

جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
كلية التربية - جامعة القادسية  
قسم الكيمياء

# **إزالة أيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) من المحاليل المائية باستخدام مسحوق نشور الباقلاء كسطح ماز جديد - دراسة فيزيائية**

رسالة مقنمة الى

مجلس كلية التربية - جامعة القادسية

وهي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء/الكيمياء الفيزيائية

## **سلام حسين علوان**

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة القادسية

2010 - 2011

إشراف

**أ.م.د.حسن عباس حبيب**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَعَلَّمَكَ مَا لَمْ تَكُنْ تَعْلَمُ

وَكَانَ فَضْلُ اللَّهِ عَلَيْكَ عَظِيمًا﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

سُورَةُ النِّسَاءِ / الْآيَةُ (113)

## اقرار المشرف

أشهد أن إعداد هذه الرسالة جرى تحت إشرافي في جامعة القادسية /كلية التربية وهي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء الفيزيائية).

التوقيع :

المشرف: حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2013

## اقرار رئيس القسم

بناء على التوصيات المقدمة من قبل المشرف والمقوم العلمي أرحب هذه الرسالة للمناقشة .

التوقيع:

الاسم: محمد علي مطر

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2013

## اقرار المقوم اللغوي

اشهد أني راجعت الرسالة الموسومة بـ (إزالة أيونات (Pb(II),Cr(III),Cd(II) من المحاليل المائية بإستعمال مسحوق قشور الباقلاء كسطح ماز جديد- دراسة فيزيائية) من الناحية اللغوية والتعبيرية، وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة قدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:

الاسم: خالد عبد فزاع

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2013

بسم الله الرحمن الرحيم

## قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة بعد اطلاعنا على الرسالة المقدمة من الطالب (سلام حسين علوان) والموسومة بـ (إزالة أيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) من المحاليل المائية بإستعمال مسحوق قشور الباقلاء كسطح ماز جديد- دراسة فيزيائية) ومناقشتها في محتوياتها وفيما يتعلق بها وما حولها ، نقر بأنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير ( ) .

رئيساً

التوقيع:

الاسم : د. عبد المحسن عبد الحميد الحيدري

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان : جامعة بغداد - كلية التربية / ابن الهيثم

التاريخ: / / 2013

عضواً

التوقيع:

الاسم : د.موسى عمران كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة الكوفة- كلية التربية للبنات

التاريخ: / / 2013

عضواً

التوقيع:

الاسم : د.خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة القادسية- كلية التربية

التاريخ: / / 2013

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم : د.حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية- كلية التربية

التاريخ: / / 2013

مصادقة عميد كلية التربية/ جامعة القادسية

التوقيع:

الاسم : د.خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2013

# المخالصة

يتضمن هذا البحث بدراسة امتزاز أيونات (Pb(II) ، Cr(III) ، Cd(II)) من محلولها المائي على سطح قشور الباقلاء (قشر طبيعي) المتوفرة محليا ، وكان الغرض من الدراسة هو البحث عن أفضل الظروف الواجب توافرها لإزالة أيونات العناصر الملوثة للمياه على هذا السطح . وقد تم استعمال تقنية مطيافية الامتصاص الذري (AAS) لمعرفة كميات الامتزاز عند ظروف متباينة من درجة الحرارة وقوة أيونية لمطول الامتزاز ودالة حامضية وزمن الاتزان .

دُرست حركية الامتزاز لأيونات (Pb(II) ، Cr(III) ، Cd(II)) على أساس كميات المادة الممتزة ، كدالة لتغير الزمن ، وتم إجراء اختبار نموذج المرتبة الأولى - الكاذبة والثانية - الكاذبة لنظام الامتزاز . فوجد إن عملية الامتزاز تتبع نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة . وتم حساب ثابت السرعة والدوال الحركية الأخرى .

وبينت النتائج أن سعة الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة هي (20, 30, 40 and 50°C) لأيونات الكاديوم Cd(II) والكروميوم Cr(III) تزداد مع زيادة درجة الحرارة يدل على إن العملية ماصة للحرارة (Endothermic process) ، كذلك أن سعة الامتزاز لأيونات الرصاص Pb(II) تقل مع زيادة درجة الحرارة يدل على إن العملية طاردة للحرارة (Exothermic process) ، كما حُسبت القيم الترموديناميكية الأساسية لعملية الامتزاز . إذ لوحظ إن القيمة السالبة للطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تدل على أن العملية تلقائية ، والقيمة الموجبة للتغير في الأنتروبي ( $\Delta S$ ) تدل على عشوائية النظام .

أظهرت النتائج أن الامتزاز يتبع ايزوثيرم لانكماير وفرندلش وتيمكن ، فقد لُحظ ان ايزوثيرم الامتزاز لأيونات الكادميوم Cd(II) والكروميوم Cr(III) على سطح قشور الباقلاء من نوع (L) طبقاً لتصنيف (Giles classification) . وكذلك ايزوثيرم الامتزاز لأيونات الرصاص Pb(II) من نوع (H).

كما بينت النتائج بان امتزاز الأيونات يترتب كالاتي :



أما تأثير الشدة الأيونية على امتزاز الايونات ، فقد أظهرت النتائج نقصان كمية الامتزاز بزيادة وزن ملح كلوريد الصوديوم.

وأظهرت الدالة الحامضية تأثير على عملية امتزاز الإيونات المذكورة ، فقد بينت النتائج بزيادة الدالة الحامضية تزداد قابلية الامتزاز.

درست كمية المادة المزالة من قبل السطح الماز ، فقد وجد ان كمية الأيونات المبتزة من السطح قليل جدا بواسطة الغسلات المكثرة بالماء المقطّر .

# الإهداء

أهداء الى كل من يؤمن بأن رأس

الحكمة مخافة الله

# شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين محمد وعلى آله وصحبه أجمعين . يسعدني ويشرفني أن أقدم بالشكر الجزيل لاستاذي الفاضل الدكتور حسن عباس حبيب، لما قدمه لي من إرشادات وتوجيهات علمية وتربوية قيّمة في سبيل إنجاء هذا البحث مع تمنياتي له بالنجاح الدائم والعطاء المستمر خدمة للدين والبلد .

كما أقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية ومراثة قسم الكيمياء، لما أبدوه من مساعدة في توفير متطلبات انجاء هذه الرسالة ، وأخص منهم الدكتور محمد علي مطر. ولا يفوتني ان أشكر أستاذي الفاضل الدكتور ليث سمير جاسم لما قدمه لي من إرشادات وتوجيهات علمية خلال مدة كتابة الرسالة . كما أقدم بالشكر إلى الأساتذة المحترمون (حيدر عبيد وناظر ضمان وشيما عدنان) لمساعدتي في إتمام بحثي . واتوجه بالشكر الجزيل الى محتر البايو - كيميائي في جامعة الكوفة لمساعدته على إجراء القياسات .

كما أقدم بالشكر الى جميع زملائي خاصة طلبة الدراسات العليا (مرعد وعلي وأبراهيم وهديل وعباس)، ولكل من ساندني، وعلمني فجزاهم الله عني كل خير . وفي الاحتام لأانسى فضل أسرتي التي ساندتني وتحملت أعباء كثيرة من أجل ان توفر لي الجو المناسب للدراسة والبحث .

والله ولي التوفيق

# المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
II-I	الخلاصة	
V-III	قائمة المحتويات	
VII- VI	قائمة الجداول	
XI- VIII	قائمة الأشكال	
	الفصل الأول / المقدمة	
1	تمهيد	(1-1)
2	الأمتراز	(2-1)
2	تعريفه	(1-2-1)
4	أنواع الأمتراز	(2-2-1)
4	الأمتراز الفيزيائي	(1-2-2-1)
4	الأمتراز الكيميائي	(2-2-2-1)
6	الأمتراز في المحلول	(3-1)
7	العوامل المؤثرة في عملية الأمتراز	(4-1)
7	تركيز المادة الممتزة	(1-4-1)
7	خواص المادة الممتزة	(2-4-1)
8	طبيعة السطح الماز	(3-4-1)
8	تأثير درجة الحرارة	(4-4-1)
9	تأثير الشدة الأيونية	(5-4-1)
9	تأثير الدالة الحامضية	(6-4-1)
10	تأثير المذيب وقاعدة تروبي	(7-4-1)
11	آيزوثيرمات الأمتراز	(5-1)
12	معادلة لانكماير للأمتراز	(1-5-1)
14	معادلة فريندلش للأمتراز	(2-5-1)
15	معادلة تيمكن للأمتراز	(3-5-1)
16	حركية الأمتراز	(6-1)
16	نموذج المرتبة الأولى- الكاذبة	(1-6-1)

الصفحة	العنوان	التسلسل
17	نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة	(2-6-1)
18	ثرموديناميكية الأمتزاز	(7-1)
21	عملية الابتزاز	(8-1)
21	التلوث بأيونات العناصر الفلزية	(9-1)
22	الرصاص	(10-1)
22	الكاديوم	(11-1)
23	الكروم	(12-1)
23	مراجعة الأدبيات	(13-1)
27	هدف البحث	(14-1)
<b>الفصل الثاني / الجزء العملي</b>		
28	الأجهزة المستخدمة	(1-2)
29	المواد الكيميائية	(2-2)
30	المادة المازة	(3-2)
30	تهيئة قشور الباقلاء	(1-3-2)
30	التحليل النوعي للمادة المازة	(2-3-2)
32	التحليل العناصر العضوية (C,H,N,S)	(3-3-2)
33	التحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء	(4-3-2)
33	تحضير المحاليل القياسية	(4-2)
33	تحضير المحلول القياسي لأيون pb (II)	(1-4-2)
33	تحضير المحلول القياسي لأيون Cr (III)	(2-4-2)
34	تحضير المحلول القياسي لأيون Cd (II)	(3-4-2)
34	منحنيات المعايرة	(5-2)
34	منحني المعايرة لأيون الرصاص	(1-5-2)
35	منحني المعايرة لأيون الكروم	(2-5-2)
35	منحني المعايرة لأيون الكاديوم	(3-5-2)
36	حركية الامتزاز	(6-2)
37	ايزوثيرم الأمتزاز	(7-2)
37	ايزوثيرم الابتزاز	(8-2)

الصفحة	العنوان	التسلسل
38	العوامل المؤثرة في عملية الأمتزاز	(9-2)
38	تأثير حجم دقائق المادة المازة في الأمتزاز	(1-9-2)
39	تأثير وزن المادة المازة في الأمتزاز	(2-9-2)
39	تأثير درجة الحرارة في الأمتزاز	(3-9-2)
39	تأثير الدالة الحامضية في الأمتزاز	(4-9-2)
40	تأثير الشدة الأيونية في الأمتزاز	(5-9-2)
	<b>الفصل الثالث / النتائج والمناقشة</b>	
41	تحليل السطح (مسحوق قشور الباقلاء)	(1-3)
41	تحليل CHNS	(1-1-3)
41	تحليل FTIR	(2-1-3)
43	تأثير وزن السطح	(2-3)
44	تأثير حجم الدقائق المادة المازة	(3-3)
45	أزمان الاتزان	(4-3)
49	أمتزاز (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) على قشور الباقلاء	(5-3)
51	إيزوثيرم الأمتزاز	(6-3)
58	حركية الأمتزاز	(7-3)
61	الدوال الترموديناميكية للأمتزاز	(8-3)
66	تأثير الدالة الحامضية	(9-3)
68	تأثير الشدة الأيونية	(10-3)
70	دراسة الابتزاز	(11-3)
73	الاستنتاجات	
74	الأعمال المستقبلية	
75	المصادر	

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
5	الفروقات بين الأمتزاز الفيزيائي والأمتزاز الكيميائي	(1-1)
28	الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة	(1-2)
29	المواد الكيميائية المستعملة في هذه الدراسة	(2-2)
41	تحليل CHNS للسطح	(1-3)
42	FTIR المجاميع الفعالة للمادة المازة	(2-3)
43	قيم كمية المادة الممتزة لإزالة أيونات الرصاص باستخدام أوزان مختلفة من السطح عند درجة الحرارة 20°C وحجم الدقائق (150µm)	(3-3)
45	تأثير حجم الدقائق مسحوق قشور الباقلاء لأمتزاز أيونات الرصاص عند درجة الحرارة 20°C	(4-3)
46	تأثير الزمن على النسبة المئوية للإزالة Cd(II) عند درجة الحرارة 20°C وحجم الدقائق (150µm) ودالة حامضية 5.5	(5-3)
47	تأثير الزمن على النسبة المئوية للإزالة Cr(III) عند درجة الحرارة 20°C وحجم الدقائق (150µm) ودالة حامضية 3.6	(6-3)
48	تأثير الزمن على النسبة المئوية للإزالة Pb(II) عند درجة الحرارة 20°C وحجم الدقائق (150µm) ودالة حامضية 4.8	(7-3)
51	كمية المادة الممتزة لأيونات الكاديوم Cd (II) بواسطة السطح الماز عند درجة حرارة 20°C ودالة حامضية 5.5 وحسابها طبقاً لمعادلة لانكماير وفريندلش وتيمكن	(8-3)
53	كمية المادة الممتزة لأيونات الكروم Cr (III) بواسطة السطح الماز عند درجة حرارة 20°C ودالة حامضية 3.6 وحسابها طبقاً لمعادلة لانكماير وفريندلش وتيمكن	(9-3)
55	كمية المادة الممتزة لأيونات الكاديوم Pb (II) بواسطة السطح الماز عند درجة حرارة 20°C ودالة حامضية 4.8 وحسابها طبقاً لمعادلة لانكماير وفريندلش وتيمكن	(10-3)

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
(11-3)	ثوابت لانكماير وفريندلس وتيمكن لأمتزاز أيونات الكادميوم والكروم والرصاص على سطح قشور الباقلاء	57
(12-3)	ثوابت حركية المرتبة الأولى - الكاذبة والثانية - الكاذبة لأمتزاز أيونات الكادميوم والكروم والرصاص على سطح قشور الباقلاء	60
(13-3)	كمية المادة الممتزة لأيونات الكادميوم (II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية 5.5	61
(14-3)	كمية المادة الممتزة لأيونات الكروم (III) بواسطة قشور الباقلاء عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية 3.6	62
(15-3)	كمية المادة الممتزة لأيونات الرصاص (II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية 4.8	63
(16-3)	تأثير درجة الحرارة على أعلى كمية للمادة الممتزة لأمتزاز أيونات الكادميوم والرصاص والكروم على سطح قشور الباقلاء	65
(17-3)	الدوال الترموديناميكية لعملية الأمتزاز الكادميوم والرصاص والكروم على سطح قشور الباقلاء عند درجة حرارة 20°C	66
(18-3)	تأثير الدالة الحامضية على أمتزاز أيونات الكادميوم والكروم والرصاص بواسطة قشور الباقلاء عند درجة حرارة 20°C	67
(19-3)	تأثير الشدة الأيونية على أمتزاز أيونات الكادميوم والكروم والرصاص بواسطة قشور الباقلاء عند درجة حرارة 20°C	68
(20-3)	النسبة المئوية لأبتزاز أيونات الكادميوم من قشور الباقلاء بواسطة الغسلات المتكررة بالماء المقطّر عند 20 °C	71
(21-3)	النسبة المئوية لأبتزاز أيونات الكروم من قشور الباقلاء بواسطة الغسلات المتكررة بالماء المقطّر عند 20°C	71
(22-3)	النسبة المئوية لأبتزاز أيونات الرصاص من قشور الباقلاء بواسطة الغسلات المتكررة بالماء المقطّر عند 20 °C	72

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
3	الأمترزاز والامتصاص	(1-1)
6	انتقال الأمترزاز من فيزيائي الى كيميائي بزيادة درجة الحرارة	(2-1)
10	قاعدة تروبي	(3-1)
11	أيزوثيرمات الأمترزاز وفق تصنيف (Giles)	(4-1)
13	ايزوثيرم لانكماير (a) الصورة الغير خطية (b) الصورة الخطية للايزوثيرم	(5-1)
14	ايزوثيرم فريندلش (a) الصورة الغير خطية (b) الصورة الخطية للايزوثيرم	(6-1)
15	ايزوثيرم تيمكن (a) الصورة الغير خطية (b) الصورة الخطية للايزوثيرم	(7-1)
34	منحني المعايرة لايون الرصاص Pb (II)	(1-2)
35	منحني المعايرة لايون الكروم Cr (III)	(2-2)
36	منحني المعايرة لايون الكادميوم Cd (II)	(3-2)
42	طيف FTIR لمسحوق قشور الباقلاء	(1-3)
44	تأثير وزن مسحوق قشور الباقلاء في كمية المادة الممتزة لأمتزاز أيونات الرصاص عند درجة الحرارة 20 °C	(2-3)
45	تأثير حجم الدقائق مسحوق قشور الباقلاء لأمتزاز أيونات الرصاص عند درجة الحرارة 20°C	(3-3)
46	النسبة المئوية لإزالة أيونات الكادميوم Cd(II) مقابل الزمن عند درجة الحرارة 20 °C ودالة حامضية 5.5 والتركيز الابتدائي 500mg/L	(4-3)
47	النسبة المئوية لإزالة أيونات الكروم Cr(III) مقابل الزمن عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6 والتركيز الابتدائي 500mg/L	(5-3)

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
48	النسبة المئوية لإزالة أيونات الرصاص Pb(II) مقابل الزمن عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8 والتركيز الابتدائي 500mg/L	(6-3)
49	إيزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكاديوم Cd(II) على السطح الماز عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5 والتركيز الابتدائي 500mg/L	(7-3)
49	إيزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكروم Cr(III) على السطح الماز عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6 والتركيز الابتدائي 500mg/L	(8-3)
50	إيزوثيرم الأمتزاز لأيونات الرصاص Pb(II) على السطح الماز عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8 والتركيز الابتدائي 500mg/L	(9-3)
52	إيزوثيرم لانكماير الأمتزاز لأيونات الكاديوم Cd(II) على السطح الماز عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5	(10-3)
52	إيزوثيرم فريندلش لأيونات الكاديوم Cd (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5	(11-3)
53	إيزوثيرم تيمكن لأيونات الكاديوم Cd (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5	(12-3)
54	إيزوثيرم لانكماير الأمتزاز لأيونات الكروم Cr (III) على السطح الماز عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6	(13-3)
54	إيزوثيرم فريندلش لأيونات الكروم Cr (III) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6	(14-3)
55	إيزوثيرم تيمكن لأيونات الكروم Cr (III) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6	(15-3)
56	إيزوثيرم لانكماير الأمتزاز لأيونات الرصاص Pb (II) على السطح الماز عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8	(16-3)
56	إيزوثيرم فريندلش لأيونات الرصاص Pb (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8	(17-3)

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
(18-3)	ايزوثيرم تيمكن لأيونات الرصاص Pb (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8	57
(19-3)	تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكادميوم Cd(II) على سطح قشور الباقلاء	58
(20-3)	تطبيق نموذج حركية المرتبة الثانية- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكادميوم Cd(II) على سطح قشور الباقلاء	58
(21-3)	تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكروم Cr(III) على سطح قشور الباقلاء	59
(22-3)	تطبيق نموذج حركية المرتبة الثانية- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكروم Cr(III) على سطح قشور الباقلاء	59
(23-3)	تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى- الكاذبة لأمتزاز أيونات الرصاص Pb(II) على سطح قشور الباقلاء	59
(24-3)	تطبيق نموذج حركية المرتبة الثانية- الكاذبة لأمتزاز أيونات الرصاص Pb(II) على سطح قشور الباقلاء	60
(25-3)	ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكادميوم Cd (II) على قشور الباقلاء عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية 5.5	62
(26-3)	ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكروم Cr (III) على قشور الباقلاء عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية 3.6	63
(27-3)	ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الرصاص Pb (II) على قشور الباقلاء عند درجات حرارية مختلفة ودالة حامضية 4.8	64
(28-3)	رسم $\ln X_m$ مقابل مقلوب الدرجة الحرارة المطلقة لأمتزاز الايونات المذكوره على سطح قشور الباقلاء	65
(29-3)	تأثير الدالة الحامضية على أمتزاز أيونات الكادميوم والكروم والرصاص بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C	66
(30-3)	تأثير كلوريد الصوديوم على أمتزاز أيونات الكادميوم Cd(II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5	69

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
69	تأثير كلوريد الصوديوم على أمتزاز أيونات الكروم (Cr(III) بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6	(31-3)
69	تأثير كلوريد الصوديوم على أمتزاز أيونات الرصاص (Pb(II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8	(32-3)
71	أبتزاز أيونات الكادميوم Cd(II) من سطح قشور الباقلاء كدالة لكمية المادة الممتزة عند درجة حرارة 20° C	(33-3)
72	أبتزاز أيونات الكروم Cr(III) من سطح قشور الباقلاء كدالة لكمية المادة الممتزة عند درجة حرارة 20° C	(34-3)
72	أبتزاز أيونات الرصاص Pb(II) من سطح قشور الباقلاء كدالة لكمية المادة الممتزة عند درجة حرارة 20° C	(35-3)

الفصل الأول

Chapter One

يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التقني المرافق للحياة المعاصرة ، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة ؛ لوجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة أو بسبب ازدياد نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية او نقصها ويحصل ذلك من جراء تدخل الإنسان أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية (1).

التلوث هو أيّ تغيير أو حالة ضارة في البيئة تنتج من المواد الكيميائية والفيزيائية أو الآثار الجانبية الحياتية للأنشطة الصناعية (2). وهناك الكثير من المظاهر التي تشير إلى تلوث المياه ، منها : قلة الأوكسجين المذاب ، وزيادة درجة الحرارة ، ووجود فضلات سامة ، وزيادة التعكير.... الخ حيث يؤدي تلوث المياه بسبب طرح الفضلات الغازية والسائلة والصلبة والمواد المشعة إلى تغيرات في لونه ، وطعمه ، وعكورته ، ورائحته ، وتغير في دالته الحامضية وكثافته ، ولزوجته، محتواه الغازي مما يؤدي إلى إضرار بالصحة والحياة والبيئة وعدم صلاحية استخدامها للإغراض المنزلية ، والصناعية ، والزراعية (3) .

والتلوث يمكن أن يؤثر على الغلاف الجوي والأنهار والبحار والتربة. وملوثات المياه الشائعة تشمل تلك غير القابلة للتحلل مثل المبيدات الهيدروكربونية الكلورة ، والأصبغ الصناعية والمعادن الثقيلة (مثل: الرصاص ، والكاديوم ، والكروم ، والنحاس ، والزنك ، والخاصين) في بعض النفايات الصناعية السائلة . عندما تتراكم الملوثات في البيئة يمكن أن تصبح مركزة جداً في السلسلة الغذائية (4,5).

والمعادن الثقيلة هي نوع من الملوثات وجدت طريقها إلى البيئة . أن تراكم أيونات المعادن الثقيلة السامة في المياه العادمة الصناعية تشكل قلق كبير في السنوات الأخيرة .

والتلوث بالمعادن الثقيلة الموجودة في مجاري النفايات المائية ناتجة من العديد من الصناعات، مثل: مرافق الطلاء المعدني، وعمليات التعدين المدابغ<sup>(6)</sup>. ومن أيونات المعادن الثقيلة السامة التي تمثل خطرا على صحة الإنسان ، هي: النحاس ، والرصاص ، والكاديوم ، والكروم ، والزنك<sup>(7)</sup> . هذه المعادن الثقيلة لا يتم تحللها ، وتتراكم في الكائنات الحية، مما تسبب مختلف الأمراض ، والاضطرابات<sup>(8)</sup>.

وتتوافر العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لمعالجة التلوث بالعناصر الفلزية ، ومن أهمها الترسيب الكيميائي ، والترسيب الكيميائي الكهربائي ، والاستخلاص ، والتبادل الأيوني، والازوموزية العكسية (التنافذ العكسي) ، والترشيح ، والتبخير على الرغم من أهمية هذه التقنيات ألا أنها محدودة الاستخدام بسبب كلفتها العالية.

وتعد تقنية الامتزاز إحدى الطرائق المهمة في المعالجة ؛ لأنها ذات كلفة قليلة ؛ ولتوافر العديد من المصادر الطبيعية التي يمكن استخدامها كسطوح مازة ، مثل: (الأطيان، والكربون الزيولايت ، والكتل العضوية ، والمخلفات الزراعية ، وغيرها)<sup>(9,10)</sup>

## ***Adsorption***

## **1-2. الامتزاز**

### ***Definition of Adsorption***

### **1-2-1 . تعريفه**

يمكن تعريف الامتزاز بأنه ظاهرة تجمع جزيئات ، أو ذرات ، أو ايونات مادة على سطح مادة أخرى مثل امتزاز حامض الخليك على سطح الكربون المنشط (Charcoal)<sup>(11)</sup> ، ويعرف على انه انتقال الملوثات الذائبة ( المادة الممتزة ) (Adsorbate) من محاليلها المائية الى سطح مادة مازة صلبة (Adsorbent)<sup>(12)</sup> ، أي تجمع جسيمات مادة على السطح البيئي لمادة أخرى .

وتعد هذه الطريقة الأكثر استعمالاً لإزالة الملوثات ذات التراكيز الواطئة التي يتعدّر إزالتها بالطرائق الأخر ويمكن تمثيل ظاهرة الامتزاز كالاتي (13) :



ظاهرة الامتزاز      الماز      الممتز

تسمّى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate) ، كما يدعى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالسطح المازّ (Adsorbent). وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح المازّ ، وتدعى عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئة (Unimolecular Adsorption) ، وقد يشمل الامتزاز أحياناً تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح المازّ، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption) (14) .

أما عملية دخول الجزيئة الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه يسمى بالامتصاص (Absorption) ، وفي بعض الأحيان يحدث الامتزاز والامتصاص مع بعضهما، وفي هذه الحالة يطلق على هذه العملية بالتشرب (Sorpton) (15). وغالبا ما تحدث هذه العملية على سطح آلمازات المسامية ، ويكون انثاليبي هذه العملية موجبا، على الأكثر؛ لحاجة عملية الانتشار داخل طور السطح آلماز الى الطاقة ، فتكون العملية ماصة الحرارة (Endothermic) (16) والشكل (1 - 1) يوضح مفهومي الامتزاز والامتصاص (17).



الشكل (1-1): مفهومي الامتزاز والامتصاص

## 1-2-2 . أنواع الامتزاز

### *Types of Adsorption*

يمكن تصنيف الامتزاز على صنفين اعتماداً على طبيعة القوى التي تعمل على تماسك جزيئات المادة الممتزة بسطح المادة المازة ، والحرارة التي تصاحب الامتزاز .

### 1-2-2-1 : الامتزاز الفيزيائي

#### *Physical Adsorption*

تسلك أسطح بعض المواد سلوكاً امتزازياً ضعيفاً بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها ، ولتأصر ذراتها مع بعضها في المادة نفسها . إذ يتم الامتزاز على هذه الأسطح بواسطة قوى التجاذب الطبيعي، ويدعى هذا النوع من الامتزاز الطبيعي ، أو الفيزيائي وفي بعض الأحيان يسمّى بامتزاز فاندرفالز (Vander Waals Adsorption) . فعلى سبيل المثال يمكن لغاز النتروجين ان يعاني لمتزازاً فيزيائياً على سطح أي مادة صلبة شرط إن تكون درجة الحرارة اقل من درجة الغليان المادة الممتزة (18).

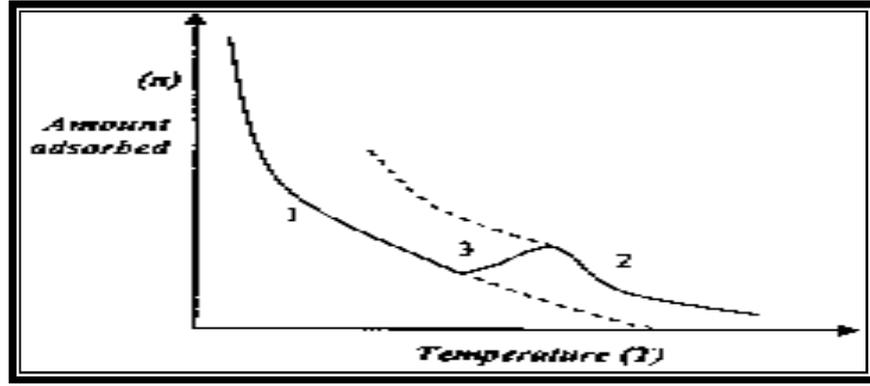
### 1-2-2-2 : الامتزاز الكيميائي

#### *Chemical Adsorption*

هو عبارة عن قوى ذات طبيعة كيميائية بين الذرات ، أو الجزيئات الممتزة والسطح الماز . وهناك أسطح تُعد نشطة في عملية الامتزاز ، وذلك لعدم تشبع ذراتها إلكترونياً ، وتبقى ذرات هذه الأسطح غير مشبعة إلكترونياً على رغم من الأواصر التي تكوّن بها مع الذرات المجاورة ، إذ تميل هذه الأسطح الى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات، أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح . وهنا لابدّ من الإشارة الى إن الامتزاز الكيميائي يحدث في درجات حرارية تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة . فقد يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول الى امتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية ، كما في حالة امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل (Ni) . والشكل (2-1) يوضح هذه الظاهرة (13).

الجدول (1-1) : الفروقات بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي (13,19,20).

ت	الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
1.	حرارة الامتزاز $\Delta H$ أكثر من 80 KJ/ mol	حرارة الامتزاز $\Delta H$ أقل من 40KJ/ mol
2.	تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لعملية الامتزاز	تتكون عدة طبقات من المادة الممتزة على السطح الماز
3.	يحدث الامتزاز عند درجات حرارة أعلى من درجة غليان المادة الممتزة	يحدث الامتزاز عند درجات حرارية اقل من درجة غليان المادة الممتزة
4.	مقدار الزيادة في الكمية التي يمكن ان تمتز تنقص مع كل زيادة في ضغط المادة الممتزة	مقدار الزيادة في الكمية التي يمكن ان تمتز تزداد مع كل زيادة في ضغط المادة الممتزة
5.	الكمية التي يمكن ان تمتز على السطح تعتمد على كل من المادة الممتزة والمادة المازة	الكمية التي يمكن ان تمتز على السطح تكون دالة اكثر للمادة الممتزة
6.	تحتاج عملية الامتزاز الى طاقة تنشيط لان الامتزاز الكيميائي يعد الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي	لا تحتاج الى طاقة تنشيط
7.	يتميز بالخصوصية (Specificity) يحدث على سطوح معينة في ظروف معينة، وقد لا يحدث على سطوح أخرى عند توفر الظروف نفسها أو على السطوح نفسها عند تغير الظروف المناسبة	لا يمتلك مثل تلك الخصوصية
8.	انتقائي وغير عكسي	عكسي وغير انتقائي
9.	الامتزاز يكون موضعياً (Localized) ، أي ؛ أن الجزيئة لا تمتلك قابلية على الحركة من مكان امتزازها	الامتزاز الفيزيائي يكون لا موضعياً ، إذ تكون للذرة أو الجزيئة الممتزة على السطح قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة على السطح .



الشكل (1-2) : انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي بزيادة درجة الحرارة 1- امتزاز فيزيائي

2- امتزاز كيميائي 3- المنطقة الانتقالية

### Adsorption from solution

### 3-1. الامتزاز من المحلول

إن عملية امتزاز مذاب من محلول على سطح المادة الصلبة المارة عملية معقدة ، وتختلف عن امتزاز الغازات أو السوائل النقية على المواد الصلبة ، والسبب في ذلك يعزى الى أن المحلول يحتوي على أكثر من مادة ( على الأقل مادتين مذاب ومذيب) تتنافس على المواقع الفعالة المتوافرة للامتزاز (21). ويعتمد هذا النوع من الامتزاز على خواص التداخلات التي تحصل بين المذاب والمذيب في المحلول أو طبيعتها إضافة الى التدخلات التي تحصل مع السطح الماز ، مثل: إزالة المواد الملوثة من المحاليل باستخدام الفحم المنشط وكذلك في تقنية الفصل الكروموتوكرافي (14) .

تتم عملية الامتزاز من المحلول بأربعة خطوات أساسية هي (22) :

- 1- إقتراب جزيئات المذاب من السطح الماز .
- 2- بدء الارتباط أو التآصر مع السطح الماز.
- 3- هجرة جزيئات المذاب من مواقع السطح الماز الى داخل المسامات الموجودة على السطح الماز (Pores of the Adsorbent) .

4- تداخل جزئيات المذاب والمواقع المتوفرة له على السطوح الداخلية مرتبطة بالمسامات (Poress) والقنوات الدقيقة الشعرية للسطح الصلب الماز .

#### 1-4. العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

##### *Factors Influencing Adsorption process*

هناك عدة عوامل تؤثر في عملية الامتزاز، وهي كالتالي :

#### 1-4-1. تركيز المادة الممتزة *Concentration of Adsorbate*

كمية المادة الممتزة تعتمد على وزن معين من السطح الماز يزداد بزيادة تركيز المحلول، وذلك بثبوت درجة الحرارة (23).

#### 1-4-2. خواص المادة الممتزة *The Adsorbate properties*

كمية الامتزاز تعتمد على طبيعة المادة الممتزة ، وعلى صفاتها وخصائصها الفيزيائية ، والكيميائية ، والقطبية ، وحجم الجزئيات الممتزة ، والكيمياء الفراغية لها (وجود المجاميع المعوضة ) ، كل هذه الصفات تؤثر على قابلية الامتزاز (24,25) . فمثلاً امتزاز المواد التي بها مجاميع معوضة على الحلقة الاروماتية يكون اقل من امتزاز البنزين في التراكيز الواطئة ، إذ إن المجاميع المعوضة تؤدي الى زيادة المسافة بين مستوى الحلقة الاروماتية والسطح الماز (إذا كان مستوى الحلقة موازي للسطح الماز ) ، او بين مستويات الحلقات المتجاورة ( إذا كان الاستواء عمودياً على السطح الماز ) . أما المركبات الاروماتية فيكون امتزازها اقوى من المركبات الاليفاتية وذلك لان الحلقة سوف تُمتز بشكل موازي للسطح(26).

### 3-4-1. طبيعة السطح الماز

### *Nature of the Adsorbent*

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ، ووجود مجاميع قطبية على السطح ، يساعدها على الارتباط مع المكونات الأكثر قطبية في المحلول . كذلك يتأثر الامتزاز بالمساحة السطحية ، وحجم المسامات، وزيادة المواقع الفعالة على السطح (28,27). إذ يزداد الامتزاز على المادة الصلبة مع نقصان حجم جسيماتها (زيادة المساحة السطحية) ، لذلك نجد ان المادة المازة التي تمتلك مسامات مفتوحة ضيقة (Narrow – porous) لها قابلية وقوة أكبر على الامتزاز، ولكن يجب مراعاة حجم الجزيئة الممتزة . إذ لا يمكن للمادة المازة ذات المسامية الضيقة ان تمتز الجزيئات ذات الحجم الأكبر من حجم المسامات لذلك فإن كمية الامتزاز تزداد بزيادة المساحة السطحية للسطح الماز، بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح مما يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز (14)

### 4-4-1. تأثير درجة الحرارة

### *Effect of temperature*

أن تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز يعتمد على نوع الامتزاز، وطبيعة كلاً من المادة المازة والمادة الممتزة (29) . إن عملية الامتزاز هي عملية طاردة للحرارة (Exothermic process) وحسب قاعدة لي شاتيليه (Le-Chatelier's) " فإن نقصان درجة حرارة النظام يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز " (30) . هذا على أساس عدم حصول أنتشار داخل مسامات السطح الماز، وكذلك عدم حصول عملية امتصاص (31) ، ويعزى هذا الى أن زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات المادة الممتزة على السطح الماز مما يؤدي الى انفصالها من على السطح الماز وعودتها الى داخل المحلول (32) . ألا أن هذا لا يمنع من شذوذ بعض أنواع الامتزاز، فقد وجد أن زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز، وإن عملية الامتزاز في هذه الحالة من النوع الماص للحرارة (Endothermic process) (27) .

في الامتزاز الكيميائي، فإن كمية المادة الممتزة ربما تقل أو تزداد عند زيادة درجة الحرارة اعتماداً على نوع التداخلات ، والارتباط بين السطح الماز وجزيئات المادة الممتزة ، بينما في الامتزاز الفيزيائي ، فإن النقصان في درجات الحرارة يؤدي الى تحسين مستوى الامتزاز (33) .

### *Effect of Ionic strength*

### 5-4-1. تأثير الشدة الأيونية

تلعب الشدة الأيونية للأملاح الألكتروليتية دوراً كبيراً في عملية الامتزاز حيث تؤثر من جهة على ذوبانية المادة الممتزة ، ومن جهة أخرى على الصفات الفيزيائية للسطح الماز، فإذا كانت ذوبانية الأملاح المستخدمة أعلى من ذوبانية المادة الممتزة في المذيب فإن هذا يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز هذا من ناحية ومن ناحية أخرى إذا كانت المادة الممتزة بصورة أيونية ، فإن زيادة الشدة الأيونية تؤدي الى زيادة ذوبانية المادة الممتزة (21) لذلك يتوقع أن تقل سعة الامتزاز وفي بعض حالات الامتزاز قد تحصل منافسة بين المادة الممتزة والأملاح الأيونية على المواقع الفعالة للسطح الماز ، فإذا كانت سرعة امتزاز هذه الأملاح أسرع من المادة الممتزة ، فإن هذا يؤدي الى التقليل من سعة الامتزاز (34، 35) .

### *Effect of pH*

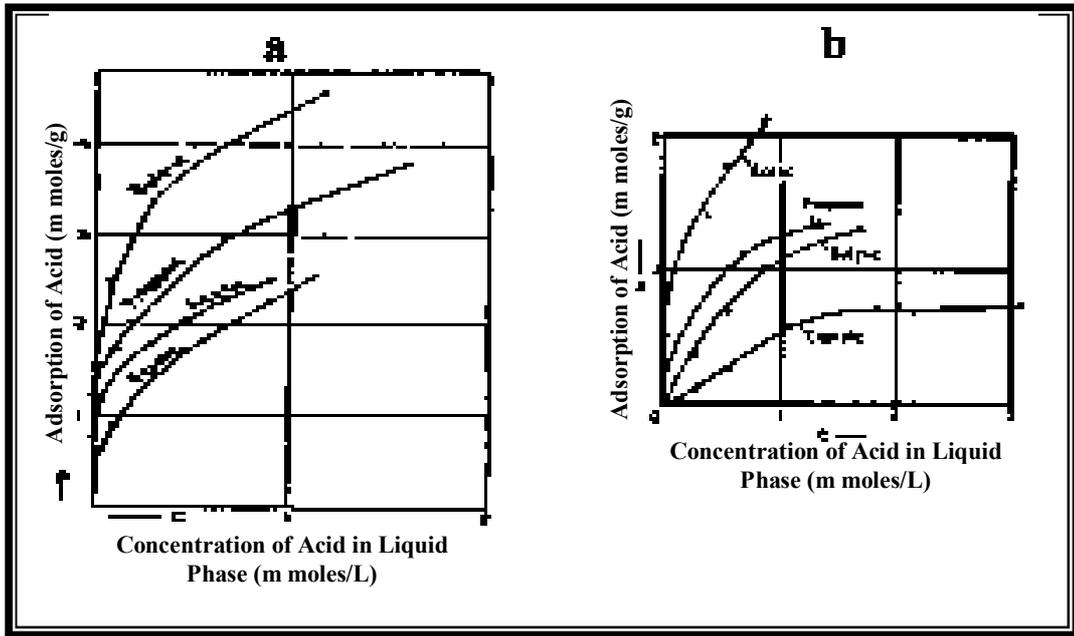
### 6-4-1. تأثير الدالة الحامضية

تؤثر قيمة الدالة الحامضية للمحلول على كفاءة حدوث عملية الامتزاز نتيجة لتأثيرها على كل من المادة الممتزة والسطح الماز. حيث تتأثر السطوح غير المتجانسة (Heterogeneous) مثل: الأطيان التي تحتوي على مواقع مشحونة بشحنة موجبة ، وأخرى سالبة بتغير حامضية المحلول مما يؤدي الى تغيير سعة الامتزاز (36). وفي بعض الأحيان قد يؤدي الى زيادة ذوبانية الممتز في المحلول ، وهذا بدوره يقود الى تقليل في سعة الامتزاز ، إذ أن فعالية أيونات  $H^+$  أو  $OH^-$  تعتمد على زيادة الدالة الحامضية للمحلول، أو نقصانها (37) .

### *Solvent Effect and Traube's Rule*

### 7-4-1. تأثير المذيب وقاعدة تروبي

يؤثر المذيب في عملية الامتزاز من خلال قابليته على التداخل مع الممتز (المذاب). وان تداخل المذيب مع السطح الماز يعتمد على التركيب الكيميائي لكل منهما، كما أن تداخل المذيب مع الممتز (المذاب) في الطبقة الممتزة على السطح الماز يؤثر في عملية الامتزاز أيضاً. وبصورة عامة فإن الذوبانية الواطئة للممتز في المذيب تقود الى سعة امتزاز اكبر<sup>(25)</sup>. ومن بين أهم التجارب الأولية التي أشارت إلى تأثير نوعية المذيب الى جانب تأثير السطح الماز هي دراسة قاعدة تروبي والتي سميت بأسمه (Traube's rule) والتي تنص: " تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية " ويوضح الشكل (3-1) علاقة سعة الامتزاز بالسلسلة من الحوامض الكربوكسيلية<sup>(38)</sup>.



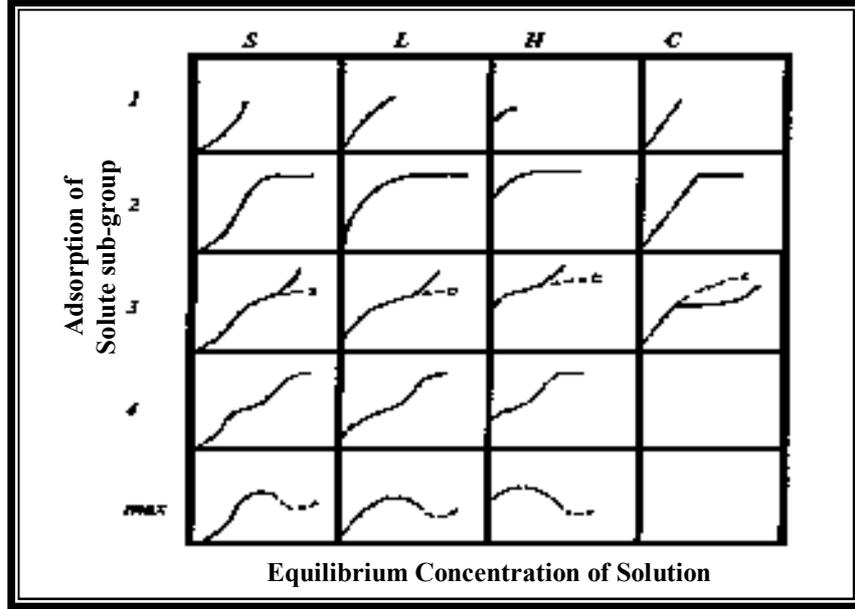
الشكل (3-1): قاعدة تروبي (a) - امتزاز أحماض كربوكسيلية على سطح الكربون في

محاليل مائية، (b) - امتزاز أحماض كربوكسيلية على هلام السليكا في التلوين

## 5-1. أيزوثيرمات الامتزاز

### Adsorption Isotherms

هي العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الماز والتركيز (في حالة المحلول) أو الضغط (في حالة الغاز) للمادة الممتزة عند حالة الاتزان وعند درجة حرارة ثابتة .  
قام (Giles) وجماعته بتصنيف أيزوثيرمات الأمتزاز من المحاليل على سطوح المواد الصلبة الى أربع مجاميع رئيسية هي (S,L,H,C) وتوجد ضمن هذه المجاميع الرئيسية مجاميع ثانوية (1,2,3,4, max) ، وكما هو موضح بالشكل (4-1) بالاعتماد على زيادة تركيز المذاب في المحلول(40,39).



الشكل (4-1) : أيزوثيرمات الأمتزاز وفق تصنيف (Giles)

ويمكن توضيح هذه الأصناف وكما يأتي :

**1- الصنف (S):** يشير الى أنَّ المذيب قد يعاني ملتزاً شديداً وانجذاباً عالياً للجزيئات باتجاه طبقة الامتزاز، ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه عمودياً ، أو مائلاً على السطح الماز .

**2- الصنف (L):** ان هذا الصنف خاص بنوع لانكماير، فيكون توجه الجزيئات الممتزة على الطبقة السطحية للمادة المازة أفقياً، أي: أن المحور الأكبر للجزيئات الممتزة يكون موازياً للسطح

الماز، وكما هو الحال في أمتزاز السلاسل الكاربونية ، أو الهيدروكاربونية الحلقية . كما أنّ الامتزاز يكون أحادي الطبقة ، وتكون المادة المذابة هي المادة الممتزة على السطح أكثر من المذيب .

**3- الصنف (H):** هذا الصنف نحصل عليه عندما يكون هناك ألفة عالية بين جزيئات المادة الممتزة ، والسطح الماز، وهذا الصنف يلاحظ في المحاليل المخففة جداً ، كما يمثل أمتزاز جزيئات كبيرة جداً مثل البوليمرات .

**4- الصنف (C):** يشير هذا الصنف الى حصول امتزاز كيميائي ، إذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت (Constant Partition) بين المادة الممتزة من جهة ، وبين المحلول مع السطح من جهة أخرى . ونحصل عليه عندما يكون دخول المادة الممتزة الى داخل السطح الماز أسرع مقارنة مع جزيئات المذيب .

### 1-5-1. معادلة لانكماير للامتزاز *Langmuir Adsorption Equation*

وضع العالم لانكماير معالجة رياضية خاصة لعملية الامتزاز ففي سنة 1916 اقترح معادلة لتفسير أيزوثيرم الامتزاز من نوع (L) وبحسب تصنيف (Giles) ان هذه المعادلة اعتمدت على عدد من الفرضيات وهي كما يأتي (42,41):

1- أن سطح المادة الصلبة يحتوي على مواقع أمتزاز سميت مواقع فعّالة ، وكل موقع من هذه المواقع ، يمكن إن يحصل عليه أمتزاز جزيئة واحدة من المادة الممتزة .

2- أن جميع طاقة هذه المواقع متكافئة .

3- أن هذه المواقع جميعها لها القابلية نفسها على أمتزاز جزيئات المادة الممتزة ، إذ يكون الامتزاز على موقع معين لا يتأثر بالامتزاز على الموقع المجاور له .

ومن هذه الفرضيات نستنتج أن الأمتزاز يكون من طبقة واحدة أحادي الجزيئة ( Monolayer ) ، إذ تزداد الكمية الممتزة على السطح زيادة سريعة في البداية، ثم تبدأ في اللثبات تدريجياً ، وذلك بسبب انفصال بعض الجزيئات من السطح نتيجة التهيّج الحراري مؤثياً الى ما يعرف بالابتزاز (Desorption) ، وعندما تتساوى سرعة الأمتزاز مع سرعة الابتزاز تكون في حالة توازن.

$$Q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + aC_e} \quad \dots\dots\dots(1-1)$$

وبعد ترتيب المعادلة (2-1) تصبح كالآتي :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a}{K_L} \cdot C_e \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

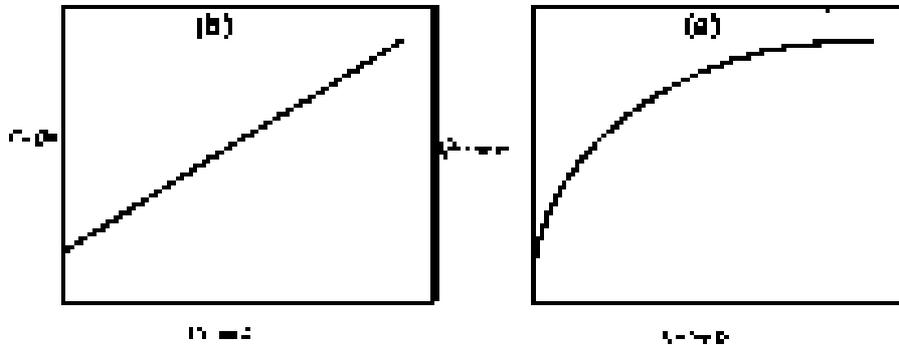
إذ أن:  $C_e$  تركيز المذاب عند الاتزان (mg/L).

$Q_e$  كمية المادة الممتزة (mg/g) .

$a, K_L$  ثوابت لانكماير التجريبية.

وعند رسم  $C_e/Q_e$  مقابل  $C_e$  فان الميل يساوي  $a/K_L$  وتقاطعها يساوي القيمة  $1/K_L$ . كما في

الشكل (5-1).



الشكل ( 5-1 ) : ايزوثيرم لانكماير (a) الصورة غير الخطية (b) الصورة الخطية للايزوثيرم

## 1-5-2. معادلة فريندلش للامتزاز

### *Freundlich Adsorption Equation*

لا تنطبق معادلة لانكماير على العديد من أنظمة الامتزاز من المحلول وذلك ؛ لان اغلب السطوح الصلبة تكون غير متجانسة (Heterogeneous) ، وان الامتزاز قد لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة ، وإنما متعدد الطبقات (Multilayer) (14) ، لذلك وضع العالم الألماني فريندلش (1926) معادلة وصفية مهمة (Empirical Equation) في حالة الامتزاز من المحلول تعالج الامتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة ، وكذلك الامتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة ، وإنما متعدد الطبقات ويمكن تمثيل معادلة فريندلش كما يأتي (45,44):

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(3-1)$$

إذ أن :  $Q_e$  = كمية المادة الممتزة بوحدة mg/g

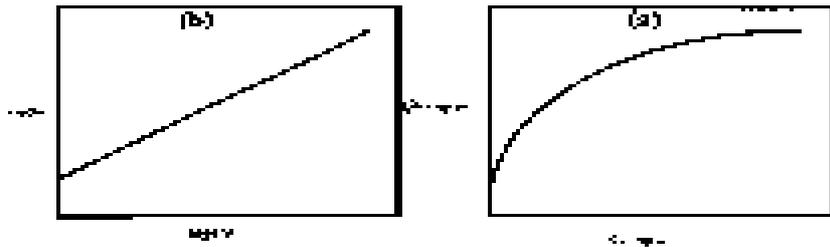
$C_e$  = التركيز عند الاتزان بوحدة mg/L

$n, K_F$  = ثوابت فريندلش والتي تعتمد على طبيعة كل من الممتز، والماز، ودرجة

الحرارة ، وبأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة (4-1) بالشكل الآتي :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(4-1)$$

ويرسم  $\log Q_e$  مقابل  $\log C_e$  نحصل على خط مستقيم ميله  $1/n$  يمثل شدة الامتزاز، والنقاط  $(\log K_F)$  ، ويمثل سعة الامتزاز كما في الشكل (6-1) .



الشكل (6-1): ايزوثيرم فريندلش (a) الصورة غير الخطية (b) الصورة الخطية للايزوثيرم

### 3-5-1. معادلة تيمكن للامتزاز

### Temkin Adsorption Equation

لقد درس كل من Temkin and Pyzhev تأثير بعض التداخلات غير المباشرة من نوع مادة مازة - ممتزة على ايزوثيرمات الامتزاز ، واقترحوا أن هذه التداخلات هي سبب النقصان الخطي لحرارة الامتزاز مع زيادة تغطية السطح الناتج من التداخل بين المادة المازة والممتزة. أن معادلة ايزوثيرم تيمكن تعطى عادة بالشكل الآتي (47,46) .

$$Q_e = B \ln (K_T \cdot C_e) \quad \dots\dots\dots(5-1)$$

إذ أن :  $K_T$  = ثابت التوازن ويشير الى أقصى طاقة تأصر ( $L.g^{-1}$ )

$B$  = ثابت ايزوثيرم تيمكن : والتي يحسب من المعادلة الآتية:

$$B = \frac{R.T}{b} \quad \dots\dots\dots(6-1)$$

إذ أن :  $b$  = حرارة الامتزاز ( $J.mol^{-1}$ )

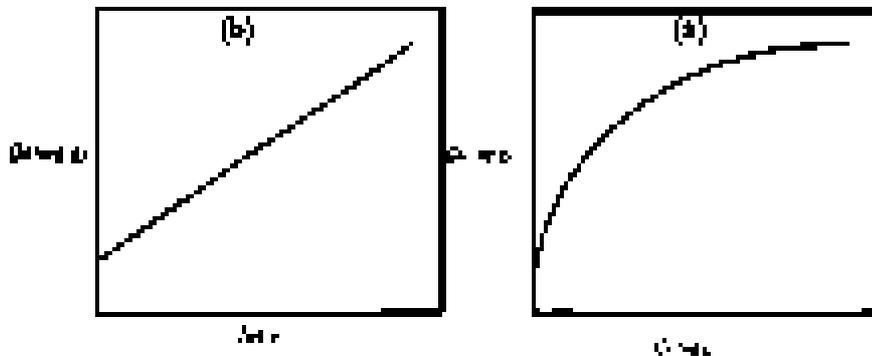
$R$  = ثابت الغازات ( $8.314 J.mol^{-1}.k^{-1}$ )

$T$  = درجة حرارة الامتزاز (K)

يتم الحصول على خطية هذه المعادلة من إعادة ترتيب المعادلة (5-1).

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \dots\dots\dots(7-1)$$

بواسطة رسم  $Q_e$  مقابل  $\ln C_e$  قيم  $B$  ،  $K_t$  تحسب من الميل والتقاطع ، على التوالي.



الشكل (7-1): ايزوثيرم تيمكن (a) الصورة غير الخطية (b) الصورة الخطية للايزوثيرم

## 6-1. حركية الامتزاز

### Adsorption Kinetic

يطلق مصطلح (حركية الامتزاز) على سرعة سحب الجزيئات الممتزة من المحلول وارتدادها بالمادة المازة بعد التغلب على كل القوى الجزيئية البينية والضمنية التي تعيق عملية الامتزاز في المحلول. ولحركية الامتزاز أهمية كبيرة ، فهي تحدد المدة الزمنية التي تحدث خلالها عملية الامتزاز ، والوصول الى حالة الاتزان التي تتوقف بعدها عملية الامتزاز، وإن حركية الامتزاز تعتمد على عوامل كثيرة، منها: تركيز المادة الممتزة ، ومواقع السطح المشاركة في الامتزاز ، ودرجة الحرارة ، ووجود العامل المساعد<sup>(48)</sup> . وهناك عدة نماذج حركية تصف آلية التحكم في عملية الامتزاز ، واختبار البيانات التجريبية .

### Pseudo-First Order Model

### 1-6-1. نموذج المرتبة الأولى - الكاذبة

في عام 1898 وجد العالم Lagergren معادلة المرتبة الأولى لامتزاز المواد المذابة من المحلول السائل على الفحم (Charcoal). وكان في المعادلة Lagergren الحركية الأولى لامتزاز النظام (سائل - صلب) تعتمد على قدرة المادة الصلبة، وتستخدم على نطاق واسع لوصف حركية الامتزاز. هذا النموذج يفترض أن معدل تغير امتصاص المذاب مع الوقت يتناسب طردياً مع الفرق في تركيز التشبع ومقدار امتصاص المادة الصلبة مع مرور الوقت وتسمى معادلة Lagergren معادلة المرتبة الأولى - الكاذبة<sup>(49)</sup> ، هذا المعادلة هي:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \dots\dots\dots(8-1)$$

حيث أن :  $Q_e$ ،  $Q_t$  هما الكميات الممتزة عند زمن  $t$  وعند التوازن ( $mg.g^{-1}$ )، على التوالي ،  $k_1$  هو ثابت معادلة المرتبة الأولى - الكاذبة لعملية الامتزاز ( $min^{-1}$ ).

بعد التكامل وتطبيق الشروط الحدودية  $t = 0$  الى  $t = t$  ،  $Q_t = 0$  الى  $Q_t = t$  تصبح

المعادلة كالاتي:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1.t \quad \dots\dots\dots(9-1)$$

وعند الرسم  $\log(Q_e - Q_t)$  مقابل  $t$  يعطي خطاً مستقيماً يمثل حركية المرتبة الأولى ، والذي يسمح بحساب ثابت سرعة الامتزاز  $k_1$  .

### 2-6-1. نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة *Pseudo-Second Order Model*

يمكن وصف حركية الامتزاز من خلال نموذج المرتبة الثانية- الكاذبة . والمعادلة التفاضلية

كالاتي (50، 51):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \dots\dots\dots(10-1)$$

$k_2$  : هو ثابت معدل التوازن لامتزاز من المرتبة الثانية - الكاذبة ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

بعد التكامل المعادلة وتطبيق الشروط الحدودية  $t = 0$  الى  $t = t$  ،  $Q_t = 0$  الى  $Q_t = t$  تصبح

المعادلة كالاتي:

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2.t \quad \dots\dots\dots(11-1)$$

وإعادة ترتيب المعادلة (11-1) تصبح بصورة خطية كالاتي:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t \quad \dots\dots\dots(12-1)$$

بما أن السرعة الابتدائية للامتزاز (**h**) هي :

$$h = k_2 Q_e^2 \quad \dots\dots\dots(13-1)$$

إذ تصبح المعادلة (12-1) كالاتي :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{h} + \left( \frac{1}{Q_e} \right) t \quad \dots\dots\dots(14-1)$$

يمكن الحصول على الدوال (  $h$  ,  $Q_e$  and  $k_2$  ) مباشرة من التقاطع والميل عند الرسم بين  $t/Q_t$  مقابل  $t$ .

## 7-1. ثرموديناميكية الامتزاز *Thermodynamic of Adsorption*

أن دراسة ثرموديناميكية الامتزاز تعطينا فكرة عن قوة الاصرة ، عشوائية النظام ، وتلقائية العملية . إذ يتم التعرف على الدوال الثرموديناميكية من خلال دراسة ايزوثيرمات الامتزاز بدرجات حرارية مختلفة . ان عملية الامتزاز عادة تكون مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة للسطح وذلك لأنها عملية تلقائية ، كما يرافقها نقصان في الانتروبي ( $\Delta S$ ) لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح ، ومن ثم فإنها تفقد بعض درجات الحرية (Degrees of Freedom) ويترتب على نقصان الطاقة الحرة والانتروبي في وقت واحد نقصان الانتالبي ( $\Delta H$ ) وذلك بحسب معادلة كيبس (Gibbs).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(15-1)$$

وبحسب هذه المعادلة فإن الانتالبي تكون سالبة واكبر من ( $T\Delta S$ ) ومن الدراسات الثرموديناميكية يمكن إيجاد حرارة الامتزاز المصاحبة للعملية (Heat of Adsorption) ، وهي مقدار التغير في المحتوى الحراري لنظام الامتزاز، أو كمية الحرارة الناتجة عن امتزاز كمية معينة من المادة الممتزة على السطح الماز، والتي تفيد في معرفة قوة الأواصر التي تحدث بين الجزيئات التي تمتز على السطح وجزيئات السطح الماز، ومن معرفة قوى الأواصر يتم معرفة نوع الأواصر<sup>(52)</sup>. وأن حرارة الامتزاز من المحلول هي أقل بكثير من حرارة امتزاز غاز على

سطح مادة صلبة كذلك يتطاب الوصف الترموديناميكي لعملية الامتزاج معرفة معاملات التفاعل وظروفه وبالتحديد دالتي الانتالبي والانتروبي في النظام (53,25).

ويمكن إيجاد حرارة الامتزاج من حساب اعتمادية ضغط الاتزان أو تركيزه على درجة الحرارة وذلك من أيزوثيرمات الامتزاج عند درجات حرارية مختلفة ، إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الامتزاج وتستخدم قيمتان للتركيز أو الضغط عند الاتزان (C<sub>e1</sub> , C<sub>e2</sub>) , (P<sub>1</sub> , P<sub>2</sub>) في درجة حرارة (T<sub>1</sub> , T<sub>2</sub>) على الايزوثيرمين وتعوض هذه القيم في معادلة فانن - هوف أرهينوس (Van't Hoff – Arrhenius equation) وكما يأتي (25) :

$$\ln \frac{Xm_2}{Xm_1} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \dots\dots\dots(16-1)$$

إذ إنه : X<sub>m</sub> هي اعلى كمية من المادة الممتزة عند قيمة محددة من التركيز عند الاتزان (شرط الـ C<sub>e</sub> ثابتة) وتقاس الـ X<sub>m</sub> عند درجات حرارية مختلفة .

$$R = \text{الثابت العام للغازات} = 8.314 \text{ J/K.mol}$$

ويمكن وضع المعادلة (16-1) بالشكل الآتي :

$$\ln Xm = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{const} \dots\dots\dots(17-1)$$

وعند رسم lnX<sub>m</sub> مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T) نحصل على خط مستقيم له ميل قيمته (-ΔH/R) ومن قيمة الميل نحصل على ΔH .

إما قيمة ΔG فيتم حسابها من قيمة ثابت التوازن (K<sub>eq</sub>) بدرجات حرارية معينة ومن المعادلتين (18-1) و (19-1) .

$$K_{eq} = \frac{Q_e \cdot m(g)}{C_e \cdot V(L)} \dots\dots\dots(18-1)$$

إذ أن :  $Q_e =$  كمية المادة الممتزة مقاسة بـ (mg /g)

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

$V =$  حجم المحلول الممتز مقاساً بـ اللتر (L)

$m =$  وزن السطح الماز مقاساً بغرام (g)

والمعادلة (19-1)

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{eq} \quad \dots\dots\dots (19-1)$$

إذ أن :  $T =$  درجة الحرارة المطلقة

$R =$  ثابت الغازات  $8.314 \text{ J/K.mol}$

في حين يمكن حساب التغير في الانتروبي من معادلة كبس (15-1) . كذلك يمكن حساب

$\Delta H$  ,  $\Delta S$  بطريقة أخرى .

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad \dots\dots\dots(20-1)$$

نعوض المعادلة (15-1) في المعادلة (20-1) نحصل على

:

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \quad \dots\dots\dots(21-1)$$

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \dots\dots\dots(22-1)$$

عند رسم  $\ln K_{eq}$  مقابل مقلوب درجة الحرارة  $1/T$  نحصل على خط مستقيم ميله  $= \Delta H/$

$-R$  وتقاطعه يمثل  $\Delta S / R$  ثم نحسب  $\Delta G$  من معادلة كبس (15-1) .

## 8-1. عملية الابتزاز

## Desorption process

العملية المعاكسة للامتزاز أي انفصال الجزيئات أو الذرات أو الأيونات الممتزة عن السطح الماز وهذا يتطلب أسترجاع الطاقة المتحررة الى النظام ، ويحدث الابتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز والمادة الممتزة ، كما إن معدل الابتزاز بوجود المذيب المناسب يمكن أن يكون دليلاً مفيداً على معرفة نوع التداخل بين المادة الممتزة والسطح الماز (54) .

## 9-1. التلوث بأيونات العناصر الفلزية *The Pollution with Metal Ions*

إنّ التطور الحاصل في الصناعات العصرية أدى إلى زيادة كبيرة في تلوث البيئة ، لأنّ نصف هذه المعادن السامة منتشرة في البيئة بكميات تشكل خطراً على صحّة البشر مسببة أمراضاً سرطانية (55، 56) .

وأن المركبات المعدنية السامة الملامسة لسطح الأرض يمكنها ان تلوث المياه الجوفية من خلال التسريب من التربة بعد سقوط الأمطار والثلوج. وأن إحدى المشاكل المهمة هو تراكم المعادن السامة في النباتات الذي بدوره يؤدي الى التأثير الضار للكائنات البشرية والحيوانية (57) .

معظم العناصر الفلزية قابلة للتحلل ، ووجود تلك الأيونات في البيئة المائية شائع بسبب النشاطات الصناعية، وهذا الأمر يدعو الى القلق؛ لأن العديد منها يكون ذا سمية عالية. وان من أهم مصادر التلوث بأيونات العناصر الفلزية هي النشاطات الصناعية وتشملها فإيات من الصناعات المعدنية ، وعمليات الدباغة ، والطلاء الكهربائي ، وصناعة البطاريات ، وغيرها من النشاطات الأخرى (58) .

## 10-1. الرصاص

### Lead

هو عنصر فلزي انتقالي لين ، ثقيل ، عدده الذري 82 ، يرمز له (Pb) وكلمة الرصاص تعني بالإغريقية (plumbum) (59) . وأحد عناصر مجموعة الكربون في الجدول الدوري فهو من الفلزات الثقيلة ، ويعد من أقدم السموم الصناعية(60). إذ يستعمل الرصاص في بطاريات السيارات ، لصنع غطاء الأسلاك، وصحائف واقية للأسقف ، وأنايب مياه المصارف، وتبطين الدوائر في تصنيع حمض الكبريتيك(61) ، والحماية من الإشعاع مثل: غرف الأشعة السينية(62). وإن الرصاص من المعادن السامة الذي يمكن أن تسبب تلف في الارتباطات العصبية (وخصوصا في الأطفال الصغار). والتعرض لمدى بعيد من الرصاص ، أو أملاحه (خصوصا الأملاح الذائبة أو الأكاسيد القوية  $PbO_2$ ) والذي يمكن أن يسبب المرض الكلوي (63) ، ويسبب ضعفاً شديداً في الكلية والكبد وارتفاع ضغط الدم(6).

## 11-1. الكاديوم

### Cadmium

عنصر فلزي انتقالي عدده الذري 48 يرمز له (Cd) وكلمة كاديوم تعني بالاعريقية (Calamine) ، أكتشف الكاديوم من قبل العالم الألماني فريدرج ستروماير (Friedrich Strohmeyer) عام 1817 وهو معدن صلب ذو لون ابيض-رصاصي، لين، مرن، سهل الطرق ، وسام . حيث يستعمل في صناعة البطاريات ، والطلاء الكهربائي ، ولحيم المعادن ، ويستعمل مادة مثبتة في صناعة البلاستيك. إن استعمال معدن الكاديوم في المجالات الصناعية ، مثل: صناعة الأصباغ، والبطاريات ، والبلاستيك ، وغيرها، تنتج عنه مخاطر وظيفية كبيرة للعاملين في هذا المجال وإنّ لسنتشاق أبخرة الكاديوم يُسبب الحمى التي قد تتطور الى

التهاب الرئتين، والاستسقاء الرئوي ، وتسبب تدمير كريات الدم الحمر، والغثيان ، واللحاح ،  
والتهور الكلوي المزمن ، وتشوة الهيكل العظمي<sup>(65,64)</sup> .

## *Chromium*

## 12-1. الكروم

فلز انتقالي يُرمز له (Cr) وأسم العنصر مشتق من كلمة اغريقية (Chroma) وتعني (لون). اكتشف الكروميوم من قبل الكيميائي يوهن غوتليب (Johann Gottlob) عام 1761 من مركب كرومات الرصاص الأحمر المائل إلى البرتقالي وأسماه (الرصاص الأحمر) تمكن لويس نيكولاس (Louis Nicolas) عام 1797 من تحضيره من اختزال أكسيد الكروم الثلاثي ( $Cr_2O_3$ ) بواسطة فحم الخشب. الكروميوم معدن فضي اللون يميل إلى الزرقة العالية، صلب ذو بريق ولمعان، عديم الطعم والرائحة، سهل الطرق وذو مقاومة عالية للتآكل<sup>(66, 67)</sup>. حيث يستعمل عنصر الكروميوم في صناعة الفولاذ، وكما مادة مثبتة في عملية دباغة الجلد ، وأنتاج الياقوت ، وصناعة الأصباغ ، وفي إنتاج البوليمرات مثل: (البولي اثلين)<sup>(68)</sup>. إذ يمكن لبعض المنتجات الحاوية على الكروميوم ان تُسبب التهاب الجلد الذي يؤدي إلى تقرح الجلد، ولاسيما لدى الأشخاص الذين يعملون في الدباغة ، والطلاء الكهربائي، وغيرها. وبعض مركبات الكروميوم تكون سامة إذا استنشقت أو ابتلعت، وبعضها مهيجة للعين ، والأغشية المخاطية ، وقد تكون مواد مسرطنة للبشر، لاسيما إذا كانت موجودة في مياه الشرب<sup>(69)</sup>.

## *Literature Survey*

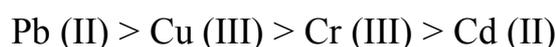
## 13-1. مراجعة الأدبيات

قدّمت العديد من الدراسات الخاصة بموضوع الامتزاز من المحلول في مختلف

المجالات منها : (الطب ، والصناعة ، ومعالجة التسمم ، وغيرها).

درس (Muhammad)<sup>(70)</sup> وجماعته امتزاز ايونات Cd(II),Cr(III),Cu(II)

pb(II) على سطح الرمل ، وقد دلت النتائج إن امتزاز هذه الأيونات الثقيلة يخضع الى ايزوثيرم لانكماير وفريندلش ، وكانت قدرة الرمل على امتزاز أيون الرصاص عالية يتبعها ايون النحاس ، الكروم ثم الكادميوم .



أما (Unuabonah)<sup>(71)</sup> وجماعته فقد درس امتزاز ايوني الرصاص pb(II)

والكادميوم Cd (II) على سطح الكاؤولين المعالج مع رابع بورات الصوديوم ، وبينت النتائج أن سعة الامتزاز تزداد لكلا الايونين عند (25°C) وان الزيادة في درجة الحرارة تزيد من الامتزاز وان الامتزاز لهذين الأيونين يتبع ايزوثيرم لانكماير، وقد حسبت الدوال الترموديناميكية المتمثلة بـ: (  $\Delta H$  المحتوى الحراري ،  $\Delta S$  الانتروبي ،  $\Delta G$  طاقة جيبس الحرة) .

قام (layth)<sup>(72)</sup> بدراسة امتزاز Cd(II) ، Cr(III) ، Pb(II) من الوسط المائي

بأستخدام سطح قشور الحنطة ومخلفات دبس التمور ، وقد أجريت هذه الدراسة تحت تأثير ظروف مختلفة من: ( pH ، وتركيز ايون الفلز ، ووزن السطح، وحجم الدقائق ، والزمن ، ودرجة الحرارة ) وبينت النتائج ان مخلفات دبس التمور لها سعة امتزاز كبيرة لهذه الايونات ، وان الامتزاز يتبع ايزوثيرم لانكماير ، وفريندلش معاً ، ولقد حسبت الدوال الترموديناميكية (  $\Delta H$  ،  $\Delta S$  ،  $\Delta G$ ) للعملية.

وقام (Michael and Eyebeam)<sup>(73)</sup> بدراسة تأثير درجة الحرارة في إزالة ايونات

الرصاص Pb(II) ، والكادميوم Cd(II) في المتدفق المائي بأستخدام كتلة Caladium (bicolor) العضوية ، وقد جرت الدراسة في مدى حراري يتراوح (30- 80 °C) ، ولقد بينت النتائج ان درجة الحرارة المناسبة لحدوث التشرب (Sorptions) هي 40°C ، وبنسبة تشرب

(Sorption) مقدارها 49.02mg/g للرصاص Pb(II) و 52.63mg/g للكاديوم Cd(II) . وقد حُسبت الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$  ،  $\Delta S$  ،  $\Delta H$ ) وقد كانت عملية الامتزاز تلقائية وباعثة للحرارة وخاضعة الى معادلة فريندلش.

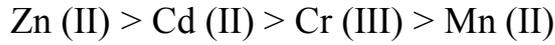
رُست (شيماء) <sup>(74)</sup> إمتزاز أيون الكاديوم من محلوله المائي على سطوح (الجاركول ، الاتابلكايت، ومسحوق ورق سعف النخيل) ، حيث رُست العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز من (درجة الحرارة ، والدالة الحامضية ، والشدة الأيونية ، ووزن السطح ، وحجم الدقائق وزمن التماس) وقد أظهرت النتائج ان عملية إمتزاز أيون الكاديوم Cd(II) على سطحي (الجاركول والاتابلكايت) من النوع الماص للحرارة (Endothermic) ، بينما عملية إمتزاز أيون الكاديوم Cd(II) على سطح مسحوق ورق سعف النخيل فهي من النوع الباعث للحرارة (Exothermic) ، حيث يترتب إمتزاز أيون الكاديوم Cd(II) من محلوله المائي على السطوح المازة الثلاثة على النحو الآتي:

#### الجاركول < طين الاتابلكايت < مسحوق ورق سعف النخيل

وقام (Gaikuad) <sup>(75)</sup> بدراسة قابلية الكربون المنشط المشتق من صدفة جوز الهند في إزالة أيون الكاديوم من محاليله المائية ، وقد بينت نتائج الدراسة إن هذا السطح الماز هو سطح غير تقليدي جيد لإزالة الأيون المذكور من محاليله المائية ، في هذه الدراسة عند pH=6 وزمن رج مقداره (80min.) فإن نسبة الإزالة لايون الكاديوم Cd(II) هي (66%) وأن عملية الإزالة تخضع لايزوثيرم فريندلش للامتزاز مع حساب الثوابت الخاصة بهذه المعادلة .

درست (Maria) <sup>(76)</sup> وجماعتها امتزاز ايونات Cd(II) ، Zn(II) ، Mn(II) ، Cr(III) من المحاليل المائية بوساطة أطيان معدنية . وتمت دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز ( الزمن ، pH ، وتركيز الايون الموجب ) ، وكانت جميع الايزوثيرمات تتبع الشكل (L) من

تصنيف (Giles) ، ولقد حُسبت ثوابت لانكماير ، وان ترتيب سعة الامتزاز للايونات الموجبة يخضع الى الترتيب الآتي:



وأجرى (Sari) وجماعته دراسة حول امتزاز Pb(II) و Cr(III) من المحاليل المائية على سطح طين الـ (Celtek) تحت تأثير ظروف مختلفة (pH وزمن الاتزان ودرجة الحرارة) ، وأظهرت النتائج أن سطح الـ (Celtek) له سعة امتزاز عالية لكلا الايونيين، وان الامتزاز يتبع ايزوثيرم لانكماير وفريندلش، وكذلك تم حساب الانتالبي والانتروبي وطاقة كبس الحرارة<sup>(77)</sup>.

وقام (Bulut , Baysal)<sup>(8)</sup> بدراسة امتزاز ايونات الرصاص من المحلول المائي على نخالة القمح (WB) بوصفها وظيفة من العوامل التجريبية المختلفة . والتي تصف عملية الامتزاز بشكل جيد من قبل نموذج ايزوثيرم لانكماير إذ أن الحد الأقصى لقدرات الامتزاز (69.0,80.7,87.0) عند (20,40,60)، على التوالي . وتم حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G, \Delta H$  and  $\Delta S$ ) للنظام ووجد أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة .

ودرس (Nameni) وآخرون<sup>(78)</sup> امتزاز ايونات الكروم (VI) على نخالة القمح ، وأظهرت النتائج هذه الدراسة أن امتزاز الكروم من نخالة القمح ، وصلت الى التوازن بعد 60 دقيقة . وقد لوحظ وجود تغير طفيف في كفاءة إزالة الكروم ، والحد الأقصى لإزالة الكروم (87.8 %) عند pH=2 ، كمية المادة الممتزة بواسطة نخالة القمح تتخفض عندما يكون تركيز الكروم الابتدائي عالي وجرعة المادة المازة قليلة . وأظهرت النتائج الامتزاز يتبع نموذج ايزوثيرم لانكماير وحركية الامتزاز تتبع المرتبة الثانية - الكاذبة مع قيمة ثابت السرعة  $0.131 \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot (\text{l} \cdot \text{min}^{-1})$  .

فقد أظهرت النتائج إن يمكن استخدام نخالة القمح كبديل منخفض التكلفة للممترات التجارية في إزالة الكروم (VI) من مياه الصرف الصحي.

### *Aim of the Work*

### **14-1. هدف البحث**

يهدف هذا البحث الى دراسة الانتروبي ، والانتالبي، وطاقة كبس الحرة ، بالإضافة الى دراسة حركيات التفاعل ، وإيجاد مرتبة التفاعل ، كما ويهدف الى دراسة الظروف الفضلى من درجة الحرارة والشدة الأيونية والذالة الحامضية ومعرفة قدرة هذا السطح وقابليته على امتزاز أيونات الكادميوم والكروم والرصاص . ومن ناحية أخرى كان لهذه الدراسة مجال تطبيقي آخر من خلال تنقية المياه الملوثة بالمعادن الناتجة من الصناعة بواسطة هذا السطح حيث يمكن استعمال هذه القشور في صناعة الفلاتر أي يمكن عدها إحدى وحدات التنقية .

الفصل الثاني

Chapter two

## *Instruments*

## 1-2. الأجهزة المستخدمة

الجدول (1-2): الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة

<i>No.</i>	<i>Na. Instrument</i>	<i>Model</i>	<i>Source and Country</i>
1.	UV-Visible Spectrophotometer double Beam	UV-1650	Shimadzu , Japan
2.	Atomic Absorption Spectrophotometer	AA-6300	Shimadzu , Japan
3.	FT-IR [Forier Transform Infrared Spectrophotometer]	8000	Shimadzu , Japan
4.	Elemental microanalyzer	EA3000A	Euroea , Italy
5.	Centrifuge	CL008 3000 rpm	JANETZI – T5, Belgium
6.	Shaker water bath	CL002	K&K Scientific, Korea
7.	Electric Balance	± 0.0001g	Sartorius Lab – BL 210S , Germany
8.	Oven	Memort LOD – 080N	Labtech, Korea
9.	pH – meter	BL 210S	Sartorius Ag Gottingen, Germany

## Chemicals

## 2-2. المواد الكيميائية

الجدول (2-2): المواد الكيميائية المستعملة في هذه الدراسة

No.	Chemicals	Formula	Purity	Suppliers
1.	<i>Cadmium nitrate</i>	$Cd(NO_3)_2$	99	<i>BDH</i>
2.	<i>Lead nitrate</i>	$Pb(NO_3)_2$	99.5	<i>BDH</i>
3.	<i>chromium nitrate</i>	$Cr(NO_3)_3$	99	<i>BDH</i>
4.	<i>Hydrochloric Acid</i>	$HCl$	(35-36)*	<i>Fulk</i>
5.	<i>Sodium chloride</i>	$NaCl$	99.5	<i>Fulk</i>
6.	<i>Ferric chloride</i>	$FeCl_3$	96.0	<i>BDH</i>
7.	<i>Ethanol (Absolute)</i>	$CH_3CH_2OH$	99.9	<i>BDH</i>
8.	<i>Potassium iodide</i>	$KI$	99.6	<i>Chem. Supply</i>
9.	<i>Methanol (Absolute)</i>	$CH_3OH$	99.9	<i>BDH</i>
10.	<i>Potassium hydroxide</i>	$KOH$	99.0	<i>SCHARLAU</i>
11.	<i>Iodine</i>	$I_2$	99.5	<i>DIDACTIC</i>
12.	<i>Sodium hydroxide</i>	$NaOH$	99.0	<i>SCHARLAU</i>
13.	<i>Chloroform</i>	$CHCl_3$	95.0	<i>BDH</i>
14.	<i>Acetic acid</i>	$CH_3COOH$	99.8*	<i>BDH</i>
15.	<i>Sulphuric acid</i>	$H_2SO_4$	97.0*	<i>BDH</i>

\* = (W/W)%

## 2-3. المادة المازة (مسحوق قشور الباقلاء) *The Adsorbent beans peel*

### 2-3-1. تهيئة قشور الباقلاء *Preparation of The beans peel*

تم تقطيع قشور الباقلاء الى قطع صغيرة و غسلها بالماء المقطر غسلاً جيداً ، لإزالة أي أثر للشوائب والأتربة الموجودة فيها ، ثم تجفيف القشور بوضعها تحت الشمس لمدة (5 ساعات) وترك القشور لتبرد في درجة حرارة الغرفة ، ثم طحن ، ونخل باستخدام مناخل (Sieves) قياسية ذات تنسيق شبكي مختلف mesh (50,80,100,200) للحصول على دقائق  $\mu\text{m}$  (300,150,125,75) على التتابع .

واختيرت الدقائق ذات القياس (150  $\mu\text{m}$ ) (100 mesh) لإجراء التجارب في هذه الدراسة ، أما الدقائق ذات القياسات لأخرى ، فقد آستعملت في دراسة تأثير حجم الدقائق السطح الماز على الامتزاز .

## 2-3-2. التحليل النوعي للمادة المازة

### *Analysis of Qualitative Adsorbent*

تم إجراء التحليل النوعي للمادة المازة لمعرفة المركبات الفعالة الذي تحتويها والكشوفات على النحو الآتي (79) :

#### 1. الكشف عن الصابونيات (Saponins)

عند رَج المحلول المائي لمسحوق الليف بشدة في داخل أنبوبة اختبار، لوحظ ظهور رغوة كثيفة تدلّ على وجود الصابون .(كشف موجب)

#### 2. الكشف القلويدات (Alkaloids)

سُخِّنَ 2.5 g من مسحوق قشور الباقلاء مع 25 ml من محلول حمض ب 4% من حامض الهيدروكلوريك حتى الغليان ، ثم رُسِّحَ الخليط وترك ليبرد. ثم وضع 5 ml من الراشح على زجاجة ساعة ، وأضيف اليه بضع قطرات من كاشف واكنر ، ويحضّر هذا الكاشف بأذابة (2 g) من يوديد البوتاسيوم في 5 ml ماء المقطّر ، ويضاف اليه 1.3 g من اليود ثم يمزج حتى الذوبان ويكمل الحجم الى (100 ml) من الماء المقطّر ان ظهور اللون البني على وجود القلويدات .(كشف موجب)

### 3. الكشف عن الراتنجات ( *Resins* )

أضيف 50 ml من الكحول الايثيلي الى 2.5 g من مسحوق قشور الباقلاء وسخّن الخليط على حمام مائي حتى الغليان لمدة دقيقتين ، ثم رَشح المحلول وأضيف الى الراشح 50 ml الماء المقطرّ محمض بحامض HCl ، ان تعكر المحلول يدل على وجود المواد الراتنجية. (كشف سالب)

### 4. الكشف عن الفلافونات ( *Flavones* )

حُضِر مزيج من محلول (أ) بوضع 2.5g من مسحوق قشور الباقلاء في الكحول المثيلي ، ثم رشح ويحضر المحلول (ب) بإضافة 10 ml من الكحول الايثيلي 50% الى 10 ml من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 50% وعند مزج كميات متساوية من (أ) و(ب) ، ظهور اللون الأصفر على وجود الفلافون. (كشف موجب)

### 5. الكشف عن التانينات ( *Tannins* )

سُخِّنَ 2.5 g من مسحوق قشور الباقلاء في 25 ml من الماء المقطر حتى الغليان لعدة دقائق ثم يرشّح بعدها وأضيف اليه محلول 1% من كلوريد الحديدك ويدلّ ظهور اللون الأخضر المزرق على وجود التانينات. (كشف سالب)

### 6. الكشف عن الكومارين ( *Coumarins* )

يتم وضع كمية من المستخلص الكحولي لمسحوق قشور الباقلاء في أنبوبة اختبار ثم تغطّى الأنبوبة بورقة ترشيح مرطبة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف ثم تسخّن الأنبوبة على حمام مائي مغلي لبضع دقائق ثم تعرض ورقة الترشيح الى مصدر للأشعة فوق البنفسجية ، فعند تلون الورقة بلون الاصفر المخضر البراق يدل على وجود الكومارين. (كشف سالب)

### 7. الكشف عن التربينات *Terpenes* والستيرويدات *Steroids*

يذاب 1 g من مسحوق قشور الباقلاء في قليل من الكلورفورم ، ويضاف اليه قطرة من حامض الخليك ، ثم قطرة من حامض الكبريتيك المركز ، فعند ظهور اللون البني دلالة على احتواء المستخلص على التربين أما إذا تكون بعد مدة لون ازرق- داكن دلالة على احتواء المستخلص الستيرويد. (كشف موجب للتربين، وكشف سالب للستيرويد)

### 3-3-2. تحليل العناصر العضوية (C,H,N,S)

#### *Elemental Microanalyses (CHNS-Analysis)*

يتم أخذ كمية من المادة المازة (قشور الباقلاء) وتحليلها باستخدام محلل (CHNS) إذ تم إجراء التحليل في جامعة بابل .

### 4-3-2. تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء

#### *Fourier Transform Infrared (FTIR) Analysis*

تمّ استخدام مطافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحديد المجاميع الوظيفية الكيميائية الموجودة في مسحوق قشور الباقلاء . إذ تمّ الحصول على بيانات طيف IR بعدد موجي في مدى  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  . وتمّ الحصول عليها باستخدام تقنية قرص بروميد البوتاسيوم (KBr) .

### 4-2. تحضير المحاليل القياسية

#### *Preparation of the Standard Solutions*

حضّر المحاليل القياسية المستعملة في هذه الدراسة لكل من (III) ، Pb (II) ، Cr ، Cd (II) ، بتركيز (2000mg/L) . ومن هذا المحلول حضّرت المحاليل القياسية بالتركيز المطلوبة باستخدام أسلوب التخفيف المتعاقب (Serial Dilution) وبحسب ما تتطلبه التجارب .

#### 1-4-2. تحضير المحلول القياسي لأيون Pb (II) بتركيز (2000mg/L)

حضر المحلول القياسي لأيون الرصاص بإذابة 2g من ملح نترات الرصاص  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  في كمية قليلة من الماء المقطّر ، ثم النقل بعناية الى القنينة الحجمية سعة 1000ml وأكمل الحجم بواسطة الماء المقطّر الى حد العلامة .

#### 2-4-2. تحضير المحلول القياسي لأيون Cr (III) بتركيز (2000mg/L)

حضّر المحلول القياسي لأيون الكروم Cr (III) بإذابة 2g من ملح نترات الكروميوم  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  في كمية قليلة من الماء المقطّر ، ثم النقل بعناية الى القنينة الحجمية سعة 1000 ml وأكمل الحجم بواسطة الماء المقطّر الى حد العلامة .

### 3-4-2. تحضير المحلول القياسي لأيون Cd (II) بتركيز ( 2000mg/L )

حضر المحلول القياسي لأيون الكاديوم Cd (II) بإذابة 2g من ملح نترات الكاديوم Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> في كمية قليلة من الماء المقطر ، ثم النقل بعناية الى القنينة الحجمية سعة 1000ml وأكمل الحجم بواسطة الماء المقطر الى حد العلامة.

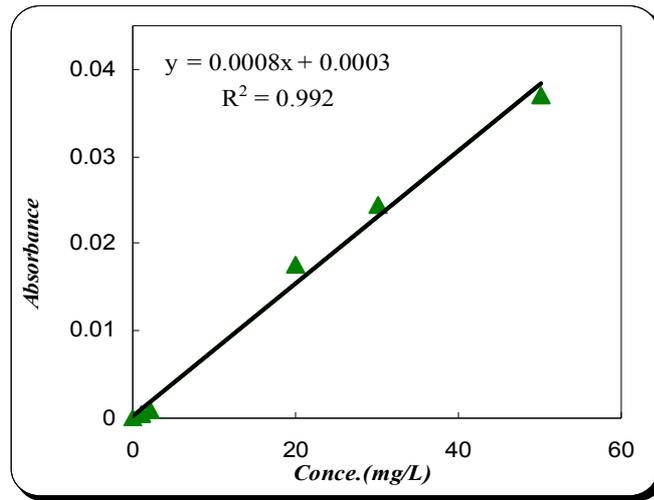
### Calibration curves

### 5-2. منحنيات المعايرة

### 1-5-2. منحنى المعايرة لأيون الرصاص Calibration curve of Pb (II)

ion

لتعيين منحنى المعايرة لأيون الرصاص حضرت سلسلة من المحاليل القياسية لأيون الرصاص بتركيزات تتراوح (1-50 mg/L) باستخدام مطياف الامتصاص الذري الذي سجلت قيم الامتصاص (Absorbance) لهذه المحاليل ، ورسم قيم الامتصاصية مقابل التركيز يتم الحصول على منحنى المعايرة .

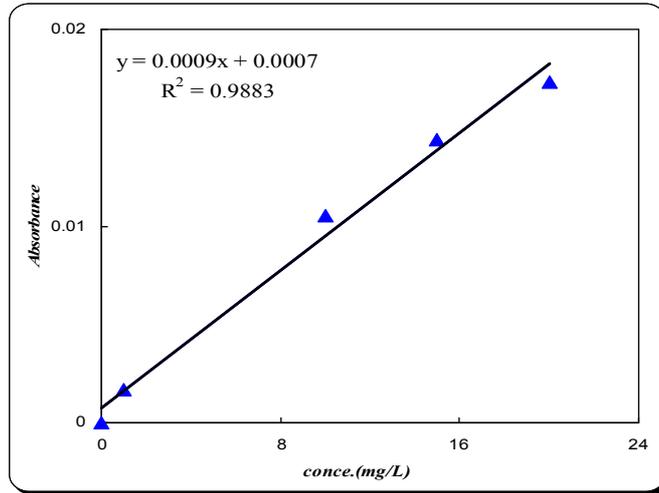


الشكل (1-2): منحنى المعايرة لأيون الرصاص Pb (II)

### 2-5-2. منحنى المعايرة لأيون الكروم Calibration curve of Cr (III)

ion

لتعيين منحنى المعايرة لأيون الكروم حضرت سلسلة من المحاليل القياسية لأيون الكروم بتركيزات تتراوح (1-20 mg/L) باستخدام مطياف الامتصاص الذري الذي سجلت قيم الامتصاص (Absorbance) لهذه المحاليل ، ورسم قيم الامتصاصية مقابل التركيز يتم الحصول على منحنى المعايرة .

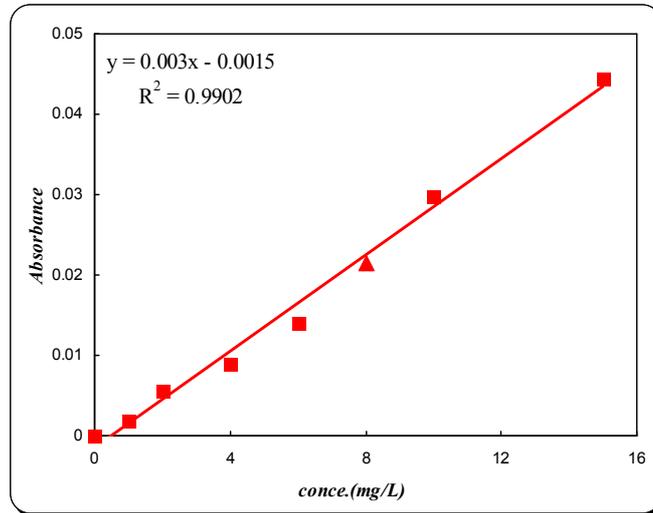


الشكل (2-2): منحنى المعايرة لأيون الكروم (III) Cr

### 3-5-2. منحنى المعايرة لأيون الكاديوم

#### (II) ion

لتعيين منحنى المعايرة لأيون الكاديوم حضّرت سلسلة من المحاليل القياسية لأيون الكاديوم بتركيزات تتراوح (1-20 mg/L) باستخدام مطياف الامتصاص الذري الذي سجّلت قيم الامتصاص (Absorbance) لهذه المحاليل ، ورسم قيم الامتصاصية مقابل التركيز يتم الحصول على منحنى المعايرة .



الشكل (3-2): منحنى المعايرة لأيون الكاديوم (II) Cd

## 2-6. حركية الأمتزاز

### Adsorption Kinetic

تم دراسة حركية الأمتزاز لنموذج المرتبة الأولى -الكاذبة ونموذج الرتبة الثانية -الثانية ، إذ تم تثبيت جميع الظروف من درجة حرارة ، ودالة حامضية ، مع تغير عامل واحد وهو الزمن من خلال اخذ (10ml) من سلسلة من محاليل (II) Pb ، (III) Cr ، (II) Cd بتركيز (500mg/L) ، ثم أضيف وزن من مسحوق قشور الباقلاء (0.2g) بدرجة حرارة (20°C) وبعدها وضعت في جهاز الرج وبأخذ عينات في فترات زمنية مختلفة (1-180min) عن طريق قياس الأمتصاصية لها بعد إجراء عملية الفصل أمكن تحديد الزمن الأمثل للاتزان ومنها تم قياس سرعة التفاعل .

## 2-7. أيزوثيرم الامتزاز

### Adsorption Isotherm

لإيجاد ايزوثيرم الامتزاز من خلال تحضير تراكيز مختلفة من المادة الممتزة (Adsorbate) ضمن المدى (200-2000 mg/L) وأضيف (10ml) من سلسلة من محاليل العناصر الثقيلة إلى (0.2g) من مسحوق قشور الباقلاء المستعمل بوصفه مادة مازة (Adsorbent) ، ووضعت هذه المحاليل في جهاز الهزاز المسيطر على درجة الحرارة عند درجة (20°C) ، ثم ضبط سرعة الهزاز (150 دورة / دقيقة) لمدة 30 دقيقة . وعند الوصول إلى زمن الاتزان تم فصلها بجهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وبعد قياس امتصاص المحاليل الراقئة بمطيافية الأمتصاص الذري ومن معرفة قيم الامتصاص عين التركيز عند الاتزان من منحنى المعايرة الشكل (1-2) وبعدها وجدت كمية المادة الممتزة.

$$Q_e = \frac{V_{sol.}(C_o - C_e)}{m}$$

.....(1-2)

حيث ان :  $V_{sol.}$  = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

$C_o$  = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

$$C_e = \text{التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)}$$

$$m = \text{وزن المادة المازة (g)}$$

$$Q_e = \text{كمية المادة الممتزة (mg/g)}$$

## **Desorption Isotherm**

## **8-2 . أيزوثيرم الابتزاز**

تمَّ تحديد مدى انفصال المادة المازة باستخدام الماء المقطّر عند أخذ محاليل العناصر الثقيلة ذات تراكيز مختلفة حيث يضاف (10ml) من المحاليل الى قناني حجمية تحتوي على (0.2 g) من السطح ، ثم وضعت تلك القناني في جهاز الهزاز لمدة 30 دقيقة عند درجة الحرارة (20°C) بعد الوصول الى حالة التوازن ، تفصل المادة المازة باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وبعدها يضاف (10 ml) من الماء المقطر وبعد الهز مرة أخرى لمدة 30 دقيقة ، تفصل بالطرد المركزي ، وبعد ذلك يتم تقدير كمية المادة المبتزة (81,80).

حيث تحسب كمية المادة المبتزة باستخدام المعادلة الآتية :

$$\text{The amount desorbed (mg/g)} = \frac{C_{ed} \chi V}{m} \dots\dots\dots(2-2)$$

إذ أن :

$C_{ed}$ : تركيز المادة المبتزة عند الاتزان (mg/L)

$V$  : حجم محلول الغسل (L)

$m$  : وزن المادة المازة (g)

## **9-2 . العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز**

### **Factors Affecting Adsorption Process**

#### **1-9-2 . تأثير حجم دقائق المادة المازة في الامتزاز.**

### **Effect of Partical Size on the Adsorption**

لدراسة تأثير حجم الدقائق المادة المازة على عملية الامتزاز ، أخذت أربعة حجوم

دقائقية مختلفة من قشور الباقلاء وهي (50,80,100,200)mesh للحصول

على دقائق بحجوم  $\mu\text{m}$  (300,150,125,75) على التتابع ويزن ثابت من المادة المازة مقداره (0.2g) . وأضيفت لها (10ml) من محاليل لأيونات العناصر الثقيلة ذي التركيز (500 mg/L) في درجة الحرارة ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

### 2-9-2. تأثير وزن المادة المازة في الامتزاز

#### *Effect of the Adsorbent Weight on the Adsorption*

دُرس تأثير تغيير كمية المادة المازة (مسحوق قشور الباقلاء) في عملية الامتزاز، إذ أُضيف (10ml) من محاليل العناصر الثقيلة إلى أوزان مختلفة هي (0.1,0.15,0.2,0.25,0.3,0.35 and 0.4g) من مسحوق قشور الباقلاء ذي التركيز (500 mg/L) وبدرجة حرارة ( $20^{\circ}\text{C}$ ) . تَمَّت متابعة النتائج من خلال رسم كمية المادة الممتزة مقابل وزن المادة المازة ومعرفة تأثيرها في عملية الامتزاز.

### 3-9-2. تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

#### *Effect of Temperature on the Adsorption*

جرت دراسة تأثير درجة الحرارة على ايزوثيرمات الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة ( $20, 30, 40, 50^{\circ}\text{C}$ ) لأيونات العناصر الثقيلة على سطح قشور الباقلاء ، وسجل تأثير كل درجة حرارية في عملية امتزاز لكل عنصر على السطح قشور الباقلاء.

### 4-9-2. تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز

#### *Effect of pH on the Adsorption*

درس تأثير الدالة الحامضية في عملية الامتزاز، إذ تَمَّ تثبيت جميع الظروف (درجة الحرارة والتركيز). تم أخذ وزن (0.2g) من قشور الباقلاء وأضيف إليه التركيز (500mg/L) من محاليل لأيونات العناصر الثقيلة عند قيم الدالة الحامضية مختلفة وهي (1.0-6.8) ونضمت الدالة الحامضية باستخدام محلول (0.2 F) HCl. وتمَّ قياس قيمة الدالة الحامضية باستخدام مقياس الأس الهيدروجيني (pH meter) ، تَمَّت متابعة النتائج من خلال رسم كمية المادة الممتزة مقابل قيمة الدالة الحامضية ومعرفة تأثيرها في عملية الامتزاز.

## 2-9-5. تأثير الشدة الأيونية في الامتزاز

### *Effect of Ionic Strength on the Adsorption*

تمّ دراسة تأثير الشدة الأيونية باستخدام أوزان مختلفة من كلوريد الصوديوم (NaCl) وهي (0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 and 0.3g) وأضيف إليها تركيز ثابت من محاليل العناصر الثقيلة وأضيف المحلول النهائي إلى دوارق حجمية تحتوي على (0.2g) من مسحوق قشور الباقلاء ، وتمّ قراءة الامتصاصية لكل محلول في كل تركيز من (NaCl) على مسحوق قشور الباقلاء، وسجل تأثير الشدة الأيونية في الامتزاز ، ثم أستخرجت كمية المادة الممتزة ورسمت تلك القيم مقابل النسبة المئوية للملح ، لمعرفة تأثير الملح في كمية المادة الممتزة على سطح قشور الباقلاء.

الفصل الثالث

Chapter Three

### 1-3. تحليل السطح (مسحوق قشور الباقلاء) *Analysis of Surface*

#### *CHNS Analysis of Surface*

#### 1-1-3. تحليل السطح

إن نسبة تحاليل CHNS للمادة المازة موضحة في الجدول (1-3) ، النتائج تشير الى وجود ارتفاع في عنصر الكربون والقيم العليا للهيدروجين والنتروجين ، وهذا يعزى الى الأصل النباتي لمكونات السطح الذي توفر ميزة الاحتفاظ بالمجاميع الفعالة ، فهي المسؤولة عن خصائص العالية لأمتزاز المادة المازة (82).

#### الجدول (1-3): تحليل CHNS للسطح

العناصر	النسبة المئوية
الكربون C	52.878
الهيدروجين H	4.264
النتروجين N	7.219
الكبريت S	0.000

#### *FTIR Analysis of Surface*

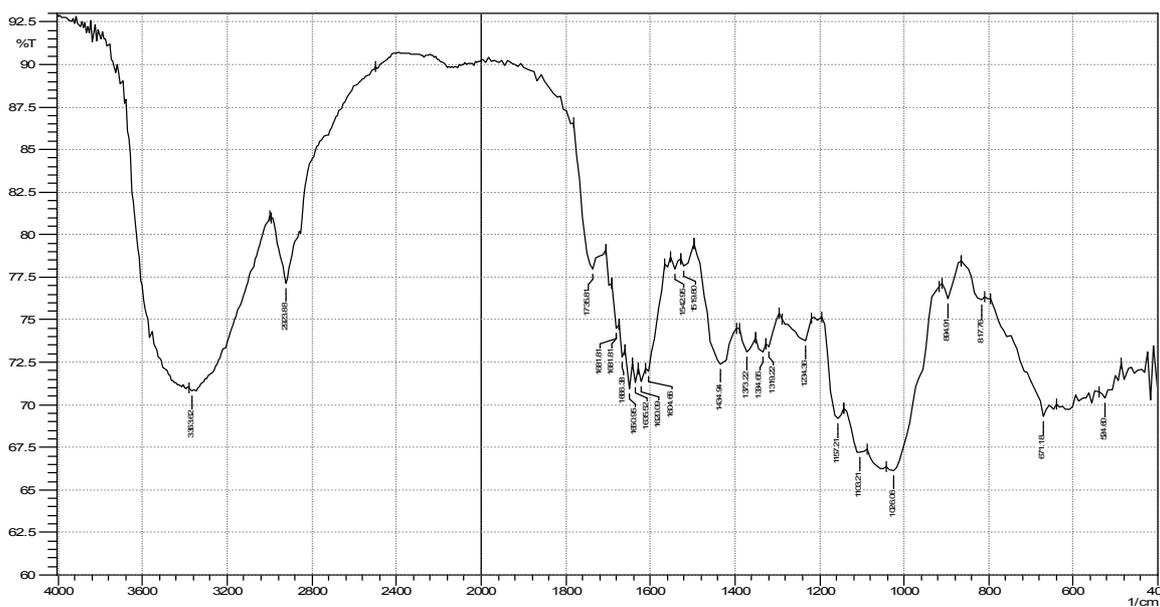
#### 2-1-3. تحليل السطح

يوضح طيف FTIR المجاميع الفعالة الرئيسية الموجودة على سطح قشور الباقلاء

(الجدول (2-3) والشكل (1-3)).

الجدول (2-3) : FTIR المجاميع الفعالة للمادة المازة

<i>beans peel</i>	
Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment groups
3363	<b>O-H, N-H</b> Overlapping amide, alcohols carboxylic acid
2923	<b>C-H</b> (-CH <sub>3</sub> ) stretching
2846	<b>C-H</b> (-CH <sub>2</sub> ) stretching
1735	<b>C=O</b> carboxylic acid
1650	<b>C- C</b> aromatic stretching
1635	<b>C=O</b> amide stretching
1542	<b>C=C</b> aromatic stretching
1519	<b>N-H</b> bending
1434	<b>C-O</b> (COO-), <b>O-H</b> bending
1373	<b>C-H</b> bending alkanes
1319	<b>C- O</b> carboxylic acid stretching
1234	<b>C- N</b> stretching
1026	<b>C- O</b> alcohols
894	<b>O-H</b> bending carboxylic acids
671	<b>C-H</b> bending out of plan



الشكل (1-3): طيف FTIR لمسحوق قشور الباقلاء

طيف FTIR لمسحوق قشور الباقلاء يوضح المجاميع الفعالة . أذ ان ظهور قمة أمتصاص عريضة عند عدد موجي  $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$  يدل على وجود تداخل (Overlapping) بين قمة (–OH) و(–NH) ، والقمة التي تظهر عند مدى  $2950-2800 \text{ cm}^{-1}$  تمثل الاهتزاز الامتطاطي لمجاميع الاكيل ( $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$ ) ويعزى الى أواصر (C-H) للمركبات الالفاتية . العدد الموجي  $1760-1600 \text{ cm}^{-1}$  يعطي دلالة على وجود أواصر ( ) (C=O) لمجاميع الكربوكسيل والامايد . بعض القمم عند المدى  $1550-800 \text{ cm}^{-1}$  يمكن أن يعزى الى أمتطاط (O-H و C-N) (84,83) .

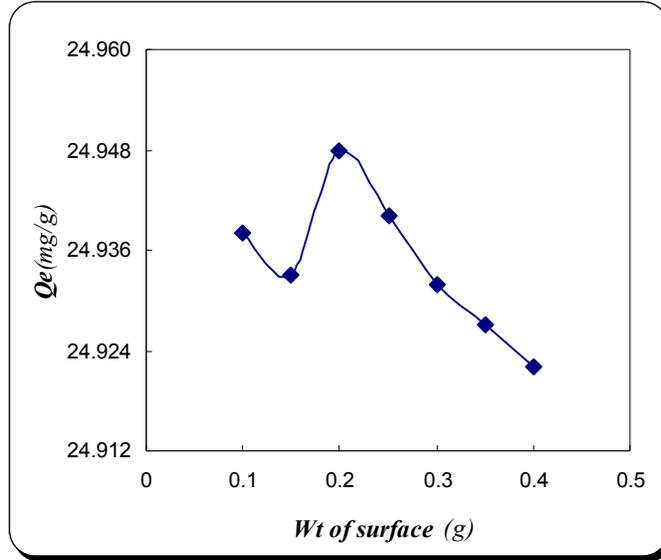
### 3-2. تأثير وزن السطح *Effect of surface Weight*

جرت دراسة إزالة أيونات الرصاص باستخدام مسحوق قشور الباقلاء عند تركيز ثابت  $500 \text{ mg/L}$  وأوزان مختلفة من السطح في درجة الحرارة  $20^\circ \text{C}$  . بيانات الدراسة موضحة في الجدول (3-3) والشكل (2-3) .

الجدول (3-3) : قيم كمية المادة الممتزة لإزالة أيونات الرصاص باستخدام أوزان مختلفة من السطح

عند درجة الحرارة  $20^\circ \text{C}$  وحجم الدقائق ( $150\mu\text{m}$ )

$C_o$ (mg/L)	Adsorbent Weight (g)	$Q_e$ (mg/g)
500	0.100	24.938
	0.150	24.933
	0.200	24.948
	0.250	24.94
	0.300	24.932
	0.350	24.927
	0.400	24.922



الشكل (2-3) : تأثير وزن مسحوق قشور الباقلاء في كمية المادة الممتزة لأمتزاز أيونات الرصاص

عند درجة الحرارة 20 °C

وتشير النتائج المبينة في الجدول (3-3) والموضحة في الشكل (2-3) إلى أن كمية المادة الممتزة لإزالة أيونات الرصاص تزداد بزيادة وزن المادة المازة ، إن زيادة وزن المادة المازة يعني زيادة عدد المواقع الفعالة (Active Sites) المهيأة لأمتزاز الأيونات على السطح أي زيادة فاعلية السطح ، ومن ثم تزداد كمية الأيونات الممتزة من المحلول حتى تصل إلى قيمة محددة تمثل كمية المادة المازة في مرحلة الإشباع ، ولا تتأثر بزيادة وزن مسحوق قشور الباقلاء (85,74).

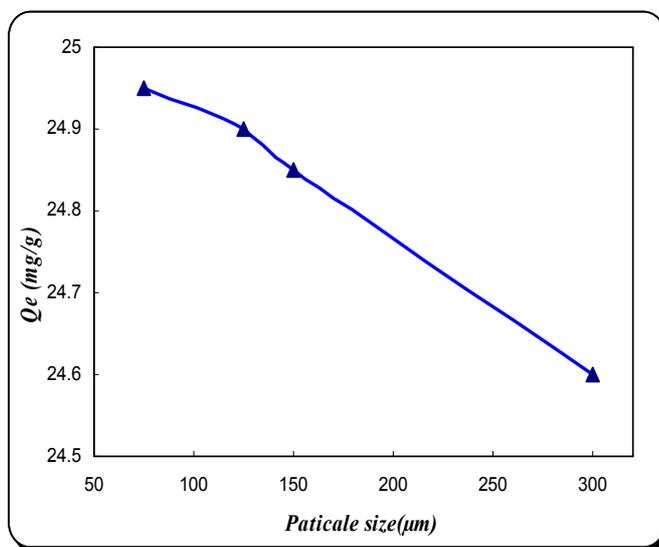
### 3-3. تأثير حجم الدقائق المادة المازة

#### *Effect of Particle Size*

لأهمية حجم الدقائق المادة المازة تم دراسة تأثير حجم الدقائق في عملية الأمتزاز باستعمال تركيز ثابت لكل المحاليل ووزن المادة المازة 0.2 g يبين الجدول (3-3) والشكل (3-3) نتائج هذه الدراسة .

الجدول (3-4): تأثير حجم دقائق المادة المازة لأمتزاز أيونات الرصاص عند درجة الحرارة 20°C

Particle Size ( $\mu\text{m}$ )	$C_o(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$Q_e(\text{mg/g})$
75	500	1.000	24.950
125		2.000	24.900
150		3.000	24.850
300		8.000	24.600



الشكل (3-3) : تأثير حجم الدقائق مسحوق قشور الباقلاء لأمتزاز أيونات الرصاص عند درجة

الحرارة 20°C

### *Equilibrium Times*

### 4-3. أزمان الاتزان

درس الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان لأيونات  $\text{Cr(III)}$  ،  $\text{Cd(II)}$  ،  $\text{Pb(II)}$

على سطح قشور الباقلاء في فترات زمنية مختلفة . الأزمان المدروسة بين (1-120min) عند

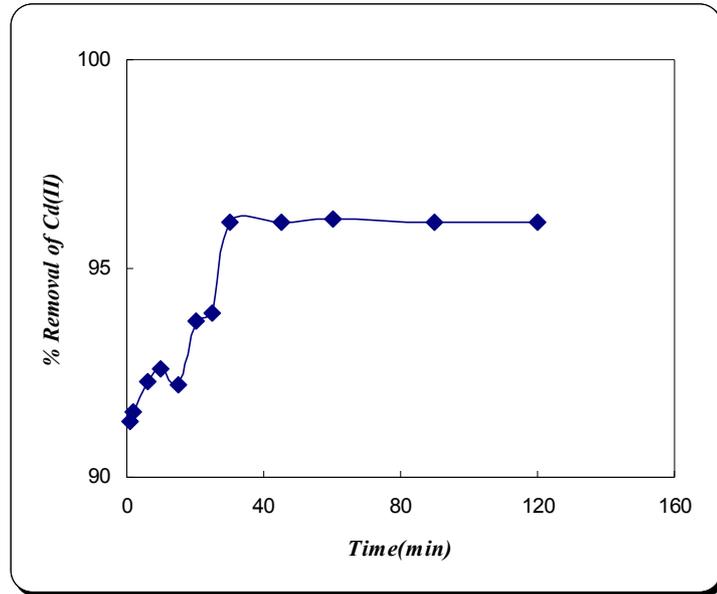
درجة حرارة 20 °C بتركيز (500mg/L) ، وأضيف إليها وزن (0.2g) من مسحوق قشور

الباقلاء الى 10 ml من هذا التركيز كما موضح في الجداول ((3-5)-((3-7)) والإشكال ((3-3-

. ((4-6)-((3-6)) .

الجدول (3-5) : تأثير الزمن على النسبة المئوية لإزالة Cd(II) عند درجة الحرارة °C  
 20 وحجم الدقائق (150µm) ودالة حامضية 5.5

<i>Ions</i>	<i>C<sub>o</sub></i> (mg/L)	<i>Time</i> (min)	<i>C<sub>e</sub></i> (mg/L)	<i>Removal %</i> <i>of the Ions</i>	<i>Equilibrium</i> <i>Time (min)</i>
<i>Cd(II)</i>	500	1	43.266	91.346	45
		2	42.200	91.560	
		6	38.633	92.273	
		10	37.000	92.600	
		15	38.966	92.206	
		20	31.300	93.740	
		25	30.433	93.913	
		30	19.533	96.093	
		45	19.466	96.106	
		60	19.166	96.166	
		90	19.466	96.106	
		120	19.433	96.113	



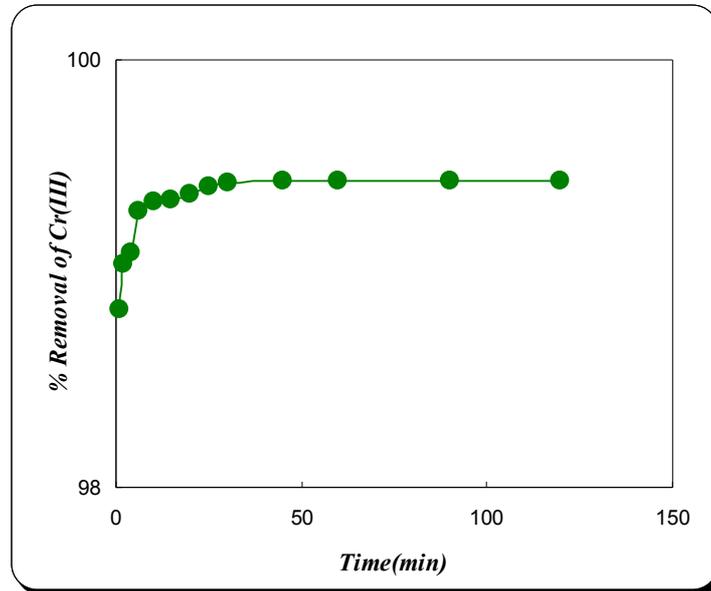
الشكل (3-4) : النسبة المئوية لإزالة أيونات الكاديوم Cd(II) مقابل الزمن عند درجة الحرارة

°C 20 ودالة حامضية 5.5 والتركيز الابتدائي 500mg/L

الجدول (3-6): تأثير الزمن على النسبة المئوية لإزالة Cr(III) عند درجة الحرارة °C

### 20 وحجم الدقائق (150µm) ودالة حامضية 3.6

Ions	$C_o$ (mg/L)	Time (min)	$C_e$ (mg/L)	Removal % of the Ions	Equilibrium Time (min)
Cr(III)	500	1	5.850	98.830	30
		2	4.800	99.040	
		4	4.500	99.100	
		6	3.537	99.292	
		10	3.337	99.332	
		15	3.275	99.345	
		20	3.137	99.372	
		25	2.975	99.405	
		30	2.887	99.422	
		45	2.837	99.432	
		60	2.825	99.435	
		90	2.837	99.432	
		120	2.812	99.437	



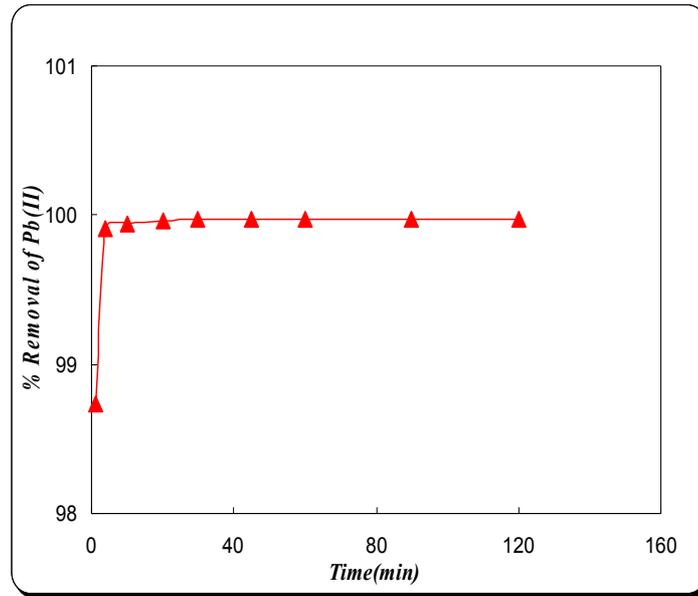
الشكل (3-5): النسبة المئوية لإزالة أيونات الكروم Cr(III) مقابل الزمن عند درجة الحرارة

20°C ودالة حامضية 3.6 والتركيز الابتدائي 500mg/L

الجدول (3-7): تأثير الزمن على النسبة المئوية للمئوية لإزالة Pb(II) عند درجة الحرارة

4.8 °C 20 وحجم الدقائق (150µm) ودالة حامضية

Ions	$C_o$ (mg/L)	Time (min)	$C_e$ (mg/L)	Removal % of the Ions	Equilibrium Time (min)
Pb(II)	500	0	500.000	0.000	30
		1	6.337	98.732	
		4	0.4703	99.905	
		10	0.312	99.937	
		20	0.176	99.964	
		30	0.164	99.967	
		45	0.151	99.969	
		60	0.151	99.969	
		90	0.151	99.969	
		120	0.139	99.972	



الشكل (3-6) : النسبة المئوية للمئوية لإزالة أيونات الرصاص Pb(II) مقابل الزمن عند درجة

الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8 والتركيز الابتدائي 500mg/L

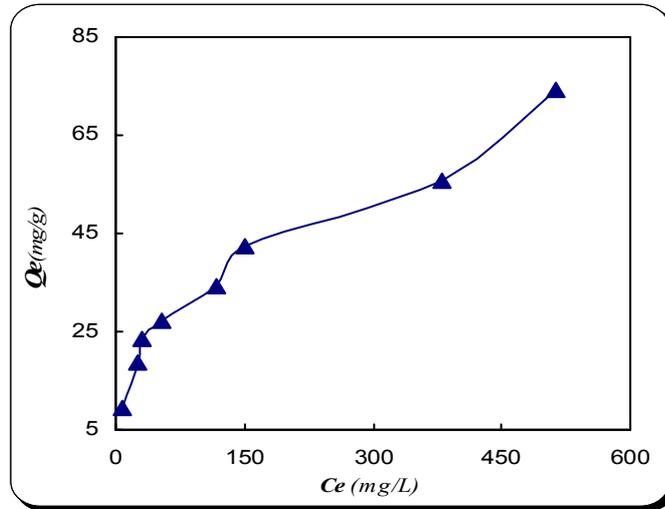
### 3-5. أمتزاز أيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) على سطح قشور الباقلاء

#### *Adsorption of (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) Ions on beans peel*

إن أمتزاز الأيونات على سطح قشور الباقلاء موضح في الإشكال ((7-3)-(9-3)) عند

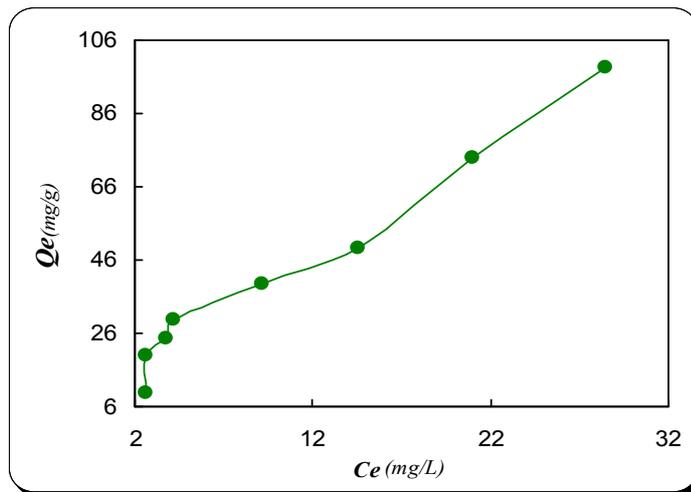
درجة الحرارة 20°C إذ تمَّ الرسم بين كمية المادة الممتزة  $Q_e$  (mg/g) مقابل تركيز الأيونات

المذكورة  $C_e$ (mg/L). لوحظ إن زيادة تركيز الأيونات تزداد كمية المادة الممتزة .



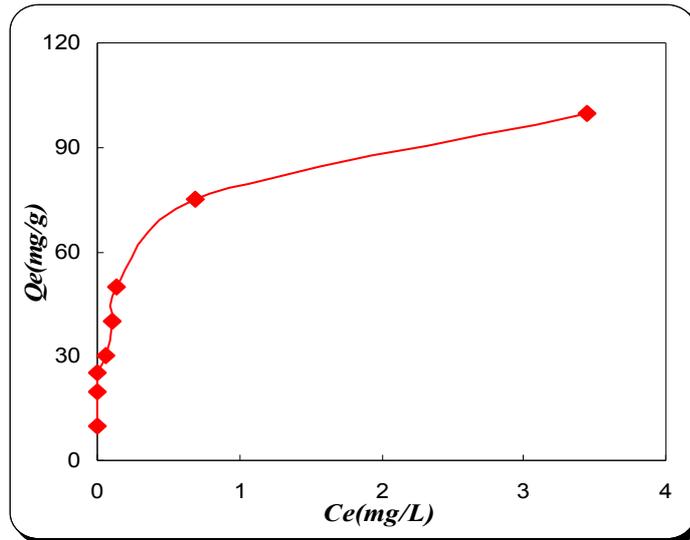
الشكل (7-3): ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكاديوم Cd(II) على السطح الماز عند درجة الحرارة

20°C ودالة حامضية 5.5 والتركيز الابتدائي 500mg/L



الشكل (8-3): ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكروم Cr(III) على السطح الماز عند درجة الحرارة

20°C ودالة حامضية 3.6 والتركيز الابتدائي 500mg/L



الشكل (3-9): ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الرصاص Pb(II) على السطح الماز عند درجة الحرارة

20°C ودالة حامضية 4.8 والتركيز الابتدائي 500mg/L

أن كمية المادة الممتزة لأيونات ترتب كالتالي:



تشير النتائج الى أن كمية المادة الممتزة لأيونات الرصاص أعلى من أيونات الكروم

وهي أعلى من أيونات الكاديوم (87,86) .

وإن أمتزاز الأيونات على المواد النباتية يعزى الى وجود المجاميع الفعالة ، والأواصر

الرابط ، المجاميع الفعالة هي : الأمين ، والكاربونيل ، والهيدروكسيل الموجودة على السطح

الماز هي التي ترتبط بالأيونات (88).

وفي الحقيقة فإن أيونات الكاديوم تكون أقل ايجابية اتجاه المادة المازة ، والذي تشير

الى وجود المجاميع الفعالة المشتركة في فصل الأيونات بشكل ليكاندات ثابتة مثل : (مجاميع

الكاربونات ، والفوسفات ، والكبريتات ، والكاربوكسيلات ، والهيدروكسيل) (89) .

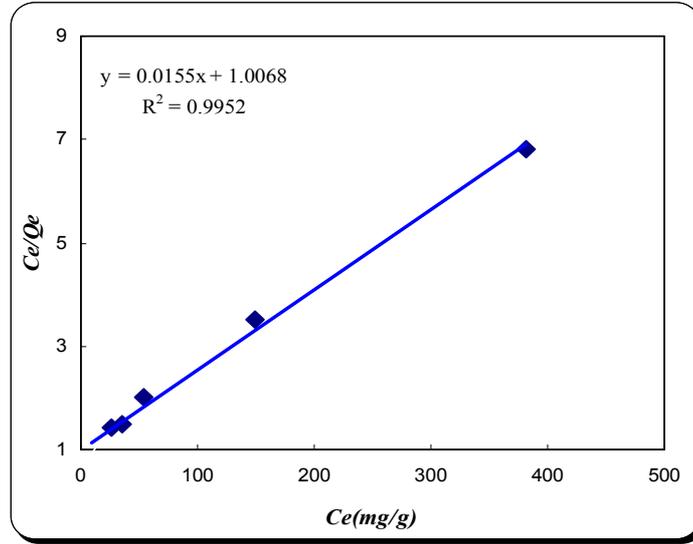
إن ايزوثيرم الأمتزاز للكاديوم Cd(II) والكروم Cr (III) على سطح قشور الباقلاء من نوع (L) بحسب تصنيف جيلز (Giles Classification) كما في الإشكال (3-7) ، ((3-8)) في هذا الصنف فيكون توجه الجزيئات الممتزة على الطبقة السطحية للمادة المازة أفقياً ، أي أن المحور الأكبر للجريئة الممتزة يكون موازياً للسطح الماز . وكذلك ، فإن الرصاص Pb(II) يتبع ايزوثيرم (H) كما في الشكل (3-9) هذا الصنف نحصل عليه عندما تكون هناك ألفة عالية بين جزيئات المادة الممتزة والسطح الماز .

الشكل (3-10) يوضح الرسم بين  $C_e/Q_e$  مقابل  $C_e$  لأمتزاز أيونات الكاديوم ومن خلال قيم معاملات الارتباط المستخرجة نلاحظ أن هذه الأيونات تتبع نموذج لانكماير كما في الجدول (3-8) .

الجدول (3-8) : كمية المادة الممتزة لأيونات الكاديوم Cd (II) بواسطة السطح الماز عند درجة

حرارة 20°C ودالة حامضية 5.5 وحسابها طبقاً لمعادلة لانكماير وفرندلش ويمكن

ion	$C_o$ (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation		Temkin equation	
		$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	$C_e/Q_e$ (g/L)	$\log C_e$	$\log Q_e$	$Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$
Cd (II)	200	8.866	9.556	1.173	0.947	0.980	9.556	2.182
	400	26.700	18.665	1.511	1.426	1.271	18.665	3.284
	500	35.233	23.463	1.584	1.546	1.370	23.463	3.561
	600	54.600	27.270	2.078	1.737	1.435	27.270	4.000
	800	117.200	34.140	3.432	2.068	1.533	34.140	4.763
	1000	149.433	42.528	3.513	2.174	1.628	42.528	5.006
	1500	381.500	55.925	6.821	2.581	1.747	55.925	5.944
	2000	514.100	74.295	6.919	2.711	1.870	74.295	6.242

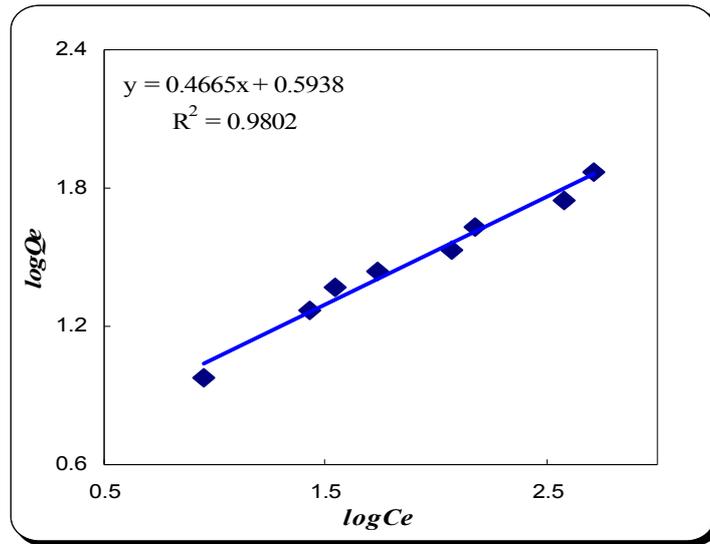


الشكل (10-3): ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز أيونات الكاديوم (Cd (II) على السطح الماز عند درجة

### الحرارة 20 °C ودالة حامضية 5.5

وانّ رسم  $\log Q_e$  مقابل  $\log C_e$  (الشكل (11-3)) يوضّح امتزاز Cd (II) على سطح المادة المازة

بحسب ايزوثيرم فرنديش.

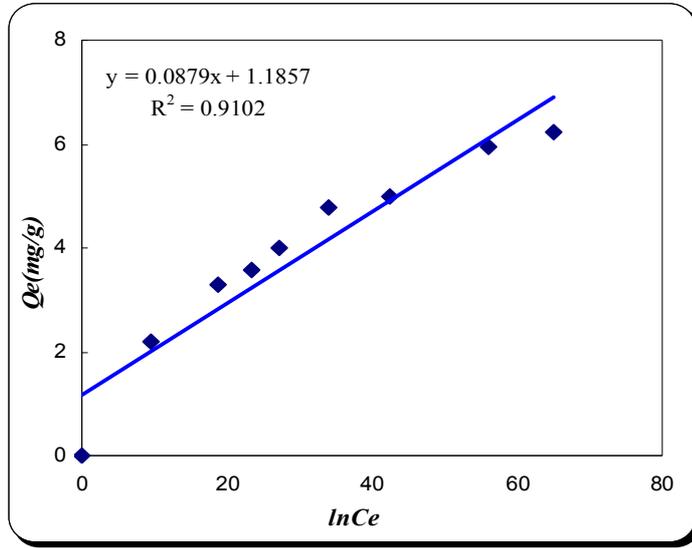


الشكل (11-3): ايزوثيرم فرنديش لأيونات الكاديوم (Cd (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة

### الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5

إنّ رسم  $\ln C_e$  مقابل  $Q_e$  (الشكل (12-3)) يوضح امتزاز Cd (II) على سطح المادة المازة بحسب

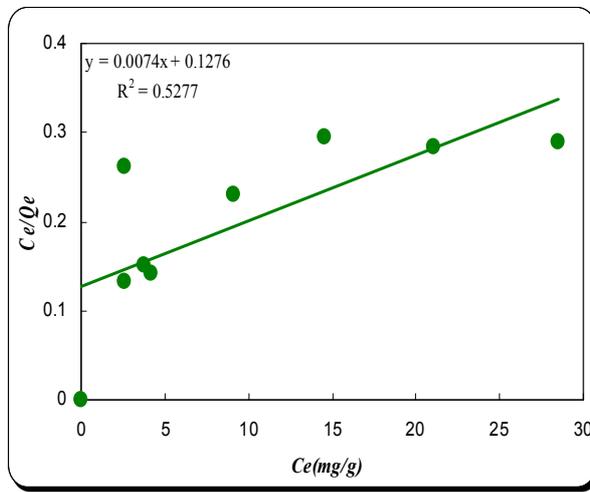
ايزوثيرم تيمكن .



الشكل (12-3): ايزوثيرم تيمكن لأيونات الكاديوم Cd (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5

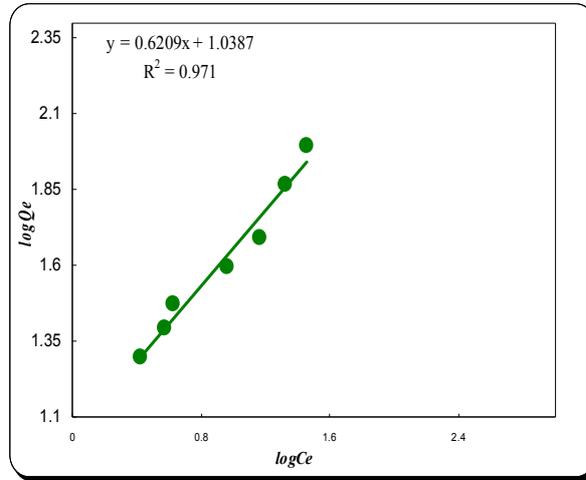
الجدول (9-3) : كمية المادة الممتزة لأيونات الكروم Cr (III) بواسطة السطح الماز عند درجة حرارة 20°C ودالة حامضية 3.6 وحسابها طبقاً لمعادلة لانكماير وفرندلش وتيمكن

ion	$C_o$ (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation		Temkin equation	
		$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	$C_e/Q_e$ (g.L <sup>-1</sup> )	$\log C_e$	$\log Q_e$	$Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$
Cr (III)	200	2.590	9.870	0.260	0.410	0.990	9.870	0.950
	400	2.630	19.900	0.130	0.410	1.290	19.900	0.965
	500	3.760	24.800	0.150	0.570	1.390	24.800	1.325
	600	4.221	29.780	0.140	0.620	1.470	29.780	1.438
	800	9.130	39.540	0.230	0.960	1.590	39.540	2.211
	1000	14.500	49.270	0.290	1.160	1.690	49.270	2.677
	1500	21.000	73.940	0.280	1.320	1.860	73.940	3.046
	2000	28.500	98.570	0.280	1.450	1.990	98.570	3.349



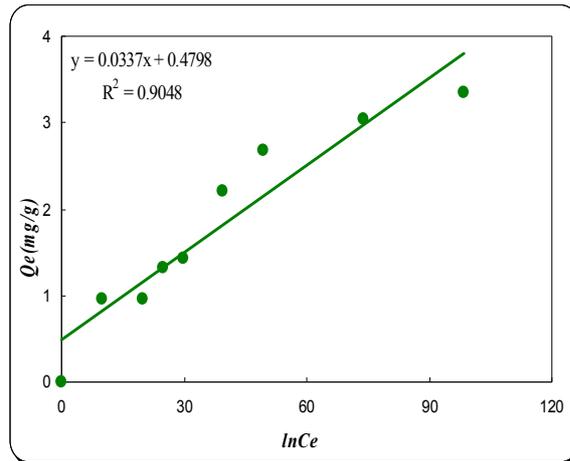
الشكل (3-13): ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز أيونات الكروم (III) على السطح الماز عند درجة الحرارة

### 3.6 ودالة حامضية 20°C



الشكل (3-14): ايزوثيرم فرنلش لأمتزاز أيونات الكروم (III) على سطح قشور الباقلاء عند درجة

### الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6



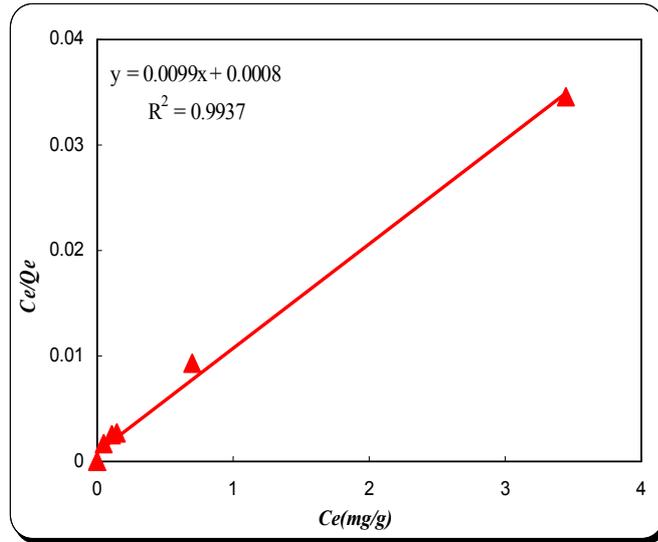
الشكل (3-15): ايزوثيرم تيمكن لأمتزاز أيونات الكروم (III) على سطح قشور الباقلاء عند درجة

### الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6

الجدول (3-10) : كمية المادة الممتزة لأيونات الرصاص (Pb (II) بواسطة السطح الماز عند درجة

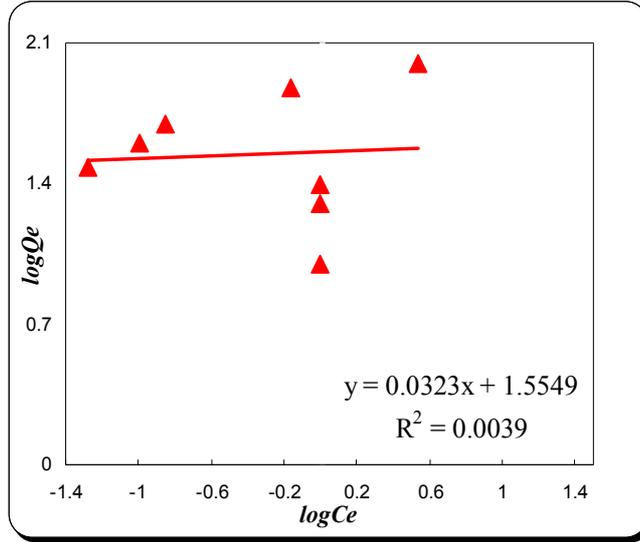
حرارة 20°C ودالة حامضية 4.8 وحسابها طبقاً لمعادلة لانكماير وفرندلش وتيمكن

ion	$C_o$ (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation		Temkin equation	
		$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	$C_e/Q_e$ (g.L <sup>-1</sup> )	$\log C_e$	$\log Q_e$	$Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$
Pb (II)	200	0.000	10.000	0.000	0.000	1.000	10.000	0.000
	400	0.000	20.000	0.000	0.000	1.301	20.000	0.000
	500	0.000	25.000	0.000	0.000	1.397	25.000	0.000
	600	0.0531	29.997	0.001	-1.275	1.477	29.997	-2.935
	800	0.102	39.994	0.0026	-0.989	1.602	39.994	-2.278
	1000	0.1395	49.993	0.0028	-0.855	1.698	49.993	-1.969
	1500	0.695	74.965	0.0093	-0.158	1.874	74.965	-0.363
	2000	3.448	99.827	0.034	-0.537	1.999	99.827	-1.237



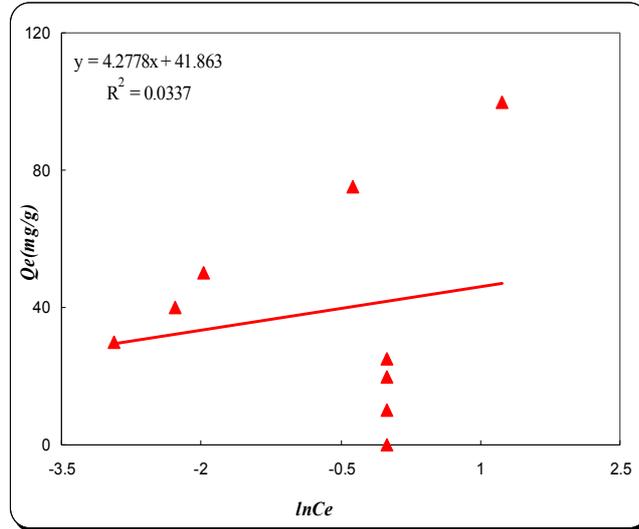
الشكل (3-16): ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز أيونات الرصاص (Pb (II) على السطح الماز عند درجة

الحرارة 20 °C ودالة حامضية 4.8



الشكل (17-3): ايزوثيرم فرنديش لأيونات الرصاص Pb (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة

#### الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8



الشكل (18-3): ايزوثيرم تيمكن لأيونات الرصاص Pb (II) على سطح قشور الباقلاء عند درجة

#### الحرارة 20 °C ودالة حامضية 4.8

الجدول (11-3) معاملات الارتباط وثوابت لانكماير وفرنديش وتيمكن لكلا الايونات المعادن المذكورة

أنفأ.

الجدول (3-11) : ثوابت لانكماير وفرندلش وتيمكن لأمتزاز أيونات الكاديوم والكروم والرصاص

المعادن على سطح قشور الباقلاء

Metal ion	Langmuir equation			Freundlich equation			Timken equation		
	$K_L$	$a$	$r^2$	$K_F$	$n$	$r^2$	$K_T$	$B$	$r^2$
<b>Cd (II)</b>	0.833	0.013	0.925	1.810	2.145	0.980	2.281	35.028	0.910
<b>Cr (III)</b>	8.628	0.0009	0.527	2.825	1.610	0.971	44.800	0.620	0.904
<b>Pb (II)</b>	0.005	39.566	0.993	35.880	30.950	0.003	69.686	9.850	0.033

يوضح الجدول (3-11) حقيقة أمتزاز أيونات **Pb (II)** ينطبق على ايزوثيرم لانكماير فقط وايونات

**Cd (II)** ينطبق على ايزوثيرم لانكماير وتيمكن وفرندلش ، أما أيونات **Cr (III)** يتبع ايزوثيرم تيمكن

وفرندلش ، وهذا يشير الى الأمتزاز الأحادي الطبقة على سطح المادة المازة .

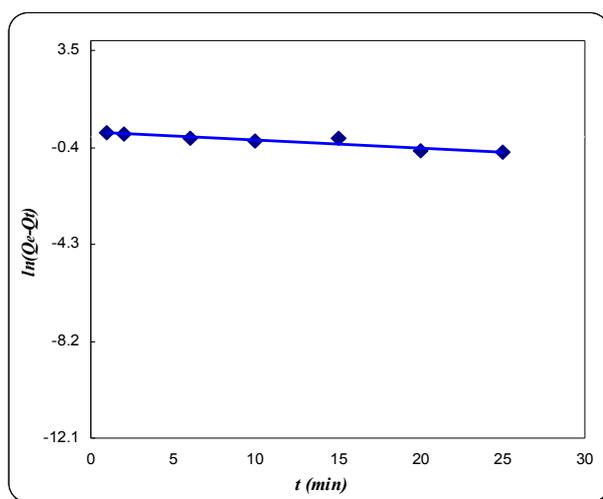
### Adsorption Kinetic

### 3-7. حركية الأمتزاز

لتحديد نماذج الحركية يتم وصف البيانات التجريبية بصورة أكثر دقة لأمتزاز أيونات المعادن على سطح

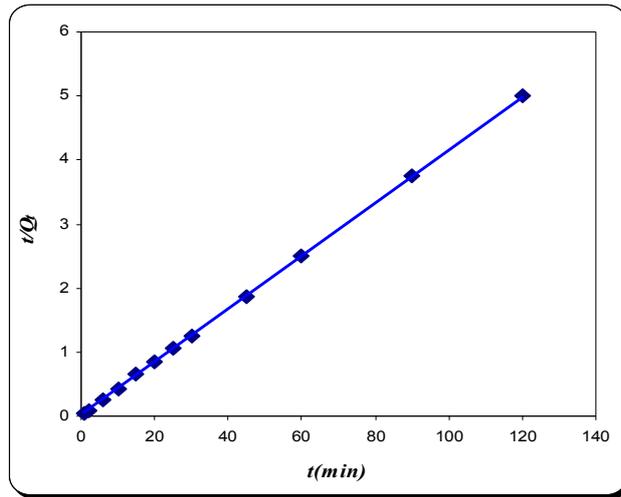
قشور الباقلاء ، فقد تم إجراء تحليل لنموذج المرتبة الأولى - الكاذبة والمرتبة الثانية - الكاذبة كما في الإشكال

المذكورة أنفا .

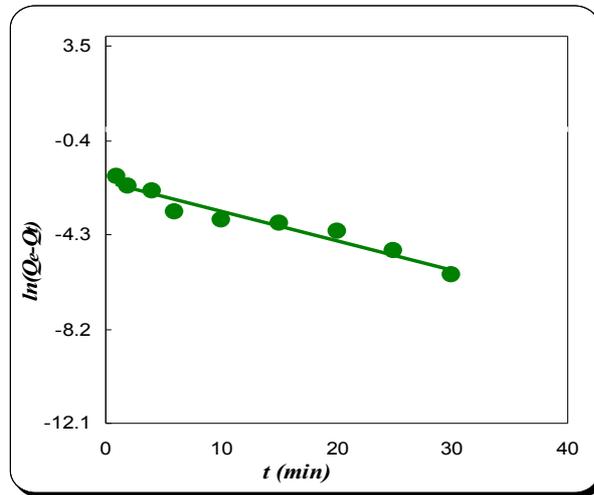


الشكل (3-19): تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى - الكاذبة لأمتزاز أيونات الكاديوم **Cd(II)**

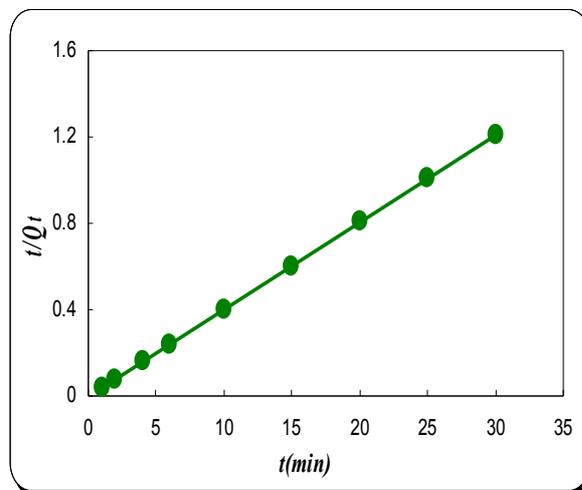
على سطح قشور الباقلاء



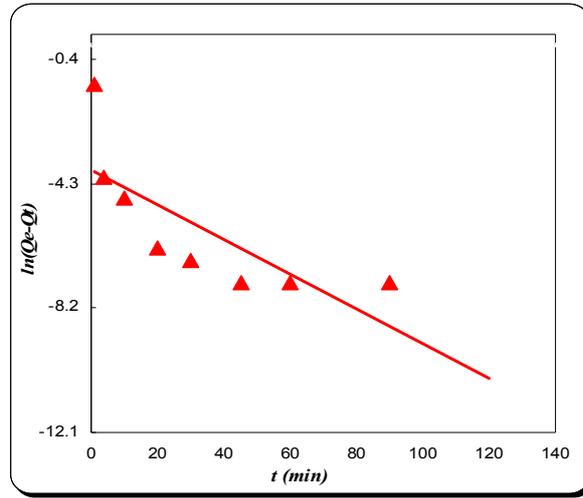
الشكل (3-20): تطبيق نموذج حركية المرتبة الثانية- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكاديوم Cd(II) على سطح قشور الباقلاء



الشكل (3-21): تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكروم Cr(III) على سطح قشور الباقلاء

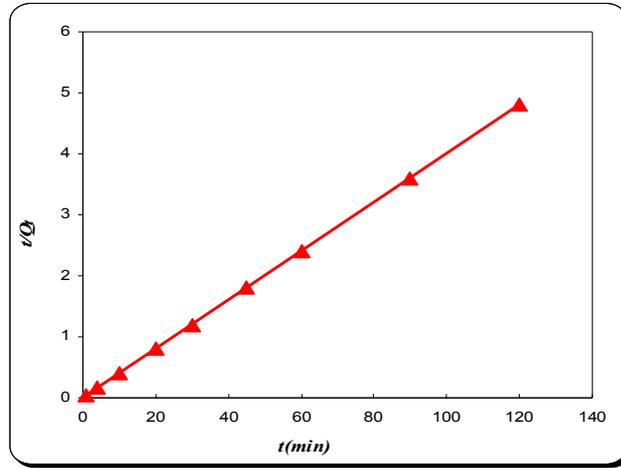


الشكل (3-22): تطبيق نموذج حركية المرتبة الثانية- الكاذبة لأمتزاز أيونات الكروم Cr(III) على سطح قشور الباقلاء



الشكل (3-23): تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى - الكاذبة لأمتزاز أيونات الرصاص Pb(II) على

#### سطح قشور الباقلاء



الشكل (3-24): تطبيق نموذج حركية المرتبة الثانية - الكاذبة لأمتزاز أيونات الرصاص Pb(II) على

#### سطح قشور الباقلاء

تمّ حساب ثوابت الحركية ومعاملات الارتباط لكلا النموذجين في الجداول (3-12) . أن قيم معاملات الارتباط لنموذج المرتبة الثانية - الكاذبة عالية نسبياً ، وأن كمية المادة الممتزة المحسوبة من قبل هذا النموذج قريباً من القيمة الذي تمّ تحديدها من خلال التجارب . في حين قيمة معامل الارتباط لنموذج المرتبة الأولى - الكاذبة لنظام الأمتزاز غير مقنعة . لذلك، نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة يكون أكثر ملائمة لوصف حركية أمتزاز أيونات المعادن على سطح قشور الباقلاء .

الجدول (12-3) : ثوابت حركية المرتبة الأولى - الكاذبة والثانية - الكاذبة لأمتزاز أيونات الكاديوم

والكروم والرصاص على سطح قشور الباقلاء

	<i>pseudo-first order</i>			<i>pseudo-second order</i>			
	$k_1$	$Q_e$	$r^2$	$k_2$	$Q_e$	$h$	$r^2$
<b>Cd(II)</b>	0.031	1.223	0.868	0.129	24.096	75.187	1.000
<b>Cr(III)</b>	0.121	0.121	0.947	4.040	24.875	2500.000	1.000
<b>Pb(II)</b>	0.086	2.298	0.921	0.191	23.809	108.690	1.000

### 3-8. الدوال الترموديناميكية للأمتزاز

#### *Thermodynamic Parameters of Adsorption*

وجده ان كمية المادة الممتزة لإزالة أيونات **Cd (II)** و **Cr (III)** بواسطة قشور الباقلاء

تزداد بزيادة درجة الحرارة يدل على ان العملية ماصّة للحرارة (**Endothermic process**)

الجدول ((12-3) ، ((13-3)) والإشكال ((19-3) ، ((20-3)) . في حين كمية المادة

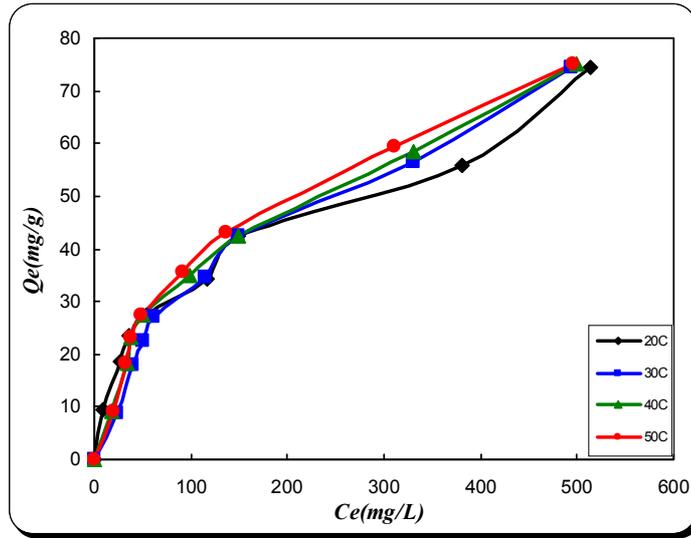
الممتزة لإزالة أيونات **Pb(II)** بواسطة قشور الباقلاء تقل بزيادة درجة الحرارة يدل على أنّ

العملية طاردة للحرارة (**Exothermic process**) الجدول (14-3) والشكل (21-3) .

الجدول(13-3): كمية المادة الممتزة لأيونات الكاديوم **Cd (II)** بواسطة قشور الباقلاء عند درجات

#### حرارية مختلفة ودالة حامضية 5.5

	$C_o$ (mg/L)	20°C		30°C		40°C		50°C	
		$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)						
<b>Cd (II)</b>	200	8.866	9.556	24.033	8.798	18.833	9.058	19.733	9.013
	400	26.700	18.665	39.766	18.011	34.166	18.291	31.666	18.416
	500	30.733	23.463	50.066	22.496	38.600	23.070	37.700	23.115
	600	54.600	27.270	60.233	26.988	50.366	27.481	48.633	27.568
	800	117.200	34.140	115.633	34.218	99.566	35.021	91.100	35.445
	1000	149.433	42.528	148.800	42.560	148.733	42.563	136.533	43.173
	1500	381.500	55.925	329.933	58.503	330.466	58.476	311.133	59.443
	2000	514.100	74.295	494.233	75.288	499.000	75.050	496.400	75.180



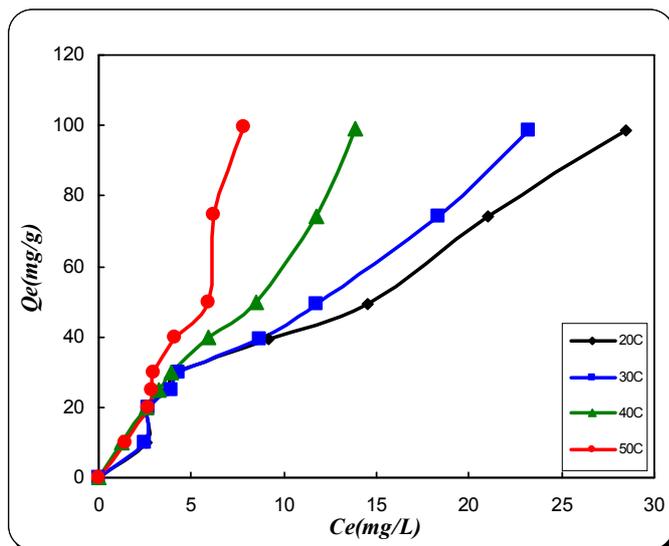
الشكل (3-25): ايزوتيرم الأمتزاز لأيونات الكاديوم Cd (II) على قشور الباقلاء عند درجات

### 5.5 حرارية مختلفة ودالة حامضية

الجدول (3-14): كمية المادة الممتزة لأيونات الكروم Cr (III) بواسطة قشور الباقلاء عند درجات

### 3.6 حرارية مختلفة ودالة حامضية

	$C_o$ (mg/L)	20°C		30°C		40°C		50°C	
		$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)						
<b>Cr (III)</b>	200	2.587	9.870	2.487	9.875	1.287	9.935	1.475	9.926
	400	2.625	19.868	2.712	19.864	2.550	19.872	2.687	19.865
	500	3.762	24.811	3.925	24.803	3.250	24.837	2.900	24.855
	600	4.212	29.789	4.337	29.783	3.887	29.805	3.000	29.850
	800	9.125	39.543	8.687	39.565	5.937	39.703	4.100	39.795
	1000	14.546	49.272	11.750	49.412	8.487	49.575	5.912	49.704
	1500	21.037	73.948	18.387	74.080	11.725	74.413	6.237	74.688
	2000	28.487	98.575	23.237	98.838	13.887	99.305	7.787	99.610



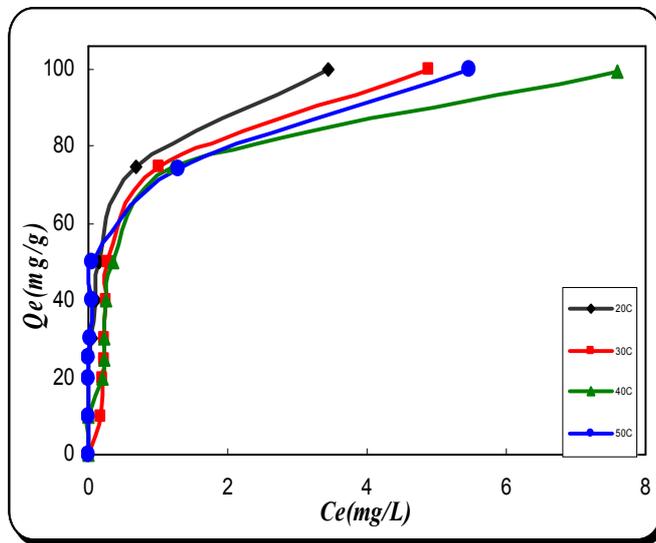
الشكل (3-26): ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الكروم (III) على قشور الباقلاء عند درجات حرارية

### 3.6 مختلفة ودالة حامضية

الجدول (3-15): كمية المادة الممتزة لأيونات الرصاص (II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجات

### 4.8 حرارية مختلفة ودالة حامضية

$C_o$ (mg/L)	20°C		30°C		40°C		50°C		
	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)							
<b>Pb (II)</b>	200	0.000	10.000	0.172	9.991	0.000	10.000	0.000	10.000
	400	0.000	20.000	0.197	19.990	0.000	20.000	0.209	19.989
	500	0.000	25.000	0.222	24.988	0.000	25.000	0.222	24.988
	600	0.053	29.997	0.234	29.988	0.037	29.998	0.234	29.988
	800	0.102	39.994	0.246	39.986	0.049	39.997	0.246	39.987
	1000	0.139	49.993	0.271	49.986	0.061	49.996	0.358	49.982
	1500	0.695	74.965	1.024	74.948	1.283	74.935	1.222	74.938
	2000	3.448	99.827	4.888	99.755	5.469	99.726	7.592	99.620



الشكل (3-27): ايزوثيرم الأمتزاز لأيونات الرصاص (Pb (II) على قشور الباقلاء عند درجات

#### 4.8 حرارية مختلفة ودالة حامضية

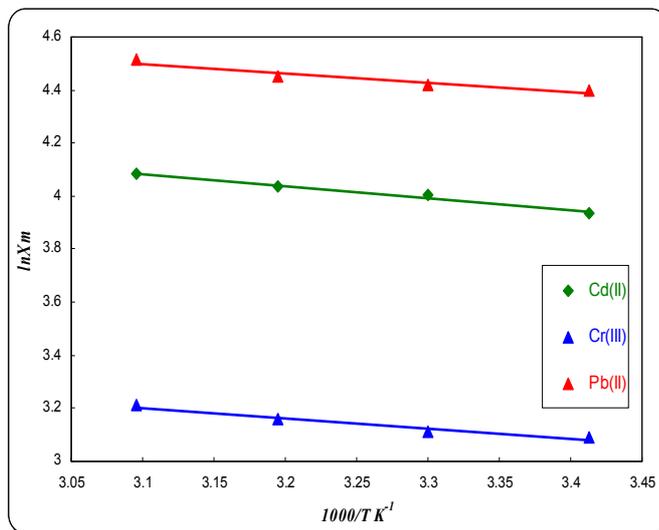
والقيم المحسوبة لتأثير درجة الحرارة على أعلى كمية للمادة الممتزة لأمتزاز أيونات المعادن على قشور الباقلاء مبينة في الجدول (3-16) والشكل (3-28)، والتغير في المحتوى الحراري والطاقة الحرة والتغير في الانتروبي وثابت الاتزان في الجدول (3-17). فالقيمة الموجبة للتغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) لأمتزاز  $Cd(II)$  و  $Cr(III)$  تبين ان العملية ماصّة للحرارة (**Endothermic process**) وهذا دليل على وجود عملية امتصاص (**Absorption**) الى جانب عملية أمتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة المادة الممتزة على السطح تنتشر إلى داخل المسام وتزداد سرعة إنتشارها <sup>(90)</sup> وتسمى هذه الظاهرة بالتشرب (**Sorption**) بحيث أن أمتزاز أيونات المعادن يكون أكثر كفاءة عندما تزداد درجة الحرارة ، لأنّ زيادة درجة الحرارة تزيد من الطاقة الحركية للجزيئات ومن ثم تساعد ايونات المعادن على ارتباطها بالمواقع الفعالة على السطح الماز. والقيمة السالبة للطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تدل على ان العملية تلقائية . والقيمة الموجبة للتغير في الانتروبي ( $\Delta S$ ) تدل على عشوائية النظام وهذا التغير ناتج من عدة تغيرات ربما تكون في تركيب السطح الماز وتشبثت جزيئات الماء المحيطه بأيونات المعادن خلال عملية الأمتزاز. أما فيما يخص أيون الرصاص ، فالقيمة السالبة للتغير في المحتوى

الحراري تبين أن العملية طاردة للحرارة (Exothermic process) ، ويدلّ على أن الجزيئات الممتزة المنتشرة على السطح تقلّ سرعة انتشارها مما يؤدي إلى انخفاض الجذب المتبادل بين السطح والجزيئية الممتزة ، ومع زيادة درجة الحرارة سوف تنفصل الروابط فيما بينها بحيث أن امتزاز ايون الرصاص يكون أكثر كفاءة عندما تقل درجة الحرارة ؛ لأن زيادة درجة الحرارة تقوم بفكّ ارتباط أيون الرصاص من السطح الماز (92,91).

الجدول (3-16) : تأثير درجة الحرارة على أعلى كمية للمادة الممتزة لأمتزاز أيونات

الكادميوم والرصاص والكروم على سطح قشور الباقلاء

$T^{\circ}C$	$T_K$	$1000/T$ $K^{-1}$	$Cd(II)$		$Cr(III)$		$Pb(II)$	
			$C_e=311$		$C_e=3.76$		$C_e=2.5$	
			$X_m$	$\ln X_m$	$X_m$	$\ln X_m$	$X_m$	$\ln X_m$
20	293	3.412	51.250	3.936	22.000	3.091	91.400	4.515
30	303	3.300	54.800	4.003	22.500	3.113	85.500	4.448
40	313	3.194	56.750	4.038	23.500	3.157	83.150	4.420
50	323	3.095	59.400	4.084	24.800	3.210	81.100	4.395



الشكل (3-28) : رسم  $\ln X_m$  مقابل مقلوب الدرجة الحرارة المطلقة لأمتزاز الأيونات المذكوره

على سطح قشور الباقلاء

الجدول (3-17) : الدوال الترموديناميكية لعملية الأمتزاز لأيونات الكادميوم والرصاص والكروم على

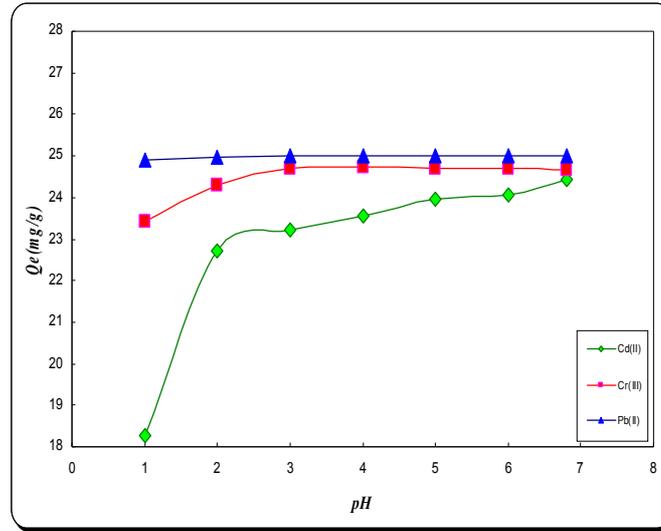
سطح قشور الباقلاء عند درجة حرارة  $20^{\circ}C$

<i>Metals</i>	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	<i>Equilibrium Constant (K)</i>
<i>Cd (II)</i>	3.767	-3.264	24.000	3.819
<i>Cr (III)</i>	3.151	-1.189	51.347	131.914
<i>Pb (II)</i>	-5.441	-1.633	37.193	731.200

### *Effect of pH*

### 9-3. تأثير الدالة الحامضية

تمّ دراسة تأثير الدالة الحامضية على أمتزاز أيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) بواسطة قشور الباقلاء عند دوال حامضية مختلفة (1.0-6.8). إذ اختير هذا المدى لتجنّب ترسيب هيدروكسيد المعدن الصلب. فقد وجد أنّ نسبة إزالة الايونات بواسطة السطح الماز تعتمد على الدالة الحامضية للمحلول (الجدول (3-18) والشكل (3-29)) وتزداد نسبة الإزالة بزيادة



الدالة الحامضية .

الشكل (3-29): تأثير الدالة الحامضية على أمتزاز أيونات الكاديوم والكروم والرصاص بواسطة

قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C

الجدول (3-18) : تأثير الدالة الحامضية على أمتزاز أيونات الكاديوم والكروم والرصاص بواسطة

قشور الباقلاء عند درجة حرارة 20°C

<i>Metal ions</i>	<i>pH</i>	<i>C<sub>e</sub></i> (mg/L)	<i>Q<sub>e</sub></i> (mg/g)
<b><i>Cd(II)</i></b>	1.000	134.733	18.263
	2.000	45.400	22.730
	3.000	35.666	23.216
	4.000	29.200	23.540
	5.000	20.533	23.973
	6.000	18.7333	24.063
	6.800	11.333	24.433
<b><i>Cr(III)</i></b>	1.000	31.587	23.420
	2.000	13.925	24.303
	3.000	6.125	24.693
	4.000	5.587	24.720
	5.000	5.825	24.708
	6.000	5.837	24.708
	6.800	6.412	24.679
<b><i>Pb(II)</i></b>	1.000	1.703	24.914
	2.000	0.333	24.983
	3.000	0.061	24.996
	4.000	0.000	25.000
	5.000	0.000	25.000
	6.000	0.000	25.000
	6.800	0.000	25.000

تؤثر الدالة الحامضية على شحنة السطح الماز ودرجة التأين، إذ إن كمية المادة الممتزة تزداد بزيادة الدالة الحامضية ، عند الدالة الحامضية الواطئة تكون زيادة في تركيز أيونات الهيدروجين وبسبب أنتقائية العالية ، لذلك تشغل المواقع الفعالة على السطح الماز، وبما أن السطح يمتلك شحنة سالبة ، فإن التنافس بين أيونات الهيدروجين وأيونات المعادن يميل الى امتزاز ايونات الهيدروجين بسبب صغر حجمها وسرعتها العالية . ومن ثمّ تقلل من الجذب بين

أيونات المعادن والسطح الماز. عند الدالة الحامضية أعلى 6.8 تبدأ الأيونات بتكوين

هيدروكسيدات غير قابلة للذوبان ، مثل:  $\text{Pb(OH)}^+$  ،  $\text{Cr(OH)}^{2+}$  ،  $\text{Cd(OH)}^+$  (95-93).

### Effect of Ionic Strength

### 10-3. تأثير الشدة الأيونية

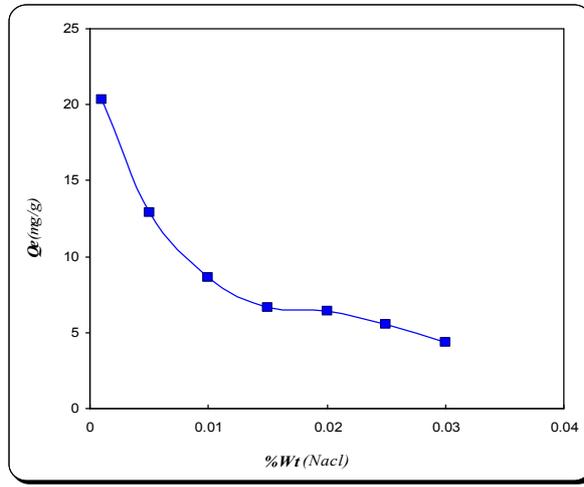
تم دراسة تأثير الشدة الأيونية على أمتزاز أيونات ( $\text{Pb(II)}$  ,  $\text{Cr(III)}$  ,  $\text{Cd(II)}$ ) على

سطح قشور الباقلاء باستخدام أوزان مختلفة من كلوريد الصوديوم (الجدول (3-18) والأشكال

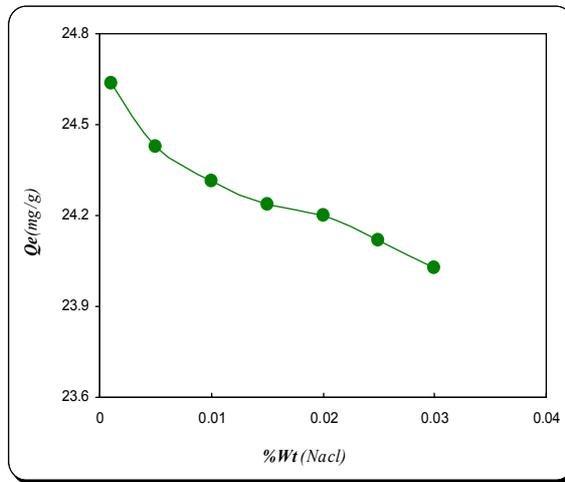
( 3-24 ) - ( 3-26 ) . الجدول (3-19) : تأثير الشدة الأيونية على أمتزاز أيونات الكاديوم

والكروم والرصاص بواسطة قشور الباقلاء عند درجة حرارة  $20^\circ\text{C}$

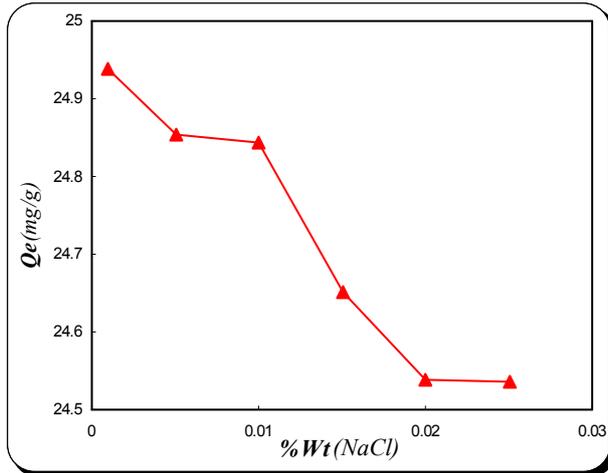
Metal ions	Wt(NaCl)	$C_e(\text{mg/L})$	$Q_e(\text{mg/g})$
<b>Cd(II)</b>	0.010	93.433	20.328
	0.050	241.766	12.911
	0.10	327.866	8.606
	0.150	367.566	6.6216
	0.200	372.566	6.371
	0.250	389.333	5.533
	0.300	413.433	4.3283
<b>Cr(III)</b>	0.010	7.300	24.635
	0.050	11.462	24.426
	0.100	13.737	24.313
	0.150	15.262	24.236
	0.200	15.987	24.200
	0.250	17.675	24.116
	0.300	19.450	24.027
<b>Pb(II)</b>	0.010	0.580	24.937
	0.050	1.246	24.853
	0.100	2.938	24.842
	0.150	3.148	24.652
	0.200	6.950	24.539
	0.250	9.209	24.537
	0.300	9.259	25.000



الشكل (30-3) : تأثير كلوريد الصوديوم على أمتزاز أيونات الكاديوم Cd(II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 5.5



الشكل (31-3) : تأثير كلوريد الصوديوم على أمتزاز أيونات الكروم Cr(III) بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 3.6



الشكل (32-3) : تأثير كلوريد الصوديوم على أمتزاز أيونات الرصاص Pb(II) بواسطة قشور الباقلاء عند درجة الحرارة 20°C ودالة حامضية 4.8

يعد تأثير الشدة الأيونية عاملاً مهماً يؤثر على التوازن المائي بين الأنواع الممتزة والمادة المازة . إن امتزاز أيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) يقل بوجود الالكتروليتات . إذ أن الأيونات على السطح الماز تتأثر بصورة كبيرة بوجود أوزان مختلفة من كلوريد الصوديوم . بسبب التنافس بين أيونات المعادن المذكورة وأيونات الالكتروليت على المواقع الفعالة ؛ لأرتباطها بالسطح الماز وهذا السبب الرئيسي لملاحظة تأثير الشدة الأيونية . إذ نلاحظ من خلال الإشكال ((30-3) - ((32-3)) يقل الأمتزاز لانخفاض الحالة الالكتروستاتيكية لجذب بين الأيونات وسطح المادة المازة . حيث تمتاز أيونات الصوديوم بصغر حجمها ، أي ان الانتقائية الأيونية لها في المحلول أسرع ، لذلك فإن أمتزاز أيونات الصوديوم أسرع من أيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II))<sup>(97,96)</sup>.

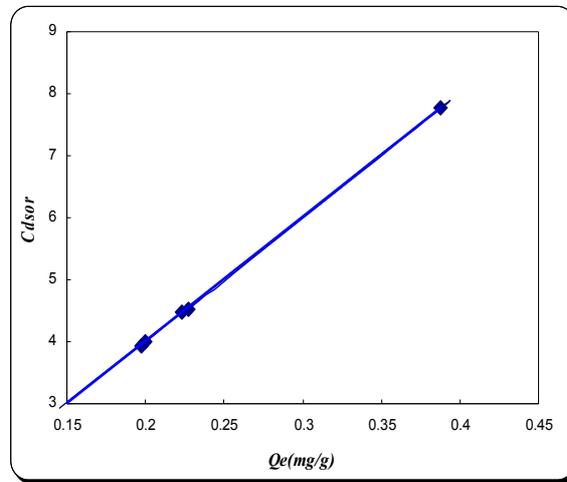
### *Desorption Study*

### **11-3 . دراسة الابتزاز**

أيزوثيرم الأبتزاز لأيونات (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) على سطح قشور الباقلاء في درجة حرارة 20°C موضحة في الإشكال ((33-3)-(35-3)) . فقد لوحظ ان كمية الأيونات المفصولة من السطح قليل جداً . وأن نسبة انفصال أيونات الكاديوم والكروم والرصاص بواسطة الغسلات المتكررة موضحة في الجداول ((20-3)-(22-3)) ، ولوحظ أن النسبة المئوية لانفصال الأيونات منخفضة جداً . والنتائج تشير على نجاح عملية الأمتزاز للأيونات الثلاثة ، والاحتفاظ بنسبة عالية من المادة الممتزة بعدة الغسلات المتكررة . لذلك لوحظ أنه يقلل الجذب بين المواقع الفعالة على السطح الماز وأيونات الكاديوم والكروم والرصاص، ومن ثم تتفصل كمية قليلة من المادة الممتزة (98) .

الجدول (20-3): النسبة المئوية لأبتزاز أيونات الكاديوم من قشور الباقلاء بواسطة الغسلات المتكررة بالماء المقطر عند 20 °C

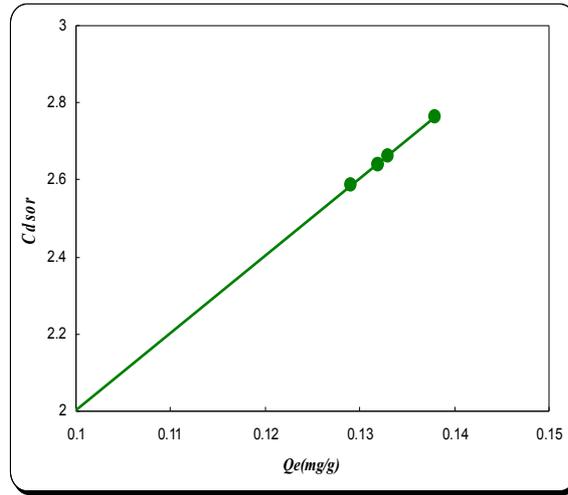
<i>Metal ion</i>	<i>Number washings</i>	<i>C<sub>ed</sub></i> (mg/L)	<i>Amount Desorbed</i> (mg/g)	<i>Percent desorption</i>
<b>Cd(II)</b>	1.000	7.767	0.388	8.000
	2.000	4.533	0.227	12.600
	3.000	4.467	0.223	17.200
	4.000	3.933	0.197	21.300
	5.000	4.000	0.200	25.400



الشكل (33-3): أبتزاز أيونات الكاديوم Cd(II) من سطح قشور الباقلاء كدالة لكمية المادة الممتزة عند درجة حرارة 20° C

الجدول (21-3): النسبة المئوية لأبتزاز أيونات الكروم من قشور الباقلاء بواسطة الغسلات المتكررة بالماء المقطر عند 20°C

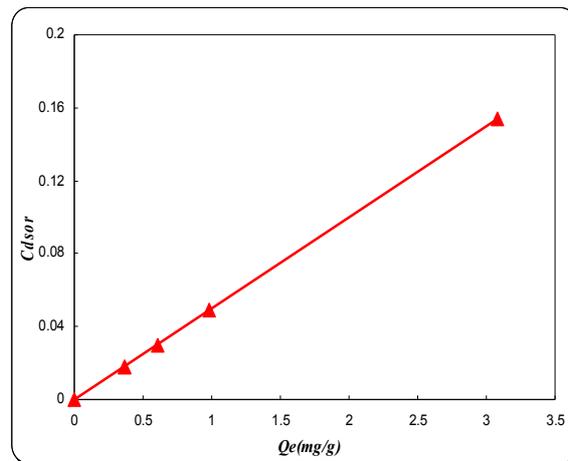
<i>Metal ion</i>	<i>Number washings</i>	<i>C<sub>ed</sub></i> (mg/L)	<i>Amount Desorbed</i> (mg/g)	<i>Percent desorption</i>
<b>Cr(III)</b>	1.000	2.763	0.138	10.500
	2.000	2.663	0.133	20.600
	3.000	2.638	0.132	30.600
	4.000	2.588	0.129	40.400
	5.000	2.638	0.132	50.400



الشكل (34-3): أبتزاز أيونات الكروم Cr(III) من سطح قشور الباقلاء كدالة لكمية المادة الممتزة عند درجة حرارة 20° C

الجدول (22-3): النسبة المئوية لأبتزاز أيونات الرصاص من قشور الباقلاء بواسطة الغسلات المتكررة بالماء المقطر عند 20 °C

<i>Metal ion</i>	<i>Number washings</i>	<i>Ced (mg/L)</i>	<i>Amount Desorbed (mg/g)</i>	<i>Percent desorption</i>
<i>Pb(II)</i>	1.000	3.078	0.154	2.200
	2.000	0.979	0.049	2.900
	3.000	0.609	0.030	3.400
	4.000	0.362	0.018	3.600
	5.000	0.362	0.018	3.900



الشكل (35-3): أبتزاز أيونات الرصاص Pb(II) من سطح قشور الباقلاء كدالة لكمية المادة الممتزة عند درجة حرارة 20° C

# Conclusions

من خلال مناقشتنا للنتائج التي تم الحصول عليها على مدى هذه الدراسة يمكن الخروج

بالاستنتاجات الآتية :

1. إن عملية امتزاز ايونات Pb(II), Cr(III), Cd(II) على سطح الباقلاء تصل الى حالة

الاتزان في مدة زمنية مداها (30,45,30)min بالنسبة لايونات المعادن Pb(II) ,

Cd(II) , Cr(III) على التوالي .

2. إن أفضل ظروف لعملية الامتزاز تكون عند التراكيز العالية للمادة الممتزة وفي درجة حرارية

منخفضة لأيونات Pb(II) ودرجة حرارية عالية لأيونات Cr(III) , Cd(II) .

3. أعطى نموذج ايزوثيرم لانكماير علاقة خطية جيدة عند تطبيقها على بيانات الامتزاز Pb(II)

، Cd(II) وأعطى نموذج فريندلش وتيمكن علاقة خطية جيدة لايونات Cr(III) و

Cd(II) في جميع الحالات المدروسة.

4. أشارت قيم الدوال الترموديناميكية الى ان امتزاز ايونات Pb(II) على سطح قشور الباقلاء

هي عملية طاردة للحرارة ، وتحدث بصورة تلقائية ، أما امتزاز ايونات Cr(III) , Cd(II)

هي ماصة للحرارة .

5. أظهرت الدراسة الحركية ان عملية امتزاز (Pb(II), Cr(III), Cd(II)) على سطح قشور

الباقلاء تتبع نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة.

6. وجد ان سعة امتزاز الأيونات مجتمعة على النحو الآتي:



# *Future Wowk*

- 1- إجراء المزيد من الدراسات والتجارب المختبرية على سطح قشور الباقلاء في إزالة الملوثات العضوية والبايولوجية ، وغيرها من الملوثات وأستعمالها بوصفها بدائل عن المبادلات الأيونية المستوردة وغالية الثمن.
- 2- إن المياه الخارجة من وحدات صناعية كثيرة تحتوي على مواد لاعضوية الى جانب ذلك المواد العضوية ، لذا فان دراسة امتزاز مجموعة مواد مذابة في محلول واحد على السطح الماز سيكون أمراً مفيداً في مجالات تنقية المياه.
- 3- دراسة الامتزاز في مدى من درجات الحرارة الواطئة ، وكذلك دراسة ايزوثيرمات الامتزاز في مدى من التراكيز الأخرى بوجود بعض الأملاح والمواد العضوية وغيابها.
- 4- دراسة إمكانية استخدام قشور الباقلاء في إزالة الملوثات البايولوجية والطبية.

السلامة

References

# References

- 1-AL – Hyali E.A., Ramadhan O.M. and AL- Dobone S.A., " Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH ", Raf. J. Sci. , **16(3)**, 68-78 (2005).
- 2-World Resources , " The Urban Environment " , New York , Oxford University Press , p.128 (1997).
- 3-Adam G.A. , " Environmental pollution " , Basra University Press , (1988)
- 4-Daintith J. , "The Facts on File Dictionary of Chemistry", 4ed, Market House Books Ltd, UK , p.219 (2005).
- 5-Hill M. K., " Understanding Environmental Pollution", 2ed, Cambridge, New York , p.11 (2004).
- 6-Ozcan A. S., Tunali S., Akar T. and Ozcan A., " Biosorption of lead(II) ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L.: estimation of the equilibrium , kinetic and thermodynamic parameters" Desalination, **244**:188-198 (2009).
- 7-Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M. and Adrian D. D., " A review of potentially low costs sorbents for heavy metals" Water Res. , Water Research , **33(11)** , 2469-2479(1999).
- 8-Bulut Y. and Baysal Z., " Studied the adsorption of lead ions from aqueous solution on wheat bran ((WB))", J. Environ. Manag., **78**: 107-113 (2006).
- 9-The Evergreen project Inc. water pollution . **8** (1995) .
- 10-Baughman G. and Perenich T.A. , " Fate of dyes in aqueous systems : solubility and partitioning of hydrophobic dyes and related compounds", Environ. Toxicol. Chem., **7**, 183–199 (1988) .

- 11-**Aslam M.M., Hassan I., Malik M. and Asif Matin, "Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material", Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST) . Tamiz-Ud-Din Road Raqalpindi Cantt. Pakistan , E-mail: masud 92 pak @hotmail .com, p. 1-8(2003).
- 12-**Ponec V., Knor Z. and Gerny S., " Adsorption of Solids"., 1<sup>st</sup> edition , Butter worth , London (1974) .
- 13-**Atkins P. W., "Physical Chemistry", 8<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford , p.857-866 (2006).
- 14-**Levine Ira. N., " Physical chemistry " ., 3<sup>rd</sup> edition , McGraw – Hill Book cop., Singapore , p : 371- 374 (1988) .
- 15-**Maron , S. H. and Lando, J. B., " Fundamentals of physical Chemistry" Macmillan publishing Co., London (1974).
- 16-**Glasstone S. "Physical Chemistry" 2<sup>nd</sup> edition, p:1194-1219 (1962).
- 17-**Bahl , Arun , Bahl B. S. and Tuli G. D., "Essentials of physical Chemistry ", multicolour edition , S. Chand & Company LTD., Ram Nagar, New Delhi-110 055, India , Ch.23, p: 844-849 (2009).
- 18-**Saleh J.M., " Surface Chemistry ", 1<sup>st</sup> edition, Baghdad University Press , Baghdad (1980).
- 19-**Kazoos K. L., "A Text Book of Physical Chemistry", Macmillan India Limited, India , p: 449-481 (1994).
- 20-**Diran Basmadjian, "The little Adsorption Book", London University, London , 2<sup>nd</sup> , 366-372 (1996).
- 21-**Gerasimov Y.A., " Physical Adsorption", Mir publishers , London , p 305 (1974) .
- 22-**Mckay G., Otterbun M.S and Sweeney A.G., " The Removal of colour from effluent using various Adsorbent – III . Silica : Rate processes ", water Res., p. 14, 15 (1980) .

- 23-Krulyt H.R and Over book J.T.G. , "Introduction to physical Chemistry " ,  
Hott , Rinehart and Winston , Inc , New York , p : 91 (1964) .
- 24-Ward T.M. and Upchurch R.P.,"Role of the amide group in adsorption  
mechanism" ., J. Agrc. Food . Chem . **13(4)** : 334 (1965) .
- 25-Kipling J.J., " Adsorption from solution of Non-Electrolytes", Academic  
press , London , p : 101 , 257 (1965) .
- 26-Barry D. and Cook M., "Adsorption of cyclohexane and benzene on  
two modified silica supports " , J. Phys. Chem., p: 2555-2562(1974).
- 27-Kiselve A.V. and Khopia V.V., " Influence of properties of adsorbent  
of the surface and bulk solution on adsorption from solution " , J. Trans  
Farad. Soc. ,p. 65 (1969) .
- 28-Jauregui – Haza U.J., Wilhelm A.M., Canseliver J.P and Delmas H.,  
" Adsorption of benzenesulfonic acid ; 3,3,3-phosphinidynetris , Tri  
Sodium Salt., and Di ( $\mu$ - tertibutyl thiolato di carbonyl , bis  
(benzene sulfonic acid , 3,3,3-phosphinidynetris , Tri Sodium Salt)  
dirhadium from aqueous solutions on Silica " , J. Chem. Eng . Data . 46  
, 281 (2001) .
- 29-Schramke J.A., Murphy S.F., Doucctte W.J. and Hintze W.D., " "  
Chemosphere " , **38(10)**: 2381 (1999) .
- 30-Kapoor K.L. , " Physical chemistry "., macimillan India limited , India  
, p : 449 (1994) .
- 31-Ravi V.P., Jasra R.V. and Bhat T.S.G., J. Chem. Technol . Biotechnol ,  
p : 71 , 173 (1998).
- 32-Doming M., Fernandez I. and Morales F.G., J. Chromtog. , p : 29 , 14  
(1984).
- 33-Adamson A.W. and Gast A.P., " Physical chemistry of Surfaces", 6<sup>th</sup>  
edition , John Wiley and Sons . Inc. New York p : 370 , 599 (2001) .
- 34-Keith M.D., " Identification and Analysis of Organic Pollutants  
in Water " , J.chem., Soc. Faraday Trans, 69 , 1117 (1973) .

- 35**-Weiser L.H., " Text book of colloid chemistry ", 2<sup>nd</sup> edition , Wiley , New York (1956) .
- 36**-James A.S. and Adina G., "Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water" , Environ. Sci. Technol , **29(3)**: 685 (1995).
- 37**-Iesa S.A., Al Ameri M.S., and Salman N.Y. , Iraqi , J. chem., **27(1)**: 173 (1998) .
- 38**-Barry D.and Cook M., " Adsorption of cyclo hexane and Benzen on two modified silica supports " , J. Phys. Chem. **79(23)**, 2555 (1975) .
- 39**-Giles C. H., Macewan T. H., Nakhwa S. N. and Smith D., " A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids", J. Chem. Soc., **786**: 3973-3993(1960).
- 40**-Giles C. H., Greczek J., and Nakhwa , " Studies in adsorption. Part XIII. Anomalous (endothermic) effects of adsorption on inorganic solids", J.Chem. Soc., 93-95(1961).
- 41**-Langmuir I. , "The Adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica &platinum", J. Amer.Chem. Soc., **40** : 1361 (1918).
- 42**-Ladd M., "Introduction to Physical Chemistry", 3<sup>rd</sup> edition, London, p:439, (1998).
- 43**-Laidler K. J. and Meiser J. H., "Physical Chemistry", Benjamin Cummings Publishing Company , California , P :775 (1982).
- 44**-Atkins P. W., "Physical Chemistry", 4<sup>th</sup> edition, Oxford University – Press , Oxford , P: 884 (1990).
- 45**-Rajoriya R. K. , B. Prasad, I.M. Mishra, K. L. Wasewar , "Kinetic equilibrium and thermodynamics", hem., Biochem.Eng.Q. **21**:221-224 (2007).
- 46**-Temkin M. J. and Pyzhev, " Acta physiochim", USSR ,**12** :217-

222 (1940).

- 47-**Abdelwahab O., "Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from waste water using various adsorbents", Egyptian J. aqu. Res. , **33**:136 (2007).
- 48-**Augustine A.A., Orike B.D. and Edidiong A.D., "Adsorption kinetic and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercatoacetic acid modified cassava (manihot sculenta cranz) wastes", EJEAF Che., **6**:2221 – 2234 (2007).
- 49-**Ho Y. S. , " Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. Hydrometallurgy ., Scientometrics ", **59**: 171 (2004).
- 50-**Ho Y.S. and McKay G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Process Safety and Environmental Protection, **76** (B2): 183-191(1998).
- 51-**Ho Y.S. and McKay G., "A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources, Conservation and Recycling", **25(3)**, 171-193(1999).
- 52-**Barrow G. M., " Physical Chemistry" ., 3<sup>rd</sup> edition, McGraw-Hill, Japan, p: 738 (1973).
- 53-**Voyutsky S., "Colloid Chemistry" ., Mir Publishers Moscow, p: 91, 154 (1978).
- 54-**Deboer J. H., Houber G . M . and Lippens B . C . " Porosity and Surface Properites of SBA-15 with Grafted PNIPAAM: A Water Sorption Calorimetry Study", J . catal ,p.1 , 4 (1962) .
- 55-**Noman bhay S. M. and Palanisumy K., " Removal of heavy metal from industrial wastewater using ohitosan coated Oil palm shell charcoal ", Electronic C. Journal of biotechnology, Maloysia (2005).
- 56-**Zhou C.F. and Zhuj H.," Adsorption of Nitrosamines in Acidic Solution by Zeolites ", Chemospher, **58**: 109-114 (2005).

- 57-**Vzun I. and Guzel F., " Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of same other adsorbents ", Turk. J. Chem. **4**: 291-297 (2000).
- 58-**Jude C. Lgwe and Augustin Abia A. , " Equilibrium sorption Jude isotherm studies of Cd(II) , pb(II) and Zn(II) ions detoxification from wastewater using unmodified and EDTA-modified maize husk ", Electronic Journal of Bio technology, Nigeria, p: 1-9 (2007).
- 59-**Kapoor K.L. "A Text Book of Physical Chemistry" , Mecomillan India Limited , India , p:449-481(1994).
- 60-**Thomas JA , and Brogan W.C.," Some actions of lead on the male reproductive system," Am.J. Indus . **4(4)** : 127 – 134(1983) .
- 61-**Sorby D.L. , Plein E. M. and Benmaman J.D., "Adsorption of Phynothiozine Derivatives by solid Adsorbents" , J. pharm . Sci. **55**:785-794(1966).
- 62-**Wise H.B. ,"A Text Book of Colloid Chemistry" , 2<sup>nd</sup> edition , John Wiley and Sons , Inc. ,New York, p: 89-92(1956).
- 63-**Wikipedia – the free encyclopedia "lead" <http://en.wikipedia - org/wiki/lead> .
- 64-**Knoll G. F., "Radiation Detection and Measurement", 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, p: 505 (1999).
- 65-**Dinesh Mohan, Kunwar P.Singh and Vinod K. Singh," Trivalent Chromium removal from waste water using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth Journal of Hazardous Materials", **B135**, 280-295( 2006).
- 66-**Emsley and John, "Chromium", Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements , Oxford, England, Uk ; Oxford University press. p: 495-498 (2001).

- 67-Gonzalez A. R., Ndung U. k. and Flegal A. R., "Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in the Aromas Redsands Aquifer, California", Environmental Science and Technology, **39 (15)**: 5505-5511 (2005).
- 68-Weckhuysen , Bert M. and Schoonheydt Robert A., "Olefin Polymerization Over Supported Chromium Oxide Catalysts", Catalysis Today, **51(2)**; 215-221 (1999).
- 69-Wikipedia the Free Encyclopedia "Chromium", <http://en. Wikipedia org/wiki/chromium>, (2009).
- 70-Muhammad N., "Adsorption of heavy metals in slow sand filters ", 24<sup>th</sup> WEDC conference, water treatment, Islamabad Pakistan, p: 346-349 (1998).
- 71-Unuabonah E. I., Adebawale K. O., Olu-owolabi B. I., Yang L. Z. and Kong L. X., "Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions onto Sodium Tetra Borate-modified Kaolinite Clay: Equilibrium and Thermodynamic Studies", Nigeria , (2008).
- 72-Hayder L.S., " Wheat Chaff and Waste of molasses dates production – new surfaces for removal of chemical biological pollutants from aqueous solution" , Ph. D. Thesis, College of Education , Ibn-AL-Haitham , University of Baghdad ,131(2012).
- 73-Michael H.J. and Eyebeam I.S., " Effect of Temperature on the Sorption of Pb<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> from aqueous solution by caladium bicolor ( wild cocoyam ) biomass ", Electronic J. of Biotechnology, March, **8(2)**, (2005).
- 74- شيماء خلف غاطي الجبوري، " دراسة مقارنة – إزالة الكاديوم (II) من محلوله المائي بواسطة الكربون المشَّط (الجاركول)، طين الاتابلكايت ومسحوق ورق سعف النخيل (الخص) "، رسالة ماجستير ، كلية التربية –ابن الهيثم –جامعة بغداد (2011).

- 75**-Gaikwad R.W., " Removal of Cd(II) from aqueous solution by activated charcoal derived from coconut shell " *Electronic J.of Environmental, agricultural and Food Chemistry (EJEAF che)*, **3(4)**, p: 702-709 (2004).
- 76**-Maria G. daFonseca, Michelle M. deOliveria and Luiza N.H. Arakaki, "Removal of Cadmium, Zink, Manganese and Chromium cations from Aqueous Solution by clay Mineral ", *Journal of Hazardous Materials Brazil*, p: 288-292, March (2006).
- 77**-Sari, Mustaf Tuzen and Mustafa Soylak , "Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from Aqueous Solution on Celtek Clay", Turkey (2006).
- 78**-Nameni M., Moghadam M. R., and Arami M., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran 1M. *Nam Inter. J. Environ. Sci. Technol.*, **5(2)**: 161-168 (2008).
- 79**- محمود ، مهند جميل " كيمياء النباتات الطبية " مطبعة أنوار دجلة ، بغداد ص 10 (2008)
- 80**-Sorby D. L. and Pharm J." Effect of adsorbents on drug absorption: Importance of preequilibrating drug and adsorbent", *Sci.*, **54(5)** : 677-683 (1965).
- 81**-Khalil S. A. H. , Iwuagwu M. and J. Pharm. , " In vitro uptake of oral contraceptive steroids by magnesium trisilicate", *Sci.*, **67(2)**: 287-289 (1978).
- 82**-Ash S.G., Everett D. H. and Findenegg G. H., "Multilayer theory of adsorption from solution. Mixtures of monomers and dimers ", *Trans. Farad. Soc.*, **64**: 2645-2666 (1968).
- 83**-Blazquez G., Calero M., Hernainz F., Tenorio G. and Martin-Lara M. "Effect of lead in biosorption of copper by almond shell", *A., Chem. Eng. J.*, **160**: 615-622 (2010).
- 84**-Iqbal M., Saeed A. and Zafar S. I.," Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution", *J. of Hazard. Mater.*, **164**: 161-171 (2009).

- 85-**Al- Kazragi and Muna Abdul Rasool Kadhim , " A Study on Bentonite– Adsorbent for Removal of (Li, Cd, Cr) Ions from it's Aqueous Solutions" M.Sc., College of Education (Ibn-AL-Haitham)University of Baghdad (2009).
- 86-**Silverstein R. M., Webster F. X. and Kiemle D. J., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 7th ed., John Wiley & Sons, United States of America , p: 82-103 (2005).
- 87-**Williams C. J., Aderhold D. and Edyvean R. G., "The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives", Water Res., **32**: 216-224(1998).
- 88-** Hawari A. H. and Mulligan C. N., "Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and nickel by anaerobic biomass", Process Biochem., **42**: 1546-1552 (2007).
- 89-**Krishnani K. K., Xiaoguang M. X., Christodoulatos C., Boddu V. M., "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk ", J. Hazard. Mater., **153**: 1222-1234 (2008).
- 90-**Baskaran P. k ., Venkaramen B. R . and Saivoli , " Adsorption of malachite Green Dye and by acid activated carbon , Kinetic thermodynamic and Equilibrium studies ", E. Journal of chemistry **8(1)**,: 9-18 (2011).
- 91-**Geetha K.S., and Belagali S. L., "Adsorption studies of potassium permanganate and dyes using egg shell as an adsorbent" , The Ekologia, **10**: 31-40 (2010).
- 92-**Ozer A. and Pirincci H. B.," The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran", J. Hazard. Mater., **B137(2)**: 849-855 (2006).
- 93-**Zhu S, Hou H. and Xue Y.," Preparation and characterization of highly mesoporous spherical activated carbons from divinyl benzene-derived polymer by ZnCl<sub>2</sub> activation", Applied Clay Science, **40**: 171–178 (2008).

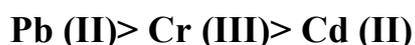
- 94**-Singh K. , Singh A. K. and Hasan S. H.," Low cost bio-sorbent 'wheat bran' for the removal of cadmium from wastewater: kinetic and equilibrium studies " , Bioresour. Technol.,**97**: 994-1001(2006).
- 95**-Tahir S. S. , Naseem R., Separ. and Purif. , " Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay " ,Technol., **53**: 312-321 (2007).
- 96**-Ghodbane I. , Nouri L., Hamdaoui O. and Chiha M.," Kinetic and Equilibrium Study for the Sorption of Cadmium(II) Ions from Aqueous Phase by Eucalyptus Bark", J. Hazard. Mater., **152**:148-158 (2008).
- 97**-Ledin M., Pedersen K. and Allard B.," Effects of pH and ionic strength on the adsorption of Cs , Sr , Eu , Zn, Cd and Hg by Pseudomonas putida " , Water Air Soil Pollut., **93**: 367- 381 (1997).
- 98**-Fraile A., Penche S., Gonzalez F. and Blazquez M. L. , " Pb(II) and Cd(II) biosorption on Chondracanthus chamissoi (a red alga) " , Munoz J. A. and Ballester A., Chem. Ecol., **21(1)**: 61-75 (2005).

# Abstract

The present work deals with studying the adsorption of three metal ions from water solution on the surface of the beans peel (peel naturally) available locally. The purpose of the study is to look for the best conditions to be provided to adsorption of (Cd(II) , Cr(III), (Pb(II)) ions pollutant water on this surface .

The technique used was atomic absorption spectroscopy to determine the quantities of adsorption at different conditions of temperature and ionic strength of the adsorption solution and acidic function and equilibrium time.

The results showed that the adsorption follows Langmuir isotherm , Freundlich isotherm and Timken , it has been observed that the adsorption isotherm cadmium ions Cd (II) and chromium Cr (III) on the surface of the peel beans (L-type) according to the Giles classification . As well as isotherm adsorption of lead ions Pb (II) type (H) , results also show that the adsorption of three metal ions increases with increasing concentration of the adsorbent are arranged as follows.



The study adsorption at temperatures different is (20, 30, 40 and 50°C) and the results showed that capacity adsorption of ions cadmium Cd (II) and chromium Cr (III) increases with increasing temperature indicates that the endothermic process , as well as the capacity of adsorption of ions lead Pb (II) decreases with increasing temperature indicates that the exothermic process, as calculated values thermodynamic fundamental adsorption process. where noted that the negative value of the energy free ( $\Delta G$ )

indicate that the process spontaneous. positive value of the change in entropy ( $\Delta S$ ) indicate a randomly system.

adsorption of three metal ions affected the ionic strength of the solution, the results showed a decrease in the adsorption capacity increase of sodium chloride.

The adsorption (Cd(II) , Cr(III),( Pb(II)) ion affected the acidic function of the solution, the results showed an increase of acidic function increases adsorption capacity.

The study kinetics adsorption of (Cd(II) , Cr(III),(Pb(II)) ions on the basis of the quantities of the adsorbent as a function of the change of time was a test model pseudo-first order and pseudo - second order adsorption system. It was found that the adsorption process follows the second model . rate constant was calculated and other kinetics functions.

I studied the amount of material removed by the surface. It was found that the amount of three metal ions are separated from the surface are very low by repeated washings with distilled water.

**Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
University of Qadisiyah  
College of Education**



**Removal of (Cd(II),Cr(III) , Pb(II)) from their  
aqueous solutions using beans peel powder as  
new adsorbent – Physical Study**

**A Thesis Submitted**

**to the Council of the College of Education /  
University of Al- Qadisiyah**

**as Partial Fulfillment of the Requirements of the  
M.Sc. Degree in Chemistry/physical chemistry**

**by**

**Salam Hussein Alwan**

**Supervised by**

**Hassan A. Habeeb**

**Asst . Prof. Dr.**

**1434 A.H**

**2013 A.D**