (106 دوره ادقيقه) بعدها سحب 10mL من كل قنينة وفصل السطح الماز عن المحلول بعملية الطرد المركزي عند سرعة (3500 دوره 1 دقيقة) لمدة 10 دقائق وكررت العملية لضمان الفصل بشكل تام .

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

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

حيث أن:

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

$C_o$  : تركيز الصبغة قبل الامتزاز (التركيز الابتدائي).

$C_e$  : تركيز الصبغة عند الاتزان ( بعد عملية الامتزاز).

## 9-2 دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز

## Studying the optimum conditions for the adsorption process

بعد دراسة الاختبار الأولي للسطح الماز في إزالة صبغتي Azure A وCBBG-250 تم دراسة الظروف الفضلى لعملية الامتزاز.

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

### Stadytw Equilibrium Time of Adsorption System

لتحديد الزمن اللازم لحصول الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة حضرت ثلاثة عشر دورقاً حجماً سعة ٢٥mL ووضعت في كل دورق تركيز من الصبغين المحضرتين و 0.005g و 0.008g من العامل المحفز (السطح الماز) وفصل السطح الماز عن محلول الصبغة بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم رشحت المحاليل وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم 601nm و 585nm لكل من صبغتي Azure A و CBBG-250 على التوالي بعد كل زمن من سلسلة الازمان المختلفة (5-120 دقيقة) في درجة حرارة الغرفة 298K .

## 2-9-2-2 تأثير وزن السطح الماز

### Effect of The Weight of Adsorbent Surface

تم دراسة تأثير تغير وزن السطح الماز على امتزاز الصبغتين باستخدام, تراكيز مقدارها ( 25mgL<sup>-1</sup> و 50mg.L<sup>-1</sup>) وبازمان رج مقدارها ( 5 و 10 ) دقائق لصبغتي Azure A و CBBG-250 ن على السطح الماز المجرد MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> والمحمل MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO على التوالي . وباستعمال أوزان مختلفة من السطوح المازة تراوحت بين (0.001-0.03g) للسطح الماز المجرد MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> والمحمل MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO على التوالي وعند درجة حرارة (298K), بعدها فصلت هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي , ثم رشحت , وقيست الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية , بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقا بعدها تم حساب النسبة المئوية للإزالة.

## 2-9-3 تأثير الدالة الحامضية

### Effect of pH

أجريت تجارب عديدة لبيان تأثير تغير الدالة الحامضية على نسبة الإزالة للصبغتين من خلال استعمال تركيز مقداره ( 50mg.L<sup>-1</sup> و 25mg.L<sup>-1</sup> ) على التوالي من صبغتي Azure A , ٢٥٠ CBBG- مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز , مع تغير الدالة الحامضية ضمن المدى (2-12) وبالظروف نفسها في الفقره (2-9-2).

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

أجريت تجارب عديدة لمعرفة تأثير الشدة الأيونية على سعة الامتزاز ونسبة الإزالة , بعد تحضير المحاليل القياسية للأملاح أضيف حجم مكافئ من الاملاح ( ,  $MgCl_2$  ,  $KCl$  ,  $NaCl$  ) للحصول على تراكيز  $M(0.02, 0.05, 0.07)$  إلى دوارق حجمية سعة 25mL وأجريت عليها خطوات (2-9-2) بعد تحديد أفضل وزن للسطح الماز.

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

تم اجراء عدة تجارب لمعرفة تأثير درجة الحرارة على عملية الإزالة وسعة الامتزاز باستخدام تراكيز مقدارها  $25mg.L^{-1}$  و  $50mg.L^{-1}$  لصبغتي Azure A و CBBG-250 على التوالي مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الإزالة مع تغيير درجات الحرارة ضمن مدى الدرجات الحرارية (298-338K) باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  والسطح المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$  . بعدها تم استخدام الإجراءات نفسها التي ذكرت في الفقرة السابقة (2-9-2).

**10-2 أيزوثيرمات الامتزاز****Adsorption Isotherm**

للحصول على أيزوثيرم الامتزاز لكل صبغة مع السطح الماز فقد تم استخدام تراكيز مختلفة تراوحت بين ( $5-75mg.L^{-1}$ ) من صبغة Azure A مع وزن مقداره  $(0.01, 0.005)g$  من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  و السطح المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$  على التوالي مع ضبط الدالة  $PH=8$  الحامضية وبأستخدام زمن رج مقداره 5 و 10 دقائق بأستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  و السطح المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$  على التوالي ودرجات حرارية ضمن المدى (298-338K). أما بالنسبة لصبغة CBBG-250 فقد تم استخدام تراكيز تراوحت ( $1-60mg.L^{-1}$ ) مع وزن مقداره  $(0.01$  و  $0.008)g$  من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  و السطح المحمل  $MnFe_2O_4-MgO$  على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية  $pH=2$  وبأستخدام زمن رج مقداره (10 و 5) دقائق للسطحين المازين ودرجات حرارية ضمن المدى (298-338K). وبعد ذلك تم فصل هذه المحاليل بأستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت هذه المحاليل وتم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة بأستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية-المرئية بعدها تم ايجاد تركيز كل صبغة عند

الاتزان ( $C_e \text{ mg.L}^{-1}$ ) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً وكما موضح في المعادلة الآتية:

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

$A$  = الامتصاص.

$m$  = الميل (Slope).

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

$b$  = التقاطع (Intercept).

وبعد تعيين قيم  $C_e$  تم استخراج قيم السعة الوزنية للامتزاز ( $Q_e$ ) من المعادلة الآتية<sup>[1]</sup> :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (4-2)$$

إذ إن:

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

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

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

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

$m$  = وزن المادة المازة بوحدات (g).

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

الفصل الثالث

Chapter Three

النتائج والمناقشة

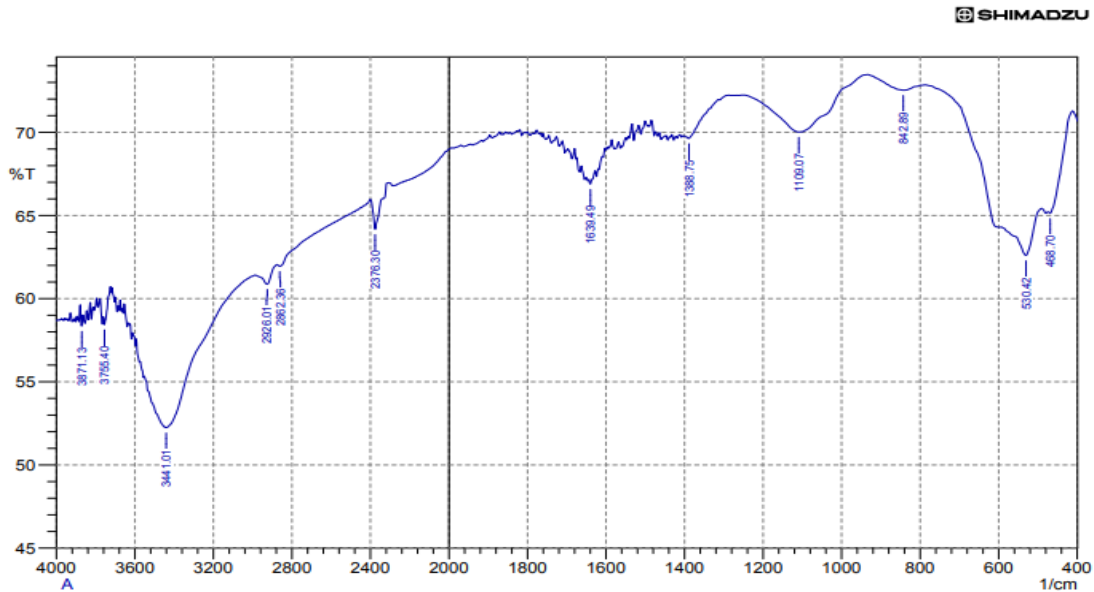


## Results and Discussion

## 3-النتائج والمناقشة

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

أن المجاميع الفعالة للسطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) المحضر هي اكاسيد المنغنيز والحديد . شخصت هذه المجاميع الفعالة بتقنية أطياف FT-IR ضمن العدد الموجي  $cm^{-1}$  (400-4000) . إذ ظهرت قمم امتصاص  $cm^{-1}$  (530.42 , 468.70) للسطح الماز وهما مطابقة لأهتزازات المط لأواصر معقدات رباعي السطوح ( $-Fe^{+3}-O^{-2}$ ) واصرفي معقدات ثماني السطوح ( $-Mn^{+2}-O^{-2}$ ) على التوالي . تُعزى هذه القيم الناتجة إلى بصمات الاصابع لامتناص الأشعة تحت الحمراء ل  $MnFe_2O_4$  , كون معظم اكاسيد الفلزات تظهر قممها اقل من ( $600cm^{-1}$ ). وهذا يدل على أن العامل المحفز المركب نوع سباينل هو  $MnFe_2O_4$  نوع inverse بينما نلاحظ وجود قمة امتصاص عند ( $3441.01cm^{-1}$ ) التي تدل على وجود مجاميع الهيدروكسيل في سطح الأوكسيد المترابك [116]. كما موضحة في الشكل (1-3).



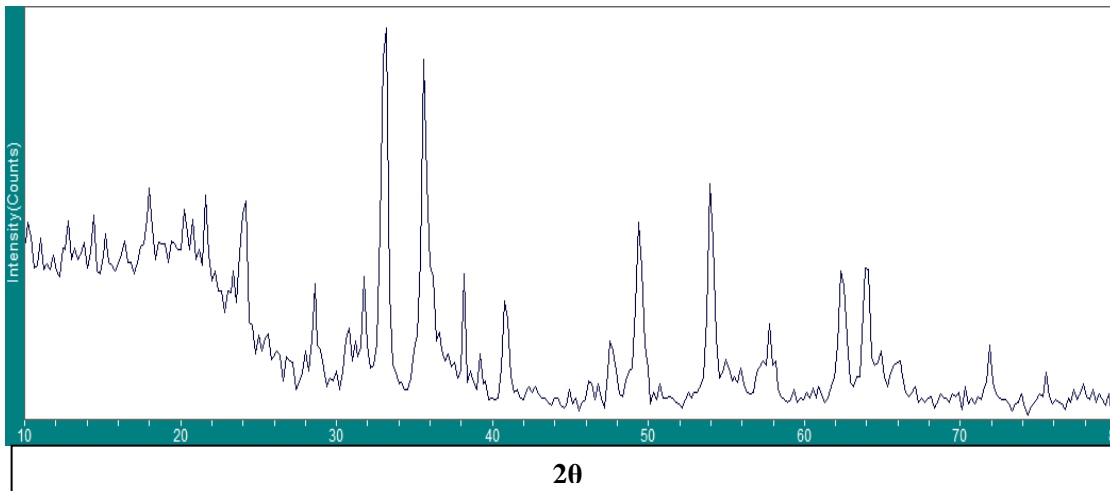
الشكل (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز  $MnFe_2O_4$ .

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

اظهرت نماذج حيود الأشعة السينية XRD الموضحة في الشكل (2-3) للأوكسيد المحضر والموضحة قيمها في الجدول (1-3) وتتضمن قيم زوايا الحيود  $2\theta$  (d(A)) ومعاملات ملير (hkl) والتي تتسجم مع الشكل البلوري للمركب MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ذا تركيب مكعب وبنيتين ثمانية ورباعية السطوح يحتل فيها الأيون ثنائي الشحنة Mn<sup>+2</sup> مركز ثماني السطوح والأيون ثلاثي الشحنة Fe<sup>+3</sup> يحتل مركز بنية رباعي وثمانى السطوح بالشكل Fe<sub>tet</sub>(MnFe)<sub>oct</sub>O<sub>4</sub> أي يكون من الصنف السباينل العكسي Inverse spinel الذي يمتلك الصيغة (B<sup>3+</sup>)<sub>tet</sub>(A<sup>2+</sup>B<sup>3+</sup>)<sub>oct</sub> , إذ يحتل نصف ايونات الفلز ثلاثي الشحنة مواقع فجوات بنية رباعي السطوح والنصف الآخر وايونات الفلز ثنائي الشحنة تحتل فجوات بنية ثماني السطوح [117,118]

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

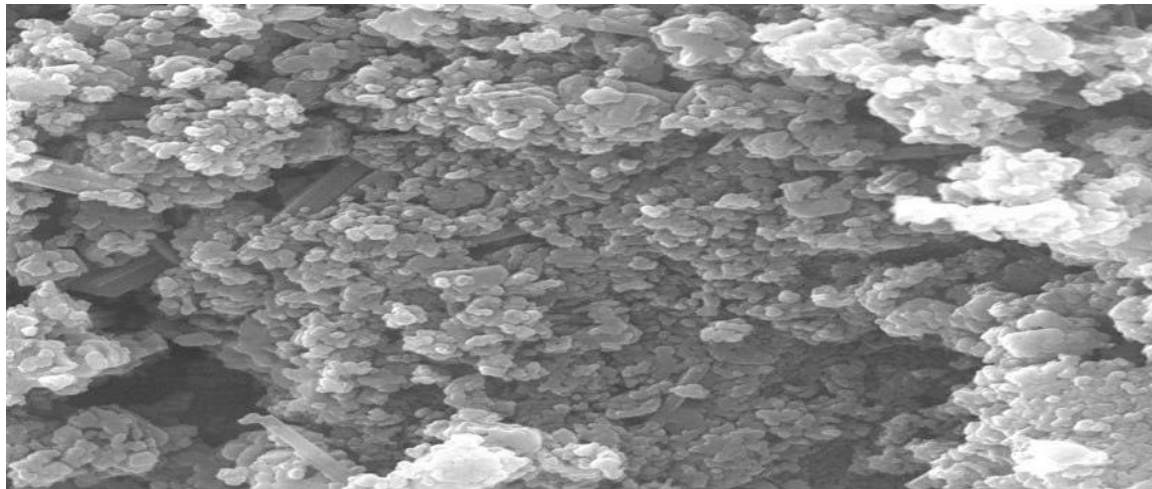
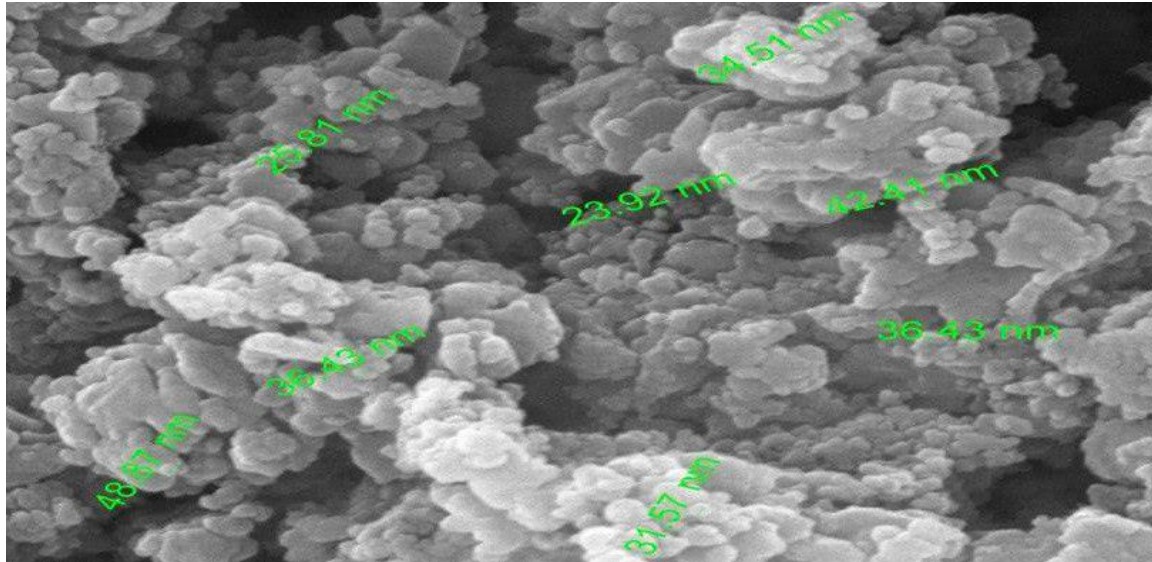
No	Intensity%	2θ	d(A)	FWHM	hkl	Crystalline size (nm)
1	٨٤,٤٦٠	33.126	0.27021	0.47	311	18
2	١٠٠%	35.683	0.25141	٠.524	222	16
3	٥٥.17	49.425	0.18425	٠,٥٤٤	422	16
4	٤٤,٨٢	54.038	0.16956	٠.446	511	20



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

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

تم استخدام تقنية مجهر المسح الالكتروني (FESEM) لمعرفة المظهر الخارجي للأجسام الصلبة وحجمها فضلاً عن المسافات البينية بينها. حيث اظهرت النتائج الموضحة في الشكل (3-3) إن حجم جسيمات السطح الماز  $MnFe_2O_4$  المحضر تراوحت من (33-48nm) , ذات شكل كروي تتخللها مسافات بينية جيدة مما يعطي مساحة سطحية كبيرة ومواقع فعالة اكثر مما يزيد التصاق جزيئات الصبغة (المادة الممتزة) على سطح المادة المازة وبالتالي تزداد سعة الامتزاز وكفاءة عملية الامتزاز [119].

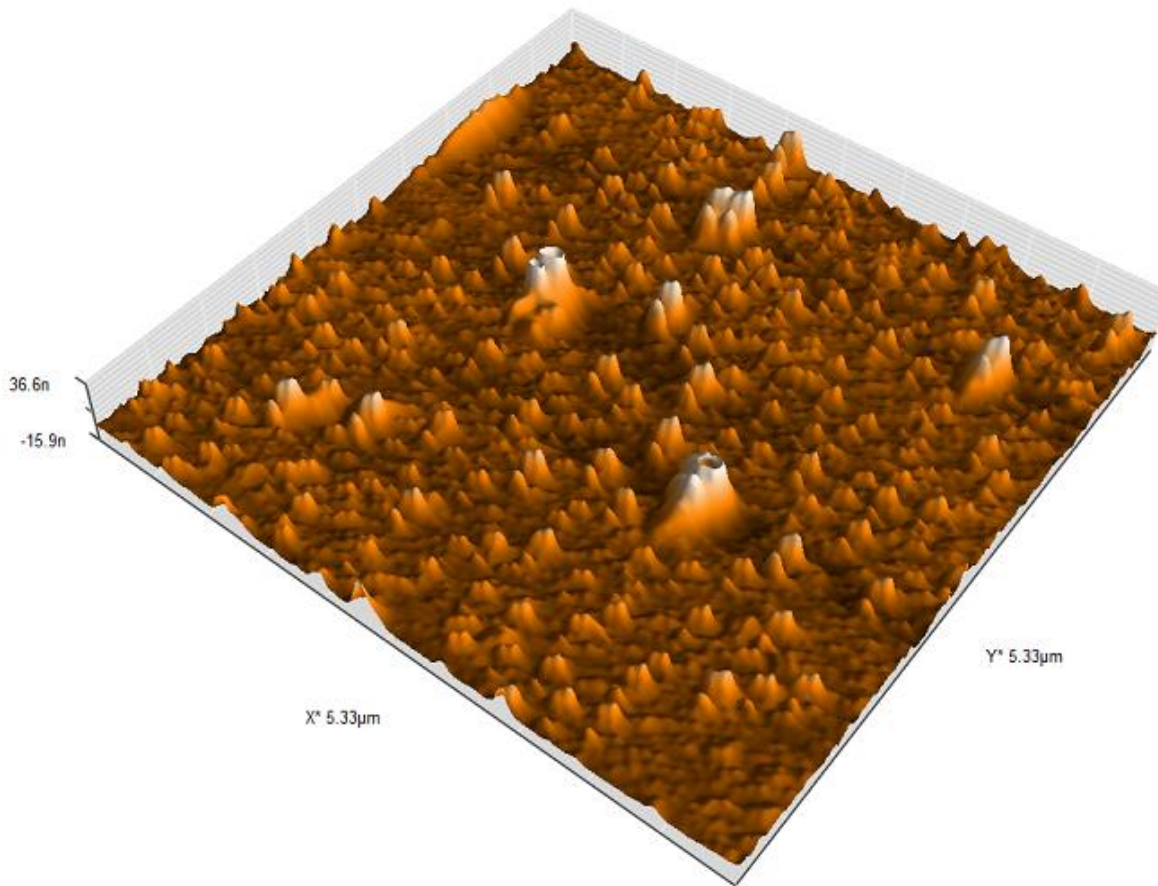


الشكل (3-3) شكل السطح الماز  $MnFe_2O_4$  المركب نوع سباينل بتقنية FE-SEM.

### Characterization of AFM

### 4-1-3 تشخيص مجهر القوة الذرية

هو ميكروسكوب ذو قدرة تحليلية عالية تصل إلى اجزاء من النانومتر حيث انه يفوق حد تكبير الميكروسكوبات الضوئية بأكثر من 1000 مرة ويظهر صورة ثنائية وثلاثية الابعاد وكما موضح في الشكل (3-4) صورة ثلاثية الابعاد لسطح إذ يتضح الشكل الخارجي أن الجزيئات تكون غير منتظمة تتخللها الفجوات ويكون ارتفاع الجزيئات بحدود 15.29nm وخشونة السطح 12.29nm . حيث اظهرت دراسة النتائج تضاريس السطح الماز  $MnFe_2O_4$  بتقنية AFM حجم الجسميات ومدى تجانس السطح مع نسبة تجانس عالية ،مما يزيد من المواقع النشطة للمحفز بسبب الزيادة في مساحة السطح الماز التي تؤثر على عملية الامتزاز حيث توفر مواقع فعالة على السطح الماز ترتبط بها كمية اكبر من الجزيئات الممتزة وبالتالي تزداد سعة الامتزاز ونسبة كفاءة الازالة [١٢٠]



الشكل (3-4) شكل السطح الماز  $MnFe_2O_4$  المركب نوع سباينل بتقنية AFM.

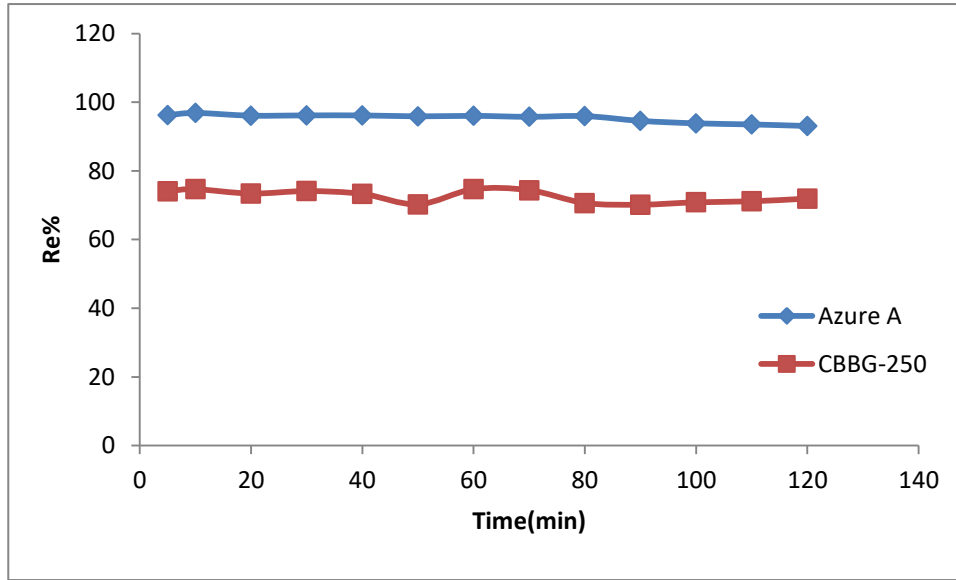
2-3 الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلهما المائية باستخدام السطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) المركب نوع سباينل.

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

إن زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز, لذلك تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وصبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام وزن مقداره 0.01g من السطح الماز إلى محلول تركيزه  $50mgL^{-1}$  و  $25 mg.L^{-1}$  من كلا الصبغتين وعند درجة حرارة مقدارها 298K وبأستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (5-120) دقيقة, وجد أن افضل نسبة إزالة لكلا الصبغتين عند زمن 10 دقائق لكلا الصبغتين على التوالي كما موضحة في الجدول (2-3) والشكل (3-5).

جدول (2-3) قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجة حرارة 298K.

Tim(min)	Re% Azure A	Re% CBBG-250
5	96.23	74.108
10	96.866	74.68
20	96.09	73.404
30	96.16	74.124
40	96.159	73.304
50	95.884	70.268
60	96.022	74.68
70	95.744	74.384
80	95.952	70.66
90	94.568	70.168
100	93.848	70.856
110	93.53	71.148
120	93.076	71.932



الشكل (3-5) تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجة حرارة 298K .

### The Adsorption Isotherms

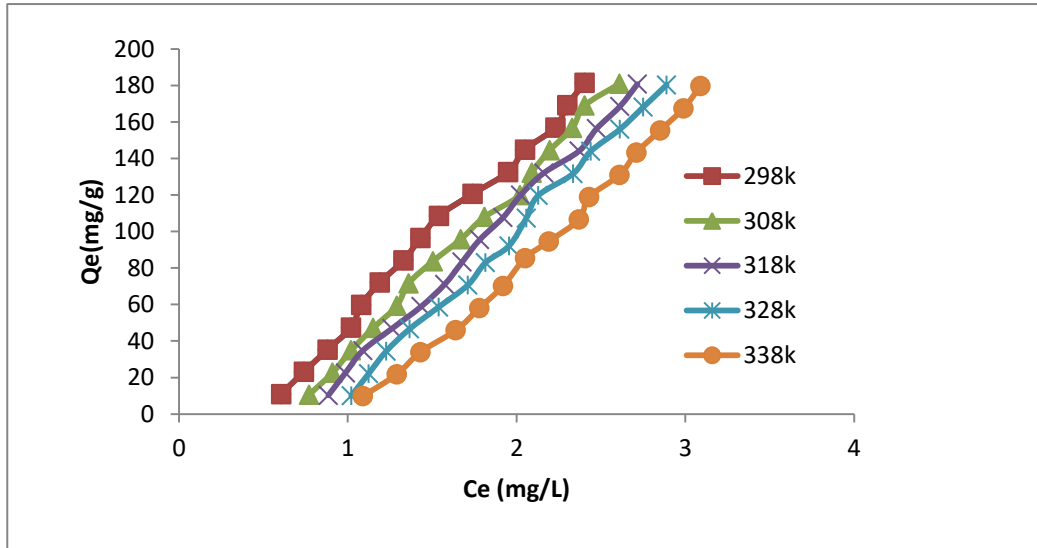
### 2-2-3 أيزوثيرمات الامتزاز

تمت دراسة امتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  بتراكيز مختلفة ضمن المدى من  $(5-75mg.L^{-1})$  لصبغة Azure A و  $(1-60mg.L^{-1})$  لصبغة CBBG-250 وتم الحصول على أيزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (3-3) عند درجات الحرارة المختلفة ضمن المدى  $(298-338K)$  وعند الظروف الفضلى لكل من الصبغتين. تم حساب السعة الوزنية للامتزاز ( $Q_e$ ) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (2-10). أن رسم العلاقة بين السعة الوزنية ( $Q_e$ ) والتركيز عند الاتزان ( $C_e$ ) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لأيزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (3-6) و (3-7) والتي تبين ايزوثيرمات امتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 على التوالي .

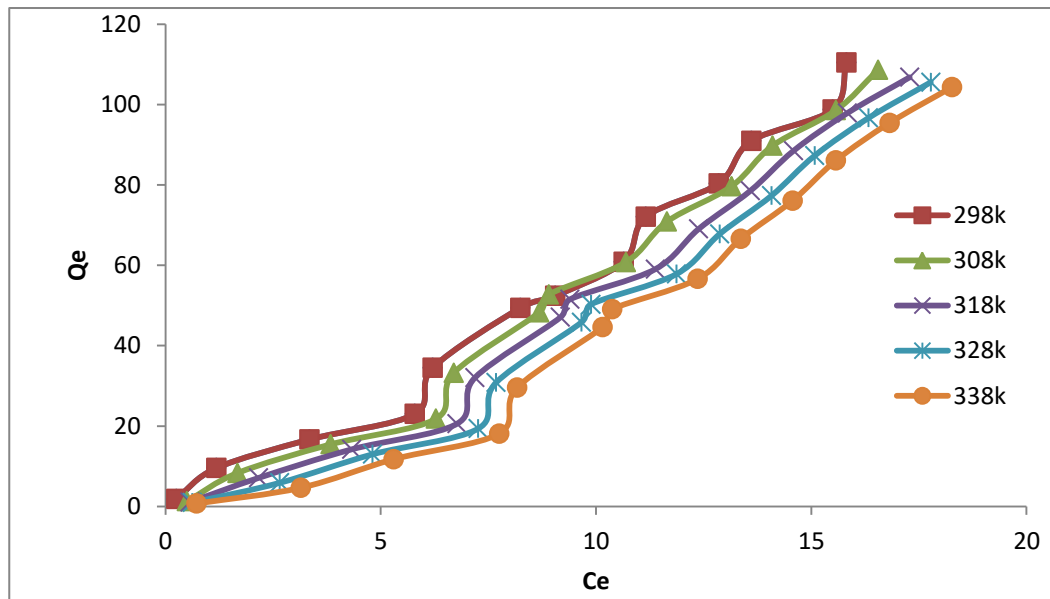


جدول (3-3) قيم السعة الوزنية للامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي Azure A وCBBG-250 على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).

Temperature		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
Azure A	5	0.605	10.98	0.77	10.55	0.885	10.28	1.0207	9.948	1.089	9.777
	10	0.74	23.14	0.91	22.71	0.986	22.53	1.124	22.188	1.29	21.757
	15	0.88	35.29	1.02	34.94	1.089	34.77	1.228	34.43	1.43	33.912
	20	1.02	47.44	1.15	47.102	1.262	46.84	1.366	46.583	1.64	45.892
	25	1.08	59.77	1.29	59.25	1.435	58.91	1.539	58.65	1.78	58.045
	30	1.19	72.015	1.36	71.58	1.574	71.06	1.712	70.718	1.92	70.199
	35	1.33	84.17	1.505	83.73	1.678	83.304	1.816	82.958	2.05	85.353
	40	1.43	96.41	1.67	95.804	1.782	95.54	1.955	92.112	2.19	94.507
	45	1.54	108.56	1.81	107.95	1.9204	107.69	2.058	107.353	2.37	106.574
	50	1.74	120.63	2.02	119.93	2.024	119.93	2.128	119.679	2.43	118.902
	55	1.95	132.61	2.09	132.26	2.162	132.09	2.335	131.661	2.61	130.97
	60	2.05	144.85	2.197	144.507	2.3702	144.07	2.439	143.902	2.71	143.209
	65	2.23	156.92	2.33	156.66	2.474	156.314	2.612	155.969	2.85	155.363
	70	2.301	169.24	2.404	168.99	2.612	168.47	2.7508	168.123	2.99	167.517
75	2.404	181.49	2.61	180.97	2.716	180.709	2.889	180.277	3.09	179.76	
CBBG-250	1	0.252	1.87	0.497	1.257	0.571	1.072	0.620	0.95	0.718	0.705
	5	1.183	9.542	1.674	8.315	2.164	7.09	2.654	5.865	3.144	4.46
	10	3.340	16.648	3.830	15.423	4.321	14.19	4.811	12.972	5.301	11.747
	15	5.791	23.022	6.281	21.797	6.772	20.57	7.262	19.345	7.752	18.12
	20	6.208	34.48	6.698	33.255	7.188	32.03	7.678	30.805	8.169	29.577
	28	8.242	49.395	8.683	48.292	9.174	47.065	9.664	45.84	10.154	44.615
	30	9.049	52.377	8.904	52.74	9.394	51.515	9.884	50.29	10.375	49.062
	35	10.644	60.89	10.693	60.767	11.379	59.052	11.870	57.825	12.360	56.599
	40	11.159	72.102	11.649	70.877	12.384	69.04	12.875	67.812	13.365	66.587
	45	12.850	80.374	13.144	79.64	13.585	78.537	14.075	77.312	14.566	76.085
	50	13.610	90.974	14.100	89.749	14.590	88.523	15.080	87.298	15.571	86.072
	55	13.497	98.757	15.571	98.572	15.840	97.9	16.330	96.673	16.821	95.447
60	15.816	110.46	16.551	108.622	17.286	106.785	17.776	105.56	18.267	104.332	



الشكل (٦-3) أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وزمن اتزان 10 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



الشكل (٧-3) أيزوثيرمات الامتزاز لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وزمن اتزان ١٠ دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

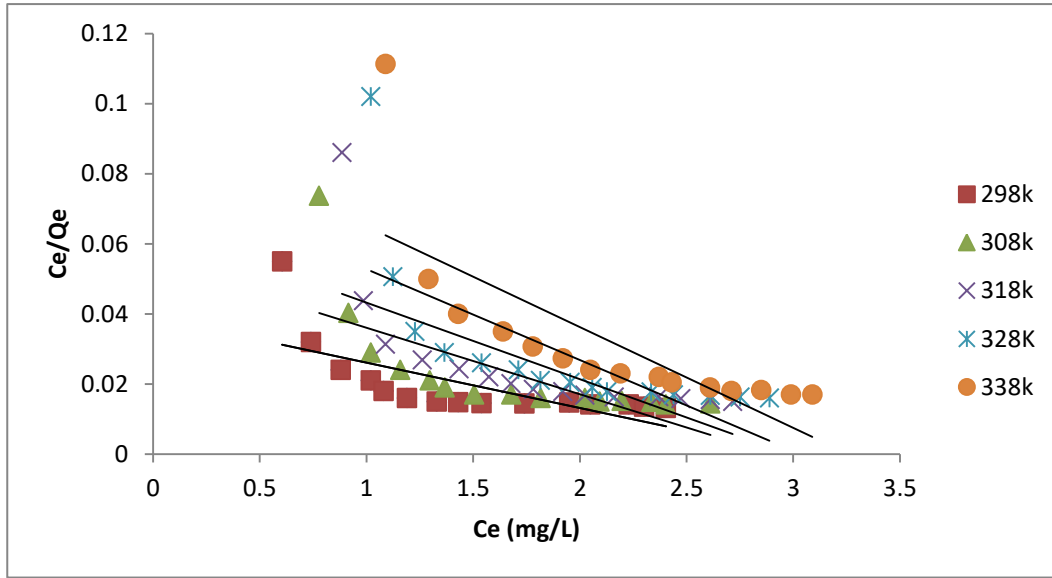


أن دراسة أيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

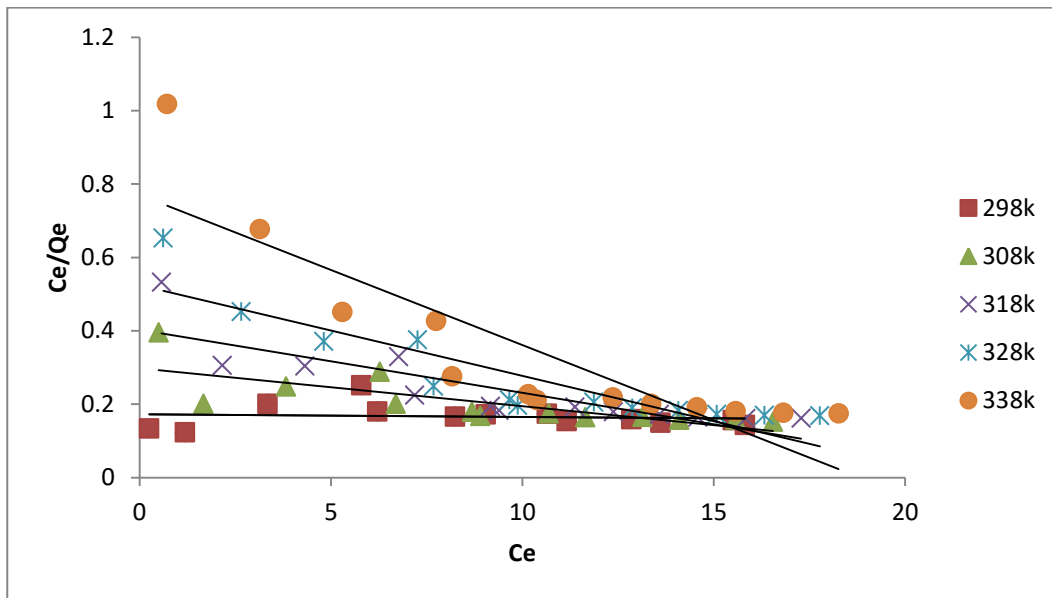
إن الشكل العام لايزوثيرم الصبغتين Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في الشكلين (3-6) و(3-7)، يتوافق بصورة عامة مع الصنف (S<sub>4</sub> – Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير إلى أن توجه المواقع الفعالة على السطح الماز يكون مائلاً وعمودياً وإلى انجذاب عالي للصبغتين على السطح [121]. تم تطبيق البيانات التجريبية لإزالة صبغة Azure A وصبغة CBBG-250 على معادلة لانكماير كما موضح في الجدول (3-4) من خلال الرسم بين  $C_e/Q_e$  و  $C_e$  وإيجاد قيم الميل (Slope) ومعامل الارتباط  $R^2$  كما في الشكلين (3-8) و(3-9) إذ أن معادلة لانكماير لم تنطبق على المعادلة لوجود عدة طبقات امتزاز على السطح الماز ولم تحقق الشروط التي أشار إليها لانكماير [122]. ولكن فريندليش اظهرت نتائج كما موضح الجدول (3-5) ايزوثيرمات عند الظروف الفضلى والرسم بين  $LogQ_e$  و  $LogC_e$  كما في الشكلين (3-10) و(3-11) إذ لوحظ أن عملية الامتزاز للصبغتين تنطبق مع معادلة فريندليش لان تهتم بتعدد الطبقات والسطوح غير متجانسة في المواقع الفعالة [124]. باستخدام السطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ) , أما تمكن اظهرت نتائجه كما موضح في الجدول (3-6) والشكلين (3-12) و(3-13) التي ترجع الى دراسة ايزوثيرمات تمكين عند الظروف الفضلى عن طريق الرسم بين القيم  $Q_e$  و  $LnC_e$  وحساب قيم الميل (Slope) ومعامل الارتباط  $R^2$  ولوحظ أن عملية الامتزاز للصبغتين تتوافق مع معادلة تمكين باستخدام السطح الماز ( $MnFe_2O_4$ ).

جدول (4-3) قيم Ce/Qe و Ce لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g
Azure A	0.605	0.055	0.778	0.0737	0.885	0.086	1.0207	0.102	1.089	0.1113
	0.74	0.032	0.916	0.0403	0.986	0.0437	1.124	0.0506	1.29	0.05
	0.88	0.024	1.0207	0.029	1.089	0.0313	1.228	0.035	1.43	0.04
	1.02	0.021	1.159	0.024	1.262	0.0269	1.366	0.029	1.64	0.035
	1.08	0.018	1.297	0.021	1.435	0.0243	1.539	0.026	1.78	0.0307
	1.19	0.016	1.3667	0.019	1.574	0.022	1.712	0.024	1.92	0.0273
	1.33	0.015	1.505	0.017	1.678	0.0201	1.816	0.021	2.05	0.024
	1.43	0.0148	1.6782	0.017	1.782	0.0185	1.955	0.0205	2.19	0.023
	1.54	0.0145	1.8166	0.016	1.9204	0.0178	2.058	0.019	2.37	0.022
	1.74	0.0144	2.0242	0.016	2.024	0.0168	2.128	0.01778	2.43	0.0205
	1.95	0.0147	2.0934	0.015	2.162	0.0163	2.335	0.01773	2.61	0.019
	2.05	0.0142	2.197	0.0152	2.3702	0.0164	2.439	0.0169	2.71	0.018
	2.23	0.0142	2.335	0.0149	2.474	0.0158	2.612	0.0167	2.85	0.0183
	2.301	0.0135	2.404	0.0142	2.612	0.0155	2.7508	0.0163	2.99	0.017
2.404	0.0132	2.612	0.0144	2.716	0.01503	2.889	0.01602	3.09	0.017	
CBBG-250	0.252	0.134	0.497	0.395	0.571	0.532	0.620	0.652	0.718	1.018
	1.183	0.123	1.674	0.201	2.164	0.305	2.654	0.452	3.144	0.677
	3.340	0.200	3.830	0.248	4.321	0.304	4.811	0.370	5.301	0.451
	5.791	0.251	6.281	0.288	6.772	0.329	7.262	0.375	7.752	0.427
	6.208	0.180	6.698	0.201	7.188	0.224	7.678	0.249	8.169	0.276
	8.242	0.166	8.683	0.179	9.174	0.194	9.664	0.210	10.154	0.227
	9.049	0.172	8.904	0.168	9.394	0.182	9.884	0.196	10.375	0.211
	10.644	0.174	10.693	0.175	11.379	0.192	11.870	0.205	12.360	0.218
	11.159	0.154	11.649	0.164	12.384	0.179	12.875	0.189	13.365	0.200
	12.850	0.159	13.144	0.165	13.585	0.172	14.075	0.182	14.566	0.191
	13.610	0.149	14.100	0.157	14.590	0.164	15.080	0.172	15.571	0.180
	15.497	0.156	15.571	0.1579	15.840	0.161	16.330	0.1689	16.821	0.176
	15.816	0.143	16.551	0.152	17.286	0.161	17.776	0.168	18.267	0.175



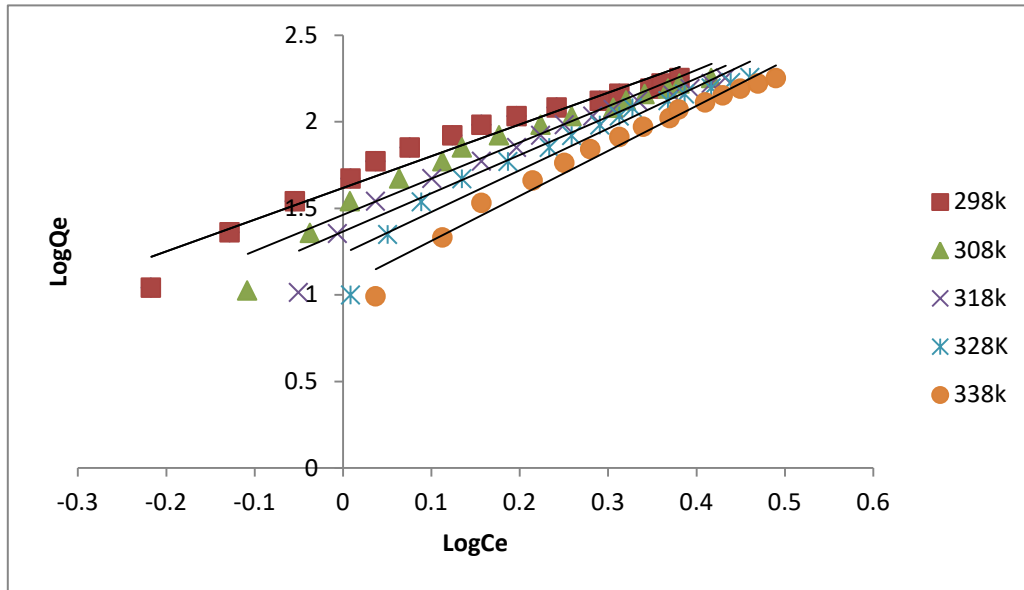
الشكل (٨-3) آيزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Azure A باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



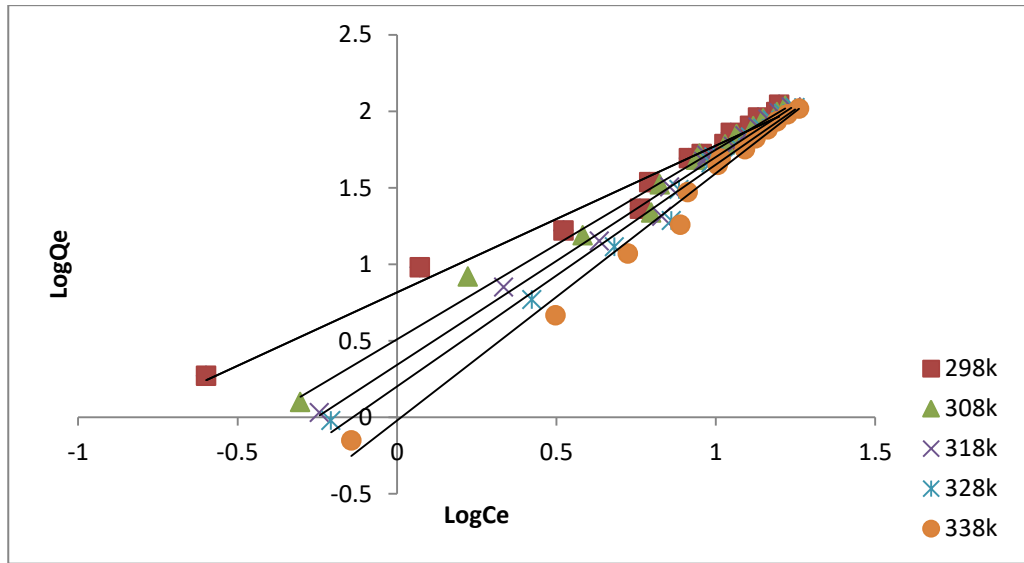
الشكل (٩-3) آيزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (5-3) قيم  $\text{LogCe}$  و  $\text{LogQe}$  لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندليش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g
Azure A	-0.217	1.04	-0.108	1.023	-0.05	1.012	0.00889	0.997	0.037	0.99
	-0.128	1.36	-0.037	1.356	-0.006	1.352	0.0509	1.346	0.113	1.33
	-0.054	1.54	0.008	1.54	0.037	1.54	0.089	1.536	0.157	1.53
	0.0088	1.67	0.064	1.67	0.101	1.67	0.135	1.668	0.215	1.66
	0.037	1.77	0.113	1.77	0.157	1.77	0.187	1.768	0.2509	1.76
	0.076	1.85	0.135	1.85	0.197	1.85	0.2337	1.849	0.28	1.84
	0.124	1.92	0.177	1.92	0.224	1.92	0.259	1.918	0.313	1.91
	0.157	1.98	0.224	1.98	0.2509	1.98	0.2911	1.978	0.34	1.97
	0.197	2.03	0.259	2.03	0.283	2.03	0.313	2.0308	0.37	2.02
	0.242	2.08	0.306	2.078	0.306	2.07	0.3279	2.078	0.38	2.07
	0.291	2.12	0.3208	2.121	0.334	2.12	0.368	2.119	0.41	2.11
	0.313	2.16	0.3418	2.159	0.374	2.15	0.387	2.158	0.43	2.15
	0.348	2.19	0.368	2.19	0.393	2.19	0.417	2.193	0.45	2.19
	0.361	2.22	0.381	2.22	0.417	2.22	0.439	2.225	0.47	2.22
0.381	2.25	0.417	2.25	0.433	2.25	0.4607	2.255	0.49	2.25	
CBBG-250	-0.598	0.271	-0.303	0.099	-0.243	0.030	-0.207	-0.022	-0.143	-0.151
	0.072	0.979	0.223	0.919	0.335	0.850	0.423	0.768	0.497	0.666
	0.523	1.221	0.583	1.188	0.635	1.151	0.682	1.113	0.724	1.069
	0.762	1.362	0.798	1.338	0.830	1.313	0.861	1.286	0.889	1.258
	0.792	1.537	0.825	1.521	0.856	1.505	0.885	1.488	0.912	1.470
	0.916	1.693	0.938	1.683	0.962	1.672	0.985	1.661	1.006	1.649
	0.956	1.719	0.949	1.722	0.972	1.711	0.994	1.701	1.015	1.690
	1.027	1.784	1.029	1.783	1.056	1.771	1.074	1.762	1.092	1.752
	1.047	1.857	1.066	1.850	1.092	1.839	1.109	1.831	1.125	1.823
	1.108	1.905	1.118	1.901	1.133	1.895	1.148	1.888	1.163	1.881
	1.133	1.958	1.149	1.953	1.164	1.947	1.178	1.941	1.192	1.934
	1.190	1.994	1.192	1.993	1.199	1.990	1.213	1.985	1.225	1.979
1.199	2.043	1.218	2.035	1.237	2.028	1.249	2.023	1.261	2.018	



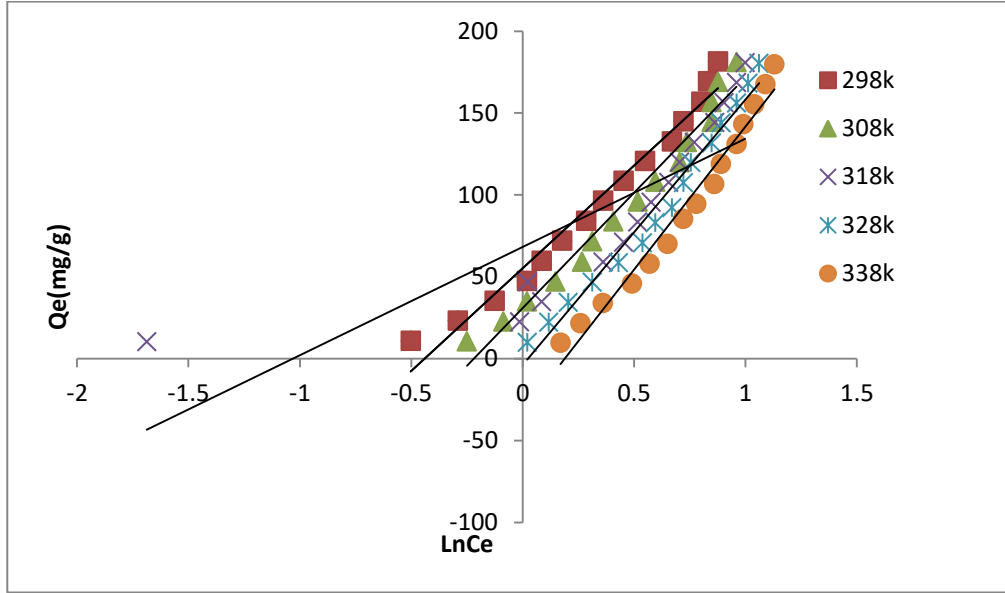
الشكل (3-10) أيزوثيرم فريندلش لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان ١٠ دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



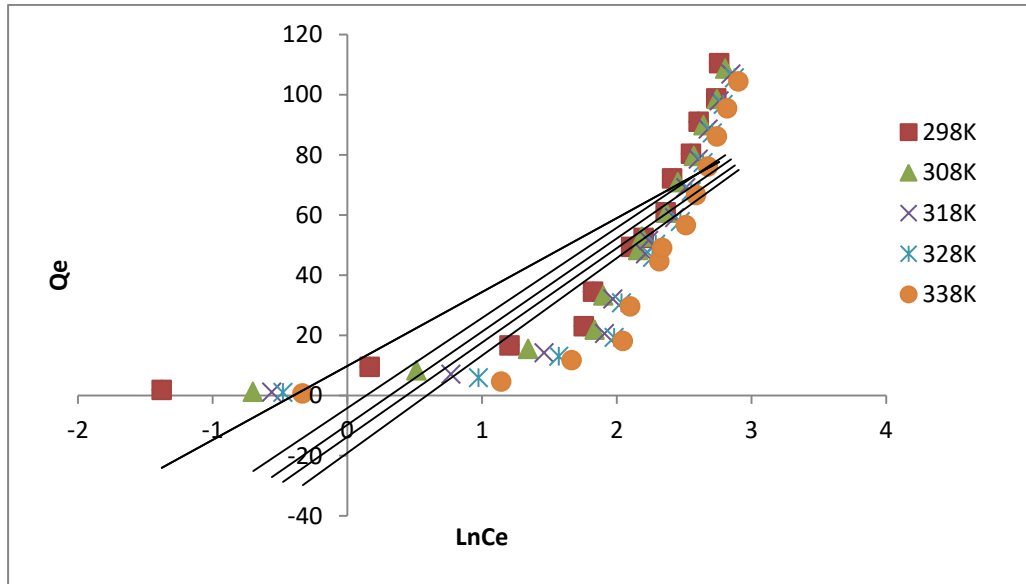
الشكل (3-11) أيزوثيرم فريندلش لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان ١٠ دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (6-3) قيم Qe و LnCe لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفقا لمعادلة تمكن.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g
Azure A	-0.502	10.98	-0.25	10.55	-1.687	10.28	0.0204	9.948	0.17	9.77
	-0.29	23.14	-0.087	22.71	-0.014	22.53	0.117	22.188	0.26	21.75
	-0.125	35.29	0.02	34.94	0.085	34.77	0.205	34.43	0.36	33.91
	0.0201	47.44	0.147	47.102	0.023	46.84	0.312	46.583	0.49	45.89
	0.085	59.77	0.267	59.25	0.361	58.91	0.431	58.65	0.57	58.04
	0.177	72.015	0.312	71.58	0.453	71.06	0.538	70.718	0.65	70.19
	0.286	84.17	0.408	83.73	0.517	83.304	0.596	82.958	0.72	85.35
	0.361	96.41	0.517	95.804	0.577	95.54	0.6703	92.112	0.78	94.507
	0.453	108.56	0.596	107.95	0.656	107.69	0.7221	107.353	0.86	106.57
	0.55	120.63	0.705	119.93	0.705	119.93	0.7551	119.679	0.89	118.902
	0.67	132.61	0.738	132.26	0.771	132.09	0.848	131.661	0.96	130.97
	0.722	144.85	0.848	144.502	0.862	144.07	0.891	143.902	0.99	143.209
	0.802	156.92	0.848	156.66	0.905	156.314	0.9602	155.969	1.04	155.363
	0.833	169.24	0.877	168.99	0.9602	168.47	1.0118	168.123	1.09	167.517
0.877	181.49	0.96	180.97	0.999	180.709	1.0609	180.277	1.13	179.76	
CBBG-250	-1.378	1.87	-0.699	1.257	-0.560	1.072	-0.477	0.95	-0.331	0.705
	0.168	9.542	0.515	8.315	0.771	7.09	0.976	5.865	1.145	4.64
	1.206	16.648	1.343	15.423	1.463	14.19	1.570	12.972	1.667	11.747
	1.756	23.022	1.837	21.797	1.912	20.57	1.982	19.345	2.047	18.12
	1.825	34.48	1.901	33.255	1.972	32.03	2.038	30.805	2.100	29.577
	2.109	49.395	2.161	48.292	2.216	47.065	2.268	45.84	2.317	44.615
	2.202	52.377	2.186	52.74	2.240	51.515	2.290	50.29	2.339	49.062
	2.364	60.89	2.369	60.767	2.431	59.052	2.474	57.825	2.514	56.599
	2.412	72.102	2.455	70.877	2.516	69.04	2.555	67.812	2.592	66.587
	2.553	80.374	2.575	79.64	2.608	78.537	2.644	77.312	2.678	76.085
	2.610	90.974	2.646	89.749	2.680	88.523	2.713	87.298	2.745	86.072
2.740	98.757	2.745	98.572	2.762	97.9	2.793	96.673	2.822	95.447	
2.761	110.46	2.806	108.622	2.849	106.785	2.877	105.56	2.905	104.332	



الشكل (12-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة Azure A باستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 10 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



الشكل (13-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة CBBG-250 وبأستخدام 0.01g من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 10 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (7-3) قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> في درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Azure A										
Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	a (mg.g <sup>-1</sup> )	b (mg.L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	RL 1/(1+bC <sub>0</sub> )	Kf	n	R <sup>2</sup>	B	A <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>
298	-77.519	-0.330	0.478	-0.0643	41.485	0.5461	0.9539	125.34	1.551	0.9747
308	-52.631	-0.345	0.5014	-0.0614	29.066	0.4784	0.946	140.69	1.2466	0.9733
318	-45.662	-0.336	0.5034	-0.0632	23.243	0.4523	0.9412	68.123	2.808	0.6595
328	-38.610	-0.329	0.4844	-0.064	17.278	0.4151	0.9333	162.13	0.976	0.9774
338	-35.714	-0.298	0.5705	-0.0718	11.259	0.3848	0.9706	174.79	0.8282	0.9718
CBBG-250										
298	-1428.57	-0.004	0.0131	-0.90805	6.547	1.0425	0.9778	24.582	1.489	0.6851
308	-97.087	-0.034	0.5821	-1.1125	3.227	0.8971	0.9863	29.958	0.868	0.7266
318	-58.139	-0.042	0.7119	-0.4842	2.2034	0.7365	0.9909	30.974	0.728	0.7098
328	-40.485	-0.047	0.7935	-5.6338	1.5896	0.6897	0.9884	31.369	0.644	0.6864
338	-24.449	-0.053	0.7554	-0.4297	0.4346	0.1810	0.9728	32.39	0.554	0.6727

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



(7-3) أعلاه أن معادلتى فريندلش وتمكن هما الأكثر انطباقاً من معادلة لانكماير على عملية امتزاز الصبغتين Azure A و CBBG-250 بسبب أن عملية الامتزاز تكون متعددة الطبقات بينما معادلة لانكماير تفترض حدوث عملية الامتزاز طبقة واحدة وفي نفس الوقت بشكل متجانس [120].

### 3-2-3 وزن السطح الماز $MnFe_2O_4$

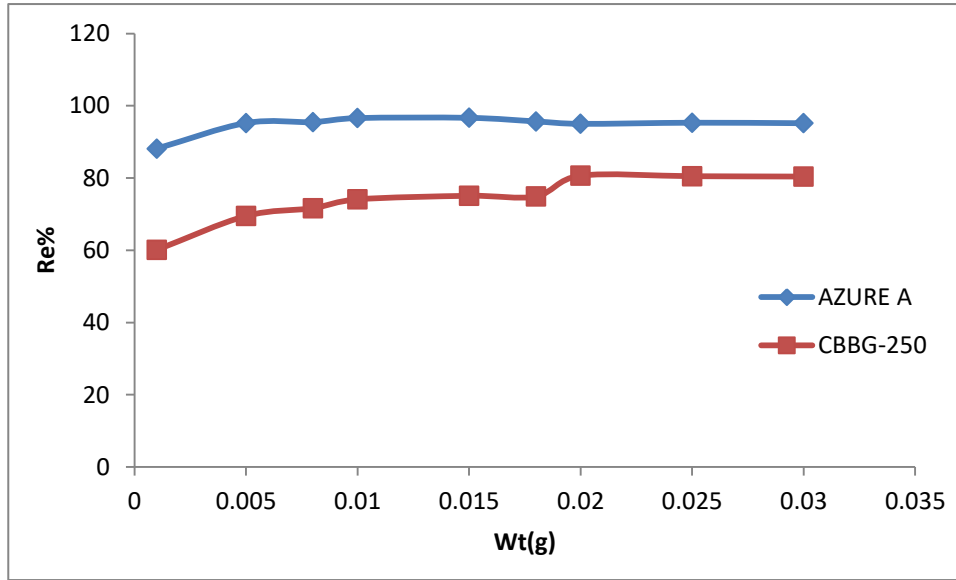
#### Effect of the weight of adsorbent $MnFe_2O_4$

إن وزن السطح الماز من العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز , لذا تم دراسة هذا التأثير باستعمال تركيز قدره  $50mg.L^{-1}$  وزمن اتران قدره 10 دقائق لصبغة Azure A و تركيز قدره  $25mg.L^{-1}$  زمن اتران قدره 10 دقائق عند درجة حرارة 298 K لكل الصبغتين مع استعمال أوزان مختلفة تراوحت بين g (0.001-0.03) من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  ودالة حامضية 8 لصبغة Azure A ودالة حامضية 2 لصبغة CBBG-250 . يتضح من النتائج المبينة في الجدول (8-3) والشكل (3-14) أن نسبة الإزالة للصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطح الماز ويرجع في ذلك إلى وجود مساحة سطحية أكبر مع زيادة عدد المواقع الفعالة المهيأة للامتزاز والمكافئة لكمية الصبغة في المحلول حتى تصل إلى قيمة محددة وثابتة تمثل كمية المادة الممتزة في مرحلة الاشباع التي تكون فيها معظم المادة الممتزة مرتبطة بالمواقع الفعالة ولا تتأثر بزيادة وزن السطح الماز [124], لذا فإن الوزن (0.01g) أعطي أفضل نسبة إزالة لكلى الصبغتين Azure A و CBBG-250 لذا تم استخدامه في التجارب اللاحقة.

جدول (8-3) النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية

بأستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز  $MnFe_2O_4$  وعند درجة حرارة 298 K.

Wt.(g)	Re%	
	Azure A	CBBG-250
0.001	88.15	60.108
0.005	95.22	69.484
0.008	95.48	71.637
0.010	96.866	74.68
0.015	96.66	75.072
0.018	95.66	74.9
0.020	95	80.65
0.025	95.31	80.50
0.030	95.17	80.40



الشكل (3-14) تأثير وزن السطح الماز  $MnFe_2O_4$  في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 عند زمن 10 دقائق و درجة حرارة 298K.

### Effect of pH

### 4-2-3 تأثير الدالة الحامضية

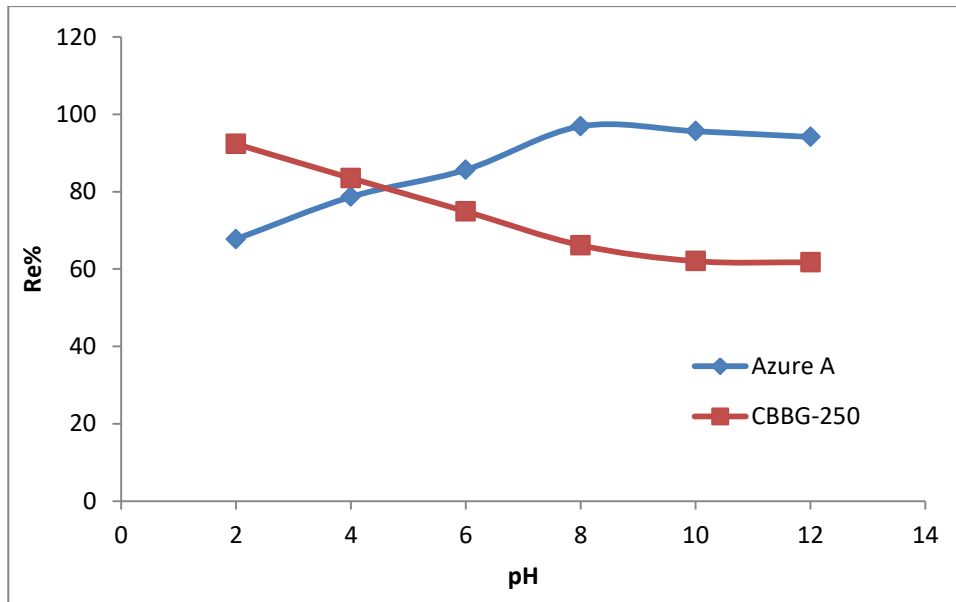
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على كفاءة عملية الامتزاز في إزالة صبغتي Azure A و

CBBG-250 وذلك من خلال استخدام تركيز مقداره  $25mg.L^{-1}$  و  $50 mg.L^{-1}$  للصبغتين على التوالي وزمن اتران 10 دقائق لكل الصبغتين ووزن سطح  $0.01g$  وعند درجة حرارة 298K بدوال حامضية تراوحت بين (2-12) . بوساطة الجدول (3-9) والشكل (3-15) نلاحظ أن افضل نسبة إزالة عند الدالة الحامضية للصبغتين Azure A و CBBG-250 هي 8 و 2 على التوالي . أن أثر الدالة الحامضية ينظر اليها من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما. وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح وعلى الصبغات ويختلف تأثيرها من صبغة إلى أخرى. إذ اظهرت النتائج أن كمية امتزاز صبغة Azure A على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  تزداد زيادة ملحوظة في الوسط القاعدي وتقل في الوسط الحامضي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة (pH=8) وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة قاعدية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة , بينما نلاحظ زيادة قليلة في كمية الامتزاز لصبغة CBBG-250 في الوسط الحامضي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة (pH=2) وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة.

والسبب في ذلك أن للدالة الحامضية للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز تأثير على كل من السطح الماز والمادة الممتزة , وأن الحامضية تؤثر على مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة وإن لنوعية الشحنة السائدة على السطح الماز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز [١٢٦].

جدول (9-3) تأثير الدالة الحامضية في النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستعمال السطح الماز  $MnFe_2O$  عند زمن 10 دقائق ودرجة حرارة 298K.

pH	Re%	
	Azure A	CBBG-250
2	67.724	92.324
4	78.66	83.5
6	85.662	74.108
8	96.866	66.148
10	95.62	62.032
12	94.142	61.736

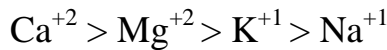


الشكل (3-15) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند زمن 10 دقائق ودرجة حرارة 298k.

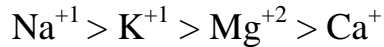
### 5-2-3 تأثير الشدة الأيونية

### Effect of Ionic Strength

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4$  إلى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى أن ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية , وهذا العامل بدوره يجعل من منافسة أيونات الأملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح أكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز [127]. وكذلك تشير نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة والحجم على الصبغتين حيث نلاحظ كلما يكون الأيون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز كما موضح في الجدول (10-3) والشكلين (16-3)(3-17). إذ كان تأثير حجم وشحنة الأيونات المضافة مع صبغة CBBG-250 حسب الترتيب التالي:



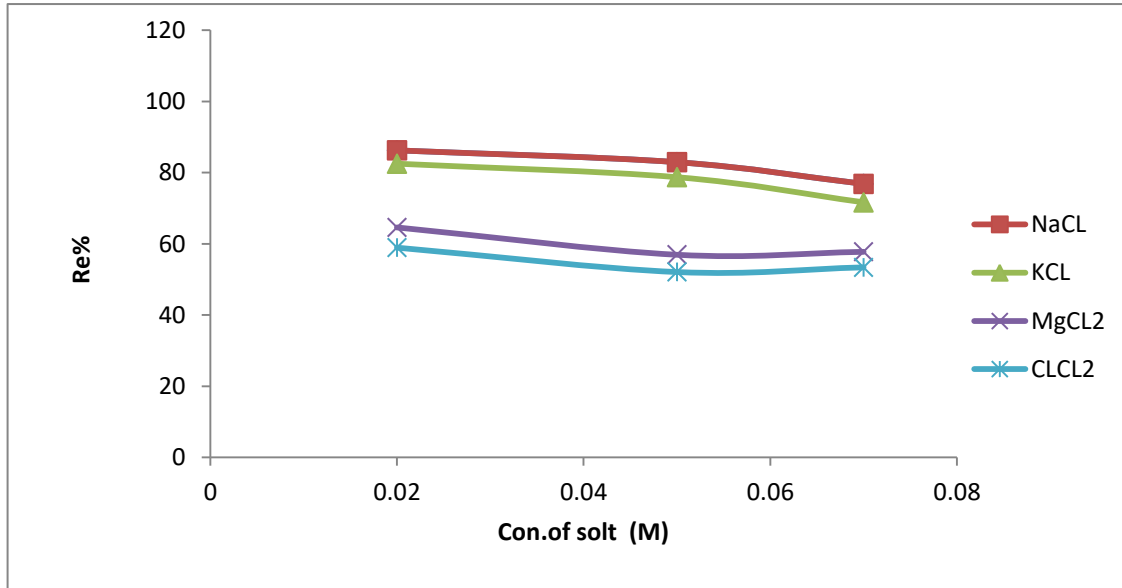
حيث تكون النسبة المئوية لإزالة الصبغة CBBG-250 مع ملح كلوريد الكالسيوم أعلى من النسبة المئوية مع كلوريد الصوديوم , بينما يكون تأثير هذه الأملاح مع صبغة Azure A على العكس تماماً من صبغة CBBG-250 ويكون ترتيب الأيونات على النحو التالي :



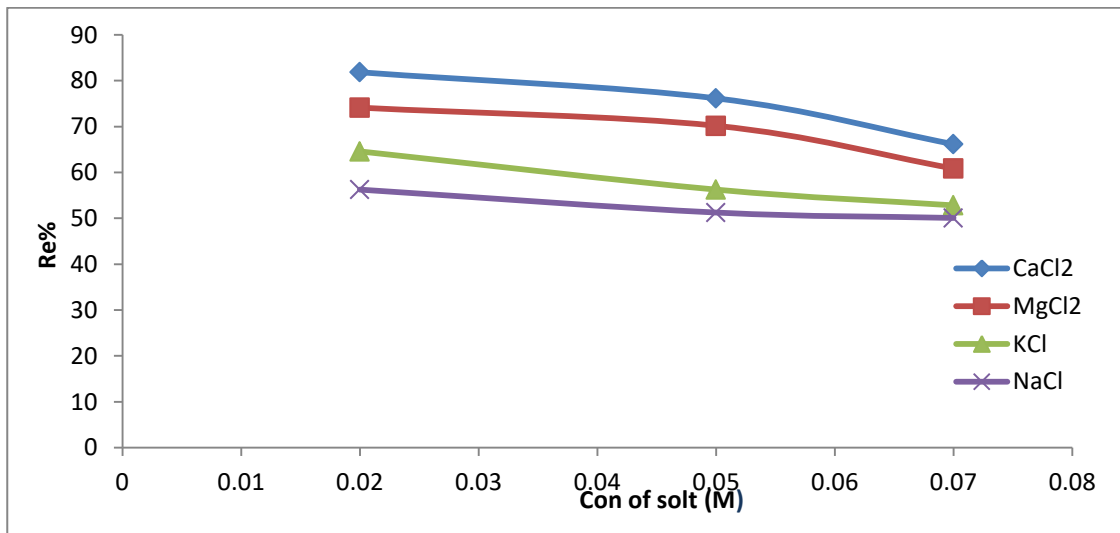
#### جدول (10-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A - CBBG

250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  ودرجة حرارة 298K.

الصبغة	تركيز المولاري للملح (M)	النسبة المئوية للإزالة			
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Azure A	0.02	88.28	82.52	84.804	58.92
	0.05	82.94	78.72	58.92	52.07
	0.07	78.85	71.88	57.751	53.39
CBBG_250	0.02	54.288	61.838	65.756	67.912
	0.05	47.228	55.072	60.168	64.972
	0.07	45.484	51.052	54.288	60.168



الشكل (16-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Azure A باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و درجة حرارة 298K.



الشكل (17-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة CBBG-250 باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و درجة حرارة 298K.

### Effect of Temperature

### 6-2-3 تأثير درجة الحرارة

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

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

حيث أن:

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

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

$K_{eq}$  : ثابت التوازن.

تم حساب ثابت التوازن ( $K_{eq}$ ) لعملية الامتزاز عند كل درجة حرارة من المعادلة التالية<sup>[11]</sup>:

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

حيث أن:

m : كتلة السطح الماز  $MnFe_2O_4$ .

$Q_e$ : سعة الامتزاز (mg.g<sup>-1</sup>)

$C_e$ : تركيز الصبغة عند الاتزان (mg.L<sup>-1</sup>)

V: حجم المحلول

تم حساب  $\Delta H$  عن طريق رسم قيم  $\ln K_{eq}$  مع  $1/T$  نحصل على خط مستقيم من تقاطع وميل هذا الرسم

نستخرج قيم حرارة الامتزاز طبقاً لمعادلة فان ت هوف Vent Hoff Arrhenius Equation.

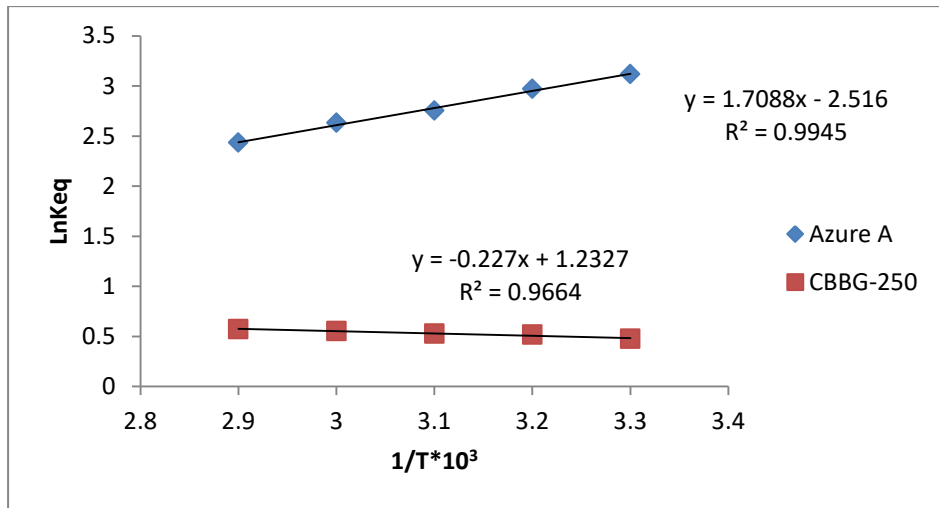
$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3-3)$$

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

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

جدول (3-1) قيم ثابت التوازن  $K_{eq}$  والدوال الترموديناميكية  $\Delta S, \Delta H, \Delta G$  لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Adsorbate	T	$K_{eq}$	$LnK_{eq}$	$1000/T$	$\Delta G$ $KJ.mol^{-1}.K^{-1}$	$\Delta H$ $KJ.mol^{-1}.K^{-1}$	$\Delta S$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$
Azure A	298	22.6011	3.1179	3.3557	-7.7248	-14.206	-0.02174
	308	19.523	2.971	3.2468	-7.609	-14.206	-0.02141
	318	15.689	2.753	3.1447	-7.278	-14.206	-0.02178
	328	13.877	2.630	3.0488	-7.172	-14.206	-0.02144
	338	11.434	2.434	2.9586	-6.846	-14.206	-0.02177
CBBG-250	298	1.6096	0.4959	3.3557	-1.2286	1.887	0.01045
	308	1.6769	0.5169	3.2468	-1.3236	1.887	0.0104
	318	1.6953	0.5278	3.1447	-1.3954	1.887	0.01032
	328	1.7367	0.5519	3.0488	-1.5052	1.887	0.01034
	338	1.7718	0.5719	2.9586	-1.6071	1.887	0.01033



الشكل (3-1) العلاقة بين  $1000/T$  و  $Ln K_{eq}$  في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338 K).

نلاحظ من الجدول (3-1) أن قيم  $\Delta G$  السالبة عند مدى درجات الحرارة (298-338K), يدل على أن امتزاز صبغة Azure A و صبغة CBBG-250 على السطح الماز هي عملية تلقائية وأن قيمة انتالبي الامتزاز  $\Delta H$  الموجبة عند امتزاز صبغة CBBG-250 والتي تشير إلى أن نوع الامتزاز ماص

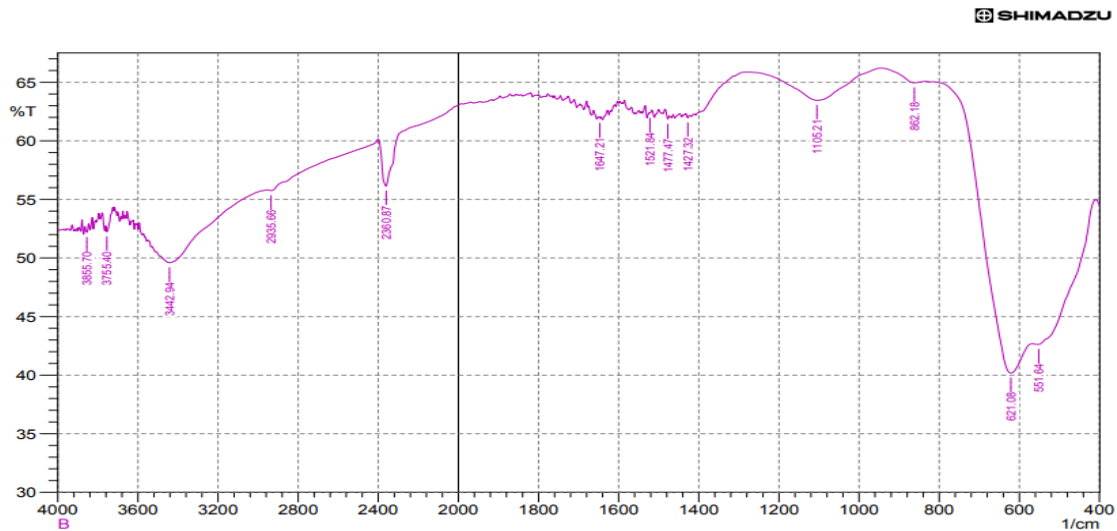
للحرارة Endothermic أما القيمة السالبة لانتالبي الامتزاز  $\Delta H$  لامتزاز صبغة Azure A على السطح الماز والتي تشير إلى أن نوع الامتزاز باعث للحرارة Exothermic . أما قيمة الانتروبي  $\Delta S$  السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح الماز والمحلول وأما قيمة الانتروبي  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة عند امتزاز صبغتي Azure A و  $\Delta S$  الموجبة لصبغة CBBG-250 تشير إلى زيادة اضطراب النظام [١٢٨].

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

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

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

تم دراسة السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO بتقنية الأشعة تحت الحمراء لمعرفة نوع الأواصر الموجودة في التركيب البلوري لهذا المركب, إذ يتضح من الطيف الموضح في الشكل ( 3-19 ) ظهور حزم في المواقع  $551.64 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى تردد الأواصر  $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$  الموجودة في بنية ثماني السطوح وحزم في المواقع  $621.08 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى تردد الأواصر  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  في بنية ثمانية ورباعية السطوح وظهور حزمة عريضة في المنطقة  $3443 \text{ سم}^{-1}$  تعود إلى مجموعة هيدروكسيد السطح الماز [١٢٩].



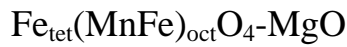
الشكل (3-19) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO المركب نوع

سباينل.



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

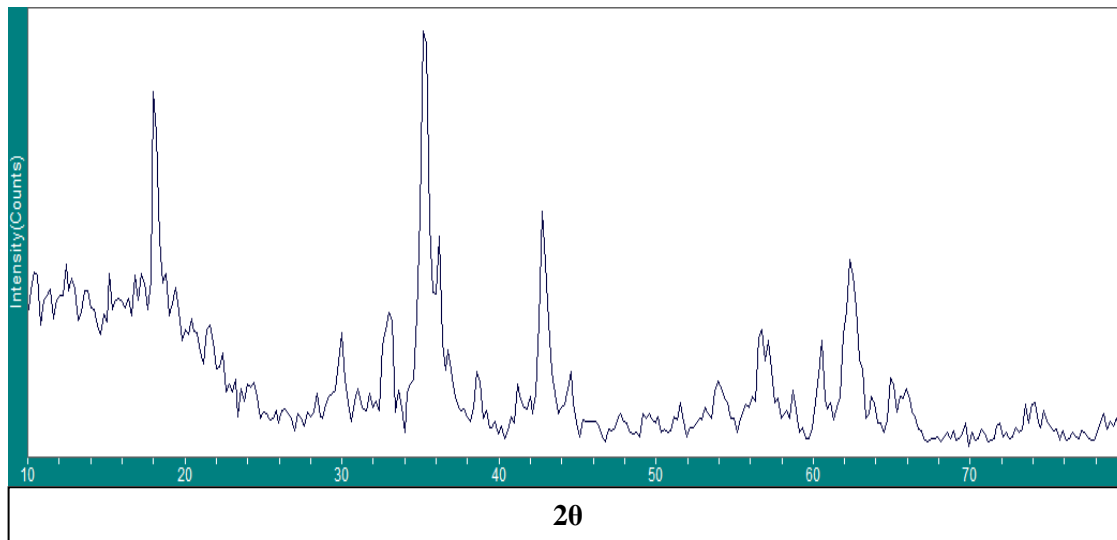
اظهرت نماذج حيود الأشعة السينية XRD الموضحة في الشكل (20-3) للأوكسيد المترابك والمتضمنة في الجدول (12-3) قيم زوايا الحيود  $2\theta$  وقيم منتصف القمة الأعظم ومعاملات ملير (hkl) إن السطح الماز المحضر MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO ذا تركيب بلوري مكعب وبنيتين ثمانية ورباعية السطوح يحتل فيها الأيون ثنائي الشحنة Mn<sup>+2</sup> مركز ثماني السطوح والأيون ثلاثي الشحنة Fe<sup>+3</sup> يحتل مركز بنية رباعي وثمانى السطوح بالشكل:



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

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

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

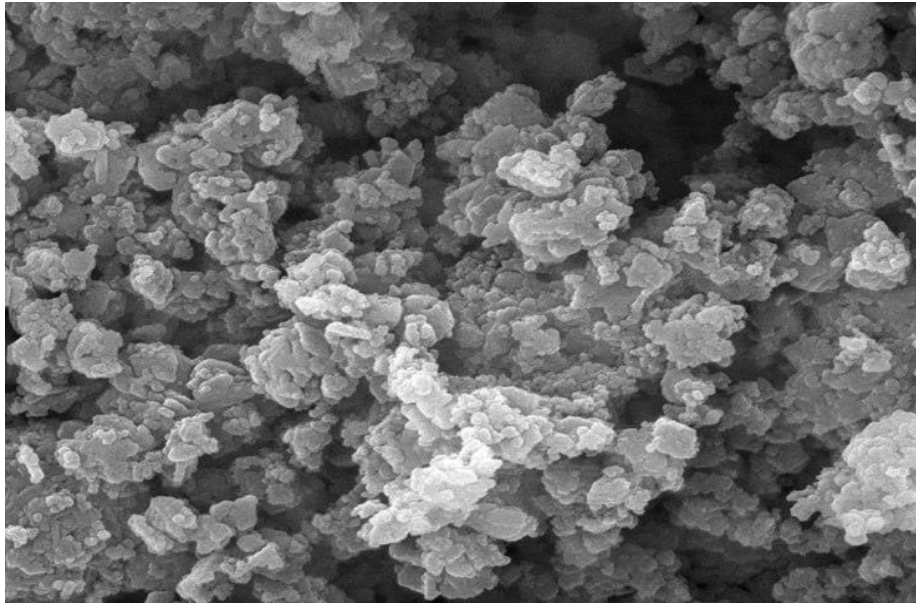
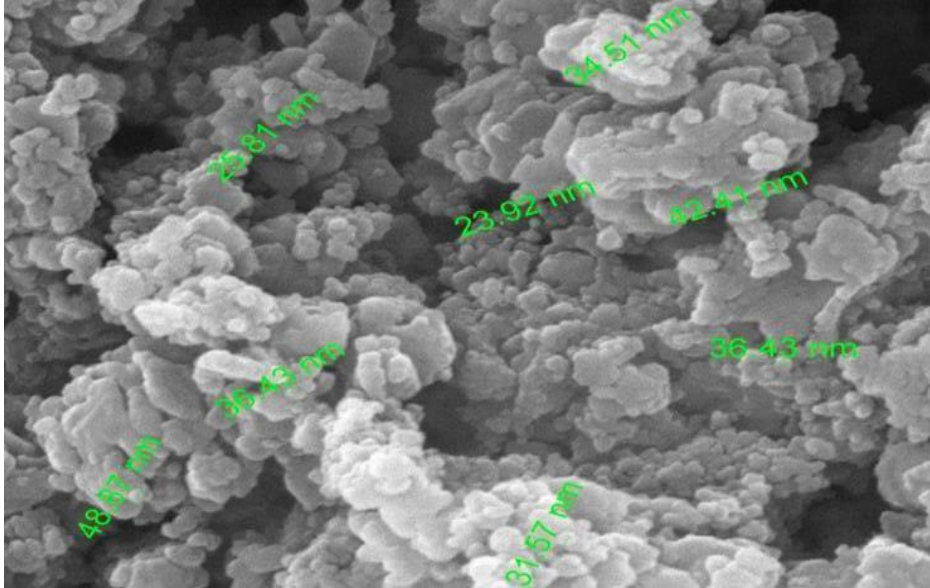


الشكل (20-3) مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO.

### Characterization of SEM

### 3-3-3 تشخيص مجهر المسح الالكتروني

تستخدم تقنية مجهر المسح الالكتروني (FE-SEM) لمعرفة المظهر الخارجي للأجسام الصلبة وحجمها فضلاً عن المسافات البينية بينها . إذ اظهرت نتائج الموضحة بالشكل (3-21) أن حجم جسيمات السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  المحضر تتراوح بين (23-48nm) مع نسبة تجانس عالية , مما يزيد من المواقع الفعالة للسطح بسبب الزيادة في مساحة السطح.

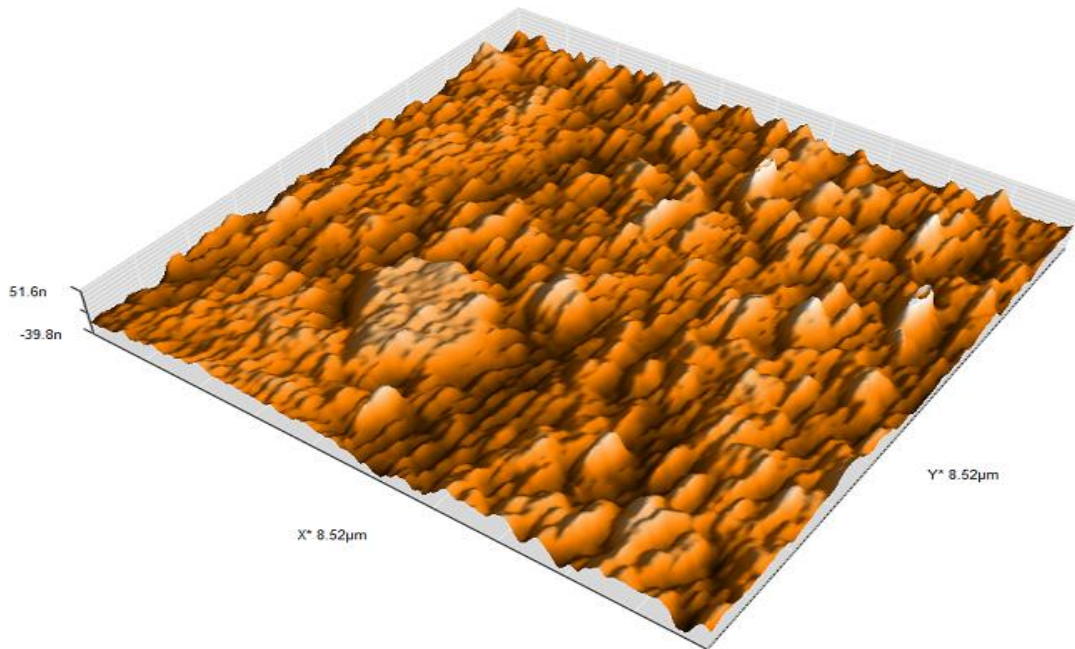


الشكل (3-21) شكل السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  بتقنية FE-SEM.

## 4-3-3 تشخيص مجهر القوة الذرية

## Characterization of AFM

كما موضح في الشكل (٢2-3) صورة ثلاثية الابعاد لسطح الماز حيث اظهرت دراسة النتائج تضاريس السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  بتقنية AFM حجم الجسيمات ومدى تجانس السطح إذ تراوح حجم الجسيمات حيث كان ارتفاع الجزيئات النانوية  $87.41\text{nm}$  وخشونة السطح بمقدار  $39.27\text{nm}$  مع نسبة تجانس عالية، مما يزيد من المواقع النشطة للسطح الماز بسبب الزيادة في مساحة السطح الماز التي تؤثر على عملية الامتزاز حيث توفر مواقع فعالة على السطح الماز ترتبط بها كمية اكبر من الجزيئات الممتزة ومن ثم تزداد سعة الامتزاز ونسبة الكفاءة والازالة [١٣٠].



الشكل (٢2-3) شكل السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  بتقنية AFM.

### 4-3 الظروف الفضلى لعملية الامتزاز لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية باستخدام السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) المركب نوع سباينل.

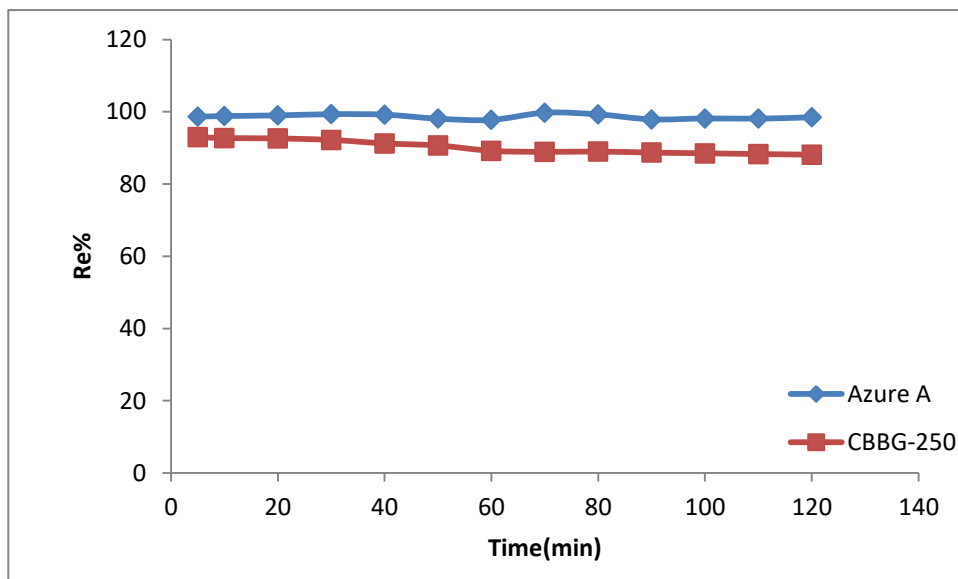
#### Equilibrium Time

#### 1-4-3 زمن الاتزان

أن زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز , لذلك تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وصبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام وزن مقداره 0.005g , 0.008g من السطح الماز إلى محلول تركيزه 25mg.L<sup>-1</sup> , 50mg.L<sup>-1</sup> من كلا الصبغتين على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها 298K وباستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (5-120)دقيقه وجد أن افضل نسبة إزالة لصبغتين Azure A وCBBG-250 كانت عند زمن ( ٥ )دقائق . كما موضحة في الجدول (13-3) والشكل (23-3).

جدول (13-3) قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A وCBBG-250 من المحاليل المائية باستخدام السطح الماز ( MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO ) عند درجة حرارة 298K.

Time (min.)	Re% Azure A	Re% CBBG-250
5	98.884	93.168
10	98.82	92.716
20	98.99	92.62
30	99.34	92.208
40	99.2	91.248
50	98.09	90.66
60	97.75	89.188
70	99.75	88.896
80	99.27	88.992
90	97.89	88.7
100	98.16	88.5
110	98.09	88.304
120	99.48	88.108



الشكل (23-3) تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

### The Adsorption Isotherms

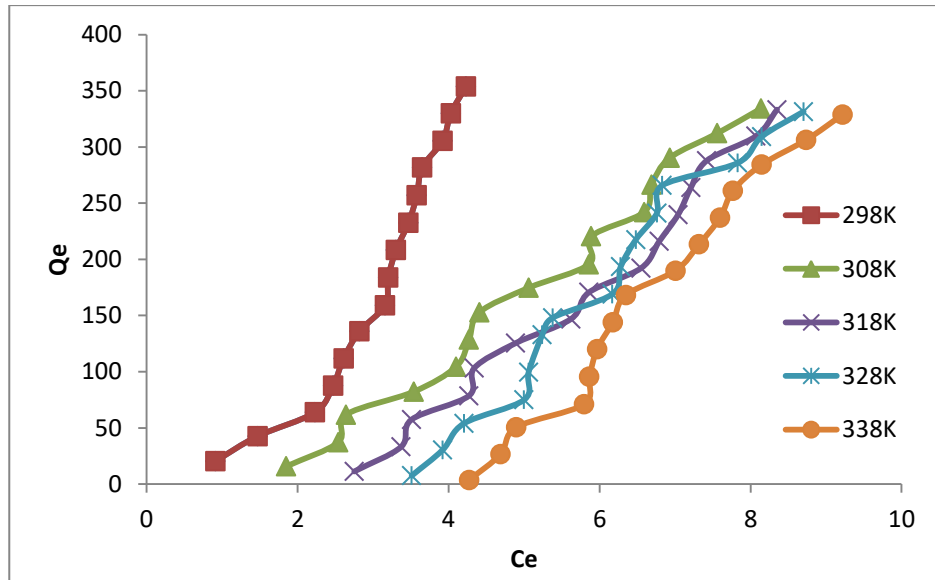
### 2-4-3 أيزوثيرمات الامتزاز

تمت دراسة امتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) بتركيزات مختلفة (5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75 mg.L<sup>-1</sup>) لصبغة Azure A و (1,5,10,15,20,28,30,35,40,45,50,55,60 mg.L<sup>-1</sup>) لصبغة CBBG-250 وتم الحصول على أيزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (3-14) عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وعند الظروف الفضلى لكل من الصبغتين .

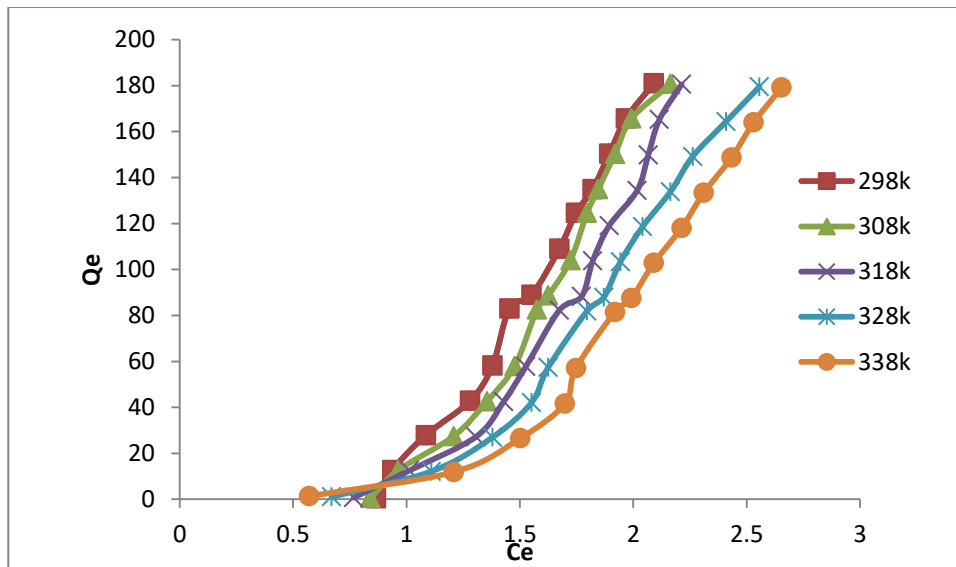
تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Qe) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (2-10). أن رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) والتركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لأيزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (3-24) و (3-25) والتي تبين أيزوثيرمات امتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 على التوالي.

جدول (14-3) قيم السعة الوزنية لامتزاز Qe وتركيز الاتزان Ce لصبغتي Azure A وCBBG-250 على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298 -338K).

Temperature		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
Azure A	5	0.91	20.42	1.85	15.74	2.75	11.24	3.51	7.44	4.27	3.63
	10	1.47	42.64	2.54	37.28	3.37	33.13	3.92	30.36	4.68	26.56
	15	2.23	63.84	2.64	61.76	3.51	57.43	4.204	53.98	4.89	50.52
	20	2.47	87.63	3.54	82.27	4.27	78.63	5	75	5.79	71.02
	25	2.61	111.94	4.10	104.49	4.34	103.29	5.05	99.65	5.86	95.67
	30	2.82	135.89	4.27	128.63	4.89	125.51	5.24	132.79	5.96	120.16
	35	3.16	159.17	4.41	152.94	5.62	146.88	5.38	148.09	6.17	144.12
	40	3.20	183.99	5.06	174.65	5.86	170.67	6.17	169.15	6.34	168.25
	45	3.30	208.48	5.86	195.67	6.55	192.21	6.28	193.59	7.006	189.97
	50	3.47	232.61	5.89	220.50	6.79	216.00	6.48	217.56	7.31	213.40
	55	3.58	257.09	6.59	242.04	7.04	239.79	6.76	241.17	7.59	237.02
	60	3.65	281.74	6.69	266.52	7.21	263.92	6.83	265.83	7.76	261.16
	65	3.92	305.36	6.93	290.31	7.42	287.89	7.83	285.81	8.14	284.26
	70	4.03	329.84	7.56	312.19	8.07	309.60	8.14	309.26	8.73	306.31
	75	4.23	353.81	8.14	334.26	8.35	333.22	8.70	331.49	9.22	328.89
CBBG-250	1	0.86	0.421	0.84	0.49	0.76	0.72	0.66	1.034	0.57	1.34
	5	0.93	12.69	0.96	12.61	1.01	12.46	1.11	12.15	1.20	11.85
	10	1.08	27.85	1.20	27.47	1.30	27.16	1.37	26.94	1.50	26.55
	15	1.28	42.87	1.35	42.63	1.42	42.41	1.55	42.02	1.69	41.56
	20	1.37	58.19	1.47	57.88	1.52	57.73	1.62	57.42	1.74	57.04
	28	1.45	82.95	1.57	82.57	1.67	82.26	1.79	81.88	1.91	81.50
	30	1.55	88.90	1.62	88.67	1.77	88.21	1.87	87.90	1.99	87.52
	35	1.67	108.95	1.72	103.99	1.82	103.68	1.94	103.30	2.09	102.84
	40	1.74	124.57	1.79	124.56	1.89	119.08	2.04	118.62	2.21	118.08
	45	1.82	134.93	1.84	134.85	2.01	134.32	2.16	133.86	2.31	133.40
	50	1.89	150.33	1.91	150.25	2.06	149.79	2.26	149.18	2.43	148.64
	55	1.96	165.72	1.99	165.65	2.11	165.26	2.40	164.34	2.53	163.96
	60	2.090	180.96	2.164	180.73	2.213	180.58	2.556	179.51	2.654	179.20



الشكل (24-3) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Azure A باستخدام 0.005g من السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  وزمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



الشكل (25-3) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.008g من السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  وزمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



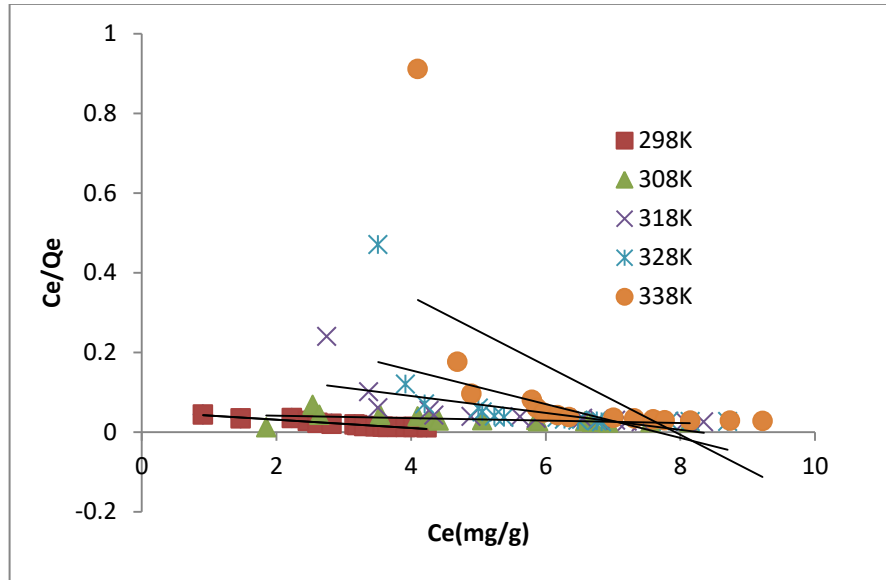
أن دراسة أيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

أن الشكل العام لأيزوثيرم الصبغتين Azure A وCBBG-250 على السطح الماز (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO) في الشكلين (24-3) و(25-3) يتوافق بصورة عامة مع الصنف (S<sub>4</sub>-Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير إلى أن توجه المواقع الفعالة على السطح الماز يكون مائلاً وعمودياً وإلى انجذاب عالي للصبغتين على السطح. طبقت البيانات التجريبية لإزالة صبغة Azure A وصبغة CBBG-250 على معادلة لانكماير بواسطة الرسم بين Ce/Qe وCe وإيجاد قيم الميل (Slope) ومعامل الارتباط R<sup>2</sup> كما موضح في الجدول (3-15) والشكلين (3-26) و(3-27) إذ اظهرت النتائج عدم توافق عملية الامتزاز مع معادلة لانكماير بسبب تكوين أكثر من طبقة امتزاز على السطح فضلا عن اختلاف الطاقة الكامنة للمواقع الفعالة على السطح وعدم تحقيق الشروط التي اشار إليها لانكماير, ولكن اظهرت نتائج الدراسة الموضحة ليفريندليش عند الظروف الفضلى والرسم بين Log Ce و Log Qe كما موضح الجدول (3-16) والشكلين (3-28) و(3-29) وجد أن عملية الامتزاز للصبغتين تتوافق مع معادلة فريندليش لأنها تهتم بتعدد طبقات الامتزاز وأيضا السطوح الغير متجانسة في المواقع الفعالة . أما تمكن كما موضح في الجدول (3-17) والشكلين (3-30) و(3-31) نتائج دراسة ايزوثيرمات تمكين عند الظروف الفضلى بواسطة الرسم بين Qe و LnCe وحساب قيم الميل ومعامل الارتباط R<sup>2</sup> وجد أن عملية الامتزاز للصبغتين تتوافق مع معادلة تمكين .

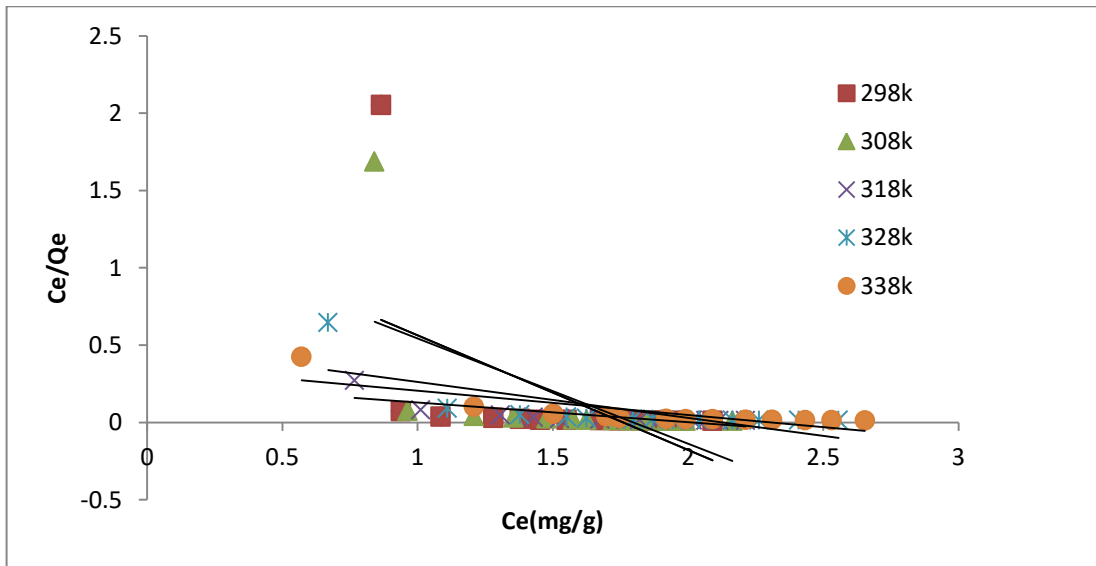


جدول (15-3) قيم Ce و Ce/Qe لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> في درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة لانكماير.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g	Ce mg/L	Ce/Qe mg/g
Azure A	0.91	0.044	1.85	0.0117	2.75	0.24	3.51	0.47	4.100	0.911
	1.47	0.0344	2.54	0.068	3.37	0.101	3.92	0.12	4.688	0.176
	2.23	0.0349	2.64	0.0428	3.51	0.061	4.204	0.07	4.896	0.096
	2.47	0.028	3.54	0.0431	4.27	0.054	5	0.06	5.795	0.081
	2.61	0.023	4.1003	0.0392	4.34	0.042	5.06	0.05	5.865	0.061
	2.82	0.0207	4.27	0.0332	4.89	0.039	5.24	0.04	5.968	0.049
	3.16	0.019	4.41	0.0288	5.62	0.038	5.38	0.0363	6.176	0.042
	3.2006	0.017	5.06	0.029	5.86	0.0343	6.17	0.0365	6.349	0.037
	3.304	0.015	5.86	0.0299	6.55	0.0341	6.28	0.032	7.006	0.036
	3.47	0.014	5.89	0.0267	6.79	0.0314	6.48	0.029	7.318	0.034
	3.58	0.013	6.59	0.0272	7.04	0.0293	6.76	0.028	7.595	0.032
	3.65	0.0129	6.69	0.0251	7.21	0.0273	6.83	0.0257	7.768	0.029
	3.92	0.0123	6.93	0.0238	7.42	0.0257	7.83	0.027	8.148	0.028
	4.03	0.0122	7.56	0.0242	8.07	0.026	8.148	0.0263	8.737	0.028
4.23	0.0119	8.14	0.0243	8.35	0.025	8.702	0.0262	9.221	0.028	
CBBG-250	0.865	2.054	0.8406	1.687	0.767	0.271	0.669	0.647	0.571	0.425
	0.938	0.073	0.963	0.076	1.012	0.081	1.1102	0.091	1.208	0.101
	1.085	0.038	1.208	0.043	1.306	0.048	1.379	0.051	1.502	0.056
	1.281	0.029	1.355	0.031	1.428	0.033	1.551	0.036	1.698	0.040
	1.379	0.023	1.477	0.025	1.526	0.026	1.625	0.028	1.747	0.030
	1.453	0.0175	1.575	0.019	1.674	0.0203	1.796	0.0219	1.919	0.023
	1.551	0.0174	1.625	0.018	1.772	0.02008	1.870	0.0212	1.992	0.022
	1.674	0.015	1.723	0.016	1.821	0.017	1.943	0.018	2.090	0.020
	1.747	0.014	1.796	0.014	1.894	0.015	2.041	0.017	2.213	0.018
	1.821	0.0134	1.845	0.0136	2.017	0.0150	2.164	0.016	2.311	0.017
	1.894	0.0125	1.919	0.012	2.066	0.013	2.262	0.015	2.433	0.016
	1.968	0.0118	1.992	0.0116	2.115	0.0127	2.409	0.0146	2.531	0.015
	2.090	0.0115	2.164	0.0119	2.213	0.0122	2.558	0.0142	2.654	0.014



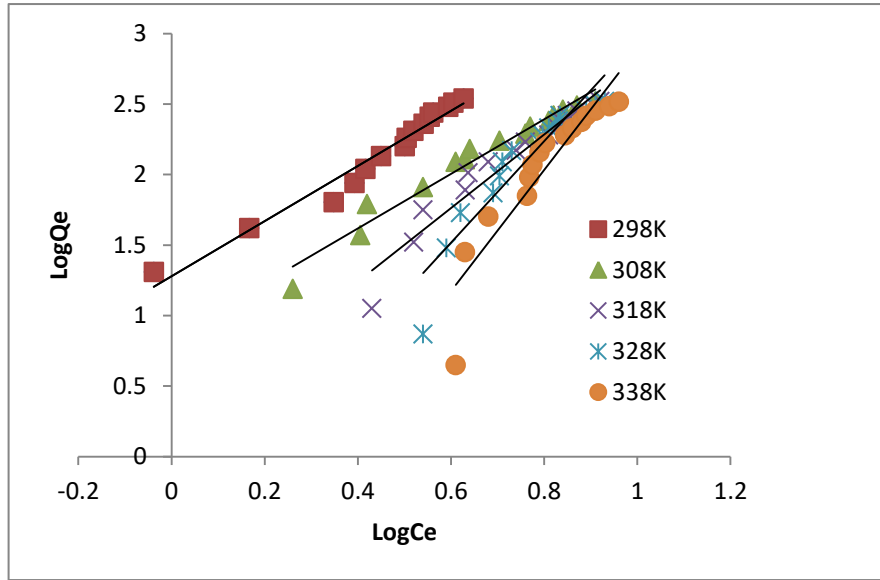
الشكل (26-3) أيزوثيرم لانكماير لصبغة Azure A بأستعمال 0.005g من السطح الماز - $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



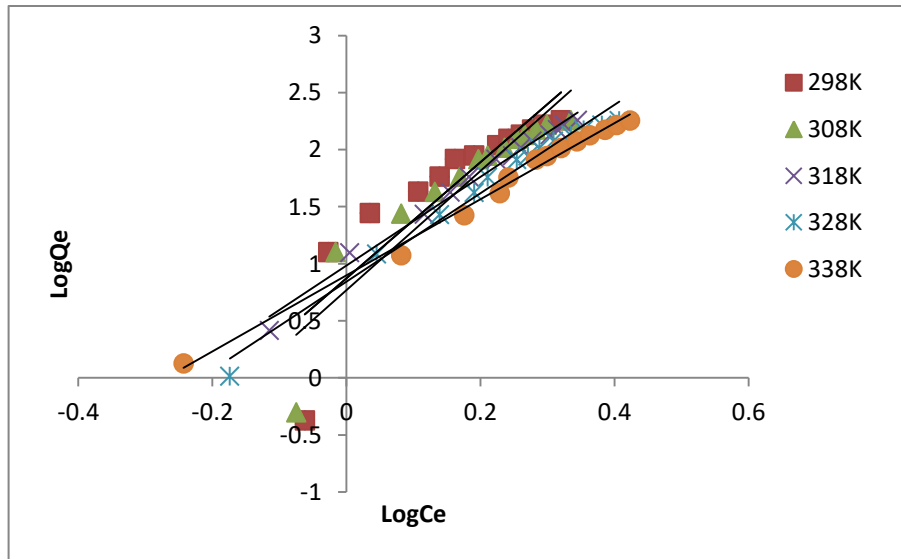
الشكل (27-3) أيزوثيرم لانكماير لصبغة CBBG-250 بأستعمال 0.008g من السطح الماز - $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (16-3) قيم  $\text{LogCe}$  و  $\text{LogQe}$  لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة فريندلش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g	LogCe mg/L	LogQe mg/g
Azure A	-0.03	1.31	0.26	1.19	0.43	1.05	0.54	0.87	0.61	0.65
	0.165	1.62	0.405	1.57	0.52	1.52	0.59	1.48	0.63	1.45
	0.348	1.80	0.42	1.79	0.54	1.75	0.62	1.73	0.68	1.703
	0.393	1.94	0.54	1.91	0.630	1.89	0.69	1.87	0.763	1.85
	0.416	2.04	0.61	2.09	0.637	2.01	0.70	1.99	0.768	1.98
	0.450	2.13	0.63	2.10	0.68	2.09	0.71	2.09	0.775	2.07
	0.500	2.20	0.64	2.18	0.74	2.17	0.73	2.17	0.79	2.15
	0.505	2.26	0.704	2.24	0.76	2.23	0.790	2.22	0.802	2.22
	0.519	2.31	0.76	2.29	0.81	2.28	0.797	2.28	0.845	2.27
	0.541	2.36	0.77	2.34	0.83	2.33	0.81	2.33	0.86	2.329
	0.554	2.41	0.81	2.38	0.84	2.37	0.830	2.38	0.88	2.374
	0.562	2.44	0.82	2.42	0.85	2.42	0.834	2.42	0.89	2.416
	0.594	2.48	0.84	2.46	0.87	2.45	0.89	2.45	0.91	2.453
	0.605	2.51	0.87	2.49	0.90	2.49	0.91	2.49	0.94	2.486
0.627	2.54	0.91	2.52	0.92	2.52	0.93	2.52	0.96	2.517	
CBBG-250	-0.06	-0.374	-0.07	-0.30	-0.11	0.415	-0.17	0.014	-0.24	0.127
	-0.02	1.103	-0.01	1.10	0.005	1.095	0.045	1.084	0.082	1.073
	0.03	1.444	0.082	1.43	0.116	1.434	0.139	1.430	0.176	1.424
	0.107	1.632	0.132	1.629	0.155	1.627	0.190	1.623	0.229	1.618
	0.139	1.764	0.169	1.762	0.183	1.761	0.210	1.759	0.242	1.756
	0.162	1.918	0.197	1.916	0.223	1.915	0.254	1.913	0.283	1.911
	0.190	1.948	0.210	1.947	0.248	1.945	0.271	1.944	0.299	1.942
	0.225	2.037	0.236	2.016	0.260	2.015	0.288	2.014	0.320	2.012
	0.242	2.095	0.254	2.095	0.277	2.075	0.309	2.074	0.344	2.072
	0.260	2.130	0.266	2.129	0.304	2.128	0.335	2.126	0.363	2.125
	0.277	2.177	0.283	2.176	0.315	2.175	0.354	2.173	0.386	2.172
	0.294	2.219	0.299	2.219	0.325	2.218	0.381	2.215	0.403	2.214
0.320	2.257	0.335	2.257	0.345	2.258	0.407	2.254	0.423	2.253	



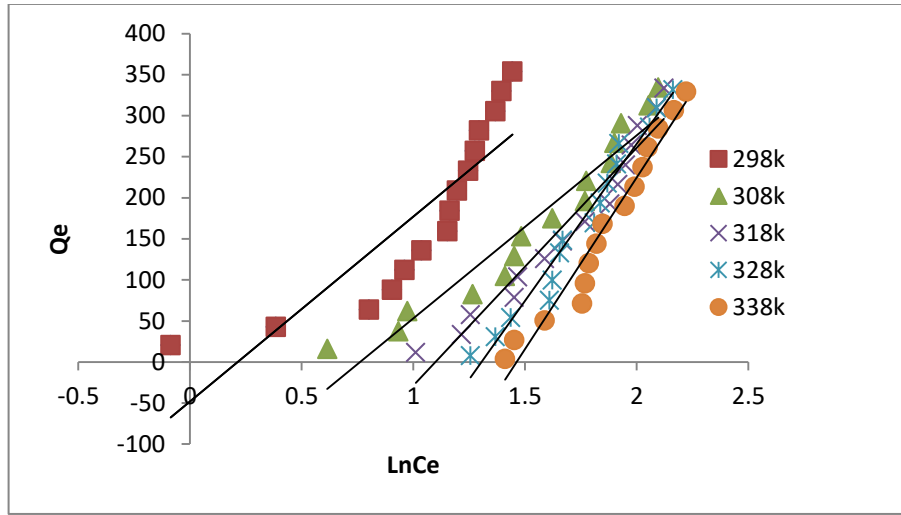
الشكل (3-28) أيزوثيرم فريندلش لصبغة Azure A بأستخدام 0.005g من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند زمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



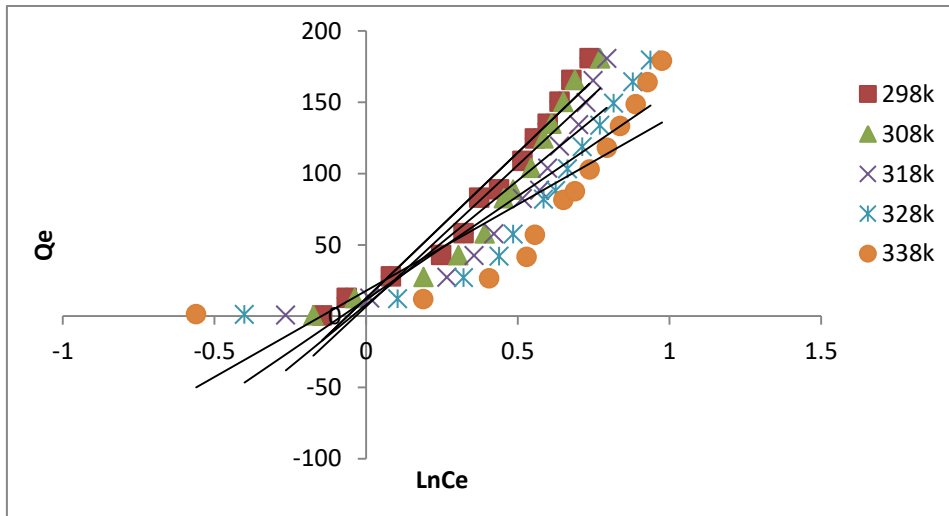
الشكل (3-29) أيزوثيرم فريندلش لصبغة CBBG-250 بأستخدام 0.008g من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند زمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

جدول (17-3) قيم Qe و LnCe لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  
MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وفقاً لمعادلة تمكين .

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g	LnCe mg/L	Qe mg/g
Azure A	-0.087	20.42	0.615	15.74	1.011	11.24	1.256	7.44	1.411	3.635
	0.385	42.64	0.933	37.28	1.215	33.13	1.367	30.36	1.452	26.56
	0.802	63.84	0.973	61.76	1.256	57.43	1.436	53.98	1.588	50.52
	0.905	87.63	1.265	82.27	1.452	78.63	1.609	75	1.756	71.02
	0.960	111.94	1.411	104.49	1.468	103.29	1.623	99.65	1.769	95.67
	1.036	135.89	1.452	128.63	1.588	125.51	1.656	132.79	1.786	120.16
	1.152	159.17	1.484	152.94	1.669	146.88	1.668	148.097	1.820	144.12
	1.163	183.99	1.623	174.65	1.769	170.67	1.81	169.15	1.848	168.25
	1.195	208.48	1.769	195.67	1.880	192.21	1.837	193.59	1.946	189.97
	1.246	232.61	1.774	220.50	1.916	216.00	1.869	217.56	1.990	213.40
	1.275	257.09	1.885	242.04	1.951	239.79	1.911	241.17	2.027	237.02
	1.294	281.74	1.901	266.52	1.976	263.92	1.921	265.83	2.050	261.16
	1.367	305.38	1.93	290.31	2.004	287.89	2.058	285.81	2.097	284.26
	1.394	329.84	2.054	312.19	2.089	309.60	2.09	309.26	2.167	306.315
1.444	353.81	2.097	334.26	2.122	333.22	2.163	331.49	2.221	328.89	
CBBG-250	-0.14	0.421	-0.17	0.498	-0.26	0.728	-0.401	1.034	-0.560	1.340
	-0.06	12.693	-0.03	12.615	0.012	12.461	0.104	12.155	0.188	11.85
	0.081	27.859	0.189	27.474	0.266	27.168	0.321	26.940	0.406	26.556
	0.247	42.871	0.304	42.639	0.356	42.412	0.438	42.028	0.529	41.568
	0.321	58.190	0.390	57.881	0.422	57.731	0.485	57.421	0.557	57.040
	0.373	82.958	0.454	82.573	0.515	82.268	0.585	81.887	0.651	81.503
	0.438	88.903	0.485	88.671	0.572	88.212	0.625	87.905	0.689	87.523
	0.515	108.95	0.544	103.99	0.599	103.68	0.664	103.303	0.737	102.841
	0.557	124.57	0.585	124.56	0.638	119.08	0.713	118.621	0.794	118.084
	0.599	134.93	0.612	134.85	0.701	134.32	0.771	133.862	0.837	133.402
	0.638	150.33	0.651	150.25	0.725	149.79	0.816	149.181	0.889	148.644
	0.677	165.72	0.689	165.65	0.749	165.26	0.879	164.346	0.928	163.965
0.737	180.96	0.772	180.73	0.794	180.58	0.938	179.512	0.976	179.206	



الشكل (30-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة Azure A باستخدام 0.005g من السطح الماز- $MnFe_2O_4$  عند زمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).



الشكل (31-3) أيزوثيرم تمكن لصبغة CBBG-250 باستخدام 0.008g من السطح الماز- $MnFe_2O_4$ -MgO عند زمن اتزان 5 دقائق وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

الجدول (18-3) قيم ثوابت لانكماير وفريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لصبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Azure A										
Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	a (mg.g <sup>-1</sup> )	b (mg.g <sup>-1</sup> )	RL 1/(1+bC <sub>0</sub> )	R <sup>2</sup>	Kf	n	R <sup>2</sup>	B	AT	R <sup>2</sup>
298	-96.153	-0.20004	-0.111	0.9344	19.261	0.512	0.9654	225.36	0.8096	0.7481
308	-105.263	-0.1097	-0.222	0.5537	6.8155	0.515	0.9654	224.02	0.4681	0.9293
318	-47.393	-0.1206	-0.198	0.4725	1.577	0.383	0.9352	299.06	0.3254	0.9536
328	-23.529	-0.1305	-0.1809	0.3385	0.2282	0.2784	0.8766	381.35	0.2722	0.9667
338	-11.5207	-0.1262	-0.188	0.3354	0.1756	0.2828	0.9302	472.42	0.2186	0.977
CBBG-250										
298	-1.3489	-0.5679	-0.1755	0.2698	7.4662	0.1966	0.7712	205.97	1.0640	0.9488
308	-1.4714	-0.5557	-0.0775	0.3418	5.8640	0.1914	0.8549	198.51	1.0344	0.8993
318	-7.9176	-0.4954	-0.0878	0.6163	9.6405	0.2573	0.9875	174.08	1.0472	0.8461
328	-4.3122	-0.4703	-0.0929	0.5094	6.9646	0.2580	0.979	145.2	1.0831	0.813
338	-6.3572	-0.4341	-0.1014	0.6629	7.9177	0.3001	0.9921	120.97	1.1586	0.7155

أن قيم الثابت في معادلة لانكماير a ووحدته ملغم / تمثل ثابت يرتبط بسعة الامتزاز ويستدل من ازدياد قيمته على مقدار الامتزاز فكلما كانت قيمته عالية تكون سعة الامتزاز افضل , وتتعلق قيمة b بطاقة الامتزاز ووحدته ملغم/لتر . و أن الثابت Kf في معادلة فريندلش هي مؤشر تقريبي لسعة الامتزاز وأن ميل معادلة فريندلش الخطية (1/n) تشير إلى شدة الامتزاز وهي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز. إذ أن قيمة n في معادلة فريندلش كلما كانت أعظم كانت المفضلة في الامتزاز وذلك لأنها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح الماز , أما قيم الثابت B في معادلة تمكن فتمثل ثابت ايزوثيرم تمكن , وقيم الثابت A<sub>T</sub> (L/g) هو ثابت توازن الربط يمثل أقصى طاقة ارتباط . نلاحظ من معامل الارتباط R<sup>2</sup> من النتائج العملية السابقة الموضحة في جدول (18-3) اعلاه إن معادلتى فريندلش وتمكن هما الاكثر انطباقاً من معادلة لانكماير على عملية امتزاز الصبغتين Azure A و CBBG-250 بسبب أن عملية الامتزاز تكون متعددة الطبقات بينما معادلة لانكماير تفترض حدوث عملية الامتزاز طبقة واحدة وفي نفس الوقت بشكل متجانس.

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

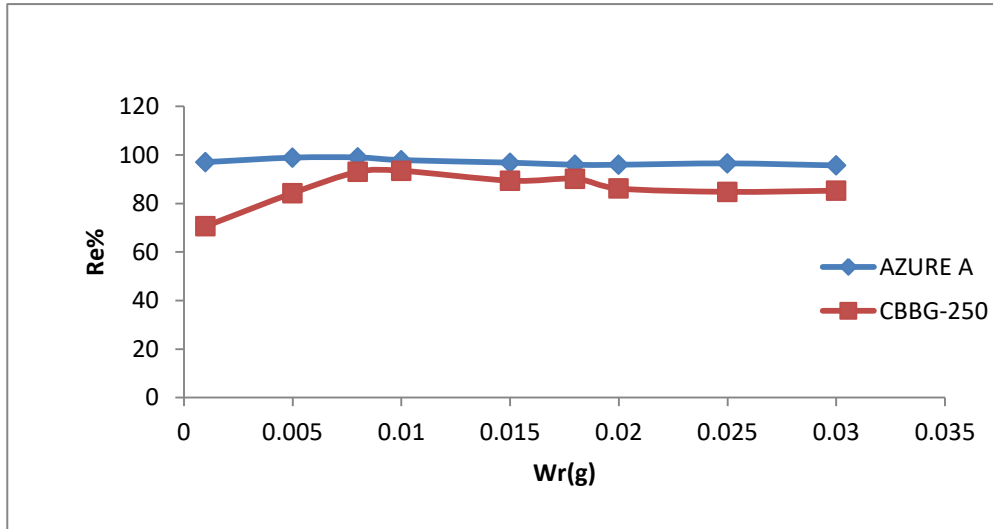
#### Effect of the weight Of adsobent

إن وزن السطح الماز من العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز , لذا تم دراسة هذا التأثير بأستعمال تركيز قدره 50mg.L<sup>-1</sup> و 25mg.L<sup>-1</sup> لصبغتي Azure A و CBBG-250 على التوالي وأوزان مختلفة تراوحت بين (0.001-0.03g) من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وزمن اتزان مقداره ٥ دقائق لصبغتي Azure A و CBBG-250 وعند درجة حرارة 298K. يتضمن من النتائج المبينة الجدول (3-19) والشكل (3-32) أن نسبة الإزالة للصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطح الماز ويرجع في ذلك إلى وجود مساحة سطحية أكبر مع زيادة عدد المواقع الفعالة المهيأة للامتزاز والمكافأة لكمية الصبغة في المحلول حتى تصل إلى قيمة محددة وثابتة تمثل كمية المادة المازة في مرحلة الاشباع التي تكون فيها معظم المادة الممتزة مرتبطة بالمواقع الفعالة ولا تتأثر بزيادة وزن السطح الماز , لذا فإن الوزن (0.005g) يعطي أفضل نسبة إزالة لصبغتي Azure A و (0.008g) لصبغة CBBG-250 لذلك تم استخدامها في التجارب اللاحقة.

جدول (3-19) النسب المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلها المائية بأستخدام أوزان مختلفة من السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO وعند درجة حرارة 298K.

Wt.(g)	Re%	Re%
	Azure A	CBBG-250
0.001	97.022	70.592
0.005	98.884	84.28
0.008	98.952	93.168
0.010	97.86	93.464
0.015	96.814	89.384
0.018	95.932	90.168
0.020	95.952	86.156
0.025	96.506	84.78
0.030	95.674	85.268





الشكل (3-3) تأثير وزن السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 عند درجة حرارة 298K .

### Effect of pH

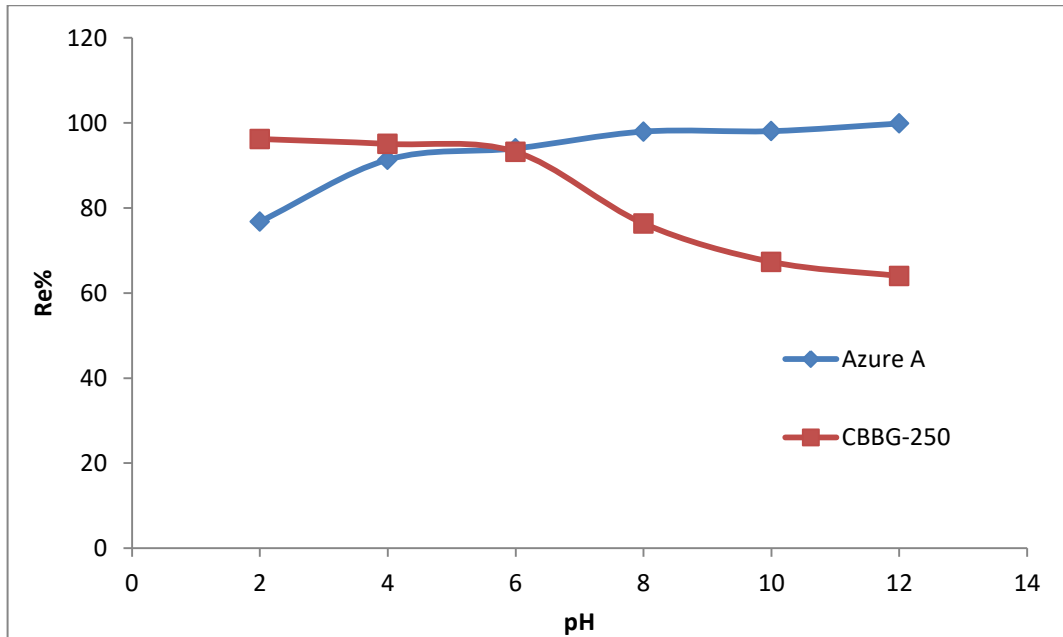
### 4-4-3 تأثير الدالة الحامضية

تم دراسة تأثير لدالة الحامضية على كفاءة عملية الامتزاز في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 وذلك بوساطة استخدام تراكيز ثابتة  $50mg.L^{-1}$  و  $25mg.L^{-1}$  للصبغتين عند زمن اتزان 5 دقائق للصبغتين على التوالي , ووزن السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  مقداره 0.005g لصبغتي Azure A و 0.008g لصبغتي CBBG-250 وعند درجة حرارة 298K وبدوال حامضية تراوحت بين (12-2) . من خلال الجدول (3-20) والشكل (3-32) نلاحظ أن أفضل نسبة إزالة عند الدالة  $pH=2$  بالنسبة للصبغة CBBG-250 أما بالنسبة للصبغة Azure A لوحظ أن أفضل نسبة للإزالة  $pH=8$  . أن أثر الدالة الحامضية ينظر إليها من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما . وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح وعلى الصبغات ويختلف تأثيرها من صبغة إلى أخرى . إذ اظهرت النتائج أن كمية امتزاز صبغة CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  تزداد زيادة قليلة مع زيادة الوسط الحامضي وتقل في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة ( $pH=2$ ) , بينما نلاحظ أيضاً زيادة قليلة في كمية الامتزاز للصبغة Azure A في الوسط القاعدي لذلك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة بدون اضافة ( $pH=8$ ) وقد اعتمدت هذه القيم كدوال حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة . والسبب في ذلك إن ال  $pH$  للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز له تأثير على كل من السطح الماز والمادة الممتزة , وأن الحامضية تؤثر

على مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة وأن لنوعية الشحنة السائدة على السطح الماز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز.

جدول (20-3) تأثير الدالة الحامضية على إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجة حرارة 298K.

pH	Re%	
	Azure A	CBBG-250
2	76.78	96.208
4	90.34	95.052
6	92	93.168
8	97.884	76.344
10	97.05	67.324
12	98.85	63.992

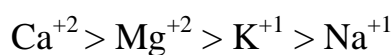


الشكل (3-3) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجة حرارة 298K.

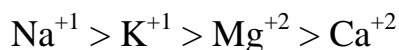
## 5-4-3 تأثير الشدة الأيونية

## Effect of Ionic Strength

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  إلى نقصان في سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية , وهذا العامل بدوره يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح اكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز . وكذلك تشير الدراسة إلى اختلاف تأثير الاملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة والحجم على الصبغتين إذ نلاحظ كلما يكون الأيون اكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل اكثر في الامتزاز كما موضح في الجدول (3-21) والشكل (3-3) . إذ كان تأثير حجم وشحنة الأيونات المضافة مع صبغة CBBG-250 حسب الترتيب التالي :



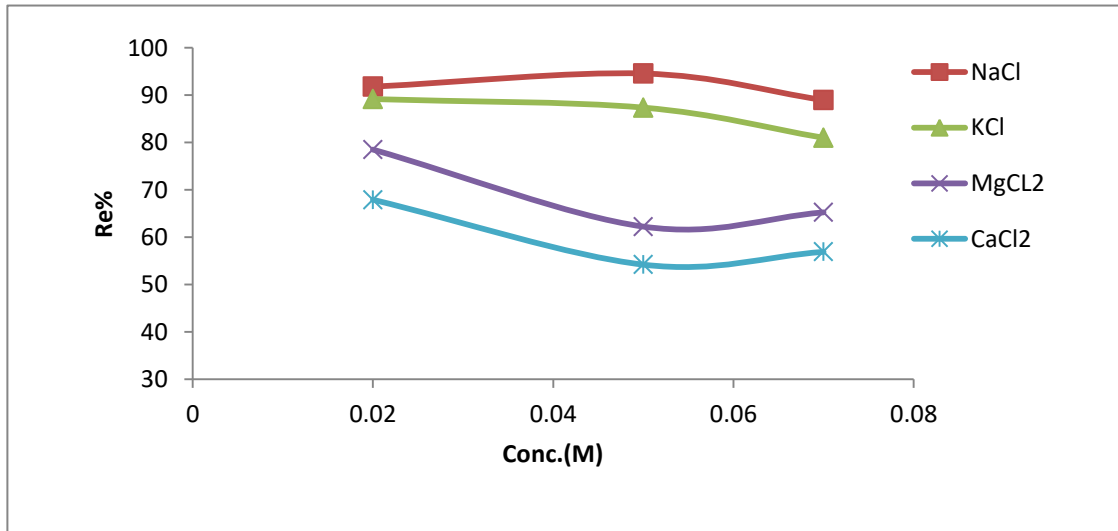
إذ تكون النسبة المئوية لإزالة الصبغة CBBG-250 مع ملح كلوريد الكالسيوم أعلى من النسبة المئوية مع كلوريد الصوديوم , بينما يكون تأثير هذه الأملاح مع صبغة Azure A على العكس تماماً من صبغة CBBG-250 ويكون ترتيب الأيونات على النحو التالي:



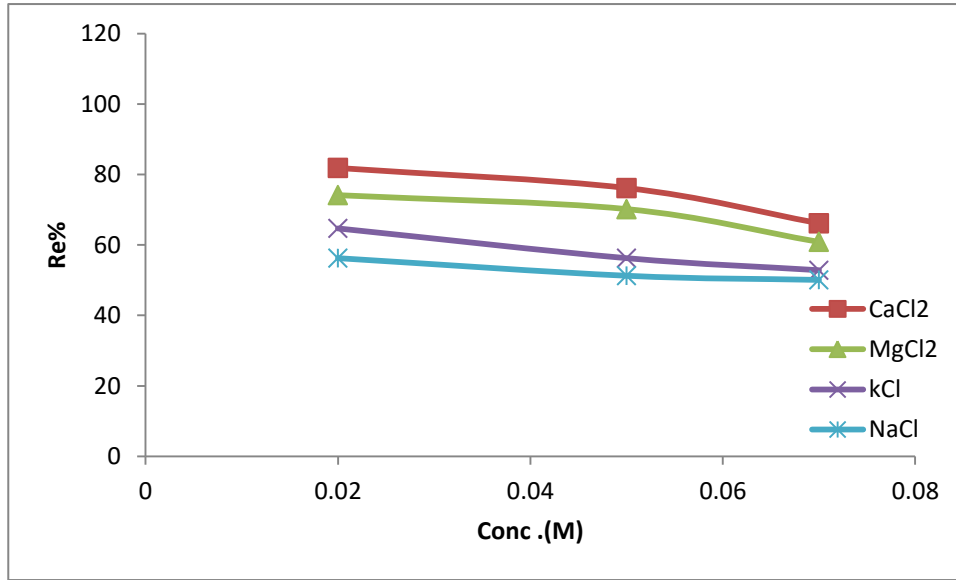
ويكون تأثير تركيز هذه الاملاح على الصبغتين إذ كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في بيانات الدراسة في الجدول (3-21).

جدول (21-3) تأثير الشدة الأيونية على إزالة صبغة CBBG-250 عند pH=2 وصبغة Azure A عند pH=8 باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

الصبغة	التركيز المولاري للملح (M)	النسبة المئوية للإزالة Re%			
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Azure A	0.02	91.79	89.17	78.51	67.92
	0.05	94.56	87.37	62.25	54.22
	0.07	88.96	81.001	65.25	56.92
CBBG-250	0.02	56.248	64.68	74.124	81.836
	0.05	51.072	56.248	70.168	76.148
	0.07	50.072	52.816	60.856	66.148



الشكل (34-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Azure A باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.



الشكل (35-3) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة CBBG-250 باستخدام السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO عند درجة حرارة 298K.

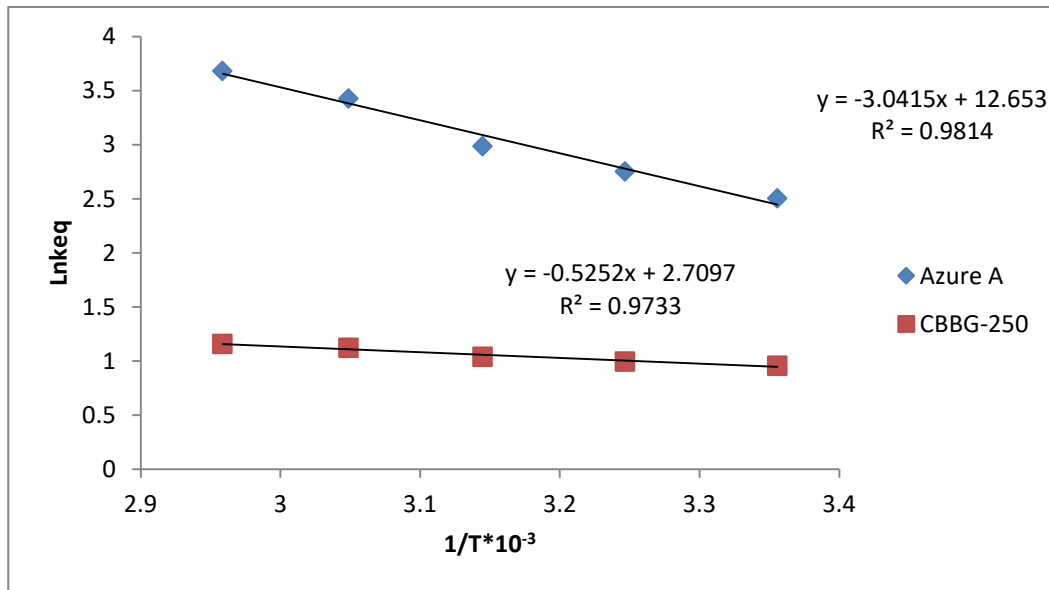
### Effect of Temperature

### 6-4-3 تأثير درجة الحرارة

إن دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز يمكننا من خلالها تعيين قيم الدوال الترموديناميكية (طاقة كسب  $\Delta G$ , الانثالبي  $\Delta H$ , الانتروبي  $\Delta S$ ) لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز. أظهرت النتائج المبينة في الجدول (3-22) أن قيم  $\Delta G$  السالبة تدل على أن امتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgO هي عملية تلقائية وأن قيمة الانثالبي  $\Delta H$  الموجبة للصبغتين تشير إلى أن نوع الامتزاز ماص للحرارة endothermic في بداية الامتزاز تتغلغل المادة الممتازة داخل مسامات السطح عند زيادة درجة الحرارة, أما قيمة الانتروبي  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة عند امتزاز صبغتي Azure A و CBBG-250 على السطح الماز [13].

جدول (3-22) قيم ثابت التوازن Keq والدوال الترموديناميكية  $\Delta S, \Delta H, \Delta G$  لإزالة صبغتي Azure و CBBG-250 بأستعمال السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

Adsorbate	T	Keq	LnKeq	1000/T	$\Delta G$ KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\Delta H$ KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\Delta S$ KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Azure A	298	12.219	2.5029	3.3557	-6.2011	25.183	0.1053
	308	15.689	2.7529	3.2468	-7.0493	25.183	0.1046
	318	19.7904	2.9851	3.1447	-7.8924	25.183	0.10400
	328	30.753	3.4259	3.0488	-9.3426	25.183	0.04829
	338	39.686	3.6809	2.9586	-10.344	25.183	0.10573
CBBG-250	298	2.6116	0.9599	3.3557	-2.3782	4.348	0.02177
	308	2.7128	0.9979	3.2468	-2.5553	4.348	0.02142
	318	2.8280	1.0395	3.1447	-2.7482	4.348	0.02178
	328	3.0740	1.1229	3.0488	-3.0621	4.348	0.02144
	338	3.1867	1.1589	2.9586	-3.2566	4.348	0.02179



الشكل (3-36) يوضح العلاقة بين  $1000/T$  و  $\ln Keq$  في إزالة صبغتي Azure و CBBG-250 بأستخدام السطح الماز  $MnFe_2O_4-MgO$  عند درجات حرارية مختلفة (298-338K).

### 5-3 مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ في إزالة صبغتي Azure A و Coomosis brilliant blue G-250 من محاليلهما المائية.

تمت دراسة إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطحين المازين المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO , وتمت المقارنة بين العوامل المؤثرة لعملية الامتزاز على أفضلية استخدام كلا السطحين لامتزاز الصبغتين وقد وجد أن امتزاز صبغتي و Azure A و-CBBG 250 على السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$ -MgO اكثر كفاءة من السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  كما موضح في الجدول (3-23).

جدول (3-23) : مقارنة بين السطحين المازين المركبين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$  في إزالة صبغتي Azure A و CBBG-250 من محاليلهما المائية.

العوامل المؤثرة	$MnFe_2O_4$		$MnFe_2O_4$ -MgO	
	صبغة Azure A	صبغة CBBG-250	صبغة Azure A	صبغة CBBG-250
زمن الاتزان	10min.	10min.	5min.	5min.
وزن السطح الماز	0.01g	0.01g	0.005g	0.008g
الدالة الحامضية	8	٢	8	٢
الشدة الأيونية	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الأيون
درجة الحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة
$\Delta G$ at 298K (KJ/mol)	-7.725	-1.179	-6.2013	-2.378
$\Delta H$ at 298K (KJ/mol)	-14.206	1.887	25.183	4.348
$\Delta S$ at 298K (KJ/mol.K)	-0.02174	0.01028	0.10531	0.02177
شكل الايزوثيرم	شكل S	شكل S	شكل S	شكل S
نموذج الايزوثيرم	فريدلش وتمكن	فريدلش وتمكن	فريدلش وتمكن	فريدلش وتمكن
أعلى نسبة إزالة	96.866 %	٩٢,٣٢٤	98.884 %	96.208 %

## 6-3 الاستنتاجات

## Conclusion

استناداً إلى البيانات التجريبية للدراسة يمكن توضيح الاستنتاجات الآتية:

١. إمكانية إزالة الصبغات السامة من محاليلها المائية مثل صبغتي Azure A و CBBG-250 باستخدام السطحين المازين ذا التركيب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$ -MgO بعملية الامتزاز.
٢. كفاءة الإزالة للصبغتين Azure A و CBBG-250 تتأثر بالعوامل (زمن الاتزان , تركيز الصبغة , كمية السطح الماز , الدالة الحامضية , الشدة الأيونية , درجة الحرارة).
٣. أظهرت بيانات الاتزان للصبغتين أنها تتفق بشكل جيد مع آيزوثيرمات فريندلش وتمكن ولم تنطبق مع لانكماير و شكل الآيزوثيرم للصبغة يأخذ شكل الحرف S طبقاً لتصنيف جيلز.
٤. أظهرت النتائج أن أكسيد المغنيسيوم كحامل في السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$ -MgO أدى إلى زيادة كفاءة السطح الماز المركب نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  بسبب زيادة المساحة السطحية والمسامية له.
٥. أظهرت النتائج قيم الدوال الترموديناميكية  $\Delta G$  و  $\Delta H$  و  $\Delta S$  أن قيم  $\Delta G$  السالبة في صبغة Azure A تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية و أن قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  الموجبة تشير إلى أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وزيادة في العشوائية بينما كانت قيم الدوال الترموديناميكية  $\Delta G$  و  $\Delta S$  السالبة و  $\Delta H$  الموجبة في صبغة CBBG-250 تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية في النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة على السطح الماز  $MnFe_2O_4$ -MgO.



## Recommendation

## 7-3 التوصيات

١. نظراً لزيادة مستوى التلوث في العالم سوف يكون من المفيد إجراء دراسات بشكل واسع لقابلية السطحين المازيين المركبين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  المستعملة في البحث لكثير من الملوثات العضوية وغير العضوية التي تتواجد في مياه الأنهار ومخلفات المصانع ومصافي النفط والمعامل.
٢. إن المياه الملوثة الخارجة من الوحدات الصناعية تحتوي على أنواع أخرى من الأصباغ الملوثة لذا فإن دراسة امتزاز الأنواع الأخرى على السطحين المازيين  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  ستكون ذات أهمية في مجالات تنقية المياه.
٣. إمكانية تجربة السطحين المازيين  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  في دراسة قابليتها لامتزاز أيونات المعادن الثقيلة السامة في المياه.
٤. دراسة إمكانية تطوير السطحين المازيين المركبين نوع سباينل  $MnFe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4-MgO$  بأضافة سطوح جديدة تتلائم مع معالجة ملوثات المياه والترربة الأخرى.



---

## References

## المصادر

- 1-M. A. Khan and A. M. Ghouri, "Environmental pollution: its effects on life and its remedies," *Researcher World: Journal of Arts, Science & Commerce*, vol. 2, no. 2, pp. 276-285, (2011)
- 2-Sari.A, M.Tuzen ,and M.Soylak *Chemistry for Environ-mental Engineering. J Hazard Mater(2007): 144pp41-46 .*
- 3- Mortland, Max M., Sun Shaobai, and Stephen A. Boyd. "Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols." *Clays and clay minerals* 34.5 (1986): 581-585.
- 4- Hsu, Shan-Ting, and Y. Lawrence Yao. "Effect of film formation method and annealing on crystallinity of poly (L-lactic acid) films." *International Manufacturing Science and Engineering Conference*. Vol. 44304.( 2011).
- 5- Baughman, George L., and Theresa A. Perenich. "Fate of dyes in aquatic systems: I. Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds." *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 7.3 (1988): 183-199.
- 6- Wang, Xiang Huai, and Y. E. N. Xie. "The effect of grinding media and environment on the surface properties and flotation behaviour of sulfide minerals." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 7.1 (1990): 49-79.
- 7- Mavros, Paul, et al. "Colour removal from aqueous solutions. Part I. Flotation." *Environmental technology* 15.7 (1994): 601-616.

- 
- 8-** Albanis, T. A., et al. "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques." *Global Nest: Int. J* 2.3 (2000): 237-244.
- 9-** Samuel.A. M, and B. Land Jerom "Fundamental of physical chemistry", 1st edition, London, (1974).
- 10-** Daniels, Farrington, J. Howard Mathews, and John Warren Williams. "Experimental physical chemistry." (No Title) (1962).
- 11-** Kaftan, Öznur, et al. "Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters." *Analytica chimica acta* 547.1 (2005): 31-41.
- 12-** Ryabukhova, T. O., et al. "Adsorption of alcohols from binary solutions on activated carbons." *RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C/C OF ZHURNAL FIZICHESKOI KHIMII* 74.2 (2000): 281-283.
- 13-** Aslam, Muhammad Masud, et al. "Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material." *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem* 3.2 (2004): 658-664.
- 14-** Ponc. V. Z. Knor, and ,S. Gerny , " Adsorption of Solids"., 1st edition , Butter worth , London (1974).
- 15-** Hameed, B. H., and M. I. El-Khaiary. "Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling." *Journal of hazardous materials* 159.2-3 (2008): 574-579.

- 
- 16-** Kadhim, Ali A. "Study of Thermodynamic Variables to Adsorption of Aldomete Drug (Methyldopa) from its Water Solution on the Nano Zinc Oxide Surface."54.3(2023):74-53.
- 17-** Tewari, Kshitij, Gaurav Singhal, and Raj Kumar Arya. "Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution." *Reviews in Chemical Engineering* 34.3 (2018): 427-453.
- 18-** Adetunde, L. A., and R. L. K. Glover. "Bacteriological quality of borehole water used by students' of university for development studies, Navrongo campus in upper-east region of Ghana." *Current Research Journal of Biological Sciences* 2.6 (2010): 361-364.
- 19-** Jodeh, Shehdeh, et al. "Kinetics, thermodynamics and adsorption of BTX removal from aqueous solution via date-palm pits carbonization using SPME/GC–MS." *J. Mater. Environ. Sci* 6.10 (2015): 2853-2870.
- 20-** Emeniru, Daniel C., et al. "The equilibrium and thermodynamics of methylene blue uptake onto ekowe clay; influence of acid activation and calcination." *International Journal of Engineering and Applied Sciences* 2.5 (2015): 257933.
- 21-** Mall, Indra Deo, Vimal Chandra Srivastava, and Nitin Kumar Agarwal. "Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study." *Journal of Hazardous materials* 143.1-2 (2007): 386-395.
- 22-** Kadhim, G. Z. "A study of adsorption of some heavy metal on selected Iraqi surfaces." M. Sc. thesis (2010).
- 23 -** Al-Ameri, Salam AH, Mahmoud NA Al-Jibouri, and Taghreed MD Musa. "Adsorption of some metal complexes derived from acetyl acetone on

---

activated carbon and purolite S-930." *Journal of Saudi Chemical Society* 18.6 (2014): 802-813.

**24-**Yaqoob, Ghassan Burhan. "Adsorption of Some Heavy Elements on Surface of Activated Carbonized Cellulose from Aqueous Solution." *Journal of Petroleum Research and Studies* 12.2 (2022): 110-122.

**25-** Fatombi, Jacques K., et al. "Characterization and application of alkali-soluble polysaccharide of *Carica papaya* seeds for removal of indigo carmine and Congo red dyes from single and binary solutions." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7.5 (2019): 103343.

**26-** Ward, T. M., and Robert P. Upchurch. "Herbicide adsorption, role of amido group in adsorption mechanisms." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 13.4 (1965): 334-340.

**27-** Kipling, John Jervis. *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes*. Academic Press, (2013).

**28-** Barry, Donald, and Martha Cook. "Adsorption of cyclohexane and benzene on two modified silica supports." *The Journal of Physical Chemistry* 79.23 (1975): 2555-2562.

**29-** Kiselve.A.V ,and V.V.Khopia , " Influence of properties of adsorbent of the surface and bulk solution on adsorption from solution ", *J. Trans Farad. Soc.* (1969) :p. 65 .

**30 –** Jáuregui-Haza, Ulises J., et al. "Adsorption of Benzenesulfonic Acid; 3, 3', 3''-Phosphinidynetris-, Trisodium Salt; and Di ( $\mu$ -tertiobutylthiolato) Dicarboxyl, Bis (benzenesulfonic acid, 3, 3', 3''-phosphinidynetris-, Trisodium Salt) Dirhodium from Aqueous Solutions on Silica." *Journal of Chemical & Engineering Data* 46.2 (2001): 281-285.

**31-**Al-Ameri, Salam AH, Mahmoud NA Al-Jibouri, and Taghreed MD Musa. "Adsorption of some metal complexes derived from acetyl acetone on

---

activated carbon and purolite S-930." *Journal of Saudi Chemical Society* 18.6 (2014): 802-813.

**32-** ALOGAILI, ALA'A. H., MUNEER A. AL-DA'AMY, and EMAN TALIB KAREEM. "Use of snail shell powder as a low cost Adsorbent for the Decolorization of AzureC dye." *International Journal of Pharmaceutical Research (09752366)* 12.3 (2020).

**33-** Smith, James A., and Adina Galan. "Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water." *Environmental science & technology* 29.3 (1995): 685-692.

**34-** Iesa .S.A, Almeri.M.S. and,N.Y. Salman. , Iraqi , *J. chem.*, (1998) : **27(1)**: 173.

**35-** Schramke, Janet A., et al. "Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C." *Chemosphere* 38.10 (1999): 2381-2406.

**36-** Kapoor, K. L. *A Textbook Of Physical Chemistry (Vol. 2)*. Vol. 2. Macmillan,( 2000).

**37-** Ravi, Vijayalakshmi P., Raksh V. Jasra, and Thirumaleswara SG Bhat. "Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology* 71.2 (1998): 173-179.

**38-**Doming. M. I.Fernandez ,and F.G.Morals, *J. Chromtog.* (1984) :p : 29 , 14.

**39-** Mishra, Raghvendra Kumar, Arjun Sabu, and Santosh K. Tiwari. "Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect." *Journal of Saudi Chemical Society* 22.8 (2018): 949-978.

**40-**Adamson. A.W.,and A.P.Gast , " *Physical chemistry of Surfaces*", 6th edition , John Wiley and Sons . Inc. New York (2001) :p : 370 , 599 .

- 
- 41-** Gerasimov. Y.A. " Physical Adsorption", Mir publishers , London , (1974)  
: p 305  
(1974) .
- 42-** M.D.Keith , " Identification and Analysis of Organic Pollutants  
in Water " , J.chem., Soc. Faraday Trans, Keith, Lawrence H. "Identification  
and analysis of organic pollutants in water." (1981). " 69 , 1117.
- 43-** Weiser.L.H. " Text book of colloid chemistry " , 2nd edition , Wiley ,  
New York (1956) .
- 44-** Singh, A., and K. M. Purohit. "Chemical synthesis, characterization and  
bioactivity evaluation of hydroxyapatite prepared from garden snail (*helix  
aspersa*)." Journal of Biotechnology & Biomaterials 1.104 (2011): 10-4172.
- 45-** J.J.Kipling , " Adsorption from solution of Non-Electrolytes", Academic  
press , London , p : 101 , 257 (1965) .
- 46-** Barry, Donald, and Martha Cook. "Adsorption of cyclohexane and  
benzene on two modified silica supports." The Journal of Physical Chemistry  
79.23 (1975): 2555-2562.
- 47-** Liu, Qing, et al. "Removal of tetracycline from aqueous solution by a  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> incorporated PAN electrospun nanofiber mat." Journal of  
Environmental Sciences 28 (2015): 29-36.
- 48-** Al-Mosawe. H.M., ( Seath leef powder of Iraqi data palm – New surface  
for Removal of Lithium(I) , Iron (III) , and P Chlorophenol from their  
Aqueous Solutions ) , M.Sc., Thesis , Baghdad university , (2011): P7, (2011).
- 49-** Freundlich, Herbert Max Finley. "Over the adsorption in solution." J. Phys.  
chem 57.385471 (1906): 1100-1107.
- 50-** Hussain, Ala'A. H., Muneer A. Al-Da'amy, and Eman T. Kareem.  
"Modification of snail shell for the removal of remazol brilliant blue dye from



---

wastewater." AIP Conference Proceedings. Vol. 2830. No. 1. AIP Publishing, (2023).

**51-**Numan, Ahmed T., Sahira S. Abd-Ulrazzaq, and Farah A. Dawood. "Synthesis, Spectroscopic and Adsorption Studies of Cobalt (II) Complex for a ligand  $\hat{I}^2$ -enaminone Derived from." Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Sciences 29.1 (2016).

**52-** Langmuir, Irving. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids." Journal of the American chemical society 38.11 (1916): 2221-2295.

**53-** Freundlich, Herbert. "Über die adsorption in lösungen." Zeitschrift für physikalische Chemie 57.1 (1907): 385-470.

**54-** Temkin, Misha J., and V. Pyzhev. "Recent modifications to Langmuir isotherms." (1940): 217-222.

**55-** Redlich, O. J. D. L., and D. L. Peterson. "A useful adsorption isotherm." Journal of physical chemistry 63.6 (1959): 1024-1024.

**56-**Tóth, József. "State equation of the solid-gas interface layers." Acta chim. hung. 69 (1971): 311-328.

**57-** Pehlivan, E., S. Cetin, and B. H. Yanık. "Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash." Journal of hazardous materials 135.1-3 (2006): 193-199.

**58-** Anjaneyulu, U., Deepak K. Pattanayak, and U. Vijayalakshmi. "Snail shell derived natural hydroxyapatite: effects on NIH-3T3 cells for orthopedic applications." Materials and Manufacturing Processes 31.2 (2016): 206-216.

**59-** Alafnan, Saad, et al. "Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations." Journal of Petroleum Science and Engineering 207 (2021): 109172.

---

**60-** Ala'a, H., and Muneer A. Al-Da'Amy. "Equilibrium and Thermodynamic studies of Adsorption of Remazol Brilliant Blue dye on snail shell powder." IOP conference series: materials science and engineering. Vol. 871. No. 1. IOP Publishing,( 2020).

**61-**Ala'a, H., and Muneer A. Al-Da'Amy. "Equilibrium and Thermodynamic studies of Adsorption of Remazol Brilliant Blue dye on snail shell powder." IOP conference series: materials science and engineering. Vol. 871. No. 1. IOP Publishing,( 2020).

**62-** Zhang, Zhengyong, et al. "Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis." *Applied Surface Science* 256.8 (2010): 2569-2576.

**63-** Chen, H., and J. Zhao. "Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgit." *Adsorption* 15 (2009): 381-389.

**64-** Freundlich, Herbert Max Finley. "Over the adsorption in solution." *J. Phys. chem* 57.385471 (1906): 1100-1107.

**65-** Hussain, Ala'A. H., Muneer A. Al-Da'amy, and Eman T. Kareem. "Modification of snail shell for the removal of remazol brilliant blue dye from wastewater." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2830. No. 1. AIP Publishing, (2023).

**66-** Hannachi, Yasser, and Afifa Hafidh. "Preparation and characterization of novel bi-functionalized xerogel for removal of methylene blue and lead ions from aqueous solution in batch and fixed-bed modes: RSM optimization, kinetic and equilibrium studies." *Journal of Saudi Chemical Society* 24.7 (2020): 505-519.

- 
- 67-** Redlich, O. J. D. L., and D. L. Peterson. "A useful adsorption isotherm." *Journal of physical chemistry* 63.6 (1959): 1024-1024.
- 68-** Temkin, Misha J., and V. Pyzhev. "Recent modifications to Langmuir isotherms." (1940): 217-222.
- 69-** Muneer, A., Reham Q. AL-Shemary, and Eman Talib Kareem. "Study on the Use of Snail Shell as Adsorbent for the Removal of Azure A Dye from Aqueous solution." *Int J Pharm Res* 45 (2018): 123-9.
- 70-** AL-Rubaeey, Eman TK, and Rusul AJ AL-Myali. "Thermodynamic study of adsorption of azure dyes on Iraqi porcelanite rocks." *J. Nat. Sci. Res.* 3 (2013): 68-72.
- 71-** Heck, Kimberly N., et al. "Catalytic converters for water treatment." *Accounts of chemical research* 52.4 (2019): 906-915.
- 72-** Li, Xukai, et al. "Relationship between the structure of Fe-MCM-48 and its activity in catalytic ozonation for diclofenac mineralization." *Chemosphere* 206 (2018): 615-621.
- 73-** Hien, N. T., et al. "Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes." *Separation and Purification Technology* 233 (2020): 115961.
- 72-** Hien, N. T., et al. "Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes." *Separation and Purification Technology* 233 (2020): 115961.
- 74-** Paál, Z., and P. Tétényi. "A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons." *Nature* 267.5608 (1977): 234-236.

- 
- 75-** Qi, Shi-Chao, et al. "Application of supported metallic catalysts in catalytic hydrogenation of arenes." *RSC advances* 3.34 (2013): 14219-14232.
- 76-** Ali, R., et al. "Photodegradation of n-methyldiethanolamine over ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts." (2010): 124-130.
- 77-** Yang, Yusen, and Min Wei. "Intermetallic compound catalysts: synthetic scheme, structure characterization and catalytic application." *Journal of Materials Chemistry A* 8.5 (2020): 2207-2221.
- 78-** Muneer, A., and A. Noor. "Removal of Remazol Brilliant Blue from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite rocks." *International Journal of Chem Tech Research* 9 (2017): 731-738.
- 79-** R.R.A. Thahy, Synthesis and Identification of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MxO<sub>x</sub>, MxO<sub>x+1</sub> where (M= Ca, Mg, Al, Ce) Spinel Supported Catalyst and using it Removal of Bismarck Brown G Dye. Babylon, (2018)..
- 80-** Ahmed, I. S., H. A. Dessouki, and A. A. Ali. "Synthesis and characterization of Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano ceramic pigments via a combustion route." *Polyhedron* 30.4 (2011): 584-591.
- 81-** Booth, Gerald, et al. "Dyes, general survey." *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
- 82-** Parsa, N. "Environmental factors inducing human cancers." *Iranian journal of public health* 41.11 (2012): 1.
- 83-** Siggia, Sidney, J. G. Hanna, and I. R. Kervenski. "Quantitative analysis of mixtures of primary, secondary, and tertiary aromatic amines." *Analytical Chemistry* 22.10 (1950): 1295-1297.
- 84-** Leng, Lijian, et al. "Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption." *Fuel* 155 (2015): 77-85.

- 
- 85-** Hossain, Mohammad Abul, and Md Lokman Hossain. "Kinetic study of Malachite Green adsorption on used black tea leaves from aqueous solution." *Int. J. Adv. Res* 2.4 (2014): 360-374.
- 86-** AL-Da'amy, Muneer A., Noor A. AL-Khazali, and E. T. AL-Rubaeey. "Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite Rocks." *Journal of Global Pharma Technology* 10 (2009): 150-156.
- 87-**Dezhampanah, Hamid, and Naghi Aghajani. "Study of Azure A adsorption from aqueous solution onto rice husk." *Adv. Chem. Sci* 2 (2013): 51-56.
- 88-** M. Mariyappan , K. Nagarethnam , and R. Johnson,( Removal of Azure A From Aqueous Solution By CAC and New Activated Carbon from Orange Peel and Lemon Peel). *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, (8 )8, (2009): p574.
- 89-** Wenrich, Broc R., and Toni A. Trumbo. "Interaction of nucleic acids with Coomassie Blue G-250 in the Bradford assay." *Analytical biochemistry* 428.2 (2012): 93-95.
- 90-** Aminian, Mahdi, et al. "Mechanism of Coomassie Brilliant Blue G-250 binding to cetyltrimethylammonium bromide: an interference with the Bradford assay." *Analytical Biochemistry* 434.2 (2013): 287-291.
- 91-** Wilson, Curtis M. "An update on protein stains: amido black, coomassie blue G, and coomassie blue R." *Biotechnic & histochemistry* 67.4 (1992): 224-234.
- 92-** Wilson, Curtis M. "An update on protein stains: amido black, coomassie blue G, and coomassie blue R." *Biotechnic & histochemistry* 67.4 (1992): 224-234.

- 
- 93-** Neumann, Ulf, Hosni Khalaf, and Manfred Rimpler. "Quantitation of electrophoretically separated proteins in the submicrogram range by dye elution." *Electrophoresis* 15.1 (1994): 916-921.
- 94-** Kiersztyn, Bartosz, Waldemar Siuda, and Ryszard Chrost. "Coomassie blue G250 for visualization of active bacteria from lake environment and culture." *Polish Journal of Microbiology* 66.3 (2017): 365-373.
- 95-** Carlsson, Nils, Catherine C. Kitts, and Björn Åkerman. "Spectroscopic characterization of Coomassie blue and its binding to amyloid fibrils." *Analytical biochemistry* 420.1 (2012): 33-40.
- 96-** Zollinger, Heinrich. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons,( 2003).
- 97-** Peng, Weiguo, et al. "Systemic administration of an antagonist of the ATP-sensitive receptor P2X7 improves recovery after spinal cord injury." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106.30 (2009): 12489-12493.
- 98-** Adegoke, Kayode Adesina, et al. "Sawdust-biomass based materials for sequestration of organic and inorganic pollutants and potential for engineering applications." *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5 (2022): 100274.
- 99-** Hussain, Ala'A. H., Muneer A. Al-Da'amy, and Eman T. Kareem. "Modification of snail shell for the removal of remazol brilliant blue dye from wastewater." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2830. No. 1. AIP Publishing, (2023).

- 
- 100-** Mrozek, Dariusz, Paweł Gosk, and Bożena Małysiak-Mrozek. "Scaling ab initio predictions of 3D protein structures in Microsoft Azure cloud." *Journal of Grid Computing* 13 (2015): 561-585.
- 101-** Sivakumar, S., P. Muthirulan, and M. Meenakshi Sundaram. "Adsorption kinetic and isotherm studies of Azure A on various activated carbons derived from agricultural wastes." *Arabian Journal of Chemistry* 12.7 (2019): 1507-1514.
- 102-** AL-Rubaeey, Eman TK, and Rusul AJ AL-Myali. "Thermodynamic study of adsorption of azure dyes on Iraqi porcelanite rocks." *J. Nat. Sci. Res.* 3 (2013): 68-72.
- 103-** Habeeb, Hassan A. "\* REMOVAL OF THIAZINE DYE AZURE A BY SONOLYSIS, SONOPHOTOLYSIS, AND SONOCATALYSIS." *Al-Qadisiyah Journal of Pure Science* 3.20 (2015).
- 104-** M. Mariyappan , K. Nagarethnam , and R. Johnson,( Removal of Azure A From Aqueous Solution By CAC and New Activated Carbon from Orange Peel and Lemon Peel). *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, (8 )8, p574, (2009).
- 105-** H. Dezhampannah , and N .Aghajani ,( Study of Azure A Adsorption from Aqueous Solution onto Rice Husk) , *Advances in Chemical Science*, (2),3, (2013).
- 106-** Muneer, A., Reham Q. AL-Shemary, and Eman Talib Kareem. "Study on the Use of Snail Shell as Adsorbent for the Removal of Azure A Dye from Aqueous solution." *Int J Pharm Res* 45 (2018): 123-9.
- 107-** Abbas, Moussa, et al. "Kinetic and equilibrium studies of coomassie blue G-250 adsorption on apricot stone activated carbon." (2015).

- 
- 108-** Mallampati, Ramakrishna, et al. "Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3.6 (2015): 1117-1124.
- 109-** Ata, Sadia, et al. "Equilibrium, thermodynamics, and kinetic sorption studies for the removal of Coomassie brilliant blue on wheat bran as a low-cost adsorbent." *Journal of analytical methods in chemistry* 2012.1 (2012): 405980.
- 110-** Rauf, M. A., et al. "Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior." *Chemical Engineering Journal* 137.2 (2008): 238-243.
- 111-** Chafat, Ali H., and Muneer A. Al-Da'amy. "Removal of methyl red dye contaminants of water using Iraqi porcelanite rocks modified (Iraqi porcelanite-melamine-formaldehyde polymer)." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2830. No. 1. AIP Publishing,( 2023).
- 112-**Ibrahim, Hanadi K., Muneer A. Amy, and Eman T. Kreem. "Decolorization of Coomassie brilliant blue G-250 dye using snail shell powder by action of adsorption processes." *Research Journal of Pharmacy and Technology* 12.10 (2019): 4921-4925.
- 113-** Mohammad, Emman J., Abbas J. Lafta, and Salih H. Kahdim. "Photocatalytic removal of reactive yellow 145 dye from simulated textile wastewaters over supported (Co, Ni) O/AlO co-catalyst." *Polish Journal of Chemical Technology* 18.3 (2016): 1-9.
- 114-**Zahra Mohammed Mahhdi,M.Sc.thesis,Kerbala,(2023):p.29.
- 115-** Kadhim, Salih Hadi, et al. "Synthesis, characterization and catalytic activity of NiO-CoO-MgO nano-composite catalyst." *Indonesian Journal of Chemistry* 19.3 (2019): 675-683.



- 
- 116-** Nayar P., Waghmare S., Singh P., Najar M., Puttewar S., Agnihotri A., (2020) Comparative study of phase transformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by chemical precipitation and sol-gel auto combustion methods, *Materials Today: Proceedings* 26,122-125.
- 117-** Vismara, Rebecca, et al. "CO<sub>2</sub> Adsorption in a Robust Iron (III) Pyrazolate-Based MOF: Molecular-Level Details and Frameworks Dynamics From Powder X-ray Diffraction Adsorption Isotherms." *Advanced Materials* .36.12 (2024): 2209907
- 118-** Hanawalt, J. D., H. W. Rinn, and L. K. Frevel. "Chemical analysis by X-ray diffraction." *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 10.9 (1938): 457-512.
- 119-** Singh, A., and K. M. Purohit. "Chemical synthesis, characterization and bioactivity evaluation of hydroxyapatite prepared from garden snail (*helix aspersa*)." *Journal of Biotechnology & Biomaterials* 1.104 (2011): 10-4172.
- 120-** Binnig, G., C. F. Quate, and Ch Gerber. "Atomic force microscope." *Scanning tunneling microscopy*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. 55-58.
- 121-** Chen, Xunjun. "Modeling of experimental adsorption isotherm data." *information* 6.1 (2015): 14-22.
- 122-** Radhi, Israa M., et al. "Adsorption of Tetracycline on the Bauxite and Modified Bauxite at Different Temperatures." *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science* 30.3 (2017): 150-157.
- 123-** Belaroussi, Amel, et al. "A novel approach for removing an industrial dye 4GL by an Algerian Bentonite." *Acta Ecologica Sinica* 38.2 (2018): 148-156.
- 124-** Patil, Satish, Sameer Renukdas, and Naseema Patel. "Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solutions by adsorption using teak

---

tree (*Tectona grandis*) bark powder." *International journal of environmental sciences* 1.5 (2011): 711.

**125-** Nguyen, Kien Thanh, et al. "Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management." *Journal of Environmental Management* 296 (2021): 113274.

**126-** Kareem, Eman Talib, Ali Hussein Chafat, and Muneer A. Al-Da'amy. "Iraqi Porcelanite Rocks for Efficient Removal of Safranin Dye from Aqueous Solution." *Baghdad Science Journal* 20.2 (2023): 0270-0270.

**127-** Wu, Zhijian, Hyeonwoo Joo, and Kangtaek Lee. "Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel." *Chemical Engineering Journal* 112.1-3 (2005): 227-236.

**128-** Sahmoune, Mohamed Nasser. "Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents." *Environmental Chemistry Letters* 17.2 (2019): 697-704.

**129-** Devaraja, P. B., et al. "Synthesis, structural and luminescence studies of magnesium oxide nanopowder." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118 (2014): 847-851.

**130-** Hofmann, Andreas. *Physical chemistry essentials*. Springer International Publishing, 2018.

**131-** ALOGAILI, ALA'A. H., MUNEEER A. AL-DA'AMY, and EMAN TALIB KAREEM. "Use of snail shell powder as a low cost Adsorbent for the Decolorization of AzureC dye." *International Journal of Pharmaceutical Research (09752366)* 12.3 (2020).

## **Abstract:**

The study in this thesis included the preparation of two spinel surfaces consisting of manganese and iron oxides in the form of spinel structure  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  which loaded on magnesium oxide  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  to remove the dyes (Azure A) and CBBG-250 by the adsorption process, prepare the two adsorbent surface  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  by co-precipitation method, and then subjected using infrared technique (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (FESEM), and Atomic force microscope diagnosis of (AFM).

A study was also conducted to determine the best conditions for the adsorption process, which included (equilibrium time, adsorbent surface weight, acidity pH, effect of ionic strength, effect of temperature (isotherms)), The results showed that equilibrium occurs for the CBBG-250 dye at an equilibrium time of 5 min. The weight of the adsorbent surface is 0.01g and at pH = 2 for the adsorbent surface  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , while the equilibrium time was 5min. The weight of the adsorbent surface is 0.008g and at pH=2 for the adsorbent surface bearing  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ .

As for the Azure A dye, the results showed that equilibrium occurs at a time of 10 minutes. The weight of the adsorbent surface is 0.01g, and the acidity function pH=8 for the adsorbent surface is  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , while the equilibrium time was 5min. The weight of the adsorbent surface is 0.005 g at pH=8 for the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  loaded adsorbent surface.

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

The removal of the Azure A and CBBG-250 dyes was studied by using the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  at different temperatures (298, 308, 318, 328, 338 K) to determine adsorption isotherms and thermodynamic functions.

use Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models to describe the experimental isotherms and isotherm constants, and the equilibrium data for Azure A and CBBG-250 dyes showed that they agree with the Freundlich and Temkin isotherm and were

well equilibrium on the two surfaces  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  and it does not apply to the Langmuir isotherm, and the shape of the isotherm for both dyes takes the shape of the letter S according to the classification Giles.

The values of the thermodynamic functions were calculated, which are Gibbs free energy  $\Delta G$ , enthalpy  $\Delta H$  and entropy  $\Delta S$ . The results showed that the negative values of  $\Delta G$  for Azure A dye indicate that the adsorption process is spontaneous, and that the positive values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  indicate that the adsorption process is endothermic and an increase in randomness as a result of its association on the adsorbent surface  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  while the values of the thermodynamic functions  $\Delta G$ , negative  $\Delta H$  and positive  $\Delta S$  in CBBG-250 dye indicate the adsorption process is spontaneous, endothermic, and an increase in randomness as a result of its association with the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  adsorbent surface. As for the negative  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ , and  $\Delta S$  positive values in CBBG-250, they indicate that the adsorption process is spontaneous, endothermic, and the randomness increase in the system due to the loss of water that surrounds the dye molecules.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  adsorbed on the surface..

A comparison was made between the use of both surfaces for the adsorption of Azure A and CBBG-250 dyes, and it was found that the adsorption of both dyes on the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$  adsorbent surface was better than using the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  adsorbent surface.



**University of Kerbala**

**College of Education for Pure Science**

**Department of Chemistry**

**Removal of Azure A and Coomassie brilliant blue G-250 dyes  
from aqueous solutions using  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-MgO}$   
nanocomposite spinel oxides as coating surfaces**

A Thesis

Submitted to The Council of College of Education for Pure  
Science/University of Kerbala /In Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Master Degree in Chemistry Sciences

Written by

**Manal Sami Abdul Redha Al-Fatlawi**

**B.Sc. / of Chemistry-Kerbala University 2020**

Supervised by

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

**1446 A.H**

**2024 A.D**