



وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الكيمياء



إزالة صبغتي الكنغو الحمراء والرودامين B من محاليلها
المائية بطريقة الأمتزاز والتجزئة الضوئية بأستعمال
المتراكب النانوي (اوكسيد الكرافين – اوكسيد المنغنيز)

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

رغد ليث كامل عبد الرحمن

بكالوريوس علوم كيمياء/ كلية العلوم- جامعة ديالى 2016

بإشراف

أ. د. عامر فاضل داود النعيمي

الفصل الاول

المقدمة

INTRODUCTION

1- المقدمة

Introduction

يعتبر التلوث (pollution) احدى المشاكل الكبيرة التي يواجهها الانسان والبيئة لاسيما بعد التطور التكنولوجي الذي رافق الحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بكافة اشكاله اي سواء كان التلوث خاص بالهواء او الماء او التربة نتيجة لوجود بعض من المواد العضوية واللاعضوية الضارة او بسبب زيادة او نقصان في نسب المكونات الاساسية في البيئة عن النسب الطبيعية الخاصه بها ، ويحصل ذلك بسبب تدخلات الانسان او نتيجة لبعض الظواهر الطبيعية [1]. وتسمى عملية الإخلال بالتوازن الطبيعي للبيئة الذي يؤثر في حياة الكائنات الحية ب (التلوث البيئي) واجمع عدد من الباحثين على تعريف التلوث المائي بأنه عبارة عن وضع مواد من قبل الإنسان في الأنهار والبحار تلك التي تكون كافية لإحداث ضرر على صحته ، إذ يُعدّ التلوث من المشاكل العالمية الكبيرة التي تهتم بها الشعوب فهو يعرض الصحة للخطر ويهدد الحياة ، ويعرقل النشاط الصناعي و تطور المدن [2]. وقد شهدت مصادر المياه العذبة تدهوراً كبيراً في الآونة الأخيرة لعدم توجيه الاهتمام الكبير بمصادرها مثلاً نجد في بعض المناطق تسرباً لبعض المعادن إلى المياه العذبة منها الحديد ، والمنغنيز إلى جانب المبيدات الحشرية المستعملة في الأراضي الزراعية التي كانت سبب للإصابة بأمراض معدية مختلفة [3]. وتعد الاصباغ من بين المواد العضوية الكثيره الملوثة للمصادر المائية وسبب ذلك هو اهميتها الكبيرة واستخدامها الكبير في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي التصوير الفوتوغرافي وكمواد مضافة في الصناعات النفطية فضلاً عن استخدامها في مجالات واسعة لا مجال لحصرها هنا. وينتج من هذه الاصباغ سنوياً ما يقارب 7×10^5 طن في انحاءالعالم . ويستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعد سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة [1]. ويفقد ما يقارب 15 - 10 % من هذه الأصباغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة [4, 5]. والتي يتم طرحها الى مصادر المياه او التربة مما يسبب مشاكل كبيرة للنبات والحيوان والانسان. وقد ظهر الاهتمام في السلوك البيئي للاصباغ بصورة فعلية بعد معرفة احتمالية سمية هذه المواد وخطورتها، وقد ازداد هذا الاهتمام بعد ادراك حقيقة ان الكثير من المواد الاولية المستخدمة في تحضير هذه الاصباغ هي من العوامل المسببة للأمراض السرطانية مثل البنزيدين والانلين وغيرها كثير من المركبات الامينية والتلوينات التي بإمكان ان يعاد تشكيلها من بعض التفاعلات الحيوية او نتيجة لتحلل هذه الاصباغ [6,7]. وبالتالي فان تواجدها في مياه الصرف الصحي هو امر غير مرغوب فيه وغير مرخص لذلك يفضل ازالة هذه المواد من المياه قبل دفعها الى البيئة ليس فقط لاسباب جمالية البيئة وانما بسبب سمية هذه الاصباغ وتأثيرها الطويل الامد على البيئة والانسان [8].

1-1 الامتزاز

Adsorption

الامتزاز يمكن تعريفه على انه عبارة عن ظاهرة تنتج عن قوى ترابطيه الناشئة بين جزيئات او ذرات او ايونات لمادة معينة تدعى المادة الممتزة (adsorbate) وسطح يكون صلب ذو مسامات يدعى المادة المازة (adsorbent) ويعتمد مقدار الامتزاز على العلاقة بين المساحة السطحية للمادة المازة وطبيعة وحجم المادة الممتزة. وقد لوحظ امتلاك بعض المواد المتوفرة تجارياً صفات تؤهلها للاستخدام كماده مازة جيدة مثل الفحم المنشط والسليكاجيل والالومينا المنشطة والمناخل الجزيئية وبعض انواع من الاطيان [9]. اما العمليه المعاكسة للامتزاز فتدعى بالابتزاز (Desorption) ويحدث فيها انفصال المادة الممتزة عن السطح الماز و ذلك يتطلب اعادة الطاقة التي تحررت الى النظام [10]. الامتزاز عادة يغير من قيمة الطاقة الحرة للسطح (ΔG) الذي يحدث عليه الامتزاز، ويرافقه ايضا نقصان في الانتروبي (ΔS) وذلك لان الجزيئات التي تعاني من ضاهرة الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح الماز وبذلك تخسر بعضا من درجات حريرتها مقارنة بالحالة التي كانت عليها قبل عملية الامتزاز، مما يتطلب تناقص الطاقة الحرة والانتروبي في نفس الوقت ونقصان في المحتوى الحراري (الانتالبي) (Heat content ΔH) حسب العلاقة التالية:

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

من الممكن للامتزاز أن يحصل بين جزيئات المادة المازة والممتزة بغض النظر عن طبيعة الطور الذي كانت فيه هذه الماده اي مثلا حصول حالات الامتزاز ما بين الطور الصلب-السائل أو الصلب – الغاز. وقد يقتصر الامتزاز على تخليق طبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز احادي الجزيئية (Unimolecular Adsorption) ، او قد يكون الامتزاز احيانا على عدة طبقات جزيئية على السطح الماز، حينها يدعى بالامتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption) [11].

Types of Adsorption

1-2 أنواع الامتزاز

يمكن ان يصنف الامتزاز اعتمادا الى الارتباط الحاصل بين الجزيئات او الذرات او الأيونات الممتزة على سطح المادة المازة إلى نوعين اساسيين وهما: -

physical Adsorption

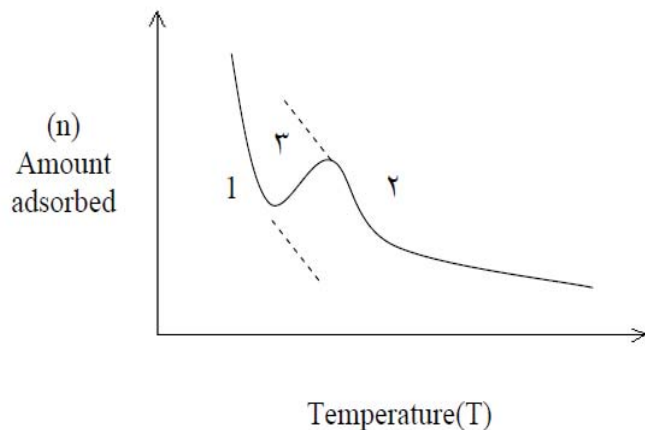
1-2-1 الامتزاز الفيزيائي

ان هذا النوع من الامتزاز يحدث على سطوح بعض من المواد الخاملة كونها تشبع ذراتها الكترونياً، وذلك نتيجة للاواصر التي تترابط بها الذرات مع الذرات المجاورة لنفس المادة، ويحصل الامتزاز على هذه السطوح نتيجة قوى التجاذب الطبيعي أو ما يدعى بقوى فاندرفالز (Vander Walls Forces) وهذا النوع من الامتزاز يكون غالباً في حالة الانظمة غير القطبية.والذي يميز هذا النوع هو المحتوى الحراري الذي يكون اقل من (40 kJ/mol) [12]. وبذلك فان طاقة التنشيطه تكون واطئة ويحدث بكفاءة عند الدرجات الحرارية الاعتيادية ، ويمكن أن يكون بشكل احادي أو ذو طبقات متعددده وهو غيرانتقائي (non-Selective) ويمائل عملية تكاثف الابخرة التي تحدث على سطوح السوائل [14,13,11].

Chemical Adsorption

2-2-1 الامتزاز الكيميائي

ان هذا النوع من الامتزاز يحدث على السطوح النشطة اي غير المشبعة الكترونياً ، حيث تميل هذه السطوح إلى ان تكون اواصر تساهمية بينها وبين المواد الممتزة. وهذه العملية تحدث بشكل كبير على سطوح المواد الصلبة [11]. ويعتبر هذا النوع من الامتزاز الخطوة الاولى للتفاعل الكيماوي لذا فانه يكون بحاجه الى طاقة تنشيط عالية. وتكون حرارة هذا النوع من الامتزاز اعلى بكثير من حرارة الامتزاز الفيزيائي إذ تكون اكبر من (80 kJ.mol^{-1}) [15]. ويتميز الامتزاز بالانتقائية العالية [13] لكونه يحدث على سطح معين فقط عند توافر الظروف الملائمه من ضغط ودرجة الحرارة ويتميز هذا النوع من الامتزاز بكونه احادي الطبقة [14]، ومن الامثلة الخاصه بهذا النوع من الامتزاز، هو امتزاز كلوريد الهيدروجين على سطح الحديد وامتزاز الاوكسجين على سطح الكربون المنشط .



الشكل (1-1) انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي بزيادة درجة الحرارة
(1) امتزاز فيزيائي (2) امتزاز كيميائي (3) المنطقة الانتقالية.

3-1 العوامل المؤثرة على الامتزاز Factors Affecting on Adsorption

Nature of Adsorbate

1-3-1 طبيعة المادة الممتزة

تعتمد عملية الامتزاز على طبيعة المادة الممتزة وكذلك على الخواص الفيزيائية والكيميائية من هذه الخصائص الوزن الجزيئي اذ بزيادة الوزن الجزيئي يزداد الامتزاز في الاغلب , كذلك ان وجود المجاميع الفعالة وايضا المستقطبة للممتز تؤدي الى تأثير في عملية الامتزاز اذ ان امتزاز المكون الاكثر قطبية في المحلول يميل الى السطح الماز مثل امتزاز ايون الرصاص يكون ضعف امتزاز ايون الكاديوم بسبب كبر حجم ايون الرصاص [16]. الى جانب ذلك ان عملية الامتزاز ايضا تتأثر بتركيز المادة الممتزة اذ ان سعة الامتزاز تزداد بزيادته [17].

Nature of Adsorbent

2-3-1 طبيعة السطح الماز

لوحظ بأن طبيعة المادة الممتزة وماتمته من خصائص لها دور كبير في عملية الامتزاز مثل توزيع الشحنات وتباعده المسامات والتركيب الكيميائي [18,19]. وكذلك تأثير مسامية المادة الممتزة يعتمد على العلاقة بين أبعاد مسامات المادة الممتزة [20]. اذ لوحظ بان ازدياد المساحة السطحية يؤدي الى ازدياد عدد المواقع الفعالة الخاصة بالامتزاز على السطح والذي بدوره سوف يؤدي الى حصول تزايد في سعة الامتزاز اي زيادة قابلية الامتزاز اذ ان الامتزاز يتأثر بتوزيع الشحنة وقطبية السطح , كذلك وجد ان وزن المادة الممتزة له تأثير كبير

على عمليات الامتزاز ومدى زيادة الامتزاز مع المساحة السطحية وبالتالي فان المواد المسحوقه بدقه والمواد المساميه ذات مساحة سطحية كبيره تعمل كماده مازه جيده [21]

Temperature Effect

3-3-1 تأثير درجة الحرارة

يعتبر الامتزاز عملية باعثة للحرارة ولهذا السبب فان كمية الماده الممتزة سوف تتناقص بزيادة درجة الحرارة عند حالة اتزان معينة. وإن الارتفاع في قيمة درجة الحرارة سوف يعمل على زيادة طاقة الجزيئة والذي بدوره سيساعد على انفصالها عن السطح الماز [11]. وقد لوحظ في الحالات التي يكون فيها الامتزاز ماصا للحرارة، فان كفاءته سوف تزداد مع زيادة درجة الحرارة وتحدث هذه الحالة لبعض انواع الامتزاز الكيميائي.

Effect of Solvent

4-3-1 تأثير المذيب

ان للمذيب تأثير على عملية الامتزاز وذلك من خلال حصول تداخل المذاب في المحلول معا اذ لوحظ بأن الماده التي تكون قليلة الذوبان في المذيب هي عادتا اكثر شدة وقوة امتزاز على سطح الماده المازة وايضا يحدث تداخل بين السطح الماز مع المذيب وان هذا التداخل يعتمد على التركيب الكيميائي الخاص بهما وكذلك يتداخل مع الماده المذابة في الطبقة الممتزة على السطح [22]. اذ تنص قاعده تروبي (troubes rule) بأن امتزاز المواد العضوية في المحاليل المائية تزداد بشده و بانتظام كلما زاد طول السلسلة العضوية في افراد العائلة المترابطة [23].

5-3-1 تأثير حجم جزيئات الماده المازة

Effect of Particle size of the Adsorbent

وجد ان عملية اختراق الجزيئات ذات الحجم الصغير تختلف عن اختراق الجزيئات ذات الحجم الكبير اذ لوحظ بأن الحجم الخاص بجزيئات الماده المازة له تأثير على عملية الامتزاز. إي انه كلما كانت الجزيئات اصغر فإن المساحة السطحية للماده المازة تكون اكبر بالتالي سوف تحصل زيادة في عملية الامتزاز [24].

6-3-1 حجم مسامات المادة المازة

Size of the Pores

ان حجم المسامات يرتبط هو الاخر أيضا بحجم الجزيئات إذ لوحظ بأن هناك جزيئات كبيرة أكبر من الممكن ان تدخل في المسامات الصغيره والذي بدوره سوف يؤدي ذلك الى ان عملية الامتزاز تكون قليلة [25].

4-1 الأصباغ

Dyes

يمكن تعريف الأصباغ على انها مواد ملونة بإمكانها أن ترتبط بطريقة معينة بالمواد التي يراد صبغها واكسابها الوانا زاهية بحيث لا تتأثر بعض منها بالغسل، أو الضوء، أو الأوكسجين، أو حتى الحوامض أو القواعد وعامة فإن الأصباغ تستعمل لتلوين الأقمشة ولصبغ بعض أنواع من الخلايا والأنسجة حتى تصبح أكثر وضوحا ، أيضا هي تعد ملوثات مائية ويمكن التخلص منها بطرائق عديده واحدى هذه الطرق هي الأمتزاز . حاول عدد من الكيمايين إيجاد علاقة تربط بين لون المادة وتركيبها . ان وجود مجموعات غير مشبعة في الجزيئة يعتبر عامل اساسي في ظهور اللون . أوضح العالم (Witt) [26] ان وجود مجاميع وظيفية معينة في المركبات يؤدي إلى جعله يظهر بلون ملون وقد سميت بالمجموعات الكروموفورية (Chromophores) ويعني بها المجموعات الحاملة للون (Colour bearing groups) وهي تتضمن المركبات الحاوية على مجاميع (-C=C-, -C=S -C=O, -N=O, -NO₂ , -) (N=N- وهناك مجموعات اخرى تزيد من شدة اللون عن طريق زيادة شدته تسمى الأوكسوكروم وهي مجاميع دافعة تعمل أيضا على تحسين الالفة والارتباط بين جزيئات الاصباغ والمواد وتشمل على المجاميع (-NR₂, -SO₃H, -OH, -COOH). فضلا عن أهميتها في زيادة شدة اللون فهي لها القابلية على منح الجزيئات الصفة الحامضية أو القاعدية وبذلك تزيد من مقدرتها على الارتباط وسنتطرق بشيء من التفصيل إلى الأهمية للأصباغ المتعلقة بموضوع دراستنا وهي الاصباغ الحامضية .

1-4-1 الأصباغ الحامضية

Acid Dyes

الأصباغ هي مركبات تحتوي على مجموعة حامضية واحدة أو أكثر ومعظم هذه المجاميع هي السلفونيل الحامضية (-SO₃H) او مجموعة كاربوكسيل حامضيه (-COOH) إذ تذوب هذه المجاميع بالماء او الكحول او كليهما اما بالنسبة لجزيئة الصبغة فقد تكون من نوع الأزو او الانثراكينون او ثلاثي أريل ميثان او الازين او والزانشين او والنتروا والنتروزو

،وتتضمن أصباغا لها ألوان لامعه وتمتلك مدى واسع من خصائص الثبات وتستعمل ايضا لصبغة الأنسجة الحاوية على مجاميع قاعدية كالصوف، والحريز، والبولي أميدات، والصبغة تتم عادة في: (وسط حامضي وذلك بسبب منح البروتون للمجموعة القاعدية في النسيج ويمكن توضيح عملية الصبغة بالشكل الآتي [27]، وكما في المعادله (1-1).



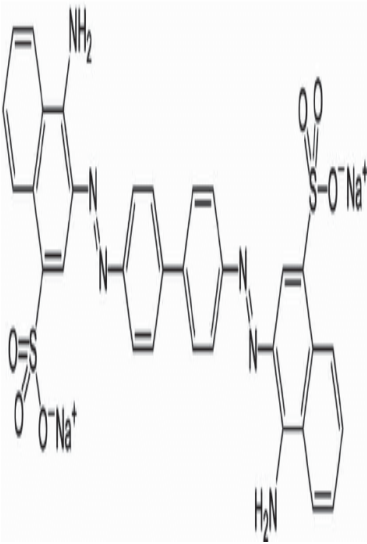
نلاحظ هنا بأنّ هذه العملية عكسية ، وبشكل عام يمكن إزالة الأصباغ الحامضية من الأنسجة بواسطة عملية الغسل ومثال على هذا النوع هو صبغتي الكنغو وصبغة الرودامين B .

Congo Red Dye

2-4-1 صبغة الكنغو الحمراء

صبغة الكنغو وهي أحد أصباغ الازو السالبة. لصبغة الكنغو الحمراء استخدامات عديده في الكثير من الصناعات مثل صناعة المنسوجات والاوراق والمطاط البلاستيك وغيرها كثير وتعتبر أول صبغه صناعية لها القدرة على صبغة القطن بشكل مباشر . وهذه الصبغه حساسة جدا للتغير الذي يحصل في قيمة الأس الهيدروجيني حيث وجد بأن اللون الاحمر الخاص بها يكون ثابت فقط عند مدى (5-10) ويتغير لونها الى اللون الازرق في الأوساط الحامضيه وهذه الصبغه يصعب تكسيرها وذلك نتيجة لثباتها الكيميائي والفيزيائي والحراري والضوئي إما في شكلها الملحي فإن لها ذوبانية عالية جدا في الماء وهذا الامر يجعل عملية معالجتها اوزالة هذه للصبغه أمر غاية في الصعوبه لذا فإن إزالة هذه الصبغة قبل عملية طرحها الى البيئه هاما جدا [30,29,28] وخصائصها مدرجه بالجدول (1-1).

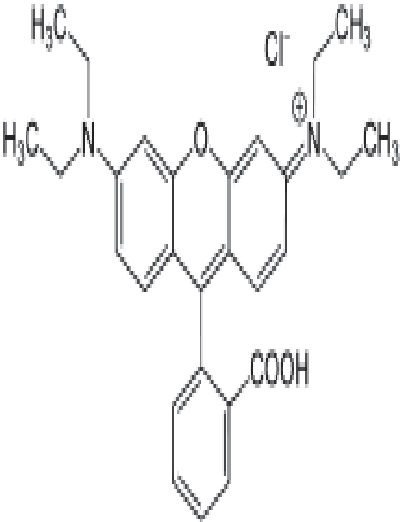
الجدول (1-1) خصائص صبغة الكنغو الحمراء

Specifican Sheet	Formula	Structure dye
Emprical formula	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	
Source	B.D.H	
Class	Acid dye	
Solubility	Water and ethanol	
Molecular Weight	696.665 g/mol	

3-4-1 صبغة أرودامين B

تنتمي هذه الصبغة إلى عائلة الزانثين (Xanthene) وتكون هذه الصبغة بشكل بلورات صلبة خضراء أو بشكل مسحوق أحمر مائل للبنفسجي ، وتذوب بشكل جيد في الماء والكحول ، لتشكل محلولاً أحمر متفلور ، وتذوب قليلاً في الحوامض والقواعد وكذلك تذوب في الايثانول والبنزين تستخدم أصباغ رودامين على نطاق واسع في تطبيقات التقانة الحيوية مثل الفحص المجهرى للفلورة ، قياس التدفق الخلوي ، التحليل الطيفي للعلاج بالفلور و ELISA وتعتبر أصباغ رودامين بشكل عام سامة .

جدول (2-1) خصائص صبغة الرودامين B

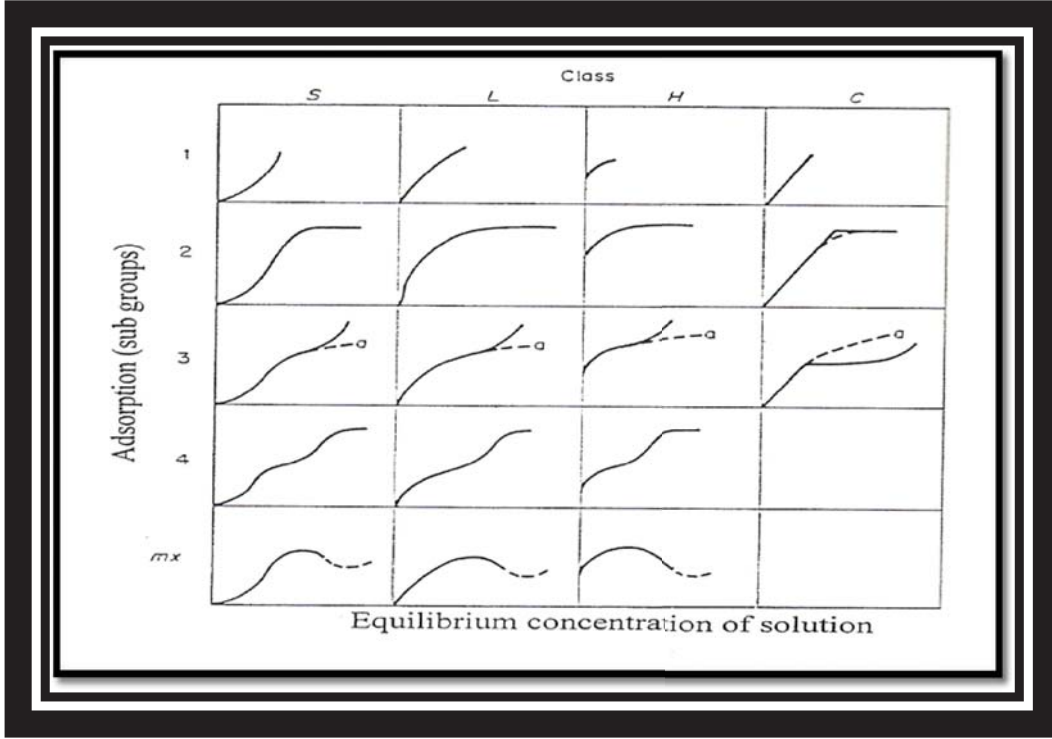
Specification Sheet	Formula	Structure dye
Emprical formula	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	
Source	MERCK	
Class	organic chloride salt	
Solubility	and Water ethanol	
Molecular Weight	479.02 g/mol	

Adsorption Isotherms

5-1 أيزوثرمات الامتزاز

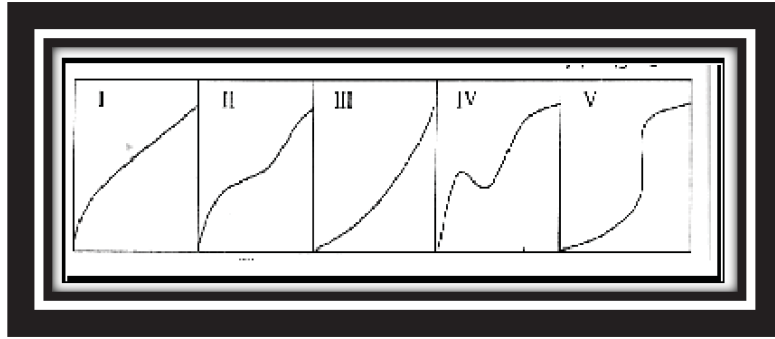
يمكن تعريف ايزوثرمات الامتزاز على انها منحنيات تبين العلاقة بين كمية المادة الممتزة عند سطح معين وتركيز المادة المازة عند عملية الاتزان بثبوت درجة الحرارة و لدراسة التداخل بين المادة الممتزة و سطح المادة المازة و معرفة تركيب طبقة الممتزة وأيضا تستعمل لقياس تركيز المادة الممتزة قبل الامتزاز [31] اذ يتم قياس الأيزوثرمات عن طريق الرسم بين كمية المادة المذابة الممتزة عند السطح الصلب و تركيز المذاب عند عملية الاتزان [32] وبالإمكان تصنيف ايزوثرمات الامتزاز الى اشكال متعددة وذلك بالاعتماد على المقاطع الابتدائية للايزوثرمات الامتزاز وهي (S , L , H , C) اذ يمكن الاستفادة من هذا التقسيم لمعرفة نوع

التفاعل ووضعية الدقائق الممتزة على السطح وكذلك معرفة نوع الامتزاز حيث يبين الشكل (S- curves) الجزئيات التي تمتز على السطح . اما الشكل (L L-curves) فيخص هذا النوع أيزوثرمات لانكماير ،. في حين الشكل (H-curves H) فيعود الى امتزاز الجزئيات الكبيرة (البوليمرات) وايضا هو خاص للمحاليل المخففة. اما الشكل (C-curves C) فمعناه وجود حاجز ثابت بين السطح والمادة الممتزة من جهة وبين السطح الماز والمحلول من جهة أخرى، وكما يدل على أن حدوث احتمالية كبيرة لحدوث امتزاز كيميائي وكما في الشكل (2-1) [33] .



الشكل (2-1) تصنيف جيلز لأشكال ايزوثرمات الامتزاز [34]

وقد صنف (Brunauer) [35] أيزوثرمات الامتزاز إلى خمسة اقسام رئيسيه وكما تم توضيحها في الشكل (1-3)، الصنف الاول يعود لـ لامتزاز من نوع L بحسب تصنيف Giles اما الصنف الثاني فهو بحسب ما متوقع من تقريب B.E.T (برونر، ايمت، تيلر) عند حدوث عملية الامتزاز الذي يكون حاوي على اكثر من طبقة اي متعدد الطبقات وعادة ما يتكون عند امتزاز الغازات إذ يشير الى أنّ الامتزاز يقترب الى ما لا نهاية عندما يبدأ الغاز بالتكثيف. اما الصنف الثالث فنلاحظه عندما يكون هناك تشابك بين الطبقة الثانية والطبقة الأولى، أمّا الصنف الرابع والصنف الاول فيكون متشابهين الا ان هنالك حدين لكمية المادة الممتزة بدل الحد الواحد والصنف الخامس فهو بين الصنفين الثاني والاول . وان الامتزاز الكيميائي يحدث ضمن الصنف الاول في حين يحدث الامتزاز الفيزيائي في أحد هذه الأصناف الأربعة الأخرى .



الشكل (1-3) تصنيف B.E.T للامتزاز.

Theories of Adsorption

6-1- نظريات الامتزاز

يوصف امتزاز الجزيئات كالاتي :-

$$A + B = AB^* \quad (2-1)$$

اذ إنّ (A) هي المادة الممتزة و (B) هي المادة المازة و(AB) هي معقد الامتزاز. و لوحظ بأن المادة الممتزة تتماسك مع السطح بأنواع متغيره من القوى الكيميائية كمثل تداخل ثنائي القطب - ثنائي القطب، الأواصر الهيدروجينية وقوى فاندرفالز. وان هذه الجزيئات سوف تستمر بالتراكم على السطح إلى حين تساوي معدل التفاعل الامامي والعكسي للامتزاز و الوصول الى حالة التوازن يكون عندما يتحقق هذا الشرط [36] وهذا النوع من التقنية يستخدم لإيجاد كتلة الماز ومعرفة تركيز المادة الممتزة بعد وصول والسطح الصلب والمحلول الى حالة التوازن (عند تثبيت درجة الحرارة) ومعرفة كمية الصلب الى السائل اذ يتم حساب تركيز المحلول من خلال

الفرق بين التركيز الأولي والنهائي المتوازن الى حجم المحلول وان كل وحدة كتلة الماز هي على افتراض كمية الامتزاز المعادلة [37] :-

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V_{solution}}{M \text{ adsorbent}} \quad (3 - 1)$$

اذ ان

Q_e = كمية المادة الكلية الممتزة mg/g

C_e = التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)

V_{sol} = الحجم لمحلول المادة الممتزة (L)

C_o = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L) , M = وزن المادة المازة (g)

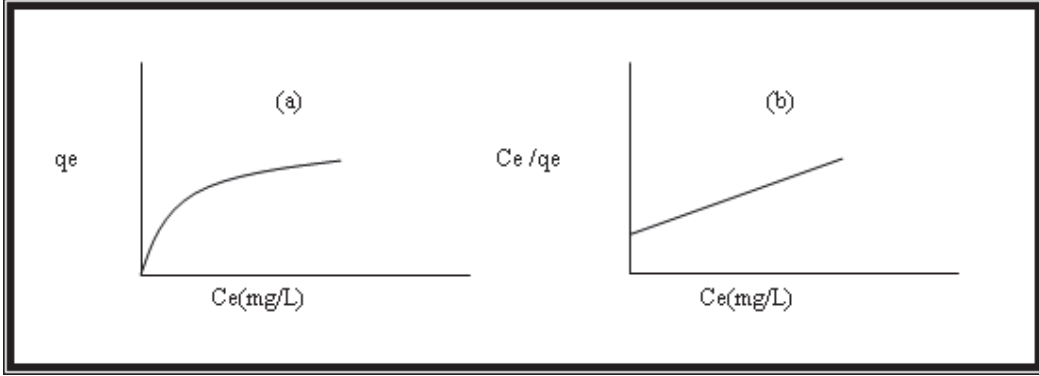
Langmuir Isotherm

1-6-1 ايزوثيرم لانكماير

ناقش لانكماير معادلة الامتزاز في عام 1916 ذي النوع L وذلك بالاعتماد على تقسيم جيليز اذ وضح ان الامتزاز الذي يتم على طبقة جزئية واحدة على سطح المادة هي التي تم عليها الامتزاز وفي البداية وضح بأن كمية المادة التي تم عليها الامتزاز سوف تزداد بسرعة وبعدها يتم الوصول الى حالة الاستقرار ويعود السبب الى الانشغال السريع للمواقع الفعالة وبعدها يحدث التنافس مع المواقع الاخرى ان نموذج لانكماير يفترض ان الجزئيات تمتز كيميائيا على عدد ثابت من المواقع المعلومه جيدا على السطح الماز وان هذه المواقع هي مواقع متكافئة بالطاقة. وكل موقع يحمل جزئية واحدة ممتزة فقط وان هذه الجزئيات الممتزة على السطح الماز لا تتداخل مع بعضها البعض ولا مع الجزئيات الأخرى الموجودة في المحلول. وبهذا فان طبقة واحدة من هذه الجزئيات الممتزة هي التي تشكل على السطح الماز و العلاقة ادناه (1-4) تمثل علاقة لانكماير [38].

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4 - 1)$$

إذ إنَّ سعة الطبقة الأحادية النظرية و K_L ثابت أيزوثيرم لانكماير و C_e تركيز المذاب عند التوازن (mg/L) و Q_e كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g) وعند رسم $\frac{C_e}{Q_e}$ مقابل C_e اذ يكون الميل هو $\frac{1}{q_{max}}$ وتقاطع هو $\frac{1}{q_{max}K_L}$ كما في الشكل (6-1) a. أيزوثيرمات لانكماير b. الشكل الخطي أيزوثيرمات لانكماير.



الشكل (4-1) a. أيزوثيرمات لانكماير b. الشكل الخطي أيزوثيرمات لانكماير.

Freundlich Isotherm

2-6-1 أيزوثيرم فرنديش

ان ايزوثيرميات الامتزاز التي قام بوضعها العالم فرنديش الالمانى التي كانت تخص نظام غير مثالي حيث تمثل استبدال في مقدار تركيز الاتزان وكتلة المادة التي يحصل عليها الامتزاز مع وحدة المساحة [39] ومن خلال اشتقاق لانكماير اقترح بانه هناك تشابه في الطاقة الرابطة في المواقع الفعالة للامتزاز بأجمعها [40] اذ احتوت هذه العلاقة الكثير من المواد ولكن ليس جميع المواد الممتزة سواء كانت عالية او واطئة من حيث التركيز. أيضا بين العالم الالمانى بأن هناك معادلة للامتزاز في المحلول اذ اقترح واستند على ذلك بقياسات تجريبية انه يوجد مواقع امتزاز تكون سطوحها غير متجانسة وتتميز هذه المواقع بأشكال ذات تنوع هندسي واختلاف في الطاقة الكامنة للسطح وبالتالي تصبح الألفة متغيره من نوع الى اخر [41] والمعادلة التي اقترحها هي: -

$$\frac{X}{m} = K_F(C_e)^{1/n} \quad (5 - 1)$$

$$Q_e = \frac{x}{m}$$

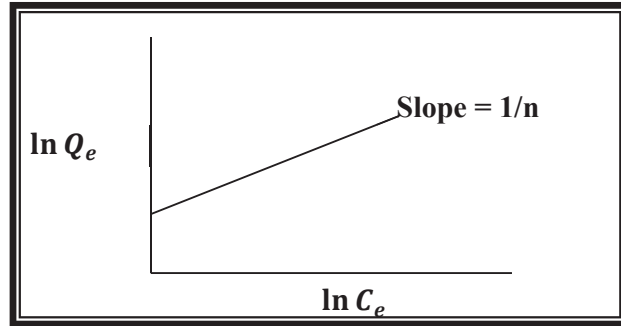
$$Q_e = K_F(C_e)^{1/n} \quad (6 - 1)$$

إذ أن K_F و n هي ثوابت فرندلش والتي تعتمد على السطح الذي تم عليه الامتزاز [42]. عندما تكون قريبة من الصفر فهذا يدل على ان مواقع السطح المتجانسة فيها [43] وعندما n تكون أكبر من واحد معناه ان كثافة السطح مع الطاقة الرابطة فيها زياده اما عندما n تكون أصغر من واحد فمعناه ان كثافة السطح مع الطاقة الرابطة فيها نقصان وعندما n تساوي واحد معناه كل مواقع السطح تكون جميعها متكافئة [44]، اما في معادلة لانكماير ان طاقة الامتزاز تقل لو غارتما كلما ازداد السطح المغطى لا علاقه لها بمساحة السطح اي انها مستقلة وتعتمد قيم ثوابت فرندلش على الطبقة الكهربائية المزروجة وبسلوك يسلك سلوك التذبذب للسطح وان هذه المعادلة التي تخص معادلة فرندلش التي تفرض قيمة سعة الامتزاز القصوى [44]:-

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7 - 1)$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8 - 1)$$

وعند رسم العلاقة بين $(\ln Q_e)$ ضد $(\ln C_e)$ سوف نحصل على علاقة خط مستقيم الميل يساوي $\frac{1}{n}$ ومن التقاطع مع المحور الصادي مساوي إلى $\ln K_F$ كما في الشكل (5-1)



الشكل (5-1) الشكل الخطي لمعادلة فرندلش

3-6-1 أيزوثيرم دوبنين :-

Dubinin-Kaganer-Radushkevich Isotherm (DKR)

يتكون في السطوح الغير متجانسه ويكون هذا النوع من الايزوثيرم من اهم ايزوثيرمات لانكماير وفريندلش حيث ايزوثيرم دوبنين يمثل في الصيغة الآتية[45] هي: -

$$\ln Q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (9 - 1)$$

إذ إن: q_{max} - تمثل سعة الامتزاز القصوى ووحدتها هي (mg/g) و β هو ثابت ذو علاقة بطاقة الامتزاز ووحدته هي (mol^2/KJ^2) و ε (Polanyi potential) ذو علاقة بتركيز التوازن ويعبر عنه بالمعادلة الآتية :-

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10 - 1)$$

إذ إن: - (R) هو الثابت العام للغازات وقيمهته هي (8.314 J /mol K). أمّا طاقة الامتزاز (E) فيتم حسابها من خلال المعادلة [46] الآتية: -

$$E = (1/\sqrt{2B}) \quad (11 - 1)$$

ان معادلة الطاقة تعطينا تصورا حقيقيا عن ميكانيكية الامتزاز ، إذ إن $E < 8$ kJ/mol يدل على أنّ القوى التي تؤثر على عملية الامتزاز هي قوى فيزيائية وان $E > 16$ تدل على انتشار الجزيئات واما تكون E بين (8-16) فهذا يدل على أنّ الذي يستحوذ على عملية الامتزاز هو التبادل الايوني الكيميائي .

4-6-1 أيزوثيرم تمكين Temkin and Pyzhev Isotherm

في هذا النوع من الايزوثيرم كلما ازدادت التغطية قلت حرارة الامتزاز ولكل الطبقات خطيا اذ يعود السبب الى التشابك الذي يتجمع بين المادة المراد امتزازها والسطح الذي يحصل عليه الامتزاز ويمثل أيزوثيرم تمكين بالمعادلة الآتية [47] :

$$Q_e = B \ln(K_T \cdot C_e) \quad (12 - 1)$$

$$B = \frac{R \cdot T}{b} \quad (13 - 1)$$

و ان الصيغة الخطية لأيزوثيرم تمكن هي : -

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (14 - 1)$$

اذ ان : (C_e) تمثل تركيز المذاب عند التوازن ووحدته (mg/L) و (Q_e) هي كمية المادة الممتزة عند التوازن ووحدتها (mg/g) و (K_T) هو ثابت الربط للتوازن، ووحدته (L.g^{-1}) و (B) هو ثابت ذو ارتباط بحرارة الامتزاز ووحدته (J.mol^{-1}) و R هو الثابت العام للغازات وقيمته (8.314 J /mol.K) .

Kinetic of Adsorption

7-1 حركية الامتزاز

تستخدم حركية الامتزاز لوصف معدل كمية المادة الممتزة ومن الواضح أن هذا المعدل هو الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. في عام 1898 Largergreen قدم معادلة المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز المذاب من المحلول السائل على الفحم. وهي تعتبر أول معادلة لحركية امتزاز لنظام سائل- صلب يستند على سعة المادة الصلبة. وقد استخدمت بشكل كبير ، وفي هذا الموديل يفترض ان معدل التغير لامتصاص المذاب مع الوقت يتناسب تناسباً طردياً مع الفرق في تركيز المشبع وأمتصاص المادة الصلبة مع الوقت [48] . اذ ان الحركية تمر بمرحلتين وهما المرحلة الابتدائية للتفاعل الامامي تكون عملية الامتزاز سريعة وعالية بحيث يكون من الصعوبة تتبع دراسة المركب ولا يمكن حساب طاقة التنشيط منها ويتبعها مرحلة بطيئة بعدها سوف يصل النظام الامتزاز الى حالة التوازن نستخدم المعادلة التالية: -

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (15 - 1)$$

عندما $t=0$ to $t=t$ and $q_t=0$ to $q_t=q_t$ فإن المعادلة تصبح: -

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (16 - 1)$$

اذ (q_t) هي كمية المادة الممتزة عند أزمان مختلفة و (q_e) هي كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g) ويطلق على هذه المعادلة بمعادلة لارجركرين للمرتبة الأولى الكاذبة. عند رسم $\ln(q_e - q_t)$ مقابل t نحصل على الميل K_1 ومن التقاطع على $(\ln q_e)$. والمرتبة الثانية الكاذبة توصف من خلال المعادلات الآتية [49] .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (17 - 1)$$

عندما $t=0$ to $t=t$ and $q_t=0$ to $q_t=q_t$ فإن المعادلة تصبح: -

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (18 - 1)$$

بترتيب المعادلة الأخيرة تكون: -

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19 - 1)$$

اذ ان سرعة الامتزاز الأولي (h) هو: -

$$r = K_2 q_e^2 \quad (20 - 1)$$

وبذلك تصبح المعادلة

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{r} + \frac{1}{q_e} t \quad (21 - 1)$$

إذ إنّ $K_2 =$ هو ثابت سرعة الامتزاز للمرتبة الثانية الكاذبه ووحدته ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

$$K_2 = \frac{\text{slope}^2}{\text{intercept}} \quad (22 - 1)$$

$$q_e = \frac{1}{\text{slope}} \quad (23 - 1)$$

Thermodynamic Adsorption

8-1 ثرموداينمك الامتزاز

من خلال حرارة الامتزاز يمكن معرفة قوى الارتباط الناتج عن عملية الامتزاز ان الوصف الثرموداينمكي بحاجة الى معرفة ظروف التفاعل ومعاملاته وبالأخص عمليتي التغير في الانتروبي والانتالبي في النظام . التغير في الانتروبي (ΔS°) هو ميل النظام الى العشوائية. اما بالنسبة للتغير في الانتالبي (ΔH°) فهو المحتوى الحراري للنظام وتكون عملية الامتزاز دائما مصحوبه بتناقص في قيمة الطاقة الحرة للسطح, (ΔG°) وسبب ذلك هو ان العملية تكون تلقائية ، وكذلك يصاحبا تناقص في أالانتروبي (ΔS°) وذلك لأن الجزيئات تصبح مقيدة هي التي تعاني أالامتزاز وذلك بسبب تداخلها مع السطح وأنها تكون فاقدة لبعض درجات الحرية (degrees of freedom) وبذلك فإن النقصان في الطاقة الحرة والأانتروبي في ان واحد سوف يؤدي الى نقصان قيمة الانتالبي (ΔH°) وذلك بحسب معادلة جيبس (Gibbs) [50] , وان عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة (exothermic process) وبشكل عام فأن هناك شذوذ يكون فيه أالامتزاز ماصا للحرارة (endothermic process) [51] . وبأالامكان حساب قيمة ΔH من خلال رسم $\ln X_m$ مقابل مقلوب درجة الحراره وإستناداً لمعادلة فانت هوف التالية [52] ومن ميل العلاقة الخطية يتم حساب قيمة ΔH

$$\ln X_m = \frac{-\Delta H}{RT} + Con. \quad (24-1)$$

حيث

$$\ln X_m = \text{لو غاريتم اعظم كمية ممتزة (mg/g)}$$

$$Con. = \text{ثابت معادلة فانت هوف}$$

$$T = \text{درجة الحرارة (الكلفن)}$$

$$R = \text{الثابت العام للغازات}$$

اما التغير في قيمة كيبس ΔG فيتم حسابه من خلال المعادلة :

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{X_m}{C_e} \right) \quad (25 -1)$$

وبذلك بأالامكان الحصول على قيم التغير في الانتروبي ΔS من خلال تطبيق المعادلة:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (26 - 1)$$

من خلال علاقة جيبس يمكن تحديد التغير في قيمة الأنتروبي (ΔS) من العلاقة [53] التالية : -

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (27 - 1)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H - \Delta G^\circ}{T} \quad (28 - 1)$$

Nanotechnology

9-1 التقنية النانوية

ويقصد بكلمة " نانو" الشيء المتناهي في الصغر وبشكل اكثر تحديدا جزءا من البليون (ألف مليون) أي 10^{-9} متر. النانو تكنولوجيا معناها التحكم التام والدقيق جدا في إنتاج المواد وذلك عن طريق التحكم في تفاعل الجزيئات الداخلة في التفاعل وتوجيه هذه الجزيئات لإنتاج مادة معينة وهذا النوع من التفاعل يدعى بالتصنيع الجزيئي وهو التحكم الأفضل في المادة على المستوى الجزيئي , عملية التصنيع النانوي ترتبط بشكل تمام بالهندسة . فالمواد في الحيز النانوي تعطي صفات وخواص كيميائية وفيزيائية فريدة لذلك استغل هذه الظاهرة لإنتاج مواد واجهزة فريدة في خواصها بواسطة التحكم بالشكل والحجم في الحيز النانوي [54] ان اختيار طرق تحضير المواد النانوية امر غاية في الاهمية لتحسين الخصائص النهائية للجسيمات النانوية المصممة لتطبيق معين , حيث يجب مراعاة عدة عوامل منها الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب , القطر النانوي وغيرها وكذلك العوامل البيئية التي تشكل بالتأكيد عاملا اساسيا , ومن طرق تحضير المواد النانوية هي (sol-gel) ذات الاختراق التلقائي والتي تعد من الطرق المميزة وذلك بسبب سهولة تحضيرها وقصر وقتها وعدم احتياجها الى درجات حراريه عاليه [55]

Nanomaterial

1-9-1 المواد النانوية

يمكن ان تعرف المواد النانوية على انها تلك الفئة المتميزة من بين المواد المتقدمة التي بالامكان إنتاجها والتي تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية ما بين (1-100) نانومتر، وقد أدى صغر أحجام ومقاييس هذه المواد إلى ان تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية ذات الحجم الكبير والتي تزيد أبعادها عن 100 نانومتر، فمثلا إضافة قوه ومرونة وحمايه حرارية إلى البلاستيك والسيراميك والمعادن [55]

2-9-1 تطبيقات تقنية النانو:

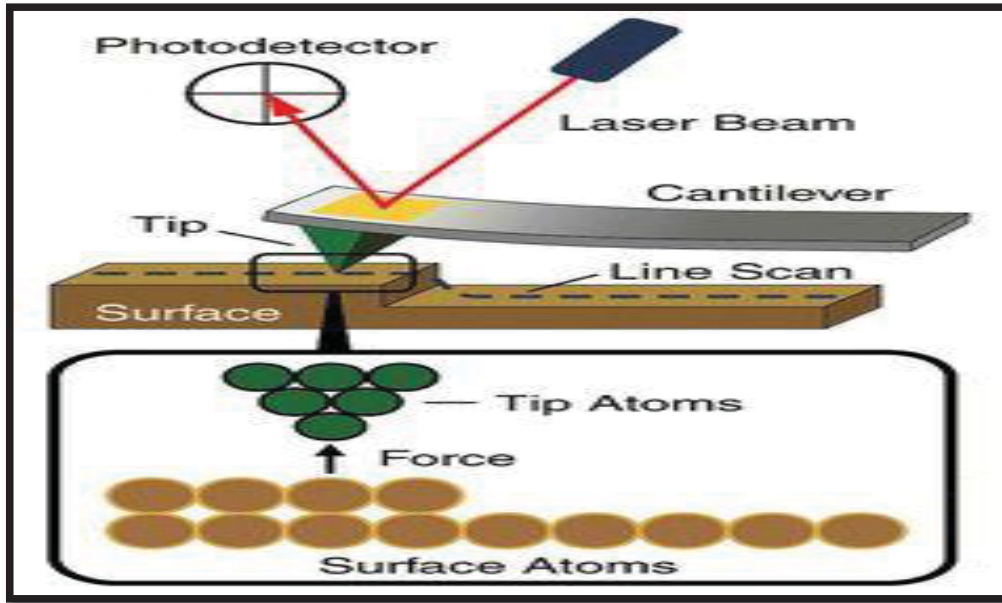
تطبيقات تقنية النانو تدخل في الكثير من المجالات ولاسيما الصناعية والزراعية والطبية وغيرها. تدخل تقنية النانو في تنقية المياه [56] والمجال الطبي [57] (الصناعات الدوائية [58] ، الكشف المبكر عن الاورام السرطانية [59] ،قذائف الذهب النانوية لمعالجة السرطان [60]، والطاقة [55].

3-9-1 تشخيص المواد النانوية :-

من أهم الأجهزة يتم استخدامها لتشخيص المركبات الكيميائية هي [54]:

1-3-9-1 مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)

يعتبر مجهر القوة الذرية (أو ما يدعى بمجهر القوة الماسح) أحد أنواع المجاهر المسحية ذات التحليل العالي جدا والتي لها قدرة تحليله تصل إلى أجزاء من النانومتر، وقد استخدمت هذه التقنية لتشخيص العينات المحضرة لغرض معرفة حجم الدقائق النانوية بشكل دقيق واعطاء صور له لتضاريس الخاصه بسطوح العينات ذات الأبعاد النانوية، إذ أن لهذا المجهر القابليه على تصوير العينات بشكل ثلاثي الأبعاد. اما مكوناته فهو يتألف من إبرة ذات أبعاد مايكروية مثبتة على حامل تكون عمودية عليه وعلى السطح الذي يراد فحصه، وتقوم هذه الإبرة بمسح العينة ذهابا وإيابا ولعدة مرات حتى تعطي صورة واضحة لهذه التضاريس، ويتم رسم تضاريس السطح عن طريق انعكاس شعاع الليزر الساقط على الحامل والابرة الى مايدعى بمستقبل الشعاع والذي يكون مربوط بالجهاز فيتم رسم هذه التضاريس تبعا لحركة الشعاع المنعكس [61,62]. الشكل الاتي يوضح فكرة عمل المجهر.

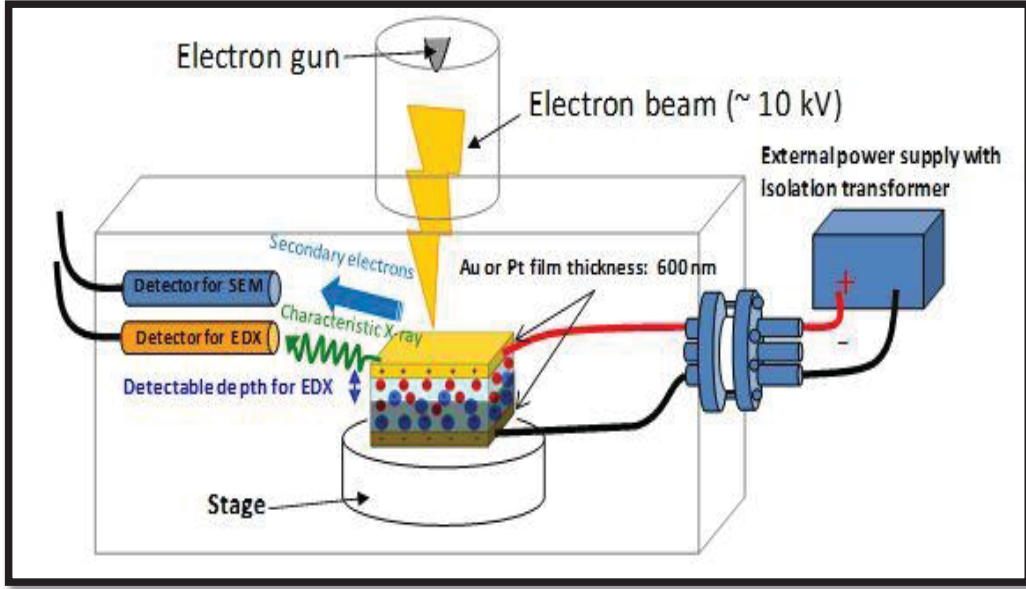


الشكل (1-6) مخطط توضيحي لمجهر القوة الذرية

2-3-9-1 المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM)

هو تقنية تزودنا بصور مجسمة ثلاثية الابعاد لسطح العينة لذا يمكن مشاهدة العالم غير المرئي ولاسيما التركيب وتعطي صورته باللون الاسود والابيض فقط لانها لاتعتمد على الموجات الضوئية ، وبالأمكان المجهر الماسح إنتاج صور ذات تحليل عالي جدا لسطح العينة ، وإظهار تفاصيل دقيقة جدا للسطح تصل إلى حجم (1-5 نانومتر)، وأن مدى التكبير للمجهر الماسح هو ما بين (25 مرة إلى 250000 مرة). مجهر المسح الالكتروني والذي يشار له اختصارا ب (SEM) يعتبر من أهم أجهزة التصويريه المجهرية والتي تمتلك الكثير من التطبيقات الرئيسية والمهمة في مجالات علوم المواد والعلوم الطبية والعلوم الطبيعية المختلفة ومن خلال هذه المجاهر يتم تصوير أسطح العينة بشكل دقيق جدا وذلك باستخدام سيل من الألكترونات حتى تعطي صورة واضحة جدا لتضاريس العينة [63,64] ومن خلال هذه التقنية يمكن معرفة أشكال المواد النانوية بشكل واضح حيث بالأمكان تمييز الأنابيب النانوية من الأسلاك او الدقائق والكرات. وتعتمد نظرية عمل الجهاز الموضح في الشكل (1-7) على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تجهز من المدفع الالكتروني الذي يتم وضعه في اعلى الجهاز حيث تصطدم هذه

ألإلكترونات بسطح العينة قيد الفحص، و بعدها يتم إستلام حزمة ألإلكترونات المنعكسة من العينة بواسطة المكشاف حتى يعطي صورة واضحة للسطح [65-67].



الشكل (7-1) الية عمل المجهر الالكتروني الماسح.

3-9-1-3 المجهر الالكتروني النافذ Transmission Electron Microscopy (TEM)

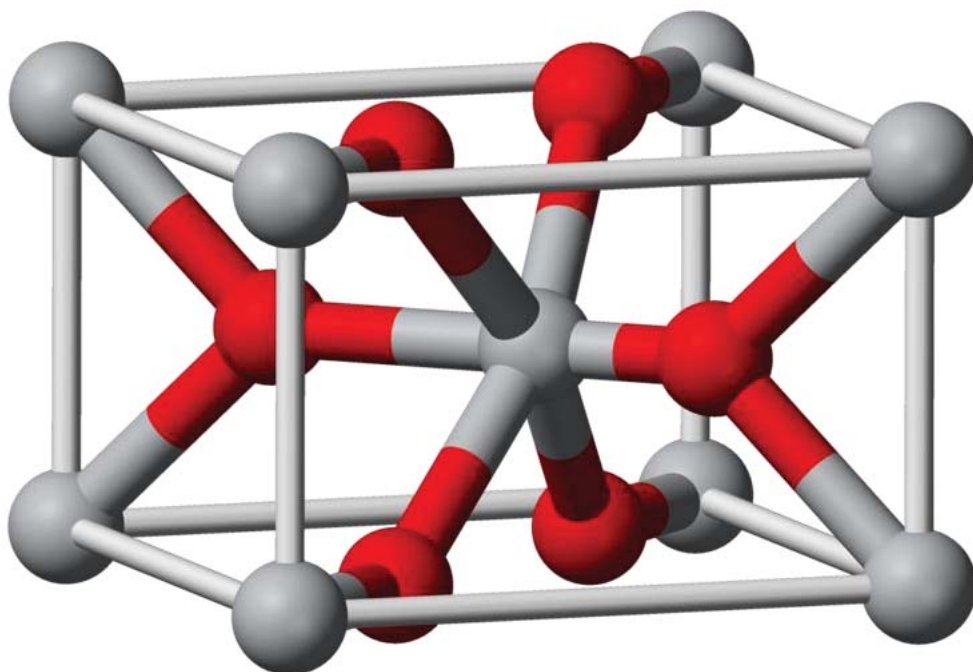
هو تقنية ميكروسكوبية يتم استعمال فيها شعاعا من ألإلكترونات يخرج من خلال عينة دقيقة جدا ويتفاعل معها عندما يمر. وتتكون الصورة بواسطة الالكترونات النافذة من خلال العينة التي سوف يتم تكبيرها وتركيزها بواسطة عدسة وعرضها على شاشة تصوير.

10-1- اوكسيد المنغنيز (MnO₂) Manganese Dioxide

يعتبر ثاني أوكسيد المنغنيز ذو تاريخ طويل في علم الكيمياء ويعد هذا الاوكسيد من احد الفلزات اللاعضوية الجيدة وذلك بسبب الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يمتلكها هذا الاوكسيد تطبيقات واسعة وكثيرة ومنها عمليات التحفيز، التبادل الايوني، الامتزاز الجزيئي اوكسيد المنغنيز يمتلك مساحة سطحية كبيرة [68] ويحضر بطرق مختلفه ومنها Hydrothermal و sol-gel. الجدول (1 - 3) يبين خصائص اوكسيد المنغنيز والشكل (1 - 8) يمثل الشكل الهندسي له .

الجدول (3-1) يبين خصائص اوكسيد المنغنيز (MnO_2)

Molecular formula	MnO₂
Molar mass	86.9368 g/mol
Appearance	Brown-black solid
Melting point	535 °C (995 °F; 808 K)
Boiling point	3600 °C (6,510 °F)
Solubility in water	insoluble in water



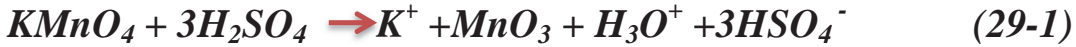
الشكل (8-1) الشكل الهندسي لأوكسيد المنغنيز

Graphene Oxide

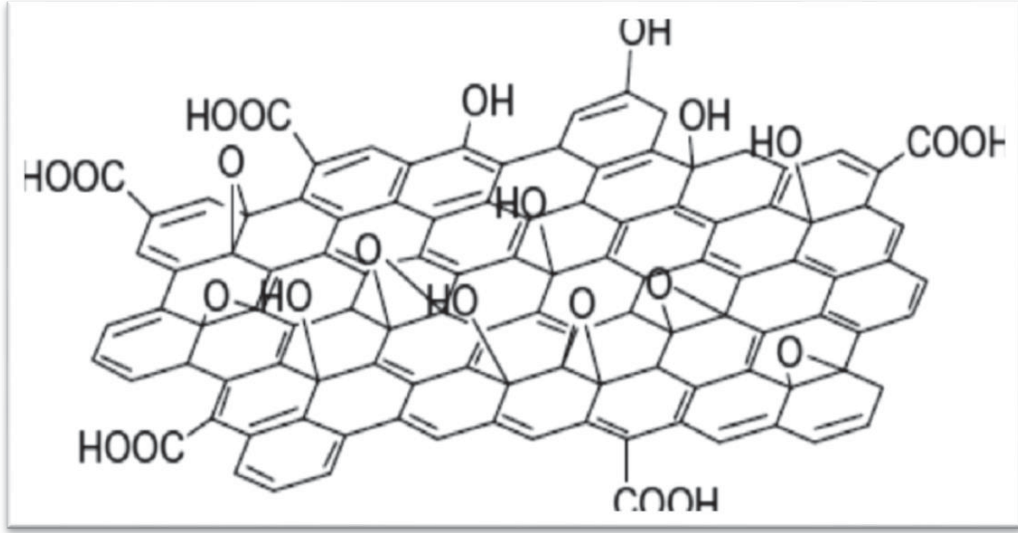
11-1 اوكسيد الكرافين

هو مركب كيميائي يتكون من الكربون والأكسجين والهيدروجين بنسب متغيرة [69] ويتكون هذا الاوكسيد من طبقات من الكرافيت، وبالأمكان الحصول على أوكسيد الكرافين GO وذلك من خلال طريقة هيومر المعدلة [70] ويتميز هذا الاوكسيد بتعدد استخداماته وفي تطبيقات كثيرة اضافة الى اهميته الكبيرة لتصنيع أجهزة النانو الإلكترونية وأجهزة الاستشعار [71]. وهناك ثلاثة طرق معروفة لانتاج أوكسيد الكرافين GO وجميعها تعتمد على أكسدة الكرافيت بعوامل

مؤكسدة بوجود حامض قوي. وفي عام 1859 أثبت العالم Brodie [73,72] بأن عملية الأكسدة بواسطة NaClO_3 في حامض النتريك الداخن وأثبت وجود ناتج ابيض مائل للصفرة مع مسافه بين الطبقات (5.9 - 6.0 A) وخلال التفاعل فأن ClO_2 يزال والذي يعمل بمثابة عامل مؤكسد فعلي ولكن بسبب الخاصيه الانفجارية لهذا الغاز فأن هذه الطريقة تعتبر خطره على السلامة . العالم Staudenmaler قام بتطور طريقة العالم Brodie وذلك بأستعمال عامل مؤكسد قوي والذي هو خليطا من حامض النتريك HNO_3 وحامض الكبريتيك [74,75] اذ ان وقت التفاعل يكون اقل لكن مخاطر غاز ClO_2 استمرت . وفي عام 1958 نشر العالمان Hummer و Offeman طريقه بدون وجود غاز ClO_2 لإنتاج GO [76] ويتم إستعمال KMnO_4 و NaNO_3 والعامل المؤكسد الفعلي هنا هو Mn_2O_7 والذي يتكون من تفاعل KMnO_4 بوجود حامض الكبريتيك H_2SO_4 . [77] .



عملية اكسدة الكرافيت محتملة فقط عندما يتم استخدام حامض قوي اذ لا بد من كسر اواصر فاندرفالز بين الطبقات في الخطوة الاولى وبعدها ينتفخ ويتحدد لكي يدخل العامل المؤكسد بواسطة انتفاخ الكرافيت والتي تكون على شكل $(\text{C}_{24} + \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4)$ او $(\text{C}_{24} + \text{HSO}_4^-)$ او $(2\text{H}_2\text{SO}_4)$ والذي سوف يزيد من المسافة بين الطبقات عند مقارنته بالكرافيت. Boehm and Scholz تم تحضير اوكسيد الكرافين GO بأستخدام طرق مختلفة نسبةً الى تركيبها الكيميائي. السطح المحدد [78] بالنتشابه بين الكرافيت والكرافين اوكسيد فان GO يمتلك تركيب الطبقة المتداخلة بالاعتماد على طريقة التصنيع, وان المساحة الكرافيت هي 3.4 فتتوسع الى 6.0 - 13.2 انكستروم [79], ان التركيب الكيميائي لل GO كما في الشكل ادناه :-



الشكل (9-1) الشكل الهندسي لأوكسيد الكرافين

Photo Catalysis

12 – 1 التحفيز الضوئي

قبل البدء بعملية التفكك الضوئي قام الباحثون باستخدام طرق عديدة لمعالجة التلوث واحداها كان الاستفادة من الاشعة فوق البنفسجية (UV) او الضوء المرئي [80] وذلك بتعريض الماء الملوث بالمواد العضوية الملوثة الى الاشعة المذكوره اعلاه وبوجود المحفزات الضوئية (Photo catalysts) وألوكسجين الجزيئي (O_2) لغرض احداث عملية الأكسدة الضوئية (Photo oxidation) لهذه المركبات , حتى تتفكك الى مركبات غير ضاره او الى $[82]$ ($H_2O + CO_2$) عملية التحفيز الضوئي هي تفاعل يتم استعمال الضوء فيه كمحفز للمادة وهذا المحفز سوف يؤدي الى زيادة معدل التفاعل الكيميائي . حيث ان المادة تمتص الفوتونات الضوئية ونتيجة هذا الامتصاص سوف ترفع جزيئات المادة الماصة الى مستويات طاقه عالية وبذلك تصبح مثارة ضوئيا ونتيجة لهذه الأثارة سوف تحصل التفاعلات . ان هذه المادة تؤدي الى تقليل من قيمة طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل وعليه سوف تزداد نسبة الجزيئات التي تمتلك طاقه حركية تساوي او تفوق طاقة التنشيط وتعرف باسم catalyst اي المحفز [83]. ويمكن بيان طريقة عمل هذه المحفز اثناء عملية التحفيز الضوئي بطريقة عمل صبغة الكلوروفيل الخضراء في النباتات حيث تعد محفز ضوئي طبيعي . والفرق بين المحفز الصناعي والكلوروفيل الطبيعي هو كون المحفز الصناعي يستمر بالأكسدة ويعمل على تكسر روابط المواد العضوية السامة والبكتريا عند تعرضه لضوء الشمس او الضوء الصناعي وتحويلها الى ثاني اوكسيد الكربون وماء وان

الكلوروفيل يقوم بامتصاص ضوء الشمس لتحويل الماء وثاني اكسيد الكربون الى أوكسجين وكلوكوز [84].

لذا بالامكان استخدام هذا المبدأ لمعالجة المياه وتنقيتها وايضا تحلل أكاسيد النيتروجين السامة في الهواء , ويقوم بتنقية الهواء في اماكن العمل وفي غرف المنازل و التخلص من الروائح والبكتريا الضارة وغيرها كثير من التقنيات المفيدة الأخرى , هذه التقنيات جميعها تعتمد على الأشعة فوق البنفسجية او ضوء الشمس من اي مصدر مع وجود مادة التحفيز الضوئي اذ يتم اختيار اشباه الموصلات لكي تكون محفز ضوئي لان مواد أشباه الموصلات تحتوي على فجوة طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل اذ من بين مواد أشباه الموصلات التي بالامكان استخدامها كمحفز ضوئي هي مادة ثنائي اوكسيد التيتانيوم [85] .

photo oxidation

13-1 الأكسدة الضوئية

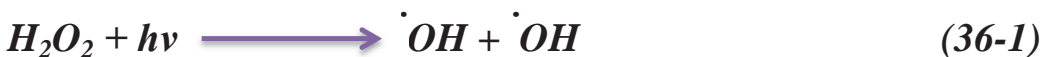
تعتبر تفاعلات الأكسدة الضوئية المحفزة واحده من اكثر التفاعلات الضوئية استخداما وتعد احدي الطرائق المستخدمة في حل مشاكل التلوث [86] اذ تعتمد بشكل رئيسي على تكوين او توليد جذر الهيدروكسيل الحر (OH·) والذي يعتبر من المؤكسدات القوية جدا وذو جهد قياسي $E=2.8 \text{ V}$ [87]. حيث يجعله كمؤكسد اقوى حتى من الاوزون ذو الجهد القياسي $E = 2.08 \text{ V}$ [88] وجذر الهيدروكسيل هذا يتفاعل مع المركبات العضوية اما عن طريق الاضافة الى الأصرة المزدوجة (Hydroxylation) او عن طريق سحب الذرات الهيدروجينه Dehydrogenation [89] ومن ثم يتم تحويلها الى مركبات غير سامة و CO_2 و H_2O [90] كما في المعادلات الاتية :



تصنف الاكسدة الضوئية الى صنفين اساسيين في إنتاج الجذور الحرة التي تعد عوامل مؤكسدة قوية وفعالة في تحطيم الملوثات وهما الأكسدة الضوئية المتجانسة والأكسدة الضوئية غير المتجانسة

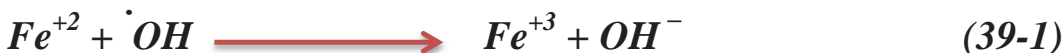
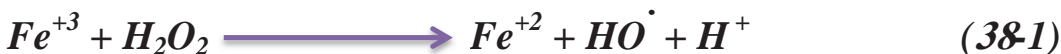
1-13-1 الاكسدة الضوئية المتجانسة Homogeneous Photo Oxidation

في هذا النوع من الاكسدة ، المحفز والمفاعلات من نفس الطور على سبيل المثال ، الأوزنة للماء (Ozonation of water) لتحلل المواد العضوية ، حيث يعمل الأوزون (O₃) كماده محفزه ضوئيه مباشره ويقوم بتوليد جذر الهيدروكسيل القوي OH بعد التفاعل مع الماء [91]. وأهميه هذا التحفيز الضوئي المتجانس هو لتقليل سمية المياه الملوثة ومن الأمثلة على هذا النوع هو مصباح الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، O₃ / H₂O₂ / UV process و [92][Photo-Fenton]. وان إتحاد O₃ مع الأشعة فوق البنفسجية سوف يحقق تعريزا لانحلال او ازالة الاصباغ وذلك بسبب التوليد مباشر وغير المباشر لجذور الهيدروكسيل ثم يتبعها تحلل O₃ وتكون H₂O₂ ، على التوالي و كما هو موضح أدناه [93]. O (1D) هو ذره ألوكسجين المثارة او كما تسمى تعددية أَلجذور أَلحرة



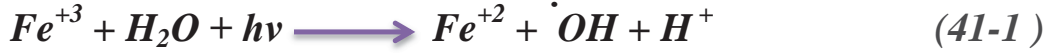
تعتبر العمليات التالية كمحفز متجانس للعمليات بسبب الدور المحفز للحديد في كاشف Fenton

كما موضح في المعادلات ادناه :-



تلعب جذور الهيدروكسيل المنتجه دورا أساسيا في انحلال الملوثات العضوية . في عمليات photo-Fento مصادر إضافية لانتاج الجذور الهيدروكسيه وذلك من خلال التحلل الضوئي H₂O₂ ومن خلال أحد أيونات Fe³⁺ تحت ضوء الاشعه فوق البنفسجية ، كما في المعادلة

الاتييه [94] :-

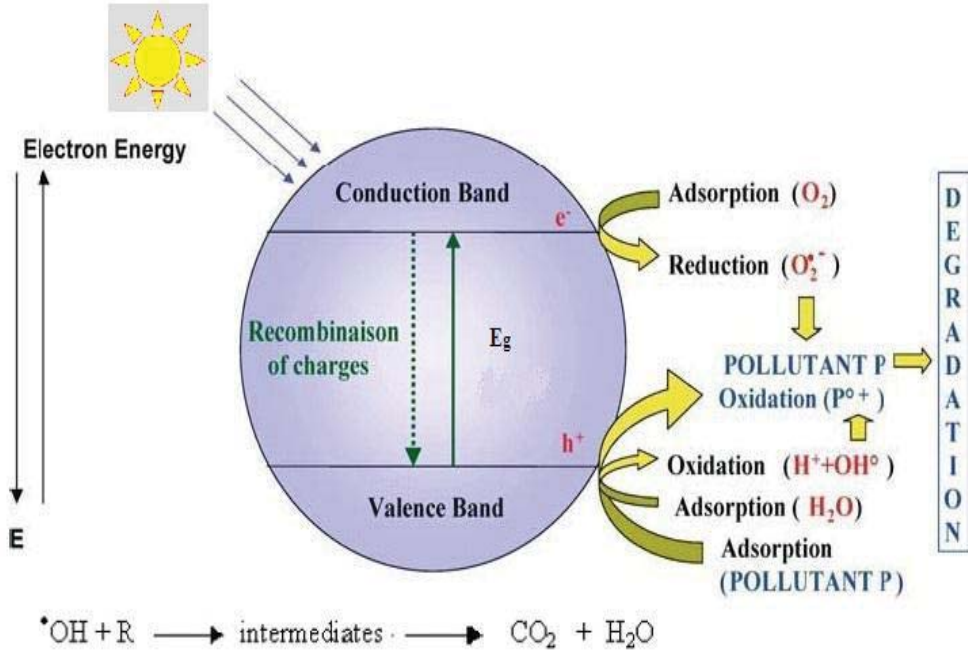


تتأثر كفاءة عمليات (Fenton type processes) ببعض العوامل مثل تركيز بيروكسيد الهيدروجين ودرجة الحموضة وشدة ضوء الأشعة فوق البنفسجية . أما الفائدة الرئيسية لهذه العملية القدرة على استخدام ضوء الشمس مع الحساسية للضوء تصل إلى 450 نانومتر ، وبالتالي تجنب ارتفاع نفقات مصابيح الأشعة فوق البنفسجية والطاقة الكهربائية . وهذه التفاعلات أكثر فعالية في عملية التحفيز الضوئي البديل ولكن من مساوئ العملية هذه هي نقصان قيم الرقم الهيدروجيني المطلوب لأن الحديد يترسب في الـ pH العالية وأن الحديد ينبغي ان يزال بعد المعالجة [95].

2-13-1 الأكسدة الضوئية الغير متجانسة Heterogeneous phot Oxidation

يمكن تعريف تفاعلات الاكسدة الضوئية غير المتجانسة على انها التفاعلات التي تعتمد على تشجيع العامل المساعد وتكوين مواقع واهبة للإلكترونات ومستقبلة وتتم بين اطوارمختلفة [96] ويستخدم في هذا النظام عوامل مساعدة لها أشكال صلبة في المحلول المائي الا وهي اشباه الموصلات وقد تم استخدام هذا النظام لأول مره عام 1972 من قبل Fujishima and Honda اذ استخدم في عمليات أنقسام جزيئات الماء لتوليد غاز الأوكسجين والهيدروجين وذلك بأستخدام اشباه الموصلات مثل TiO_2 [97]. وقد تم استخدام الهيدروجين الناتج كوقود نظيف وبهذا اصبح من الممكن استخدام هذا النظام لتوليد الطاقة ومنذ ذلك الوقت تم استعمال المواد شبه الموصلة والمحفزات الضوئية لإزاله مختلف انواع المواد غير العضوية والعضوية في اطوارها الغازيه و المائيه وقد تم استعمال طريقة التحفيز الضوئي لإشبه الموصلات في تنقيه المياه وذلك لقابليتها على أكسدة الملوثات العضوية وغير العضوية [98] وهذا ما تم التوصل اليه في العديد من الدراسات في هذا المجال [101,100,99] اذ ان جزيئة شبه الموصل النقية حاويه على حزمه مملوءة بالإلكترونات تدعى بحزمة التكافؤ valance band وحزمة غير مملوءة اي خاليه من ألالكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق تدعى بحزمة التوصيل conduction band وتسمى المنطقة التي تمتد من اعلى حزمة التكافؤ الى أسفل حزمة التوصيل بفجوة الطاقة band gap وينشط سطح أشباه الموصلات عند تعرضها للضوء بتردد مساو او اعلى من تردد طاقة فجوة الطاقة (المنطقة الخالية من مستويات الطاقة) والتي تؤدي الى اثاره ألالكترون (e) من

حزمة التكافؤ (VB) الى حزمة التوصيل (CB) مع توليد فجوة ذات شحنة موجبة (h) في حزمة التكافؤ [102] وكما موضح في الشكل(10-1)



الشكل (10-1) التغيرات المتكونة على سطح شبة الموصل المحفز ضوئيا [103].

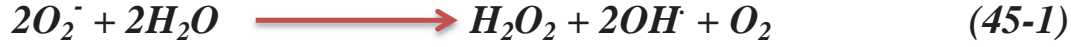
وان الزوج (الألكترون - فجوة) الذي سوف يتولد يدخل في سلسلة تفاعلات أكسدة -أختزال وذلك عن طريق الميكانيكيات الاتية [104].

1- الفجوة (h) يمكن أن يتفاعل مع أيون الهيدروكسيل أو مع الماء وذلك لتوليد الجذر الهيدروكسيلي الحر .

2- الالكترن بإمكانه ان يقوم بأختزال الأوكسجين الذائب لغرض تكوين جذور أيونات السوبر أوكسايد (O₂⁻) من خلال تفاعلات (أكسدة - اختزال) والتي سوف تؤدي الى تخليق بيروكسيد الهيدروجين H₂O₂ .

3 - بيروكسيد الهيدروجين سوف يدخل في عمليات التحلل لغرض تكوين جذور الهيدروكسيل الحر.

4 - المشاركة المباشرة للزوج (الالكترونون فجوة) في تفاعلات أكسده -أختزال .
ويمكن تلخيص هذه الميكانيكيات اعلاه بالمعادلات التالية [105].



وأن جذر الهيدروكسيل الحر المنتجه في جميع العمليات المذكوره سابقا نتيجته لأثرارة الكترون سوف يؤدي الى أكسدة الملوثات العضوية أكسدة تامة ليكون CO_2 و H_2O [106] لذا فإن حدوث التفاعلات الضوئية غيرالمتجانسة يعتمد بصوره اساسيه على فجوة الطاقة (Band gap) وعلى طول موجة الضوء الساقط اللازم لحصول أثرارة الكترون وتكوين الزوج (الإلكترون -فجوة) الذي يعد الاساس لتكوين جذر الهيدروكسيل الحر في هذه التفاعلات [107].

1-14 العوامل المؤثرة على التفاعلات الضوئية المحفزة

هناك عوامل عديده تؤثر بصوره مباشرة او غير مباشرة على سرعة وكفاءة التفاعل

الضوئي ألمحفز

Catalyst Weight

1-14-1 وزن العامل المساعد

تعتمد كفاءة عملية التحفيز الضوئي الغير المتجانس لعملية تكسير الملوثات العضوية على وزن العامل المساعد الضوئي[108] نلاحظ في حال أستعمال الأوزان القليلة فإن جزئيات هذا العامل المساعد الضوئي المستلمة للضوء تكون قليلة مقارنة مع العدد الكبير للفوتونات الساقطة .وبحسب القانون الثاني للكيمياء الضوئية Einstein Law الذي ينص على "أن كل جزئية او ذرة تمتص فوتونا واحدا حتى تصبح مثارة الا في الحالات نادرة " وبذلك تكون الفوتونات الممتصة قليلة وتنفذ معظمها من العالق من دون ان يتم الاستفاده من التحفيز الضوئي ,اما في حال استعمال اوزان كبيرة من العامل المساعد الضوئي فسيكون يكون الجزء المواجه

للمصدر الضوئي من العالق متأثر بالضوء حيث ينفذ الضوء الى جميع ارجاع العالق بسبب حجب دقائق العامل المساعد للضوء اذ تتصرف كمرشح داخلي Inner Filter وتقوم بامتصاص اغلب الفوتونات وتنتشتت الأخرى وبهذا سوف يقل عدد الفوتونات التي يتم امتصاصها من قبل جزئيات العامل المساعد وذلك بحسب القانون الاول للكيمياء الضوئية Grothuse-Draper Law والذي ينص على ان الضوء الممتص فقط يؤدي الى حدوث تغيرات كيميائية "وبهذا سوف تقل كفاءة عملية التحفيز الضوئي [109]. لذا يجب تحديد الوزن الافضل من العامل المساعد الضوئي الذي يحدث عنده امتصاص اكبر عدد من الفوتونات الساقطة لتؤدي الى عملية تحطيم لأكبر كمية ممكنة من الملوث العضوي والحصول على عملية تحفيز كفاءة.

Presence of Oxygen

2-14-1 وجود الاوكسجين

لأوكسجين الممتاز تأثير واضح وكبير على فعالية هذه المحفزات الضوئية وتحسين قابليتها على نقل الطاقة إلى الملوثات العضوية [110] ففي تفاعلات الأكسدة الضوئية يعتبر غاز الاوكسجين واحد من أهم العوامل المؤكسدة المستعملة اذ يعتقد انه من الممكن تحوله الى O_2^- على سطح TiO_2 لذا هو يعمل كماسك للإلكترونات المثارة في حزمة التوصيل لدقيقة شبه الموصل فعند أمتزاز الأوكسجين على سطح العامل المساعد الضوئي سوف يحصل انتقال الإلكترونات من سطح المواقع الممتازة على جزئيات الاوكسجين [111]. وقد تبين بأن [112] كفاءة التجزئة الضوئية سوف تزداد بسرعة جريان الهواء (30 سم/دقيقة) اذ يقوم الاوكسجين المذاب في المحلول كمادة ماسكه للإلكترونات الضوئية وتقوم بتكوين جذور الأوكسجين الأيونية O_2^- التي تمنع اعادة ارتباط هذه الإلكترونات المثارة مع الثقب المتولدة.

Concentration

3-14-1 التركيز الابتدائي للملوثات

إن زيادة المادة العضوية الممتازة على سطح العامل المساعد الضوئي معناها زيادة في تركيز الملوث، وهذا سوف يقلل من توليد الجذور الهيدروكسيلية الحرة ($OH\cdot$) وسبب ذلك هو عدد المراكز الفعالة على سطح العامل المساعد الضوئي سيكون قليلا، وعالية يقل عدد ايونات الهيدروكسيل (OH^-) الممتازة على سطح العامل المساعد وبالتالي سيؤدي الى انخفاض توليد جذر الهيدروكسيل الحر، والذي يؤثر سلبا على سرعة التفسير للملوث العضوي [113]. وايضا فان زيادة التركيز ستؤدي الى عتمة تلون المحلول والذي سوف يؤدي الى أختزال الضوء الداخل للفاعل.

1-14-4 الطول الموجي للضوء المسلط :-

Wavelength of Incident Light

كما معروف فان طاقة فجوة الطاقة لثاني اوكسيد التيتانيوم (الأنتيز) تكون مساوية الى (3.2eV) ويمكن تحويل هذه الطاقة الى الطول الموجي المكافئ بالاعتماد على علاقة بلانك .

$$E = hc/\lambda \quad (48-1)$$

حيث إن h هو ثابت بلانك c , هي سرعة الضوء .وبأستعمال التحويلات المناسبة وجد ان قيمة الطول الموجي لطاقة فجوة طاقة الأنتيز (380 nm) [114] .

Temperature

1-14-5 درجة الحرارة

ان تفاعلات الأوكسدة الضوئية المحفزة تحدث في درجة الحرارة الغرفة وطاقة التنشيط لها تكون صغيرة [115] ودرجة الحرارة تؤثر على امتزاز الملوث العضوي على سطح العامل المساعد الضوئي , كذلك تتناسب قابلية توصيل شبة الموصل مع عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل التي بدورها تتناسب مع معامل بولتزمان $(e^{-E_a / RT})$ ومن ثم تزداد قابلية توصيل شبة الموصل بازياد درجة الحرارة .ويكون تأثير درجة الحرارة ذات اهمية في مدى $(10-68)$ مئوي [116] اذ تؤدي درجات الحرارة العالية الى غليان الماء وتوثر سلبيا على تركيز الاوكسجين المذاب في المحلول .

pH

1-14-6 الدالة الحامضية

الدالة الحامضية يكون لها تأثير على كفاءة عملية التحفيز الضوئي لان معظم التفاعلات الضوئية المحفزة تتم في الاوساط المائية المختلفة وبشكل عام وجد ان السرعة الابتدائية للتفاعل الضوئي سوف تقل بزيادة الدالة الحامضية حيث ان حجم الدقيقة ومواقع حافة الحزمة Band edge positions على سطح TiO_2 ترتبط ارتباطا وثيقا بدالة حموضة وسط التفاعل [117] تكون دقيقة TiO_2 متعادلة عند نقطة التعادل الكهربائي (Point zero (PZC) Charge التي تساوي 6 لجزئية TiO_2 وبحسب هذا يمتلك TiO_2 خواص أمفوتيرية حيث تعرف هذه النقطة كدالة حامضية تؤثر على شحنة سطح الاوكسيد اما ان يحمل شحنة سالبة او موجبة في المحاليل المائية وعند نقطة التعادل الكهربائي ليس هناك أمتزاز لأيونات H^+ او OH^- على سطح الأوكسيد حينها سيصبح TiO_2 مشحونا بشحنة موجبة عندما تكون الـ PH اقل من نقطة التعادل الكهربائي (شحنة نقطة الصفر) ويمتاز على سطحه الأيونات السالبة ومشحونا بالشحنة

السالبة عند PH أعلى من نقطة التعادل الكهربائي ويمتاز على سطحه الأيونات الموجبة [118] وكما في المعادلات الآتية.



ان دراسة تأثير الدالة الحامضية على تفاعل التجزئة الضوئية لحامض اورثو ميثيل البنزين O-Methyl benzoc acid في المحلول المائي بوجود TiO_2 اذا تمت عملية التشيع بواسطة الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 365 نانومتر وجد بان سرعة التفاعل تزداد كلما قلت الدالة الحامضية وتم تفكيك الحامض بصورة تامة عند داله حامضية (3) ولمدة ساعتين من التشيع ويعزى سبب هذا السلوك الى وجود أيونات سالبة في المحلول بالاضافه الى وجود الحامض كما تظهر الادبيات [120,119] ان هناك تأثيرا ايجابيا في كفاءة التحطيم الضوئي عند pH منخفض.

Inorganic Ions

1 - 14 - 7 الايونات اللاعضوية

ان المياه الملوثة حاوية على بعض الأيونات المنتشرة بصورة اساسيه في الطبيعة لاسيما ايونات الكلوريدات والكبريتات والفوسفات والبروميدات حيث وجد ان لهذه الايونات تأثيرا غير ايجابي على سرعة التفاعل الضوئي ,اذ ترتبط هذه الأيونات بثنائي أكسيد التيتانيوم وتحيط بسطحه .وتتأثر هذه الأيونات بالدالة الحامضية للمحلول اذ تثبط الألفة الكيميائية Chemical affinity لهذه الايونات عملية التفسير الضوئي لمختلف انواع الملوثات العضوية , فمثلا عند وجود أيونات الكلوريدات في المحاليل الحامضية وحسب المعادلة (49-1) سوف يحمل سطح الأوكسيد شحنة موجبة لذلك ترتبط أيونات الكلوريد بالمواقع الفعالة التابعة لسطح الأوكسيد وبهذا سوف تقل سرعة التفسير الضوئي أما في المحاليل القاعدية وحسب المعادلة (50-1) فيصبح السطح مشحون بالشحنة السالبة (TiO_2) والذي سيؤدي الى تنافر أيونات الكلوريد عن سطح الأوكسيد وبهذا لا يظهر أي تأثير مثبت لهذا الأيونات على التفاعل الضوئي المحفز [121].

Literature Survey

15-1 المسح الادبي

اهتم الكثير من الباحثين بدراسة الامتزاز. وذلك لمعالجة مشاكل تلوث مياه بفضلات المصانع وخصوصاً مصانع صباغة النسيج وما تطرحه من كميات من الأصباغ في المياه وهناك العديد من الدراسات منها:

1- قام الباحث ' Al-Kaim في عام (2008) وآخرون بدراسة أمتزاز الاصباغ الموجودة

في المياه الصناعية لمعمل نسيج الديوانية باستخدام الكربون المنشط التجاري, ودرست عملية الأمتزاز كدالة لدرجة الحرارة والدالة الحامضية تم تحديد تركيز الأتزان باستخدام تقنية الأشعة المرئية – الفوق البنفسجية عند الطول الموجي (370) نانومتر, ووجد أن زمن الأتزان هو حوالي (60) دقيقة. وجد أن قابلية الامتزاز للنموذج المعالج من الأصباغ الملوثة تزداد مع نقصان درجة الحرارة والدالة الحامضية. تم دراسة حركية الأمتزاز باستخدام معادلة (Lagergreen) عند مختلف الدوال الحامضية, وتم حساب ثابت سرعة حركية الأمتزاز عند كل دالة, وبينت نتائج حركية الأمتزاز أن الامتزاز يتبع حركية المرتبة الأولى الكاذبة. وأخيراً طاقة التنشيط عند مختلف الدوال الحامضية تم أحسابها باستخدام معادلة (Arrhenius) [122].

2- استطاع الباحث Lain (2009), وآخرون بدراسة قدرة (Ca-bentonite) على إزالة صبغة الكونغو الحمراء من المحاليل المائية كدالة مثل زمن الأتزان ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز. نوقشت الحركية من الأمتزاز في ضوء ثلاثة نماذج حركية, أي نموذج (Lagergren) من الدرجة الأولى, ونموذج من الدرجة الثانية الكاذبة. وأظهر تحليل نتائج الأمتزاز التي تم الحصول عليها عند (20) درجة مئوية أن نمط الأمتزاز على (Ca-bentonite) يتبع أيزوثرمات (Freundlich) [123].

3- تمكن الباحث Dong (2010) وآخرون من تعيين متزامن لامتصاص الأكسدة المزدوجة والأكسدة الحفازة الضوئية على المركبات النانوية المكونة من ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 و SiO_2 – سداسية الأضلاع تتكون هذه الأطر mesoporous من بلورات نانو anatase و TiO_2 ومصفوفات متناهية الصغر SiO_2 لـ "الدور المتزامن", وتم استخدام صبغة رودامين-RhB باعتبارها الملوث المستهدف لوصف أداء الامتزاز وأنشطة التحفيز الضوئي. تظهر نتائجنا أن الدور المتزامن ينتج عنه نشاط تحلل ضوئي ممتاز ($k = 0.231 \text{ min}^{-1}$), وهو أعلى بكثير من المحفز الضوئي Degussa التجاري P25 ($k = 0.0671 \text{ min}^{-1}$) [124].

4- قام الباحث Al-Haidari في سنة (2013)، وآخرون ، بدراسة أمتزاز صبغة الكونغو الحمراء من محلولها المائي على سطح قشور الحنطة، وكان الغرض من الدراسة هو البحث عن أفضل الظروف الواجب توفرها في عملية تنقية المياه. بينت الدراسة إن أيزوثيرم أمتزاز الصبغة من نوع (L) طبقا لتصنيف Giles وأن عملية الامتزاز تتبع أيزوثيرم لانكماير. تم دراسة عملية امتزاز الصبغة على سطح قشور عند ثلاث درجات حرارية (25, 40, 55 °C) كما حسبت الدوال الترموديناميكية (ΔG° , ΔH° , ΔS°) , لعملية الامتزاز. وقد وجد ان كمية امتزاز الصبغة تزداد مع زيادة درجة الحرارة (أمتزاز ماص للحرارة). أن الزمن اللازم لحدوث الاتزان في عملية أمتزاز الصبغة المذكورة أنفا هو (90) دقيقة. وقد وجد أن كمية الامتزاز القصوى لصبغة الكونغو الحمراء على سطح قشور الحنطة هي (92.9 %) عند درجة حرارة (25) مئوية أظهرت نتائج حركية الامتزاز وبتطبيق قوانين السرعة من المرتبة الاولى والثانية بأن عملية أمتزاز الصبغة على سطح قشور الحنطة تتبع قانون السرعة من المرتبة الثانية. نوقشت النتائج على ضوء التركيب الكيميائي للصبغة وطبيعة سطح قشور الحنطة. طبق قانون الانتشار الضمني للدقائق لدراسة حركية امتزاز الصبغة، وقد أظهرت النتائج ان الانتشار لضمني للدقائق يلعب دورا رئيسيا لعملية الامتزاز [125]

5- تمكن الباحث، Deng وآخرون في سنة (2013) , باستخدام مادة أوكسيد الكرافين الممغنط magnetic graphene oxide(MGO) لإزالة أيونات الكاديوم وصبغة المثلين الزرقاء والصبغة البرتقالية G أذ وجد أن سعة الامتزاز العظمى لصبغة المثلين الزرقاء والصبغة البرتقالية كانت (64.23) و(20.85) mg\g على التوالي [126].

6- استطاع الباحث Chin HuaChia في سنة (2013) تحضير أوكسيد الكرافين بطريقة هيومر بحجم النانو من أجل إزالة صبغة المثلين الازرق اذ تم تشخيص الأوكسيد المحضر باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) و(FTLR) اذ تم دراسة الظروف المثلى للامتزاز من درجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز وكذلك دراسة حركية الامتزاز وكانت من المرتبة الثانية الكاذبة [127].

7- قام الباحث (Pradeep Kumar B) في سنة (2014) بتحضير أوكسيد MnO_2 بحجم النانو من أجل إزالة صبغة Malachite green الخطيرة بيئياً تم تشخيص الأوكسيد المحضر باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تظهر صور SEM تشكيل جسيمات كروية. تم حساب الحجم البلوري لأوكسيد MnO_2 باستخدام صيغة Debye-Scherer اذ وجد ان الحجم البلوري هو 25-40 نانومتر اذ تم دراسة الظروف المثلى من زمن الاتزان والتركيز الاولي للصبغة والدالة الحامضية وان النتائج تشير إلى أن جسيمات النانو MnO_2 ممتازة لإزالة صبغ MG [128] .

8- استطاع الباحث (خليل) وآخرون في سنة (2014) ان يدرس ايزوثيرمات الامتزاز لبعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل الاليفاتية والأروماتية على سطح ثنائي اوكسيد المنغنيز كمواد ملوثة للبيئة وكانت الحوامض الاليفاتية في توافق جزئي مع ايزوثرم لانكماير وبشكل تام مع ايزوثرم فرندلش بينما الحامض الاروماتي النفثالين يتطابق مع ايزوثرم لانكماير فقط وتم دراسة حركية التفاعل المرتبة الاولى والثانية الكاذبة على نظام الامتزاز وان عملية الامتزاز تكون ماصة للحرارة. [129]

9- تمكن الباحث (Mahdi) في سنة (2016) من تحضير اوكسيد الكرافين مع اوكسيد المغنيسيوم لإزالة صبغة المثلين الازرق من محاليلها المائية اذ تم تشخيص المركب باستخدام المجهر الألكتروني النافذ، حيود الأشعة السينية، طيف الأشعة تحت الحمراء وتم دراسة بعض المتغيرات منها الدالة الحامضية والتركيز و تم خلط الاوكسيدين بنسب متغيرة اذ كانت بنسب مختلفة منها (5:1, 1:1, 1:5) على التوالي اذ كانت الدالة الحامضية للنسب على التوالي هي (10.5,10.5,9.7) وان ايزوثيرمات الامتزاز تتناسب بشكل افضل مع ايزوثيرم لانكماير [130].

10- حضر الباحث Dhanavel وجماعته في سنة (2016) مركبات MoO_3 المعدلة عبر طريقة البلمرة المؤكسدة كماصة لرودامين ب (RhB)، والكونغو الأحمر (CR)، في هذا المستحضر، واستخدام حامض الكافور -10-السلفونيك باعتباره مادة مبيبة، واستخدام بيروكسيد ثنائي سلفات الأمونيوم كمؤكسد لتصنيع البوليانيلين. تميزت مركبات $MoO_3 / polyaniline$ وتميزت عن طريق (FTIR)، التحليل الطيفي رامان، التحليل (XPS)، UV. وتميزت التشكل السطحي للعينات بمسح المجهر الإلكتروني. وظهرت الصور تشكيل MoO_3 المغلفة بالبوليانيلين. تم تحليل أداء الامتزاز من المركبات المعدة نحو RhB و CR. تم فحص pH على الإمتزاز. وكان الايزوثيرم الافضل هو لانكماير. يُظهر المركب $MoO_3 / polyaniline$ أداءً أفضل للنظافة مع قدرة امتزاز قصوى تبلغ $(36.36 \text{ mg/g}^{-1})$ و $(76.22 \text{ mg/g}^{-1})$ في أصباغ RhB و CR من الماء [131].

11- عمل الباحثة Shahbaa وآخرون في سنة (2017) على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على اوكسيد المغنيسيوم النانوي المحضر بطريقة الصهر الملحي تضمنت هذه الدراسة امكانية استخدام اوكسيد المغنيسيوم النانوي في ازالة الصبغة من المياه الملوثة اذ تمت دراسة كل من زمن الاتزان، الدالة الحامضية، تركيز الصبغة، درجة الحرارة اذ كانت عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة مع اقصى سعة استيعابية تصل الى 1100 mg/g عند درجة حرارة 40 مئوي كما حسبت بموجب معادلة لانكماير. اما حركية الامتزاز فكانت من المرتبة الثانية الكاذبة [132].

12- قامت الباحثة **Ghati**، وآخرون، في سنة (2017) بدراسة أمتزاز صبغة الكونغو الحمراء من محاليلها المائية على أطيان البوكسايت والبوكسايت المعالج شخصت السطوح قبل وبعد المعالجة بإستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء والمجهر الماسح ومجهر القوة الذرية ومطيافية الأشعة السينية. درست العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز والمتضمنة زمن الاتزان ووزن المادة المازة والدالة الحامضية والشدة الأيونية وحجم الدقائق للمادة المازة وتأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز تم قياس قيم الامتصاص للمحلول قبل وبعد الامتزاز بإستخدام مطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية تخضع أيزوثيرمات الامتزاز الى معادلة لانكماير [133].

13- تمكن الباحثون **Bdewi**، وآخرون في سنة (2018)، من أستخدم أوكسيد المغنيسيوم النانوي لإزالة صبغة الكونغو الحمراء من المياه الملوثة. تمت دراسة تأثير الاتزان ، دالة الحامضية ، تركيز الصبغة ودرجة الحرارة اظهرت دراسة الايزوثرم افضلية عملية الامتزاز وكانت طاقة الامتزاز بين (11.60 - 10.38) كيلو جول/مول وهذا يعني أن آلية الامتزاز تمر بعمليات كيميائية. أجمالاً كانت عملية الامتزاز تلقائيه وماصه للحرارة مع أقصى سعه استيعابيه تصل الى (1100) (mg/g) عند درجة حراره (40) مئوية كما حسبت بموجب معادلة لانكماير أما حركيه الامتزاز فكانت من المرتبة الثانية الكاذبة [134].

14- استطاع الباحثان **Amir and Abdulilah** في عام (2018)، تحضير أوكسيد المغنيز النانوي (MnO_2) بواسطة طريقة الهدرجة الحرارية. تم تشخيص الأوكسيد المحضر بتقنيات متعددة بإستخدام FT-IR ، حيود الأشعة السينية ، AFM ، والمجهر الالكتروني الماسح SEM لامتزاز صبغة Orange G من المحلول المائي بواسطة MnO_2 بطريقة الدفعة الواحدة تم دراسة الظروف المثلى لامتزاز مثل زمن الاتزان، ووزن السطح الماز، تركيز الصبغة ، الدالة الحامضية درجة الحرارة ، وكذلك تم دراسة أيزوثيرمات الامتزاز لـ Langmuir و Freundlich و Dubinin و Temkin وكان مناسباً لـ Langmuir isotherm ومن نوع S وفقاً لتصنيف Gilles و تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز مثل (ΔH°) و (ΔS° , ΔG°) والتي أظهرت أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وقيمة ΔG° كانت سالبة. هذا يشير إلى أن الامتزاز يحدث تلقائياً وقيمة ΔS° موجبة ، مما يعني أن حركة جزيئات الصبغة غير مقيدة. وكانت البيانات الحركية مناسبة لنموذج المرتبة الثانية الكاذبة [135].

The Aim of the present study

16-1 الهدف من الدراسة الحالية

تعد ازالة الملوثات العضوية من مياه الفضلات الصناعية المختلفة ولاسيما الاصباغ ومنها صبغة Congo red وصبغة Rhodamine b من المهام الحيوية ولقد اهتم الباحثون بتطوير مواد مازة ذات كفاءة عالية لتطبيقها في تقنية الامتزاز والتفكك الضوئي لإزالة الملوثات من المياه، وتضمنت هذه الدراسة محاور عدة يمكن تلخيصها بما يلي :

تحضير اكاسيد نانوية منها MnO_2 , او اكسيد الكرافين GO و المترابك النانوي MnO_2/GO وتشخيصها بعدة تقنيات منها (BET ، AFM ، SEM ، XRD ، FTIR) .

1- دراسة الظروف المثلى لامتزاز الصبغات المذكوره اعلاه بطريقة الوجبة على سطح المترابك النانوي MnO_2/GO وتحديد افضل زمن اتزان , وزن السطح الماز, درجة الحرارة , التركيز وكذلك تم دراسة التفكك الضوئي لصبغة Rhodamine B و Congo Red على سطح المترابك (GO/MnO_2) وبتثبيت ظروف المثلى للامتزاز نقوم بعملية التشعيع الضوئي.

2- حساب الدوال الترموديناميكية كل من $\Delta S, \Delta H, \Delta G$.

3- دراسة حركية التفاعل وايجاد ثابت سرعة الامتزاز وطاقة التنشيط وتطبيق نموذج المرتبة الاولى الكاذبة ونموذج المرتبة الثانية الكاذبة . وكذلك دراسة حركية التفاعل لتفكك الصبغة.

4- وصف عملية الامتزاز باستعمال اربعة نماذج لايزوثرمات الامتزاز (لانكماير وفرندلش ودوبنين وتمكن) وايجاد افضل معادلة ايزوثرم لنظام الامتزاز.