



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الكيمياء

دراسة السلوك الامتزازي لبعض ايونات العناصر الثقيلة باستخدام حببيبات الجل المائية وقياسات الامتصاص الذري

رسالة قدمتها الى
مجلس كلية العلوم-جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات الحصول على شهادة
الماجستير في الكيمياء
من قبل الطالبة

ساره ثامر عبد الشمري
بكالوريوس علوم في الكيمياء/ جامعة ديالى 2014

باشراف

أ.م.د.احمد مهدي سعيد

أ.د.عامر فاضل داود

2017 م

1438هـ

1. المقدمة: Introduction

1.1. الامتزاز: Adsorption

تعرف عملية الامتزاز بانها عملية ارتباط ذرة أو جزيئه أو أيون من حالتها الغازية أو السائلة على السطح الصلب^[1] حيث تم دراسة امتزاز مواد مثل الاسترات، و الحوامض الشحمية، و عدة أنواع من الأصباغ، والفينولات على سطوح صلبة مثل الألومينا والسليكا جل^[2]، وان المادة التي تعاني امتزاز تسمى المادة الممتزة (Adsorbate) والمادة ألامازة هي التي تتم عليها عملية ألامتزاز (Adsorbent). ان العملية التي تعاكس عملية الامتزاز هي الابتزاز (Desorption) وتعني نزع المادة الممتزة (جزيئه، ذرة، أيون) من السطح ألاماز^[3]. كذلك عملية امتزاز المحاليل يرافقها تلاصق لجزيئات الصلب مع السائل الذي يتكون من إذابة مادة أو مادتين فيه أو يكون نقياً ويحدث بسبب الامتزاز تناقص في الطاقة الحرة (ΔG) للسطح فتكون العملية تلقائية فيتبعها نقصان في الانتروبي (ΔS) وذلك بسبب ارتباط المادة الممتزة بالسطح ألاماز فأن حركتها تصبح مقيدة أي إن درجة الحرية (Degree of freedom) سوف تقل وبما إن ($\Delta G, \Delta S$) تتناقص فان ΔH (الانتالبي) سوف يتناقص أيضا كما في العلاقة أدناه^[4,5].

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

هنا العملية باعثة للحرارة (Exothermic process) وان بعض عمليات الامتزاز الأخرى تكون ماصة (Endothermic process) بذلك تكون ΔH لها قيمة موجبة وهذا ما أثبتته بعض الدراسات^[6,7].

2.1. أهمية الامتزاز: Importance of adsorption

للامتزاز أهمية كبيرة في وقتنا هذا حيث تكمن أهميته في الكثير من الصناعات التي لاتخلو منه؛ فهو أول خطوة لأي تفاعل غير متجانس ، ولفهم هذه التفاعلات يجب معرفة كيفية حدوث الامتزاز ومعرفة العوامل المؤثرة عليه ودراستها. لقد استخدمت تقنية الامتزاز في الكثير من

عمليات الفصل التي يصعب انجازها أو يكون انجازها غير نافع عند استخدام طرائق اخرى مثل التقطير أو الامتصاص . كما انه هناك تطبيقات واسعة أخرى منها استخدام عملية الامتزاز في أجهزة التجفيف الهوائية تحت الضغط المخلخل^[8]؛ كذلك يدخل الامتزاز في انظمة الكبح الهوائي (الفرملة)، وأصبح الامتزاز بمرور الوقت من الطرائق الشائعة في عمليات الفصل ويستخدم بكثرة في فصل المواد السائلة والصلبة والغازية.

ان استرجاع مادة البارازايلين بشكلها النقي في خليط المتماثلات التركيبية هو مثال لبيان أهمية الامتزاز الذي يستخدم أيضا في عمود معامل التكرير لعزل الهيدروجين النقي عن الغازات الأخرى^[9]. وان أكثر استخدام لتقنيات الامتزاز هي في معالجه المياه وتصفيته من الملوثات العضوية^[10].

3.1. أنواع الامتزاز: Types of adsorption

يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع القوى وطبيعتها التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني، و يمكن ان يصنف الامتزاز الى نوعين:

1.3.1. الامتزاز الكيميائي: Chemical adsorption

هو نوع من انواع الامتزاز الذي يتميز بالخصوصية Specialitfy ويتطلب طاقة تنشيط بسبب وجود الأواصر الكيميائية التي تتميز بالقوة وان سرعة الامتزاز لهذا النوع تكون واطئة ويكون التفاعل غير عكسي ويتم هذا النوع في درجة حرارة أعلى من درجة غليان المادة التي يتم امتزازها وسطوح الامتزاز تكون فعالة^[11, 12]. ان القوى التي تربط الجزيئة أو الأيون أو الذرة بالسطح الماز تكون قوى ذات طبيعة كيميائية^[13] وان حرارة الامتزاز لهذا النوع تكون عالية اذ يمكن تقديرها ب 85Kj/mol ^[14].

2.3.1. الامتزاز الفيزيائي: Physical adsorption

يطلق على الامتزاز بالامتزاز الفيزيائي عندما تكون هناك قوى مثل قوى فاندر فالز Vander walls force ذات طبيعة فيزيائية تعمل على ربط المادة الممتزة بالسطح الماز^[15] اذ ان حرارة الامتزاز لهذا النوع تكون واطئة تقدر ب 25Kj/mol ^[16]، ويتميز هذا النوع

من الامتزاز بانعدام الخصوصية non-specificity و تكون عملية الامتزاز عكسية وطاقة التنشيط معدومة وسطوح الامتزاز خاملة في هذا النوع من الامتزاز [17,18,19].

4.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز: Factors affecting the adsorption

من اهم العوامل المؤثرة تأثيرا مباشرا على عملية الامتزاز في المحلول هي:

الدالة الحامضية pH ، درجة الحرارة Temperature وخواص المادة الممتزة Adsorbate properties وطبيعة المذيب Nature of solvent والسطح ألاماز Adsorbent [20,21].

1.4.1. تأثير درجة الحرارة: The effect of temperature

درجة الحرارة لها تأثير على التداخل بين المادة ألاماز و المادة الممتزة وذلك من خلال تأثيرها على التداخلات بين مكونات المادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بين مكونات المحلول، والتداخلات التي تحدث بين السطح والمذيب أيضا [22] وان زيادة كمية المادة الممتزة سببها زيادة في درجة الحرارة كما في امتزاز الهيدروكربونات (التي تحتوي على تسع من ذرات الكربون) على سطح الكربون بصفتها مادة مازة [23] ففي هذه الحالة يكون الامتزاز ماصا للحرارة Endothermic [24] بينما عند زيادة درجة الحرارة فان كمية المادة المازة تقل لزداد طاقة الجزيئة الحركية فسوف تنفصل من السطح ألاماز اسرع [25] فان العملية تكون باعثة للحرارة Exothermic [26].

2.4.1 تأثير الدالة الحامضية: pH-Effect

ان عملية الامتزاز تتأثر بالدالة الحامضية للمحيط التي تجري فيه عملية الامتزاز اذ تقل او تزداد قيمتها للمحاليل المخففة ذلك بسبب تأثيرها على المادتين الممتزة وألامازة وان المادة الممتزة يختلف سلوكها بسبب تأثير الحامضية للمحلول [27]. وفي دراستين منفصلتين [28] [29] اثبتت الدراسة ان عملية الامتزاز تأثيرا قليلا بتغير قيم الدالة الحامضية حيث تقل سعة الامتزاز بزداد الدالة الحامضية كما في امتزاز مركب البارانايتروفينول p-Nitro phenol اذ تزداد pH

للمحلول المخفف المائي وذلك لتحول جزيئة المكون من الحالة المتعادلة إلى الايون السالب anion وذلك لأنها تكون أكثر ذوبانا في المحلول مما هي عليه في الحالة المتعادلة^[30].

3.4.1. تأثير المذيب: The effect of solvent

للمذيب تأثير واضح على عمليات الامتزاز من حيث التداخل مع المذاب في المحلول ويكون الامتزاز يكون اكبر كلما كانت المادة اقل ذوبان في المذيب. يحدد التركيب الكيميائي لكل من المذيب والسطح ألاماز مدى التداخل بين المذيب والمادة المذابة على السطح^[31] عندما يكون المذيب مادة عضوية فان الامتزاز يتأثر بطول السلسلة للمركب العضوي؛ فكلما كان طول السلاسل العضوية كبير فان امتزاز المواد العضوية يكون اكبر في المحلول المائي وتسمى هذه الظاهرة بقاعدة تروبيs Rule^[32].

4.4.1. طبيعة السطح الذي يتم عليه الامتزاز: Nature of adsorbent

ان طبيعة السطح الماز لها تأثير على عملية الامتزاز ان وجود مجموعة قطبية على السطح ألاماز يؤثر على عملية الامتزاز ويتأثر أيضا بحجم المسام والمساحة السطحية، ان السطوح المسامية تمتلك مساحة سطحية كبيرة للامتزاز على العكس من السطح غيرالمسامي اعتمادا على قياس وشكله المسام وإحجام الجزيئات للمادة الممتزة^[33,34]. تجانس السطح يحدد شكل ايزوثيرم الامتزاز اذ يكون أكثر تشابها مع النماذج النظرية الموضوعية لمناقشة الامتزاز على العكس من السطح ألاماز الغير متجانس^[35].

إن اختيار المادة ألامازة يعتمد على عدة خصائص و من خلالها يمكن تحديد كفاءة المادة

ألامازة ومن هذه الخصائص سرعة الامتزاز adsorptionRate of وسعة الامتزاز Adsorption

capacity والانتقائية Selectivity (في حالة وجود أكثر من مكون) و ثمن المادة Cost of

adsorbent وإمكانية استعادتها Regenerability^[36].

والخصائص أعلاه نحصل عليها بطرائق مختلفة منها^[37]:

- يمكن أن نحصل على معلومات المادة المراد استخدامها من المجهزين أو البائعين أما إذا كانت المادة غير معروفة فبذلك يلجأ المجهزون إلى الاختبارات العلمية للتعرف على المواصفات المطلوبة.
- البيانات التي يقدمها المجهزون يمكن الرجوع إليها للحصول على معلومات للمادة ألمازة.
- إذا لم يتمكن الباحث من دراسة المواصفات المطلوبة يستطيع ارساله الى أية جهة لعمل الفحوصات المختبرية.

1.4.4.1. ملائمة المادة ألمازة: Suitability of adsorbent:

يجب إن تكون المادة ألمازة لها القدرة على تحمل العوامل والتغيرات الفيزيائية والكيميائية كعمليات التآكل والآثار التي يسببها التلوث البيئي لأنها تعمل على التقليل من عمر المادة ألمازة كذلك يجب أنتكون هناك مقاومة لظروف الامتزاز (درجة حرارة والفترة الزمنية والضغط والرج التي تعمل على تحلل جزيئة المادة ألمازة)^[36,37].

2.4.4.1. كلفة المادة ألمازة: Cost of adsorbent:

هي من الخصائص المهمة التي يجب مراعاتها عند اختيار المادة ألمازة وان سعر المادة في حالة تغير بين مدة وأخرى اعتمادا على أسعار الأسواق العالمية،اذ ان المادة ألمازة المستخدمة يفضلأن يكون ثمنها قليلا، كثيرا ما نجد اختيار المادة التي يتم الامتزاز عليها امرا ليس سهلا وذلك بسبب تنوعها وانتشارها الكبير.

3.4.4.1. قابلية الاستعادة: Regenerability:

هي من المواصفات المهمة للسطح الماز اذ يمكن استرجاع المادة ألمازة وإعادة استعمالها في عمليات امتزاز أخرى وذلك عندما يكون الترابط بين المادة ألمازة و الممتزة ضعيفا اي الامتزاز فيزيائي ويرافق العملية تباين في درجة حرارة الامتزاز Heat of adsorption ولكن يفضل أن تكون درجة الحرارة قليلة ويرافقها أيضا تغيرات كيميائية كعمليات الاستخلاص المفرط supercritical extraction أو تفاعلات الإزاحة Displacement^[36].

4.4.4.1 Selectivity: الانتقائية

يمكن تعريفها بأنها نسبة سعة ألامازة التي يتم امتزازها لأحد مكونات المحلول متعدد المكونات والانتقائية لها صلة بسعة الامتزاز [36,37].

5.4.4.1 Adsorption capacity : سعة الامتزاز

تعرف على انها كمية المادة التي يتم امتزازها لكل وحدة كتلة أو حجم من السطح التي يتم عليه الامتزاز وهي من الصفات المهمة التي يتم تحديد ثمن المادة ألامازة من خلالها [36].

5.4.1 طبيعة المادة الممتزة: Nature of adsorbate

طبيعة المادة الممتزة تؤثر على التداخل بين الدقائق الممتزة والسطح الماز من حيث الشكل والاستقطابية والحجم ووجود المجاميع الفعالة والوزن الجزيئي والذوبانية، وان الاختلاف في التداخل بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز يؤدي الى امتزاز تلقائي لاحد من مكونات المحلول من دون الاخر، وقد بينت الدراسات ان التوجيه نحو السطح يعتمد على التركيب الفراغي للجزيئات ، حيث ان الحامض الاميني من نوع Cis امتزازه اكثر من نوع Trans وذلك يعود الى حركة الجزيئات من نوع Cis على السطح وتوجيهها بطريقة عمودية اما جزيئات من نوع Trans فيكون توجيهها بشكل متوازي على السطح [38].

5.1 قوى الامتزاز: Adsorption force

هي القوى التي تتحكم بطبيعة الترابط بين السطح ألاماز والمادة وكذلك نوع الامتزاز [39].

1.5.1 قوى التكافؤ: Valence force

هي نوع من انواع قوى الامتزاز التي تشبه قوى التنافر التي يكون سببها المسافة القصيرة بين الجريئين اذ يحدث تداخل الكثرونات التكافؤ الناتجة من التحام الاوربتالات الالكترونية وهذا يسبب حدوث الامتزاز الكيميائي .

2.5.1. قوى فاندر فالز: Van der Waals force

هي قوة ضعيفة تجعل المادة التي يتم عليها الامتزاز والمادة التي يتم امتزازها في حالة توازن فلا يحدث فقدان او اكتساب الكترولونات للمادتين وسبب حدوثها هي قوتا التشتت وتداخل القطبية كالتأصر الهيدروجيني وان طاقة الأصرة الهيدروجين ضمن (2-10Kcal/mol) والذي تؤدي إلى امتزاز فيزيائي (physisorption).

3.5.1. تأثير ثنائي القطب-ثنائي القطب: Dipole-Dipole interaction

هي قوى تظهر بسبب تداخل بين المادة القطبية والسطح القطبي أو اللاقطبي أو تكون المادة غير قطبية والسطوح قطبية إذ يتم حث العزم الكهربائي (Electric moment) من الجزيئة القطبية للجزيئة غير القطبية مما يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الجزيئة التي تحمل عزم امحتث والجزيئة التي تحمل ثنائي قطب دائم.

4.5.1. التأثيرات الكارهة للماء: Hydrophobic interaction

هي قوى نتجت عندما التداخل بين دقائق المذيب تكون اقوى من تداخلات الحاصلة بين دقائق المذيب والمذاب، اذ يؤدي ذلك الى تجمع الجزيئات اللاقطبية في الماء اذا تمتز الجزيئات العضوية على السطح تاركة محلولها المائي.

5.5.1. التأثيرات الكولومية: Columbic interaction

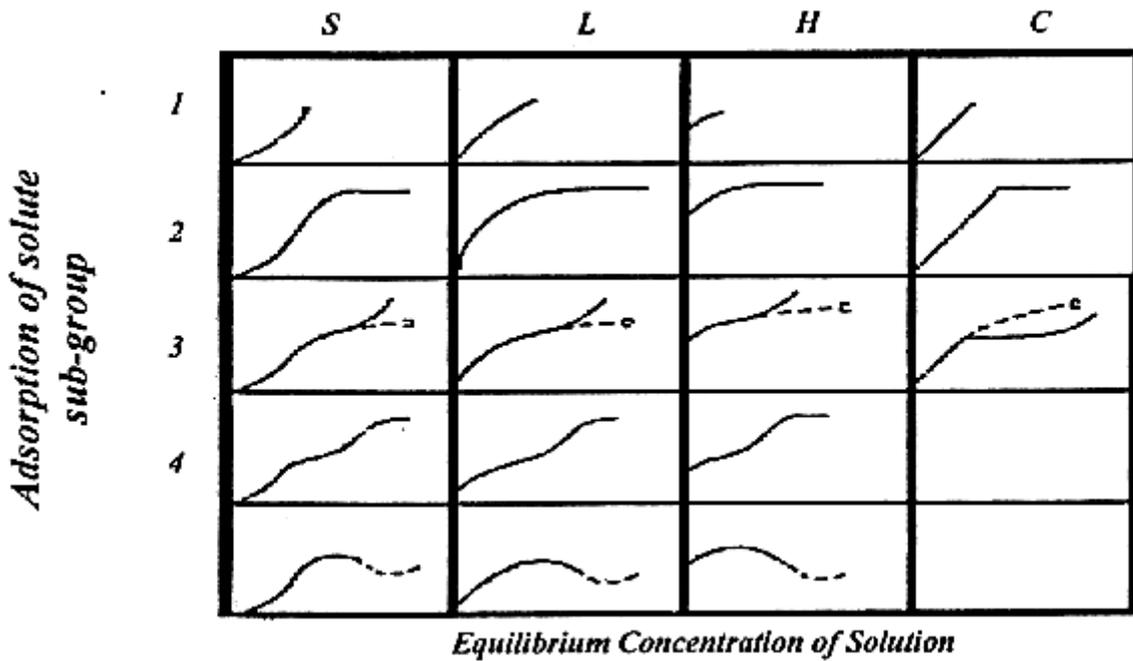
هي تداخلات تحدث حين تكون المادة التي يتم امتزازها والمادة التي يتم عليها الامتزاز مشحونتين وان شحنتهما سوف تتأثر بالارتباط او فك الارتباط في عملية الامتزاز، وتعد القوى الكولومية ذات تأثير اقوى من قوى فاندر فالز.

6.1. ايزوثيرمات الامتزاز: Adsorption isotherms

تعرف ايزوثيرمات بانها عبارة عن منحنيات تبين العلاقة بين تركيز المادة المازة (Ce) وكمية المادة الممتزة على سطح معين صلب (Qe) عند الاتزان بثبوت درجة الحرارة، وان الايزوثيرمات يمكن تصنيفها الى اربعة اصناف وذلك بالاعتماد على هيئة المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات (S,L,H,C)، وهذا التصنيف يمكن الافادة منه في معرفة نوع الامتزاز وتحديد نوع

التفاعل ووضعية الدقائق الممتزة على السطح ، اذا يوضح الصنف (C) وجود حاجز ثابت بين المادة الممتزة والسطح ويدل على احتمالية عالية لحدوث امتزاز كيميائي، والصنف (H) هو خاص للمحاليل المخففة وامتزاز الجزيئات الكبيرة (البوليمرات)، اما الصنف (L) فهو خاص بايزوثيرم لانكماير، اما بالنسبة للصنف (S)S-Shape اذ يبين توجه (orientation) الجزيئات الممتزة على السطح (مائلة او عمودية)^[40] شكل (1-1) يبين تصنيف Giles لاشكال ايزوثيرمات.

شكل: 1-1: تصنيف Giles لاشكال ايزوثيرمات الامتزاز



1.6.1. ايزوثيرم لانكماير : Langmuir isotherm

قدم لانكماير معادلة لمناقشة الامتزاز عام 1916 ذي النوع (L) اعتمادا على تصنيف

جيليز Giles إذ بين إن الامتزاز يحدث لطبقة جزئية واحدة لسطح المادة التي يتم عليها الامتزاز وقد بين في البداية ان كمية المادة التي يتم امتزازها تزداد بسرعة وبعد ذلك تصل إلى حالة ثبات وسبب ذلك هو الانشغال السريع للموقع الفعال والتنافس على المواقع الأخرى اذ بين ان طبقة واحدة من المادة الممتزة تتكون على السطح الذي يتم عليه الامتزاز وذلك لان الموقع يحتوي جزيئة

واحدة من المادة التي يتم امتزازها ولا يوجد تداخل بين الجزيئات. العلاقة الخطية أدناه تمثل علاقة لانكماير^[41].

$$Ce/Qe = 1/Q_{max} K_L + Ce / Q_{max} \dots (2-1)$$

إذ إن ثوابت ايزوثيرم لانكماير تمثل بالرمز K_L بوحدة $L \cdot mg^{-1}$ و Q_{max} تمثل سعة الامتزاز القصوى للمادة التي يتم عليها الامتزاز و Q_e هي كمية المادة الممتزة عند الاتزان ووحداتها هي (mg/g) ونستطيع إيجاد سعة الامتزاز القصوى وثابت لانكماير برسم Ce/Q_e مقابل Ce عندها يكون القطع هو $1/Q_{max} K_L$ والميل هو $1/Q_{max}$.

2.6.1. ايزوثيرم فريندلش: Freundlich isotherm

ايزوثيرمات الامتزاز التي فرضها العالم الالمانى فريندلش كانت لنظام غير مثالي اذ تمثل التغير في مقدار تركيز الاتزان وكتلة المادة التي يتم عليها الامتزاز او مقدار المادة التي يتم امتزازها مع وحدة المساحة^[42]. في اشتقاق لانكماير افترض ان هناك تشابها في الطاقة التي تربط كل المواقع الفعالة للامتزاز^[43] وقد شملت هذه العلاقة مواد كثيرة ولكن ليس جميع المواد الممتزة سواء كانت واطئة او عالية التركيز. وضع الالمانى فريندلش معادلة للامتزاز في المحلول؛ اذ افترض وبالإستعانة بقياسات تجريبية ان هناك مواقع امتزاز سطوحها ليست متجانسة في هذه المواقع لها اشكال هندسية متنوعة وطاقات كامنة مختلفة للسطح فبذلك تكون اللفة مختلفة او متغيرة من موقع الى اخر^[44]. ومعادلة فريندلش هي :

$$x/m = k_f (Ce)^{1/a} \dots (3-1)$$

$$Q_e = x / m$$

$$Q_e = K_F (Ce)^{1/n} \dots (4-1)$$

ثوابت فريندلش k_f, n تعتمد على درجة الحرارة والمادة التي يتم امتزازها والسطح الذي يتم عليه الامتزاز^[45]. فاذا كانت قيمة n اقرب الى الصفر هذا يشير الى وجود زيادة في مواقع السطح المتجانسة^[46].

عندما نحصل على n اصغر من 1 هذا يعني نقصان الطاقة الرابطة مع كثافة السطح وبالعكس اذا كانت n اكبر من واحد ذلك يدل على زيادة في الطاقة الرابطة مع كثافة السطح اما عندما تكون n مساوية للواحد هذا يعني ان مواقع السطح جميعها متكافئة^[47].

الطاقة ليس لها علاقة بمساحة السطح في معادلة لانكمايرون ثوابت فريندلش تعتمد على الطبقة الكهربائية المزروجة وسلوك التذبذب للسطح . ان معادلة فريندلش لا تفترض قيمة سعة الامتزاز القصوى^[48].

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \dots (5-1)$$

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \dots (6-1)$$

بالإمكان رسم العلاقة بين $\ln Q_e$ و $\ln C_e$ للحصول على خط مستقيم تقاطعه مع المحور

الصادي هو $\ln K_F$ وميله هو $1/n$.

3.6.1. ايزوثيرم دوبنين: Dubinin Isotherm

يعد ايزوثيرم دوبنين مهما للسطوح غير المتجانسة مقارنة بايزوثيرمات لانكمايرون فريندلش^[49,50] والصيغة الخطية له:

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - B \epsilon^2 \dots (7-1)$$

ثوابت العلاقة B, ϵ إذان ϵ Polanyi potential له علاقة بتركيز التوازن ويستخرج من

العلاقة التالية

$$\epsilon = RT \ln(1 - 1/C_e) \dots (8-1)$$

و B الذي وحداته $(\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^2)$ يرتبط بطاقة الامتزاز ، R ثابت العام للغازات والذي قيمته

$(0.008314 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ ^[51] والرمز E يشير إلى طاقة الامتزاز ومعادلته هي^[52].

$$E = (-2B)^{0.5} \dots (9-1)$$

ميكانيكية الامتزاز يمكن تحديدها من معادلة الطاقة فإذا كانت $E > 16$ هذا يدل على إن انتشار الجزيئات إما إذا كان $E < 8$ KJ/mol فهذا يدل على إن القوى المسيطرة على عملية الامتزاز هي قوى فيزيائية إما إذا كانت القيمة بين (16-18) فإن التبادل الكيميائي الأيوني مسيطر على عملية الامتزاز.

4.6.1. ايزوثيرم تمكن: Temkin isotherm

هو نوع من انواع الايزوثيرمات اذ تقل حرارة الامتزاز لجميع الطبقات خطيا بزيادة التغطية ويرجع ذلك الى التداخل الذي يحدث بين المادة المراد امتزازها والسطح الذي يتم عليه الامتزاز . ويتمثل تأثير تمكن بالمعادلة الآتية:

$$Q_e = B \ln(K_T \cdot C_e) \dots\dots(10-1)$$

اما الصيغة الخطية له فيمكن تمثيلها بالمعادلة ادناه [53]:

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots\dots(11-1)$$

حيث ان Q_e تمثل كمية المادة الممتزة عند التوازن بوحدة mg/g، C_e تركيز المذاب في حالة التوازن ووحداته mg/L ، K_T ثابت التوازن بوحدة $L \cdot g^{-1}$ ، R ثابت العام للغازات والذي قيمته $8.341 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ، B ثابت تمكن .

$$B = R \cdot T / b \dots\dots(12-1)$$

7.1. حركية الامتزاز: Adsorption kinetics

العديد من النماذج الحركية طبقت لشرح ميكانيكية السيطرة لامتزاز العناصر من محلولها المائي اذ طبقت في هذه الدراسة معادلة الدرجة الاولى الكاذبة ومعادلة الدرجة الثانية وان معادلة Lagergren first order rate هي الاقدم لوصف حالة الامتزاز معتمدة على سعة الامتزاز . الشكل الخطي لمعادلة المرتبة الاولى كالآتي:

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \dots\dots(13-1)$$

حيث Q_e هي كمية المادة الممتزة (mg/g)، Q_t كمية المادة الممتزة عند زمن معين k_1 ثابت السرعة لامتزاز مرتبة اولى الذي يمكن حسابه من الميل برسم العلاقة الخطية بين $\ln(Q_e - Q_t)$ ضد t

$$\text{Slop} = -k_1, Q_e = \exp^{\text{intercept}}$$

اقتراح نموذج المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز ايونات العناصر الثنائية التكافؤ اعتمدت على سعة الامتزاز للمادة المازة مع هدف التفريق عن النماذج الاخرى التي تعتمد على تركيز المذاب و معادلة المرتبة الثانية الكاذبة هي كالاتي:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + 1/Q_e t \dots (14-1)$$

حيث ان k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) هو ثابت السرعة لامتزاز مرتبة ثانية، Q_e (mg/g) كمية المادة الممتزة عند زمن معين t ، k_2 يمكن ان يحسب من الميل والتقاطع عند رسم t/Q_t ضد t [54].

8.1. ثرموديناميكيات الامتزاز: Thermodynamic of adsorption

المتغيرات الثرموديناميكية مثل التغير في الطاقة الحرة القياسية للامتزاز ΔG^0 والتغير في انثالبي التفاعل القياسي ΔH^0 والتغير في الانتروبي القياسي ΔS^0 يمكن ان نحصل عليه من تجارب التغيير في درجات الحرارة وتحسب من المعادلات التالية:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \dots (15-1)$$

$$\ln K_L = \Delta S^0 / R$$

$$-\Delta H^0 / RT \dots (16-1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S \dots (17 - 1)$$

R هو ثابت العام للغازات ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)، K_L ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) ثابت لانكماير، T (K) درجة الحرارة المطلقة، و يمكن حساب التغير في الانثالبي والتغير في الانتروبي من الميل والتقاطع عند رسم $\ln k$ مقابل $1/T$ وان القيمة الموجبة للتغير في الانثالبي تشير الى ان التفاعل ماص للحرارة والقيمة الموجبة للتغير في الانتروبي يظهر الزيادة العشوائية للامتزاز اما القيمة السالبة للتغير في الطاقة الحرة فتعني ان التفاعل تلقائي [55].

9.1. استخدام البوليمرات كمواد مازة: Polymers used as adsorbent

1.9.1. البوليمرات: Polymers

البوليمرات فئة مهمة جدا من المواد التي تكون اما طبيعية على شكل بروتينات^[56,57] ، سليلوز(نبات)^[58] ونشاء (طعام)^[59] ومطاط طبيعي^[60] او بوليمرات صناعية كيميائية مثل البلاستيك والمطاط^[61,62]. البوليمرات الصناعية أو البلاستيك هي حاليا احدى اسرع المواد بالنمو الصناعي^[63,64] والاهتمام بهذه البوليمرات يتم عن طريق اعادة تصنيع^[65]، واعدة تدوير^[66]، ودراسة الخصائص الميكانيكية^[67]. ان هذه المواد تمتاز بانها اقل تكلفة مقارنة مع العديد من السبائك والسيراميك^[68,69]، كذلك تركيب الجزيئات المايكروية للبوليمر الصناعي يوفر توافقا حيويا جيدا ويسمح لها بإنجاز العديد من المهمات التي لا تستطيع انجازها مواد صناعية اخرى ومن ضمنها العقاقير التي تستخدم لترقيع الاوردة والشرايين حيث يستخدم لربط الأوتار والمفاصل الصناعية^[70,71]. البوليمرات هي المواد التي تتضمن جزيئاتها عددا كبيرا من الذرات المرتبطة بواسطة أوامر تساهمية لجزيئات مايكروية تتكون من وحدات متشابهة او متطابقة انضمت معا^[72,73]. الوحدات تكون نمطا تكراريا تسمى (mer) او مونيمر^[74] ومن الطبيعي ان الاختلافات الكبيرة في خصائص البوليمر تنتج من كيفية ارتباط السلاسل والذرات معا في الفراغ^[75].

2.9.1. البوليمرات فائقة الامتصاص (SAP): Super adsorption polymers

تعرف البوليمرات فائقة الامتصاص بانها مواد عضوية ذات هيكل ثلاثي الابعاد و تمتلك قدرة عالية على الانتفاخ في الوسط المائي، و هذه البوليمرات هي الانجح تجاريا من افراد عائلة حبيبات الجل اذ يكون انتاج SAP 80% من الانتاج الكلي^[76]. حامض الاكريلك وثنائي فنيل بنزين هي اول المواد التي تمت بلمرتهم في سنة 1938 وان نشوء اول جيل من حبيبات الجل لها قدرة على الانتفاخ بقدر حجم(40-50) استغرق حوالي عقد من الزمان وكانت متكونة بصورة رئيسية من هيدروكسيل الكيلميثاكرليبيث ومرتبطة بمونمرات متشابه بالتركيب.

وفي عام 1970 تم تطوير هذا المنتج باستخدام high swelling acrylonitrile (HSPAN)^[77]

وقد بدأ استخدام حبيبات فائقة الامتصاص في اليابان عام 1978. كما استخدمت في فرنسا

والمانيا عام 1980. في عام 1990 انتاج العالم لراتتجات SAP كان اكثر من مليون طن

مترى. واخيرا تم انتاج بوليمرات ماصة طبيعية (SNAP) تماما^[78].

1.2.9.1. حبيبات الجل: Hydrogels

هي جزيئات مايكروية مرتبطة بسلسلة بوليمرية محبة للماء، يعود انتفاخها في بيئة المحاليل الى قابليتها على امتصاص السوائل المائية عند اتصالها في الوسط المائي اذ تتضخم حبيبات الجل الى حد ما و تتحدد بصورة شبكات الربط الكثيفة لحبيبات الجل^[79] التي لها شبكات ثلاثية الابعاد مع فراغات بين سلاسل البوليمرات مملوءة بالماء، ان روابط الحبيبات تكونت بواسطة اواصر تساهمية او ايونية، اواصر فاندرفالز او اواصر هيدروجينية او التشابك الفيزيائي^[80] والهيكل العام لحبيبات الجل اما متجانس اذ ان البوليمر تكون لديه درجة عالية من الحركة او غير متجانس اذ تكون هناك تفاعلات في داخل البوليمر وسلسلة البوليمر تكون غير متحركة، ومن الامثلة على البوليمرات المتجانسة ، Poly ethyl oxide (PEO) calcium a lignite and poly acrylic acid (PAA) ومن امثلة البوليمرات غير المتجانسة agrose. من جهة اخرى البوليمرات فائقة الامتصاص (SAP) تعتمد على ابراز قابلية استثنائية لامتصاص الماء بينما قابلية الامتصاص لحبيبات الجل العامة هي 100%(1g/g) اما (SAP) بإمكانها امتصاص كمية مياه حوالي 100000-1000% ويحدث الامتصاص المائي من خلال ارتباط الهيدروجين مع جزيئات الماء^[81].

2.2.9.1. تصنيف الحبيبات : Classification of hydrogels

حبيبات الجل مواد صلبة عالية الانتفاخ وهي بوليمرات ذائبة مائية مرتبطة بواسطة اواصر فيزيائية او كيميائية. يمكن ان تصنف بالاعتماد على اختلاف الخصائص، وايضا نستطيع

تصنيفها كبوليمرات متجانسة عندما تتألف من نوع واحد من مونمرات محبة للماء ،او متعددة المونمرات^[82].

3.2.9.1. خصائص الانتفاخ لحبيبات الجل: Hydrogel swelling properties

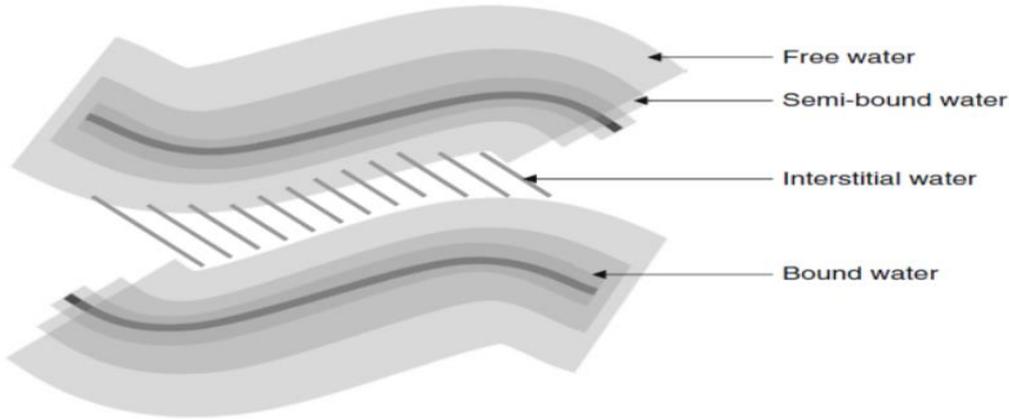
هناك نظريات مختلفة تهدف الى توقع السلوك الانتفاخي لحبيبات الجل في السوائل، و تعتمد خصائص انتفاخ حبيبات الجل على حجم الشبكة عند انتشار المحلول، والسلوك الثرموديناميكي غير المثالي لشبكة البوليمر في المحلول الالكتروليتي وحالة الشحنة لسلسلة البوليمر والتي بدورها يمكن ان تتاثر بتركيز الاملاح^[83].

1.3.2.9.1. التمدد في تركيب حبيبات الجل: Expansion of hydrogels

البوليمرات محبة للماء و لا تحتوي على روابط تدعى(hydrosol)بوليمرات ذائبة في الماء هذه البوليمرات تظهر سلوك مادة سائلة بينما hydrogel تظهر سلوك مادة صلبة. البوليمرات الذائبة في الماء لايمكنها الرجوع الى شكلها الاصلي بينما النظرية لها يمكنها الرجوع الى شكلها السابق وذلك بسبب صعوبة حركة سلاسل البوليمرية ويعود ذلك الى تشابك الروابط الضمنية،وان طريقة ربط سلاسل البوليمر تعتمد على نوع المونمر. المونمرات المحبة للماء تحتوي على مجاميع مثل (حامض الاكريلك ،اريل امايد و ميثا اكريليت هيدروكسي اثيل) يمكنها ان تتبلمر وتكون اواصر كيميائية مع الروابط التي تحوي اواصر مزدوجة. حبيبات الجل المتأصرة كيميائيا تمتلك صفات ثابتة وسبب ذلك يعود الى طبيعة تساهم الروابط الموجودة،نلاحظ ان المونمرات المحبة للماء اقل شيوعااذ تتضمن مجاميع وظيفية فعالة مثل $-OH, -COOH, COO$ التي استخدمت لربط حبيبات الجل مثل تداخلات مجموعة الهيدروكسيل مع الكاربوكسيل، بالإضافة الى ان الروابط يمكن تشكيلها بواسطة وسائل فيزيائية. ان الاواصر الهيدروجينية يمكنها ايضا ان تلعب دور اداة ربط في البوليمرات التي تحتوي على الكثير من مجاميع الهيدروكسيل مثل بولي فاينيل الكحول وانها توفر ترابط للبوليمرات التي تحتوي مجاميع وظيفية متشابهة ومختلفة مثل بولي حامض الاكريلك وبولي اكريلاميد اللذان يكونان شديداً الذوبان في الماء لكن الخلط بينهما سوف يظهر ذوبانية جزئية كمحصلة نهائية للتأصر الهيدروجيني بين مجموعة الكاربوكسيلوالامايد بصورة خاصة^[84].

2.3.2.9.1. الماء في الحبيبات : Water in hydrogels

يمكن تصنيف الماء داخل حبيبات الجل الى اربعة انواع. النوع الاول هو الماء في الطبقة الخارجية ويدعى بالماء الحر او الطليق ويمكن ازالته بسهولة من حبيبات الجل. و النوع الثاني فهو الماء في الطبقة الداخلية الذي لا يتصل بشبكية حبيبات الجل ولكن فيزيائيا يعلق بين السلاسل الهيدروجينية للبوليمر. والنوع الثالث فهو الماء المرتبط بسلسلة البوليمر من خلال هدرجة المجاميع الفعالة او الايونات. والماء المرتبط هو جزء لا يتجزأ من حبيبات الجل ؛ ويمكن ان ينفصل فقط عند درجات حرارية عالية^[85]. اما النوع الاخير فهو الماء شبه المرتبط ويكون متوسط الخصائص بين الماء المرتبط والماء الحر والشكل (1-2) يبين اشكال الماء داخل الحبيبة^[86] وان قابلية امتصاص ال SAP للمياه تعتمد على التركيب الايوني (التركيز) للمحاليل المائية اذ ان الماء المقطر والماء اللايوني الامتصاص يكون 500 مرة اكثر من وزنها (30-60) من حجمها الخاص ولكنها عندما توضع في محلول ملحي بتركيز 0.9% فان قابليتها على الامتصاص تقل 50 مرة من وزنها^[87,88].



شكل: 1-2: الماء داخل الحبيبات

3.9.1. تطبيقات حبيبات الجل: Application of hydrogels

1- حبيبات الجل يمكن ان تستخدم عامل انتفاخ او منصة تسليم المركبات الفعالة^[89].

2- حبيبات الجل ذات قابلية انتفاخ عالية استخدمت في مجال الصناعة والنظافة و الزراعة^[90].

3- تستخدم حبيبات جل ذات قابلية الانتفاخ العالية لتصنيع العقاقير والبروتينات و المبيدات

الحشرية والملونات^[91].

4- حبيبات الجل يجب تصنيعها وتصميمها خصيصا لتلبية تلك الحاجة المعينة اذ استخدمت في

منتجات النظافة مثل حفاضات الاطفال وهي منتجات مستهلكة على مدى قصير لذلك تتطلب خصائص سريعة وعالية الانتفاخ و يجب ان تكون آمنة و غير سامة وقادرة على العمل في المحاليل التي تحوي على الاملاح^[92].

5- في الزراعة استخدمت حبيبات جل ذات قدرة عالية على الانتفاخ هي المرغوب بها^[93].

6- تستخدم ايضا لازالة المشاكل البيئية للبولى فينولات والمحتويات العضوية التي تنتج من فضلات معامل الزيتون.

7- حبيبات الجل تساعد فضلات المياه لتكون جامدة كأسمدة نباتية.

8- حبيبات الجل في الطب الحيوي لا تتخثر لذلك يمكن استخدامها في منتجات تضميد الجروح

^[94].

9- حبيبات الجل صممت للاستجابة لجزيئات معينة مثل الكلوكوز لذلك يمكن استخدامها في

اجهزة الاستشعار ، للتطبيقات الصيدلانية. منتجات حبيبات الجل تحضر من المحاليل المائية للهاييدروكسي اثيل كلوكوز ويوجد العديد من حبيبات الجل تنجز امتصاص فائق لذلك تمتلك تطبيقات مختلفة في عدة مجالات^[95,96].

10.1. الامتصاص الذري اللهبى: Flame atomic absorption

تستند الية الامتصاص الذري على مبدأ مطيافية الامتصاص الذري ويمكن الاستفادة منها لتقدير تركيز الايونات للعناصر في نماذج المحاليل عندما تتحول محاليل العينات الى ذرات بواسطة اللهب تم تتحول عناصر العينات الى بخار ذري لتلك العناصر يتضمن اللهب ذرات لتلك العناصر، و بعض الذرات تتهيج بواسطة اللهب في حين يبقى بعضها في حالة مستقرة ، الذرات في الحالة المستقرة تمتص اشعة لطول موجي المخصص لها عن طريق مصدر مثال الكاثود المجوف^[97].

عند تحضير المحاليل القياسية مختلفة التركيز يتم ترديدها بواسطة اللهب ثم قياس الامتصاصية (A) لكل محلول وفي تحاليل الامتصاص الذري يشترط ان تكون الغيمة الذرية للعنصر فيها ذرات متعادلة الشحنة تمتص الشعاع عن طريق الكاثود المجوف وتقيس الامتصاصية عن طريق الجهاز. ويخضع هذا الامتصاص الى قانون بير-لامبرت^[98].

$$A = \log I_0/I = abc \dots\dots(18-1)$$

حيث (A) هي الامتصاصية، (I_0) هو شدة الشعاع الساقط، (I) هو شدة الشعاع النافذ ، (b)

طول الخلية، (C) تركيز الذرات.^[99]

1.10.1. مكونات جهاز الامتصاص الذري:

1- مصدر للشعاع: يكون مصدر الشعاع المستخدم اما مصباح كاثود مجوف HCL او مصباح لاقطبي EDL.

2- وحدة التذرية: هي وحدة تقوم بتحويل المحلول الى رذاذ حتى يصل المحلول الممزوج مع الهواء او مع الوقود الى اللهب ويتم حرقه ليكون الغيمة الذرية.

3- موحد اللون: يستخدم موحد اللون للسماح بمرور الاطوال الموجية المنبعثة من المصدر المطلوب فقط لتصل الى الكاشف. حيث يحتوي على فتحة لدخول الحزمة وعند دخول الحزمة هناك مرآة تعكس الحزمة الى محرز حيث يعمل على تفريق الموجات الساقطة وعكسها على مرآة اخرى تكون بزواوية معينة تسمح بمرور الموجات الى الكاشف.

4- مكشاف المضاعف الضوئي: يستخدم للكشف عن شدة الشعاع الساقط وذلك عن طريق استخدام انابيب بعد ذلك تتحول الى قياسات تظهر على شاشة رقمية^[98].

11.1. الكوبلت Co:

هو عنصر كيميائي انتقالي عدده الذري 27 ، يشبه الحديد فهو قابل للتمغظ و يستخدم في صناعة البطاريات الجافة والمغناطيسيات في السيارات الحديثة. يمتلك الكوبلت نظيرين (59,60) وان كوبلت(60) يمتاز بأشعة كاما الصادرة منه والتي تمتاز بقدرتها العالية على النفاذية لذلك فانه تم استخدامه للتأكد من وجود المنتجات اذ يكشف عن مواقع الشقوق ولحام الموصلات، يستخدم في حفظ المواد الغذائية ويمكن استخدامه في الطب للكشف عن الاورام الخبيثة وعلاجها^[100]. واستخدمت معقدات الكوبلت في مجالات مختلفة منها مضادات للاورام ومثبطات جيدة للبكتريا والفطريات كما استخدمت في تفاعلات الاكسدة المتنوعة كأكسدة الكحولات وتفاعلات تحضير الايثوكسيد من الستايرين وبلمرة الاولفينات والمونومرات الفانيلية^[101].

12.1. الكروم Cr:

هو عنصر كيميائي انتقالي عدده الذري 24 ويمتلك درجة عالية من النشاط الكيميائي ولكنه يقاوم فعل العوامل الجوية ويرجع ذلك الى امتلاكه مقاومة لفعل العوامل الجوية وذلك لأنه يكون طبقة سميكة من على سطح الفلز مما يعطيه سطحاً متماسكاً غير مسامي بسبب طبقة الاوكسيد التي تعمل على منع تفاعل Cr مع الاوكسجين^[100]. معدن الكروم غير مضر ولكن في حالة الخماسية والسداسية يمتلك سمية عالية، ان الكروم يمتلك 9 حالات اكسدة (-2,- 1,0,+1,+3,+4,+5,+6) له حالتان تاكسدية مستقرة كروم ثلاثي التكافؤ ($Cr^{+3}, Cr(OH)^{+2}$) وكروم خماسي التكافؤ (CrO_4^{-2} or $Cr_2O_7^{-2}$, $HCrO_4^-$). يعتبر الكروم الثلاثي عنصر اساسي لتنظيم بعض التفاعلات الايضية مثل تنظيم السكر، والدهون في الكائنات الحية وتقدر الكمية الامنة المستهلكة من الكروم للبالغين 200-50 مايكرو غرام وانه يعتبر ضار

عندما يتجاوز استخدامه المستوى المسموح به فانه يسبب ازعاج للمعدة وتقرحات للجلد والشعب الهوائية^[102]. السلامة الموصى بها لكمية الكروم في الماء في اغلب دول اسيا هي 0.05mg/L ^[103].

13.1. المنغنيز Mn:

يعتبر المنغنيز من العناصر الانتقالية له عدده الذري 26 يتواجد طبيعيا في الصخور، التربة والماء ، وهو واسع الانتشار في البيئة حيث يشكل حوالي % 0.1 من القشرة الارضية. ان القشرة الصخرية تعتبر المصدر الرئيسي والكبير للمنغنيز الموجود في الغلاف الجوي ، وحرائق الغابات والنشاط البركاني هي المصادر الرئيسية الاخرى للمنغنيز^[104]. ان المنغنيز في حالته النقية لا يستخدم وذلك لهشاشته بينما يمكن استخدامه كمركبات او سبائك وتستخدم سبائك الحديد مع المنغنيز في صناعة خطوط السكك الحديدية وكذلك عند دمجها مع الالمنيوم يمكن استخدامه في صناعة عبوات المياه الغازية بسبب مقاومتها للتآكل ، اكاسيد المنغنيز مثل ثنائي اوكسيد(KMnO_2) المنغنيز يستخدم كعامل مؤكسد لصناعة العمود الجاف في البطاريات، كبريتات المنغنيز(MnSO_4) تستخدم كمبيد للفطريات و برمنغنات البوتاسيوم (KMnO_4) التي تستخدم كمادة مؤكسدة ومطهرة^[100].

14.1. المسح الادبي:

قام الباحث Omer Yavuz واخرون سنة 2003 بإزالة الأيونات ($\text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Mn}^{+2}$) من محلولها المائي باستخدام خام الكولنيت بوصفه سطحا مازا. وامتزاز هذه العناصر يتطابق مع ايزوثيرم لانكماير وثابت لانكماير لأيون المنغنيز، الكوبلت، النيكل، النحاس ($0.446\text{mg/g}, 0.919\text{mg/g}, 1.669\text{mg/g}, 10.787\text{mg/g}$) على التوالي عند درجة عند درجة 25°C كذلك تم حساب المتغيرات الترموديناميكية $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ وبينت القيم الامتزاز ان العملية باعثة للحرارة^[105].

درس الباحث J.Rivera واخرون سنة 2003 امتزاز أيون الكروم الثلاثي Cr^{+3} على سطح الكربون المنشط بلاوزون و تم دراسة ايزوثيرمات الامتزاز و تأثير pH على عملية الامتزاز ويزداد امتزاز أيون الكروم بزيادة اكسدة المجاميع الحامضية على سطح الكربون المنشط^[106].

قام B.Nasernejad واخرون سنة 2005 بدراسة امتزاز أيون الكروم الثلاثي Cr^{+3} ، الكوبلت الثنائي Co^{+2} و الزنك الثنائي Zn^{+2} من مياه الفضلات بوساطة بقايا نبات الجزر كسطح ماز وقد اثبتت النتائج ان بقايا الجزر تمتلك كفاءة عالية على امتزاز العناصر و تم حساب ثوابت فريندلش ولانكماير و pH للمحلول^[107].

استطاع الباحث Smiciklas واخرون سنة 2006 من إزالة ايون الكوبلت الثنائي Co^{+2} من محلوله المائي باستخدام هايدروكسي ايتايت كسطح ماز و تم دراسة تأثير الزمن ، التركيز الابتدائي للفلز وكذلك وجود EDTA على كمية أيون الكروم الممتص، عملية الامتصاص تتبع تفاعلات المرتبة الثانية و بزم من 24hr للوصول الى الاتزان وان ثابت لانكماير مطابق لسعة الامتزاز 20.92 mg/g ، وان كمية الكوبلت تقل مع زيادة الدالة الحامضية وتزداد بزيادة التركيز^[108].

قام الباحث Alaa Frog Hussain سنة 2007 بدراسة امتزاز أيون الكوبلت الثنائي على سطح اطيان مختلفة وتضمنت الدراسة ايضا امكانية استخدام كاشف ثايوسيانات الالمنيوم NH_4SCN في التقدير الطيفي لعنصر الكوبلت و برسم العلاقة بين المادة الممتزة والتركيز عند الاتزان تم التعرف على ايزوثيرمات الامتزاز في ظروف مختلفة من درجة الحرارة، شدة ايونية، دالة حامضية، حجم دقائق و سطح ماز^[109].

بين الباحث R.M.Scheider واخرون سنة 2007 قدرة امتصاص أيونات الكروم الثنائي على سطح الكربون المنشط عند درجات حرارية مختلفة (40,30,30 °C) و بمدى PH(4-4.5) وان البيانات التجريبية طابقت نموذج فريندلش و تم حساب المتغيرات

الترموديناميكية $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ وبينت النتائج ان عملية الامتزاز غير تلقائية، باعثة للحرارة و قيمة انتروبي موجبة^[110].

قام الباحث Y.C.Sharma واخرون سنة 2007 باستخدام الرذاذ المتطاير لإزالة أيون المنغنيز الثنائي Mn^{+2} من محلوله المائي، وقد وجد ان الامتزاز يقل من 74.2 الى 47.2% بزيادة تركيز المنغنيز من 1.5mg/L الى 5 mg/L درجة حرارة 298 k و pH=8 وقوة ايونية 0.01M الازالة تقل من 51.3 الى 7.2% بزيادة حجم دقائق المادة المازة من 250Mm الى 100 Mm^[111].

قام الباحث Ahmet Sari واخرون سنة 2007 بدراسة امتزاز الايونات Pb^{+2}, Cr^{+3} من المحلول المائي باستخدام سطح الطين كسطح ماز، اذ درس تأثير الزمن، الدالة الحامضية وكمية المادة المازة على عملية الامتزاز حيث ان نتائج الامتزاز تطابق نموذج لانكمايروفريندلش وايضا طبق نموذج دوبنين لوصف طبيعة الامتزاز وتم حساب القيم الترموديناميكية $\Delta S, \Delta G, \Delta H$ وبينت النتائج ان التفاعل تلقائي، باعث للحرارة وامكانية الطين المهمة في ازالة العناصر من فضلات المياه بواسطة الامتزاز^[112].

استخدم الباحث Yuh Wu واخرون سنة 2008 للجنين (مركب كيميائي يستخرج من الخشب) لامتزاز أيون الكروم الثلاثي من محلوله المائي وذلك من اجل تقييم قدرته على ازالة الكروم من الماء قاموا بدراسة تأثير الحامضية، كمية المادة الممتزة، الزمن والقوة الايونية، ووجد ان حركيات الامتزاز تتفق مع نموذج تفاعل المرتبة الثانية الكاذبة وبيانات الاتزان تتفق مع نموذج لانكمايروبسعة امتزاز 17.97 mg/g وهذه الدراسة اثبتت ان اللجنين يمتلك امكانيات فعالة واقتصادية لامتزاز الكروم من فضلات المياه^[113].

الباحثان Li-Hua Wang و Chun-ILin سنة 2008 استعمالا رماد قشر الارز (RH) كسطح ماز لامتزاز أيون الكروم الثلاثي من محلوله المائي، واثبتت الدراسات زيادة ازالة أيون الكروم الثلاثي بنقصان كمية المادة المازة (RHA). الازالة او الامتزاز تعزز زيادة التركيز الابتدائي او درجة الحرارة عند مدى دالة حامضية (2.5-5.4)^[114].

استطاع الباحث A.Ahmadpour وآخرون سنة 2009 إزالة أيون الكوبلت الثنائي من المحلول المائي بواسطة قشرة اللوز الأخضر وبينت النتائج كفاءة عالية لإزالة أيون الكوبلت الثنائي حيث ان الامتزاز على السطح يحدث عند اول دقيقة وقد تبين ان التفاعل يتبع تفاعلات المرتبة الاولى وقد طبقت ايزوثيرمات فريندلش ولانكماير وان النتائج يتطابق مع ايزوثيرم لانكماير واعظم قيمة لسعة الامتزاز هي 45.5 mg/g [115].

قام الباحثان K.A.Emmanuel وA.Verabhadrarao سنة 2009 بدراسة امتزاز أيون المنغنيز الثنائي Mn^{+2} على سطوح مختلفة من الكربون المنشط المحضر محليا (IPAC) وبينت النتائج ان ازالة أيون المنغنيز الثنائي يزداد بنقصان التركيز الابتدائي للمنغنيز وحجم الدقائق للمادة المازة ويزداد مع زيادة الزمن ، كمية المادة المازة و الدالة الحامضية الابتدائية للمحلول، بيانات الامتزاز طبقت عليها ايزوثيرمات الامتزاز (لانكماير وفريندلش) وحركيات الامتزاز (تفاعل المرتبة الثانية الكاذبة) وتشير النتائج الى استعمال مادة مازة اثل كلفة وجيدة لمعالجة مياه الفضلات بإزالة Mn^{+2} [116].

درس الباحث M.Rafatullah وآخرون سنة 2009 امتزاز أيون الكوبلت الثنائي Co^{+2} ، الكروم الثلاثي Cr^{+3} ، النيكل الثنائي Ni^{+2} والرصاص الثنائي Pb^{+2} باستخدام نشارة الخشب كسطح امتزاز ودرسوا تأثير الزمن، التغير الابتدائي لأيون العنصر، التغير في درجات الحرارة وايزوثيرمات الامتزاز (لانكماير وفريندلش) وبينت النتائج ان نشارة الخشب قادرة على امتصاص هذه الايونات في المحاليل المائية عند مدى تركيز (1-200mg/L) واعظم امتصاص عند $\text{pH}=6$ واختبر حركيات التفاعل فكانت قيمة R^2 لتفاعل المرتبة الاولى الكاذبة (0.850-0-932) وللمرتبة الثانية الكاذبة (0.99-0.991) [117].

قام الباحث Zhenze Li وآخرون سنة 2010 بإزالة أيون المنغنيز الثنائي Mn^{+2} من محلوله المائي باستخدام الاوراق المتحللة حراريا وقد بين الامتزاز سيطرة عالية لأيون المنغنيز مع سعة امتزاز تقدير (61-66mg/g) . تم حساب تأثير كمية المادة المازة، الدالة الحامضية، درجة الحرارة وزمن الاتزان 30 دقيقة عند دالة حامضية 4. تبين ان التفاعل باعث للحرارة

وتلقائي وان تغير في قيمة الانتروبي ($11.58-35.79 \text{KJ.mol}^{-1}$) و انثالي بمدى-13) (0.78KJ.mol^{-1})^[118].

درس الباحث AmitBhatnagar واخرون سنة 2010 ازالة أيون الكوبلت الثنائي بامتزازه على سطح قشرة الليمون وان سعة الامتزاز العظمى لأيون الكوبلت الثنائي على السطح الماز 22mg/g بينت النتائج ان التفاعل يسلك سلوك المرتبة الثانية وهو تفاعل باعث للحرارة. حيث يستخدم في معالجة النفايات الصناعية المتضمنة أيونات العناصر الثقيلة^[119].

درس الباحث Miaoying He و اخرون سنة 2011 ازالة أيون الكوبلت الثنائي Co^{+2} بامتزازه على سطح معدن الباليجورسكايت الطينية وتضمنت الدراسة تأثير الدالة الحامضية، الزمن، القوة الايونية، درجة الحرارة و التركيز الابتدائي للمادة، وبينت النتائج ان التفاعل يتبع حركيات المرتبة الثانية ووصفت التفاعل بايزوثيرم لانكماير اعطى اعلى سعة امتزاز 8.88mg/g عند 35°C ^[120].

قام الباحثان AbdessalamOmri و MouradBenzine سنة 2012 بدراسة امتزاز ايون المنغنيز الثنائي Mn^{+2} على سطح الكربون المنشط المشتق من بذور نبات السدر وتضمنت الدراسة تأثير الدالة الحامضية ، التركيز الابتدائي للعنصر ودرجة الحرارة. بيانات الاتزان للامتزاز طبقت عليها نماذج لانكماير وفريندلش تم حساب اعظم امتزاز للمنغنيز من ايزوثيرم لانكماير وكانت 172mg/g ^[121].

قام الباحث Chi-Chuankan واخرون سنة 2013 بامتزاز أيون المنغنيز الثنائي من المحلول المائي على سطح مطلي باوكسيد الحديد والمنغنيز ودرس تأثير الدالة الحامضية $\text{pH}(5.5-8)$ ودرجة حرارة $(25-45)^\circ\text{C}$ وحساب القيم الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) بينت النتائج ان بيانات الاتزان تتطابق مع ايزوثيرم لانكماير وفريندلش وبينت حركيات الامتزاز ان التفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة وان الامتزاز يكون باعث للحرارة واكثر تلقائية عند درجة الحرارة العالية^[122].

استخدم الباحث MohdSyakirin وآخرون سنة 2015 ركام معدن الفولاذ كسطح ماز لامتزاز أيون المنغنيز الثنائي من المحلول المائي تم دراسة الزمن، الدالة الحامضية، تركيز المنغنيز الابتدائي وبينت النتائج ان الاتزان تحقق عند زمن 10 ساعات وان غرام واحد من المادة المازة كافية لإزالة المنغنيز الثنائي من محلوله المائي وفضل دالة حامضية لامتزاز هي $pH=6$ ، ان التركيز العالي الابتدائي يؤدي الى نقصان نسبة الامتزاز لأيون المنغنيز من المحلول لكن زيادة في نسبة الامتزاز، نموذج ايزوثيرم لانكماير طبق لهذا الامتزاز وان خام الفولاذ له قدرة عالية لإزالة أيون المنغنيز الثنائي من المحلول بنسبة (795%)^[123].

قام الباحث Mohamed E.Goher وآخرون سنة 2015 من ازالة أيونات الالمنيوم والحديد والمنغنيز الثنائي من الفضلات الصناعية باستخدام الكربون المنشط الحبيبي و Amberlite IR-120H بينت التجارب ان المادتين المازتين لها كفاءة عالية لامتزاز أيون المنغنيز والحديد عند $pH=6$ وزمن 10 دقائق ولامتزاز المنغنيز عند $pH=7$ وزمن 30 دقيقة. ان $2g/l$ من كلا المادتين المازتين اعطت اعلى سعة للإزالة حسب الترتيب $Al^{+3} > Fe^{+2} > Mn^{+2}$ وان نسبة الامتزاز لهم (99.2, 99.02, 79.05) على سطح GAC على التوالي ونسبة امتزاز الايونات على سطح AIR-120H كانت (99.55, 99.42, 96.65%) على التوالي وقد طبقت ايزوثيرمات الامتزاز وفريندلس لهذا الامتزاز وبينت النتائج ان قيمة R^2 عالية وتتطابق مع نموذج لانكماير بالإضافة الى معامل فصل R_L وقيمة n يفضل نموذج لانكماير عند $0 < R_L < 1$ ويقترَب من فريندلس $1 < n < 10$ ^[124].

15.1. الهدف من انجاز هذا البحث

- 1- دراسة سعة الامتزاز للايونات ($Co^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+2}$) على سطح حبيبات الجل المائية.
- 2- دراسة تأثير الدالة الحامضية ، الزمن، تغير التركيز، تغير درجة الحرارة و كمية المادة المازة على عملية الامتزاز.
- 3- ايجاد قيم الثوابت الترموديناميكية $\Delta S, \Delta H, \Delta G$.
- 4- ايجاد قيم الثوابت فريندلش، لانكماير، دوبرينين وتكمن.
- 5- دراسة حركية الامتزاز