



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

دراسة امتزاز صبغة الملكايت الخضراء

على سطح بوليمر الكيتوسان

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم الكيمياء وهو

جزء

من متطلبات نيل شهادة البكلوريوس

اعداد الطالبة

حوراء رحيم مسلم

إشراف الدكتورة: سجي صالح الطويل

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نَّشَأٍ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ
عَلِيمٌ

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَظِیْمُ

سورة يوسف : الایة ۷۶

الاهداء

اهداء الى كل من يؤمن بأن رأس

الحكمة مخافة الله

شكر وتقدير

الحمد لله الاول قبل الانشاء والآخر بعد فناء الاشياء ,
العليم الذي لا ينسى من ذكره ولا ينقص من شكره.
يسرني ان اتقدم بأسمى آيات الشكر وعظيم التقدير الى
الدكتورة سجي صالح الطويل .
كل الشكر والتقدير الى عمادة كلية العلوم وقسم علوم
الكيمياء في جامعة القادسية .

المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
9	تمهيد	1-1
11	التلوث	١-٢
13	الامتزاز	3-1
14	اهمية الامتزاز	4-1
15	بتطبيقات صناعية للامتزاز	5-1
15	انواع الامتزاز	6-1
17	العوامل المؤثرة على الامتزاز	7-1
19	ايزوثيرمات الامتزاز	8-1
21	ايزوثيرم لانكماير	1-8-1
23	ايزوثيرم فريندلش	1-8-2
24	نظرية BET	1-9

الفصل الثاني / الجزء العملي

25	الاجهزة المستخدمة	1-2
25	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
25	تحضير المحاليل القياسية	3-2
26	طيف امتصاص الصبغة ومنحني المعايرة	4-2
26	تحديد زمن الاتزاز	5-2
27	ايزوثيرمات الامتزاز	6-2

27	تأثير درجة الحرارة	7-2
27	تأثير الشدة الايونية	8-2

الفصل الثالث / المناقشة والنتائج

29	ايزوثيرم الامتزاز	1-3
31	تأثير درجة الحرارة في الامتزاز	2-3
33	تأثير الشدة الايونية	3-3

الجداول

16	الفروقات بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي	(1-1)
25	المواد الكيميائية المستخدمة	(1-2)
23	قيم معامل الارتباط وثوابت فريندلش التجريبية لصبغة الملكايت الاخضر	(1-3)

الاشكال

10	التركيب الكيميائي لصبغة الملكايت الخضراء	1-1
11	عملية الامتزاز	2-1
11	عمليتي الامتزاز والامتصاص	3-1
12	عمليتي الامتزاز والانتزاز	4-1
18	تأثير المذيب على عملية الامتزاز	5-1
19	تصنيف برونر	6-1
20	تصنيف GILIS	8-1
21	ايزوثيرم لانكماير	9-1

10-1	ايزوثيرم فريندلش	23
1-2	طيف UV-vis للصبغة	26
2-2	منحني المعايرة للصبغة	26

1-3	ايزوثيرم الامتزاز لصبغة الملكايت الاخضر على سطح الكيتوسان عند 25°C	30
2-3	ايزوثيرم فريندلش لصبغة الملكايت الاخضر الممتزة على سطح الكيتوسان	31
3--3	ايزوثيرم الامتزاز للصبغة عند درجات حرارة مختلفة	32
4-3	تأثير الشدة الايونية على عملية امتزاز الصبغة عند 25C°	33

الخلاصة

تضمن البحث دراسة امكانية استخدام بعض البوليمرات الحيوية الطبيعية (بوليمر الكيتوسان) في ازالة صبغة الملكايت الخضراء من محاليلها المائية وتأثير تغير العوامل من درجة حرارة واملاح على عملية الامتزاز.

وبالاستعانة بالنتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الامتزاز حسبت قيم الدوال الترموديناميكية للامتزاز على المواد المازة المستخدمة , تشير القيم السالبة للانثالبي الى ان الامتزاز ذو طبيعة فيزيائية , وباعث للحرارة , فيما تعد قيم ΔG الموجبة كمؤشر الى امكانية حصول الامتزاز بشكل غير تلقائي .

كما تضمن البحث اختبارا لتطبيق نموذجي ايزوثيرم فريندلش ولانكماير على البيانات العملية لامتزاز المركب قيد الدراسة، واعطت نتائج الدراسة علاقات خطية وبمعاملات ارتباط جيدة. وظهرت الدراسة الحركية للامتزاز ان نظام الامتزاز يصل الى حالة الاتزان بعد (٩٠) دقيقة من الرج المتواصل والمتجانس.

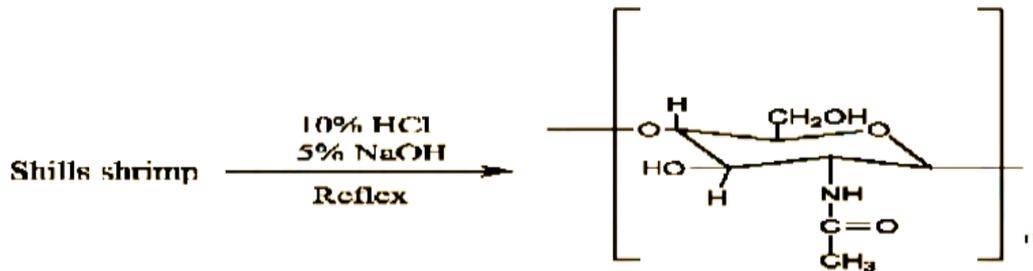
الفصل الاول

Chapter one

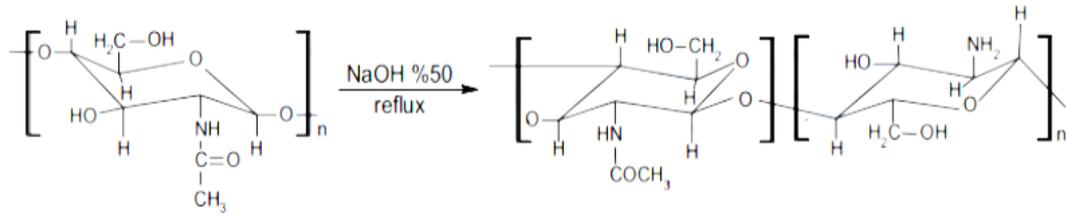
يعتبر الامتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح (Chemistry Surface) إذ أضحي الامتزاز حالياً عاملاً بالغ الأهمية ، لا تكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحالي من الاستفادة منه،. اهتم الكثير من الباحثين بظواهر الامتزاز من المحاليل على السطوح الصلبة ولا سيما في مطلع القرن العشرين ، إذ أجريت دراسات كثيرة اهتمت بالناحية النظرية والتطبيقية لها حيث تكمن أهمية البحث في مواضيع الامتزاز في الكثير من الصناعات الكيميائية و البتروكيميائية كأداة رئيسية للعديد من النظم الصناعية ودوره المتميز في تطوير التكنولوجيا الجديدة (1).

اذ يعد الامتزاز من اهم الوسائل البسيطة والرخيصة والغير مكلفة في ازاله الملوثات والمواد العضوية والغير عضوية مثل ازالة الصبغات العضوية الناتجة من الصناعات المختلفة مثل صناعة الورق والمنسوجات واحبار الطباعة وبالتالي تعتبر هذه الصبغات احدى اهم المخلفات الرئيسية لهذه الصناعات وتعتبر عملية التخلص منها من العمليات المعقدة عند استخدام الطرق الفيزيائية والكيميائية التقليدية مثل التجميع و التعويم والترسيب نظرا لثبات هذه الصبغات تجاه الضوء والتحلل والعوامل المؤكسدة لذلك لا يعود الاثر السيئ للصبغات على الصحة العامة فحسب وانما على الطبيعة وتوازنها كذلك هناك طرق عديدة تستخدم للتخلص من هذه الصبغات لكن معظم هذه الطرق غير مناسبة من الناحية الاقتصادية لذلك كان الاهتمام بعملية الامتزاز للتخلص من كثير من الملوثات عن طريق استخدام بعض المواد رخيصة الثمن (2) . لذا تم الاتجاه الى استعمال العديد من البدائل الحيوية الطبيعية ونظرا لاهمية الكيتوسان واستعماله في العديد من التطبيقات وسعته الامتزازية العالية بسبب التركيب الكاتيوني وامتلاكه العديد من المجاميع الامينية ومجاميع الهيدروكسيل الفعالة تم استخدامه كسطح ماز.

الكيتوسان عبارة عن مادة حيوية (بوليمر متعدد السكريات) واعدة لها اهمية نافعة , يتألف من وحدات متكررة من الكلكوز امين , ويكون قابل للذوبان في الماء ويتحلل حيويًا ويشتق من الكايتين الذي يعد مكون اساسي للهيكل الخارجي للقشريات , بخطوات تتضمن ازالة البروتينات (Deproteinization) والعناصر المعدنية (Demineralization) والصبغات (Decoloration) واخيرا ازالة مجاميع الاسيتل (Deacetylation) وتكون درجة Deacetylation للكيتوسان المنتج تجاريا تتراوح بين 60 الى 99% DD (3).

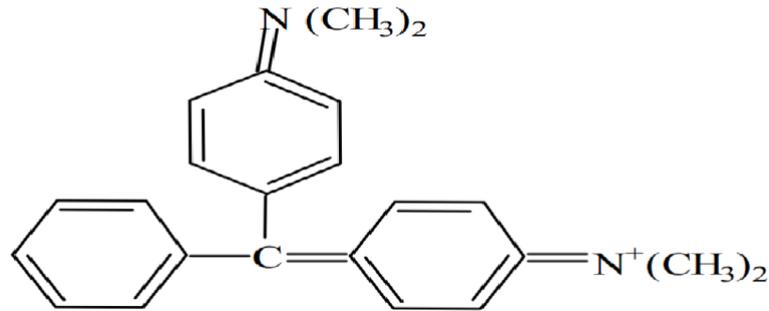


Step 1: استخلاص الكيتين



step2: تحويل الكيتين الى كيتوسان

من بين العديد من الملوثات الموجودة في المياه العادمة , مثل الاحماض والقواعد والمواد العضوية والغير العضوية تعتبر الاصباغ السامة هي الاكثر ضررا, ومن بين هذه الاصباغ صبغة الملكيت الخضراء (tri phenyl methane dye) و تسمى ايضا الانيلين الاخضر B, والتي تعتبر مركب عضوي سام لا يحوي معادن الملكيت في تركيبه ويأتي الاسم من تشابه اللون فقط صيغتها الكيميائية $C_{23}H_{25}ClN_2$ كتلتها المولية 364.911 g/mol. تستخدم بشكل اساسي كصبغة في عدة صناعات منها صناعة الورق والجلود و الحرير والبلاستيك بالاضافة الى صناعات اخرى , و عند تخفيفها يمكن ان تستخدم كمضاد للالتهابات الطفيلية والبكتيرية و الجرثومية في الاسماك . ومع ذلك تعتبر خطرا على البيئة و الكائنات الحية المائية بسبب تأثيرها السام المسرطن المسبب للتشوهات في اجنة الاسماك لذلك امتنعت الكثير من البلدان عن استخدام هذه المواد (4).



الشكل (1-1) التركيب الكيميائي لصبغة الملكيت الخضراء

هدف البحث

بسبب الحاجة المتزايدة لمازات منخفضة التكلفة جاءت هذه الدراسة بهدف الاستفادة من مخلفات الاغذية البحرية او المخلفات السمكية بشكل عام في انتاج الكيتوسان واستعماله في ازالة الصبغات الملوثة (صبغة الملكيت الاخضر) من المياه بدلا من استعمال المواد الكيميائية الضارة للبيئة المائية وتم التوصل الى مدى قابلية هذا السطح على الامتزاز وحساب الدوال الترمودينمكية لعملية الامتزاز .

Pollution

1-2 . التلوث

يعتبر التلوث البيئي واحدا من اكبر المشاكل الحقيقية على العالم الحديث وأكثرها انتشارا بسبب التطور الصناعي والزراعي والزيادة في سكان العالم. و تعد الصناعة اكبر ملوث للبيئة. فعلى سبيل المثال إن عدداً من الصناعات كصناعة النسيج والجلود ومستحضرات التجميل والورق والطباعة والبلاستيك وغيرها تستعمل العديد من الصبغات الاصطناعية لتلوين منتجاتها لذا فمن الطبيعي ان تحتوي النفايات السائلة المطروحة من هذه الصناعات أنواعاً مختلفة من هذه الصبغات الاصطناعية التي تسبب تأثيرات مختلفة في البيئة المائية حتى عند التراكيز الواطئة والتي يمكن ان تبقى واضحة بصرياً، لذا عُدت الصبغات من بين الملوثات المؤثرة في النظام البيئي المائي كونها تتألف من مجموعة كبيرة من الكيمائيات الضارة. وما يزيد المشكلة البيئية ان صناعة النسيج تعد واحدة من الصناعات التي تستنفذ كميات كبيرة من المياه وتنتج كميات كبيرة من المياه العادمة الملوثة بالصبغات المختلفة ويتم التخلص منها بتصريفها في مياه الانهار مؤدية بذلك الى تلوث المجرى المائي (5) .

حيث يعتبر المجرى المائي ملوث عندما يتغير تركيب او حالة مياهه بشكل مباشر او غير مباشر نتيجة نشاط الانسان وبهذا تصعب المياه اقل صلاحية للاستعمالات في وضع حالته الطبيعية ،اي انه احداث تلف او فساد لنوعية المياه مما يؤدي الى حدوث خلل في نظامها البيئي مما يقلل من قدرتها على اداء دورها الطبيعي وفقدانها لكثير من قيمتها الاقتصادية وما يتعلق بموارده السمكية وغيرها من الاحياء المائية (6).

ومن جانب المفهوم الكيمائي يعرف التلوث : على انه كل تغيير بالصفات الطبيعية في الماء من خلال اضافة مواد غريبة تسبب تعكير او تكسبه رائحه او لون او طعم وقد تكون المايكروبات مصدر للتلوث مما يجعله مصدر للأضرار بالاستعمالات المشروعة للحياة وينقسم التلوث المائي حسب سبب التلوث الى نوعين :

1- التلوث الطبيعي : ويظهر عند تغيير درجة حرارة المياه او زيادة ملوحته او زيادة المواد العالقة نتيجة تغيير الخصائص الطبيعية للماء حيث يصبح غير صالح للاستعمال من قبل الانسان.

2- التلوث الكيمائي : هو النوع الاخطر الذي يواجهه الانسان وذلك لان تأثيره يصبح سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة فيه مثل مركبات الرصاص والزنابق والكادميوم والزرنيخ والمبيدات الحشرية التي يمكن تقسمها الى نوع قابل للانحلال ونوع اخر قابل للتراكم والتجمع في الكائنات الحية التي تعيش في المياه مما يمثل خطرا كبيرا عليها.

اسباب التلوث واضراره :

1- التلوث بمياه الصرف الصحي : حيث يشتمل هذا النوع من المياه على الكثير من الملوثات الخطرة سواء كانت عضوية او كيميائية (الصابون وبقية المنظفات) وبعض انواع البكتريا والميكروبات الضارة (6).توجد انواع كثيرة من البكتريا المرضية في مياه الصرف الصحي والتي تسبب امراض عديدة مثل بكتريا السالمونيلا والتي تسبب التيفونيد كذلك تسبب بكتريا الشجيلة مرض الاسهال بالاضافة الى الكثير من البكتريا التي تسبب امراض الكلى والجهاز العصبي المركزي

2- الملوثات النفطية : يعتبر ترسب المواد النفطية من اكبر مصادر التلوث المائي انتشارا ويحدث التلوث نتيجة حوادث ناقلات النفط او تسرب النفط من الابار المجاورة للشواطئ او نتيجة تلف في الانابيب الناقلة للنفط مسببة تاثير سام للكائنات البحرية والتي تتسبب في اصابة الانسان بامراض السرطان عند تناولها (6).

3- المخلفات الزراعية :الاسمدة والمبيدات التي يتم تصريفها الى المجاري المائية والتي تؤدي الى تلوث المياه بالاحماض والقلويات والملح السامة. ومن التأثيرات الصحية للمبيدات المذابة في المياه ظهور اعراض الحساسية الصدرية والربو وتصلب الشرايين والاصابة بامراض السرطان .

4- المخلفات الصناعية : كافة المخلفات المختلفة الناتجة عن الانشطة الصناعية خاصة الصناعات الكيماوية و التعدين و التصنيع الغذائي حيث تعتبر كل من الصناعات التحويلية و التعدينية مصدران رئيسيان لملوثات المياه بالفلزات الثقيلة والمواد الكيماوية , من انواع المخلفات الصناعية الكيماوية للماء هي الاصباغ حيث تعتبر الاصباغ من أهم الملوثات في الأنظمة المائية . بسبب منعها لاشعة الشمس من النفاذ خلال مياه الانهار وذلك تقل عملية البناء الضوئي , وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام 1996 إلى (4.5) مليون طن و معظم هذه الكميات تستخدم في الصناعات التكميلية في صباغة الأنسجة (8). تكون معظم الأصباغ أما خاملة أو غير سامة . ولكن هناك بعض الأصباغ التي تكون لها تأثيرات سمية كبيرة على الإنسان بالإضافة إلى الأصباغ المنتشرة التي تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية .

طرق معالجة تلوث المياه :

هناك العديد من الطرق المستخدمة للتخلص من هذه الإصباغ من أهمها الامتزاز والأكسدة الكيماوية والمعاملة بالأوزون والضغط الازموزي العكسي والطرق البايولوجية ,في السنوات الاخيرة اصبحت تقنية الامتزاز من اكثر تقنيات المعالجة لازالة الصبغات من المياه العادمة شيوعا بسبب كفاءتها وقلة تكلفتها في ازالة الملوثات .

Adsorption

Deifnition of Adsorption

3-1_ الامتزاز

تعريف الامتزاز :

هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والامثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطح دقائق الفحم، وامتزاز الهيدروجين على أسطح بعض الفلزات كالنيكل

والحديد(9) قد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ويدعى عندئذ بالامتزاز الاحادي الجزيئية (uni molecular adsorption) , ويشمل الامتزاز احيانا تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح الماز وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات (multi molecular adsorption) تسمى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate)، كما يدعى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالسطح الماز (Adsorbent) (9)

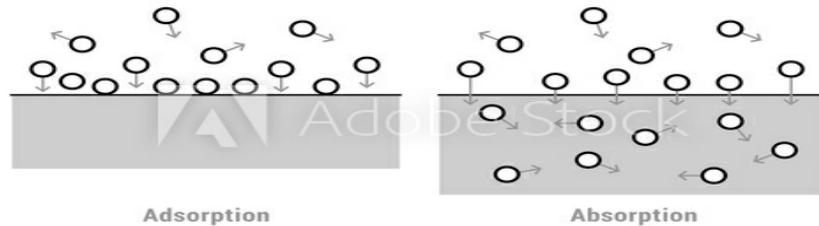
يصحب الامتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة (Energy Free) (ΔG) للسطح الماز كما يرافقه نقص في الانتروبي لان الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض من درجات حرمتها قياساً بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز. ويترتب على تناقص الطاقة الحرة و الانتروبي (ΔG و ΔS) في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري (ΔH) بموجب العلاقة الترموديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معاً في درجة حرارة معينة (20) :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$



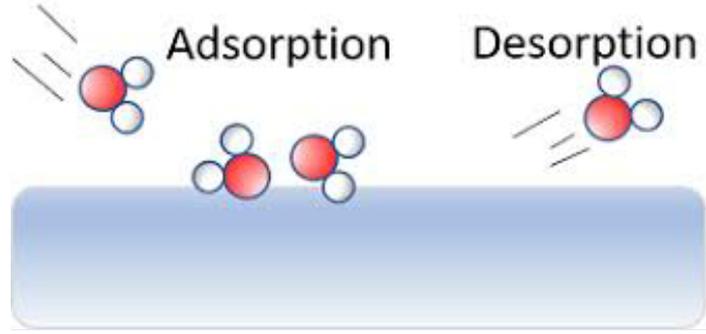
الشكل (٢-١) عملية الامتزاز

ويختلف الامتزاز عن الامتصاص حيث تنتشر المادة في السائل أو الصلب لتشكل محلولاً هذه العملية تدعى الامتصاص اما الامتزاز فهو يتضمن تجمع مادة ما على سطح مادة مازة (10).



الشكل (3-1) الاختلاف بين عمليتي الامتزاز والامتصاص

العملية العكسية للامتزاز هي لفظ المادة الممتزة من سطح الماز فتسمى تلك العملية بالعربية الانتزاز (20).



الشكل (4-1) عمليتي الامتزاز والانتزاز

The importance of adsorption

4-1 اهمية الامتزاز

أن الامتزاز يعد من التقنيات القديمة فانه يمتلك من الاهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامها، فهو يستخدم في صناعات البترول والاصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت و الالبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا(13-12) وتكفي الإشارة إلى انه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الامتزاز. وتستخدم عملية الامتزاز لانجاز العديد من عمليات الفصل (14) خاصة تلك التي يتعذر انجازها أو أن انجازها يكون غير عملي وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم ذات الاساس الغشائي(15). وربما تكون اكثر التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز شيوعاً هي عملية معالجة وتنقية المياه (16). خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لازالة أي اثر للمواد الملوثة ذات خطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم و الرائحة الناتجة عن التلوث. وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز في الازمان الاخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة اليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعا.وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الامر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الامتزاز وللغراض المختلفة(15) وعلى مدى فترة طويلة من الزمن حاول العديد من الباحثين بناء مفهوم وتصور واضح حول الميكانيكة التي تحصل بها عملية الامتزاز و في الحقيقة قاد هذا التطور الى تصميم صياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عمليات الامتزاز للاستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية.

5-1 بعض التطبيقات الصناعية لعملية الامتزاز

1-5-1 في مجال ازالة الصبغات استخدمت عملية الامتزاز بأسلوب منفرد او بأسلوب مترابط لإزالة الصبغات بشكل تام من المياه العادمة. في فترات سابقة استخدمت مواد اقتصادية كمواد مازة بديلا للكربون المنشط في المرحلة الثالثة من معالجة النفايات السائلة ، مواد طبيعية ومزات حيوية (biosorbent) وفضلات صناعية وزراعية واطيان البنتونايت والزيولايت

والسليكا والكاولينات ومخلفات زراعية من قصب السكر والذرة وقشور الرز وجوز الهند) (Kaushik *et al.*, 2009) ، ولأجل معالجة المياه العادمة الناتجة من مصانع النسيج فان التقنية المعول عليها بشكل كبير هي تقنية الامتزاز من خلال تمرير المطروحات الملونة الناتجة من مفاعلات التصيبغ في اعمدة امتزاز بدلاً من احواض التعادل.

1-5-2 مجال تنقية الغازات : ازالة المواد العضوية من التيارات الهوائية و ازالة ثاني اوكسيد الكربون من الغاز الطبيعي و ازالة مركبات الكبريت من التيارات الغازية و ازالة بخار الماء من الهواء وغيره من الابخرة الغازية و ازالة SO_2 و ازالة NO_x من N_2

1-5-3 في مجال تنقية السوائل : مثل ازالة الماء من المحاليل العضوية و ازالة المركبات العضوية من الماء و ازالة مركبات الكبريت من المحاليل العضوية

Types of Adsorption

6-1 انواع الامتزاز :

يمكن تصنيف الامتزاز الى صنفين اعتمادا على طبيعة القوى التي تعمل على تماسك جزيئات المادة الممتزة بسطح المادة المازة , و الحرارة التي تصاحب الامتزاز .

1- الامتزاز الفيزيائي (physical adsorption): إذ ينطوي الامتزاز الفيزيائي على قوى تجاذب طبيعية بين السطح الماز والذرات أو الأيونات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح ، وهو لا يمتاز بأي خصوصية (17) لأن الذرة أو الجزيئة التي تعاني امتزازاً فيزيائياً لا ترتبط ارتباطاً كيميائياً بالسطح الماز لكنها تشغل مساحة معينة على السطح وتعتمد هذه المساحة على حجم الذرات أو الجزيئات الممتزة . بصورة عامة تكون حرارة الامتزاز الفيزيائي أقل من (40 KJ/mol) ، وهو لا يحتاج الى طاقة تنشيط . يستفاد من الامتزاز الفيزيائي في تعيين المساحة السطحية للمواد الصلبة بموجب طرائق معروفة ومعتمدة في دراسة كيمياء السطح (17).

2- الامتزاز الكيميائي (chemical adsorption): وتميل فيه السطوح الى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها على السطح ، ويمتاز هذا النوع من الامتزاز بالخصوصية ، إذ يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند الظروف نفسها . قد تصل حرارة الامتزاز الكيميائي الى أكثر من (80KJ/mol) وهو يحتاج الى طاقة تنشيط ، وان حدوثه يكون موقعا لأنه يتم على مواقع الامتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى (18) .

إن الامتزاز الفيزيائي يميل الى الحدوث في درجات حرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة عند الظروف المناسبة أما الامتزاز الكيميائي فيحدث في درجة حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة ،

أي أن درجة الحرارة تلعب دوراً مهماً في حدوث الامتزاز فقد يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول الى كيميائي عند درجة الحرارة العالية كما في حالة امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل (19) . وفي الجدول التالي توضيح لاهم الفروقات بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي

الجدول (1-1) الفروقات بين الامتزاز لكيميائي والفيزيائي

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
• حرارة الامتزاز اقل من 40 Kj/mol	• حرارة الامتزاز اكثر من 80 Kj/mol
• تتكون عدة طبقات من المادة الممتزة على السطح الماز	• تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد اقصى لعملية الامتزاز
• يحدث الامتزاز عند درجات حرارية اقل من درجة غليان المادة الممتزة	• يحدث الامتزاز عند درجات حرارة اعلى من درجة غليان المادة الممتزة
• مقدار الزيادة في الكمية التي يمكن ان تمتز تزداد مع كل زيادة في ضغط المادة الممتزة	• مقدار الزيادة في الكمية التي يمكن ان تمتز تنقص مع كل زيادة في ضغط المادة الممتزة
• الكمية التي يمكن ان تمتز على السطح تكون دالة اكثر للمادة الممتزة	• الكمية التي يمكن ان تمتز على السطح تعتمد على كل من المادة الممتزة والمادة المازة
• لا يحتاج طاقة تنشيط	• تحتاج عملية الامتزاز الى طاقة تنشيط لان الامتزاز الكيميائي يعد الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي
• لايمتلك مثل تلك الخصوصية	• يتميز بالخصوصية اي يحدث على سطح معين في ظروف معينه وقد لا يحدث على سطوح اخرى عند توفر الظروف نفسها او على السطوح نفسها عند تغير الظروف المناسبة
• عكسي وغير انتقائي	• انتقائي وغير عكسي

7-1 العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

Factors Influencing Adsorption process

Nature of the Adsorbate

1-7-1 طبيعة المادة الممتزة

أن عملية الامتزاز تتأثر بطبيعة المادة الممتزة من حيث خصائصها الفيزيائية، فيزداد الامتزاز بزيادة الوزن الجزيئي وكذلك تتأثر بخصائصها الكيميائية من حيث وجود المجاميع الفعالة في

تركيب المادة الممتازة و من عدم وجودها، إذ إن السطح الماز يميل إلى امتزاز المكون الأكثر قطبية في المحلول كذلك تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز المادة الممتازة (21-22)

Nature of the Adsorbent

1-7-2 طبيعة المادة المازة

ان اهم ما يميز المادة المازة من حيث تأثيرها على عملية الامتزاز هو قطبية السطح إذ إن السطوح التي تتضمن مجاميع قطبية تميل إلى المكونات الأكثر قطبية في المحلول كما أن وفرة المسامات على السطح يرفع من كمية وانتقائية العملي هذا من جهة ، ومن جهة أخرى فان زيادة المساحة السطحية للماز تؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز (20).

Effect of temperature

1-7-3 تأثير درجة الحرارة

عملية الامتزاز عملية باعثة للحرارة اي ان سعة الامتزاز تزداد بانخفاض درجة الحرارة هذا على اساس عدم حصول انتشار داخل مسامات السطح الماز وعدم حصول امتصاص ، ويعزى هذا الى ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتازة مما يؤدي الى انفصالها من على السطح الماز وعودتها الى داخل المحلول الا ان هذا لا يمنع وجود حالات شاذة يكون فيها الامتزاز ماص للحرارة فتؤدي زيادة درجة الحرارة الى زيادة سعة الامتزاز (22).

Effect of Ionic strength

1-7-4 تأثير الشدة الايونية

تؤثر الشدة الايونية في عملية الامتزاز فاذا كانت ذوبانية الاملاح المستخدمة اعلى من ذوبانية المادة الممتازة في المذيب فان هذا يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز ،ومن ناحية اخرى اذا كانت المادة الممتازة بصورة ايونية فان زيادة الشدة الايونية تؤدي الى زيادة ذوبانية المادة الممتازة لذا تقل سعة الامتزاز . وفي بعض الحالات قد تحصل منافسة بين المادة الممتازة والاملاح الايونية على الامتزاز على السطوح المازة فاذا كانت سرعة امتزاز هذه الاملاح اسرع من المادة الممتازة تقل سعة الامتزاز (21).

Effect of PH

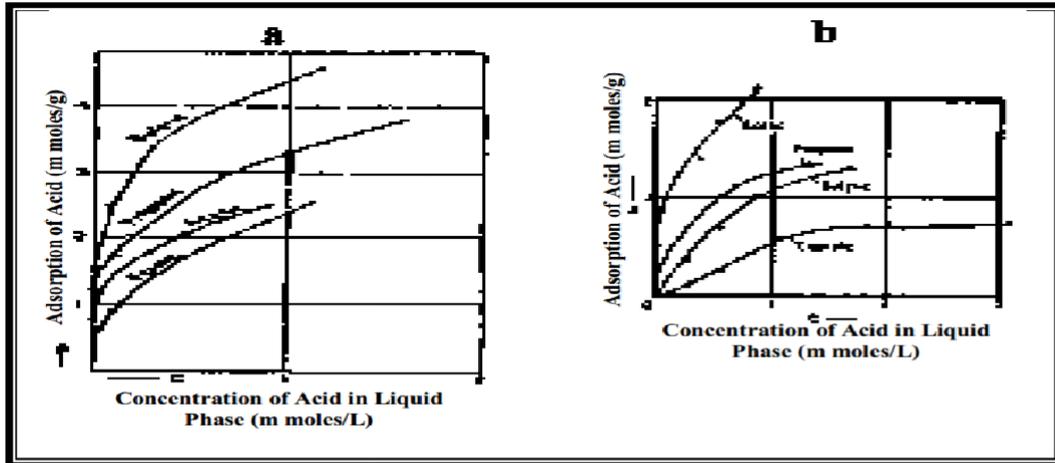
1-7-5 تأثير الدالة الحامضية

السطوح الغير المتجانسة مثل الاطيان والتي تحتوي موقع مشحونه بشحنة موجبة واخرى سالبة فان تغير حامضية المحلول تؤدي الى تغير سعة الامتزاز وفي حالات تؤدي الى زيادة ذوبانية الممتز في المحلول بالتالي تقليل سعة الامتزاز (21).

Solvent Effect and Traube's Rule 1-7-6 تأثير المذيب وقاعدة تروبي

ان منافسة جزيئات المذيب لجزيئات المذاب في عملية الامتزاز على السطح الماز يؤثر في هذه العملية وان محصلة هذا التنافس تعتمد على التداخلات بين كل من المذاب والسطح الماز والمذيب والسطح نفسه وكذلك المذاب والمذيب فحصول هذا التداخل تكون اكبر كلما كانت الفصائل المتداخلة متشابهة بالقطبية من ناحية ومن ناحية اخرى كلما كانت المادة الممتازة قليلة الذوبان في المذيب تزداد قوة امتزازها على السطح الماز . وهناك قاعدة تسمى قاعدة تروبي

تنص على انه(تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية). مثال ذلك سطح الكربون المنشط اذ انه من المعروف ان سطح الكربون المنشط يكون قليل القطبية لذلك فانه يمتاز بصورة اكبر المكون الاقل قطبية في المحلول المائي ,كما تقل حصىلة تداخل الحامض الكربوكسيلي مع الماء اي ان الذوبانية تقل كلما زاد طول السلسلة الهيدروكاربونية والنتائج من زيادة الفرق في القطبية يؤدي بدوره الى زيادة حصىلة الامتزاز اما عند امتزاز نفس الحوامض الكربوكسيلية على سطح هلام السليكا كمادة مازة باستخدام التلوين كمذيب فان العملية تتعكس اذ تزداد قطبية السطح الماز و تقل قطبية المذيب وتنتج محصلة الامتزاز نحو النقصان بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية) (19-22,



الشكل (1-5) قاعدة تروبي (a) امتزاز احماض كربوكسيلية على سطح الكربون في محاليل مائية

(b) امتزاز احماض كربوكسيلية على هلام السليكا في التلوين

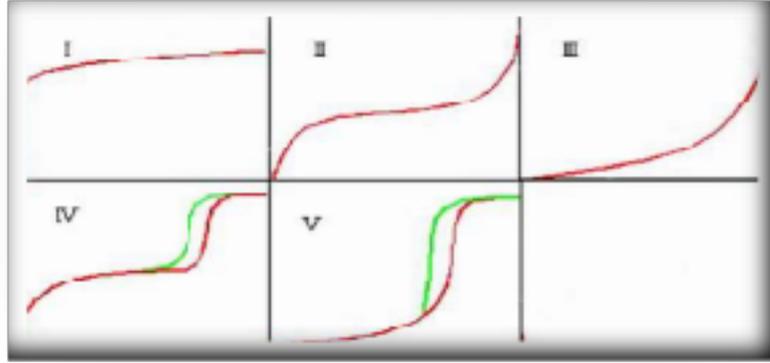
Adsorption Isotherms

1-8. ايزوثيرمات الامتزاز

ان رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما مقابل تركيز أو ضغط هذه المادة عند الاتزان مع ثبات درجة الحرارة يعطي منحنى هو منحنى الامتزاز او ما يطلق عليه ايزوثيرم الامتزاز . وصنفت ايزوثيرمات الامتزاز الى تصنيفين رئيسيين هما:

1- تصنيف Brunauer وجماعته (تصنيف BET): اذ صنفت الايزوثيرمات الى خمس

(: 5) كما مبين في الشكل ((23 اصناف



Q

Pressure

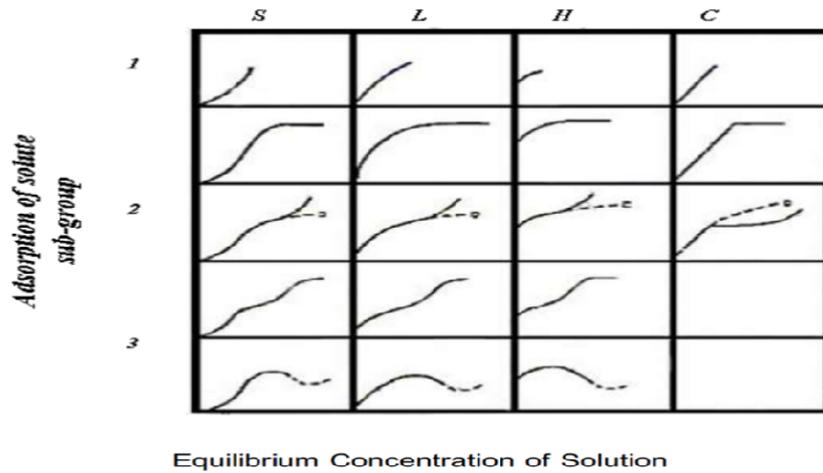
الشكل (6-1) تصنيف Brunauه لايزوثيرمات الامتزاز (24)

- الصنف I يبين كمية المادة الممتزة من قبل كمية محددة من المادة المازة تزداد بشكل كبير بازدياد التركيز وتتوقف هذه الزيادة عندما يغطي السطح الماز بالمادة الممتزة
- الصنف II يبين الامتزاز عنده متعدد الطبقات وغالبا ما يحدث عند امتزاز الغازات اذ انه يشير الى ان الامتزاز يزداد زيادة كبيرة جدا عندما يبدأ تكاثف الغاز
- الصنف III يكون التداخل فيه بين الطبقة الاولى وبين المادة الممتزة اضعف من تداخل الطبقة الثانية
- الصنف IV يحتوي على حدين لكمية المادة الممتزة بدل الحد الواحد الموجود في الصنف الاول
- الصنف V اقتراح مشترك بين الصنفين الاول والثاني وعلى العموم يكون الامتزاز الكيميائي من نوع I بينما الامتزاز الفيزيائي محتمل ان يمثل الانواع الخمسة

2- تصنيف Giles: صنف العالم Giles ايزوثيرمات الامتزاز من المحاليل على المواد الصلبة الى اربع اصناف رئيسية هي (S-L-H-C) تتضمن هذه الاصناف الرئيسية مجاميع

ثانوية (1-2-3-max) (25-26) كما موضح في الشكل (5) :

- يشير الصنف S الى ان المذيب قد يعاني امتزاز شديد على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات بشكل عمودي او مائل على السطح الماز
- اما الصنف L فيكون توجه الجزيئات الممتزة بشكل افقي على السطح الماز والامتزاز احادي الطبقة
- ويلاحظ الصنف H في المحاليل المخففة جدا وعند امتزاز الجزيئات الكبيرة جدا مثل البوليمر
- واخيرا يشير الصنف C الى حصول امتزاز كيميائي اذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة اخرى.



1-8-1 ايزوثيرم لانكماير للامتزاز *Langmuir Adsorption isotherm*

تم التوصل الى هذا الايزوثيرم في عام ١٩٦٠ لتقييم امتزاز الغازات على سطح مادة صلبة و يعتمد على أربع فرضيات (27-28):

- إن سطح المواد المازة متجانس، أي أن جميع مواقع الامتزاز متكافئة.
- لا تتفاعل الجزيئات الممتزة مع بعضها البعض.
- يحدث كل الامتزاز بالآلية نفسها.
- في حالة الامتزاز الأقصى، تتشكل طبقة رقيقة، لا توضع الجزيئات الممتزة على جزيئات أخرى سبق امتزازها، وإنما على السطوح الحرة فقط للمادة المازة

يقتصر ايزوثيرم لانكماير على وصف الامتزاز من نوع (1) من الشكل (5) تم التوصل لهذه المعادلة من خلال تحليل تفاعلات الكتلة الحركية

بافتراض S^0 هو سطح الامتزاز في حين ان S هو المساحة من السطح والمعرضة لضغط الغاز P وبالتالي السطح الشاغر هو S^0-S و بالاعتماد على النظرية الحركية يكون معدل امتزاز المادة القابلة للامتزاز في الحالة الغازية تعطى بالعلاقة :

$$\text{Rate of desorption} = k_{des}S \quad \dots\dots\dots (1-1)$$

معدل الامتزاز من خلال السطح الماز بالحالة الغازية تعطى بالعلاقة :

$$\text{Rate of desorption} = k_{ads}p(S^0-s) \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

يعطى التوازن المادي لهذه العلاقات بالشكل :

$$dq/dt = k_{ads}P (s^0-s) - k_{des} \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

عندما dq/dt تساوي الفر تتحول المعادلة لتعبر عن كمية المادة الممتزة بفعل الضغط :

$$q = q_m kp/1+kp \quad \dots\dots\dots (4-1)$$

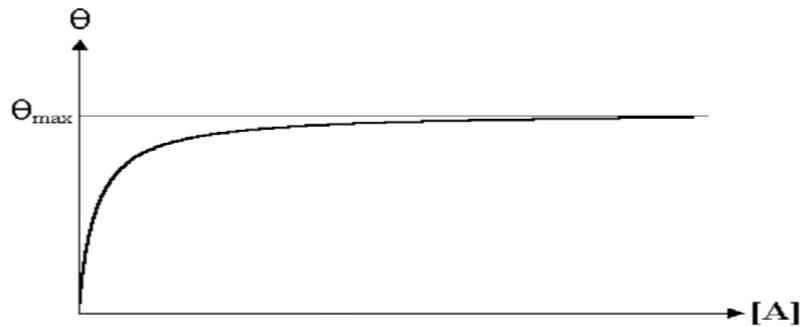
بإعادة كتابة العلاقة بالشكل الخطي نحصل على كمية الطبقة الاحادية المازة q_m وباخذ القيمة ذاتها لثابت عمليتي الامتزاز والانتزاز k .

وبالتالي العلاقة الخطية لهذا الايزوثيرم والنتيجة عن الافتراضات السابقة تكون بالشكل:

$$p/q = 1/ k q_m + p/q_m \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

$$k = k_{ads}/k_{des} \quad \text{حيث ان :}$$

في حالة الضغط المنخفض وعند $kp \ll 1$ تكون العلاقة بين كمية المادة الممتزة والضغط علاقة خطية وفي حالة الضغط المرتفع وعند $kp \gg 1$ كمية المادة الممتزة تساوي q_m .



الشكل (1-8) الشكل النموذجي لايزوثيرم لانكماير

1-8-2 ايزوثيرم فريندلش *Freundlich isotherm*

وضع العالم الالماني freundlich معادلة وصفية مهمة في الامتزاز تعالج الامتزاز على

السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك الامتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وانما متعدد الطبقات (29-30), ان هذه المعادلة خاصة بالامتزاز من المحاليل على السطوح الغير متجانسة هي :

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

حيث ان Q_e : كمية المادة الممتزة بوحدة (mg/g)

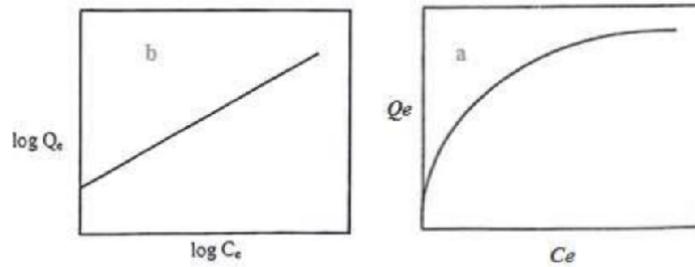
C_e : التركيز عند الاتزان بوحدة (mg/L)

K, n : ثوابت فريندلش تعتمد على طبيعة الماز والممتز ودرجة الحرارة

و باخذ لوغاريتم للطرفين تصبح العلاقة بالشكل التالي

$$\text{Log } Q_e = \text{log}K_f + 1/n \text{ log}C_e \quad (7- 1)$$

وبرسم $\text{log } Q_e$ مقابل $\text{log}C_e$ نحصل على خط مستقيم ميله $1/n$ يمثل شدة الامتزاز و تقاطعه $\text{log}K_f$ يمثل سعة الامتزاز .



الشكل (a(1-9) ايزوتيرم فريندلش (b) الصورة الخطية للايزوتيرم

توصل العلماء برونر و ايميت و تيلر الى هذه المعادلة بالاعتماد على طريقة لانكماير وبنفس الافتراضات الاساسية التي اعتمد عليها لانكماير في معادلته و هذه الافتراضات هي :

1. سلوك الغاز مثالي
 2. الجزيئات الممتزة تتفاعل مع السطح الصلب فقط اي لا توجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة
 3. المحتوى الحراري للطبقة الاحادية للامتزاز يعادل حرارة الامتزاز
 4. الطبقة الثانية واللاحقة للامتزاز تتشكل عند تسييل الطبقة الممتزة والمحتوى الحراري يعادل الحرارة الكامنة للامتزاز
- توصلت الدراسة النظرية للعلاقة التالية :

$$\frac{p/p_0}{V(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots (8-1)$$

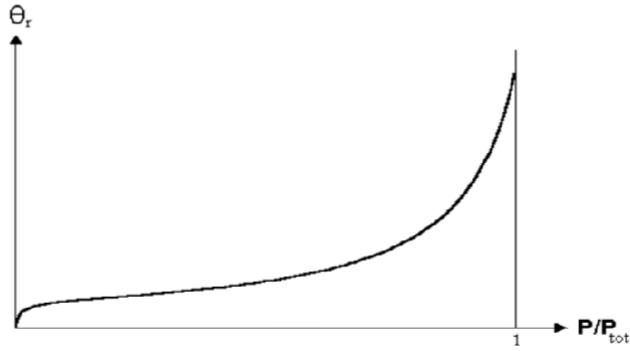
P : ضغط الامتزاز المتوازن على السطح الصلب

P° : ضغط بخار الامتزاز المشبع عند درجة حرارة الامتزاز المقاسة

V : حجم الغاز الممتز عند الظروف قياسية (STP) (760 mmHg and 0C°)

Vm : حجم المادة الممتزة

C : ثابت متعلق بدرجة حرارة الامتزاز



الشكل(10-1) ايزوثيرم نظرية BET

الفصل الثاني

Chapter two

Experimental part

الجزء العملي

المستخدمة

2 - 1. الأجهزة

Instruments

1- UV-Visible spectrophotometer, Single beam, 780UC, England.

2- Shaker water bath, K&K Scientific, Korea.

3- Centrifuge, 6000 rpm, CL008, Belgium .

4- Electronic balance, Sartorius Lab. L420 B, $\pm 0.0001g$, Germany

5- pH-Meter, HANNA, Electronic Ltd, Romania

Materials

2-2. المواد الكيميائية المستخدمة

جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة, كما مبين في الجدول (1-2).

الجدول (1-2) المواد المستعملة في هذه الدراسة

Substance	Source	Purity %
Malachite green	BDH	99%
Sodium chloride	BDH	99%
Chitosan	TPM.CO	> 90 (DDA)

Preparation of Standard Solutions

3-2. تحضير المحاليل القياسية

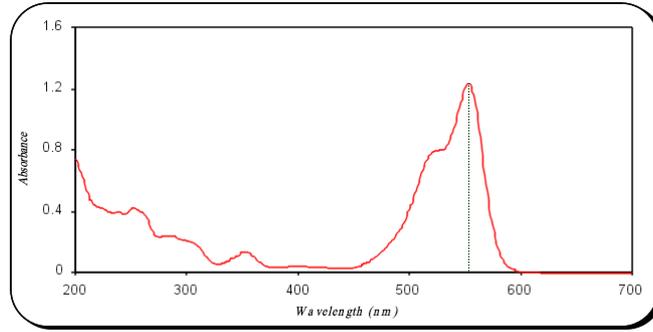
حضرت محاليل الصبغة المدروسة باذابة (0.002mg) من الصبغة في 1 لتر من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز 200ppm لغرض تعيين الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) , و من هذا المحلول تم تحضير محاليل مخففة بتركيز تراوحت من 10 الى 200 ppm.

4-2. طيف امتصاص الصبغة ومنحنى المعايرة

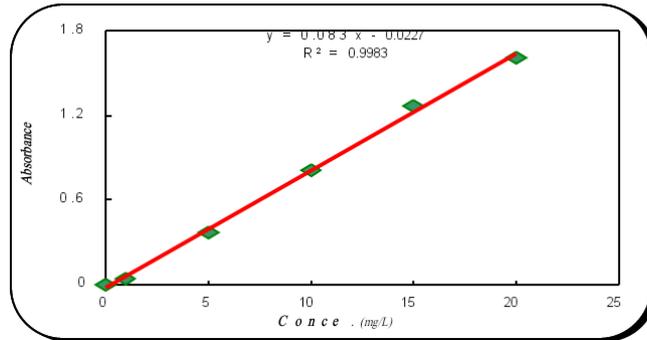
Absorption Spectra and Calibration Curve of the Dye

لاجل تعيين الطول الموجي الذي يحصل عند أعلى امتصاص (λ_{max}) للصبغة و باستخدام جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية وضمن المدى 200-800 وجد إن قيمة (λ_{max}) للصبغة المستخدمة عند (560nm).

ومن خلال تحضير محاليل عدة بتركيزات مختلفة ورسم قيمة الامتصاص مقابل التركيز. تم الحصول على منحنى المعايرة لكلا المادتين إذ كان مدى التراكيز المستعملة والتي تطاوع قانون لمبرت- بير بين (1-20ppm).



الشكل (1-2) طيف UV-Vis لصبغة الملكايت الخضراء



الشكل (2-2) منحنى المعايرة لصبغة الملكايت الخضراء

5-2 . تحديد زمن الاتزان لنظام الامتزاز

Equilibrium Time of Adsorption

System

بمتابعة تغير امتزاز الصبغة مع الزمن بثبوت باقي الظروف من درجة حرارة ودالة حامضية لغرض تحديد زمن الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة استخدم التركيز (150ppm). ومن خلال اخذ (10ml) من سلسلة من المحاليل الصبغة و اضيف

اليها
من السطح الماز المستعمل في هذه الدراسة بدرجة حرارة (25°C) وبعدها وضعت في جهاز الرج وبأخذ عينات في فترات زمنية مختلفة وقياس الامتصاصية لها بعد إجراء عملية الفصل ومن خلال متابعة تغير الامتصاصية مقابل الزمن حدد زمن الاتزان للمادة الممتزة مع السطح الماز

6-2. ايزوثيرمات الامتزاز *Adsorption Isotherms*

تم تعيين ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة الملكايت الاخضر من خلال تحضير تراكيز مختلفة من المادة الصبغة (Adsorbate) ضمن المدى (10-200ppm) وأضيف لكل (10ml) من هذه التراكيز (0.05gm) من بوليمر الكيتوسان كمادة مازة (Adsorbent) ووضعت هذه المحاليل في جهاز الرج المسيطر على درجة الحرارة عند درجة (25°C) ثم ضبط سرعة الرج (150 دورة / دقيقة) . وعند الوصول إلى زمن الاتزان تم فصلها بجهاز الطرد المركزي للتخلص من دقائق الكيتوسان وبعد قياس امتصاص المحاليل الرائقة بمطيافية الأشعة المرئية عند الطول الموجي الأعظم ومن معرفة قيم الامتصاص تم تعيين التركيز عند الاتزان من منحنى المعايرة وبعدها وجدت كمية المادة الممتزة الشكل (2-2).

7-2. تأثير درجة الحرارة *Effect of Temperature*

تم اعادة عملية تعيين كمية المادة الممتزة السابقة مع تغيير عامل درجة الحرارة حيث استخدمت درجات الحرارة (25, 35, 45°C) وسجل تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز من خلال ايزوثيرمات الامتزاز.

8-2. تأثير الشدة الأيونية *Effect of Ionic Strength*

لدراسة تأثير الشدة الأيونية تم استخدام خمس اوزان مختلفة من (NaCl) (0.05-0.3gm) ولوحظ تأثير تركيز (NaCl) على كمية المادة الممتزة من خلال ايزوثيرمات الامتزاز من خلال رسم قيمة كمية المادة الممتزة مقابل تركيز الملح المستخدم.

الفصل الثالث

Chapter three

1-3 . أيزوثيرم الامتزاز

Adsorption Isotherm

درس امتزاز صبغة الملكايت الخضراء على سطح بوليمر الكيتوسان عند درجة حرارة 25°C و استعملت معادلة (1-3) لحساب كمية المادة الممتزة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان.

$$Q_e = \frac{V_{sol.} (C_o - C_e)}{m} \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

حيث:-

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

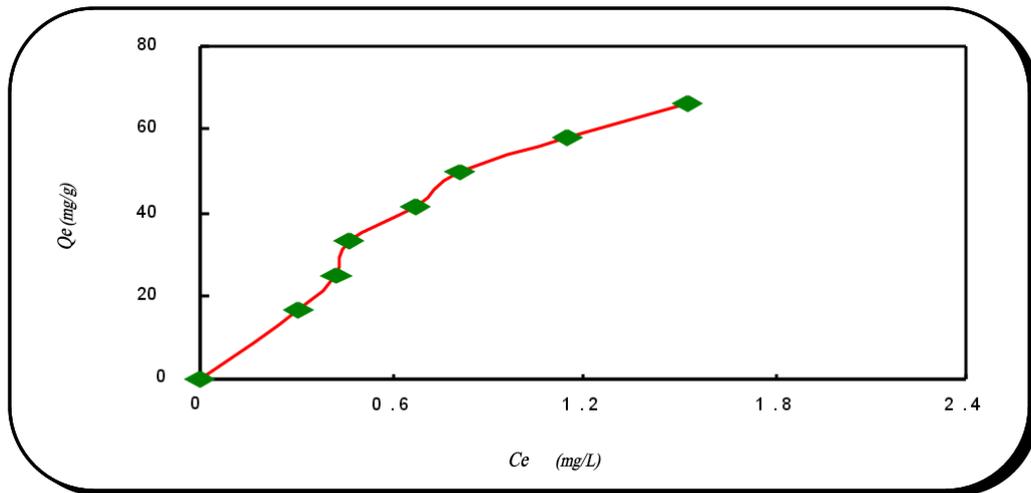
C_o = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

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

m = وزن المادة المازة (g)

Q_e = كمية المادة الممتزة (mg / g)

وبرسم العلاقة البيانية بين كمية المادة الممتزة مقابل تركيز الاتزان نحصل على الشكل العام لأيزوثيرمات الامتزاز شكل (1-3)

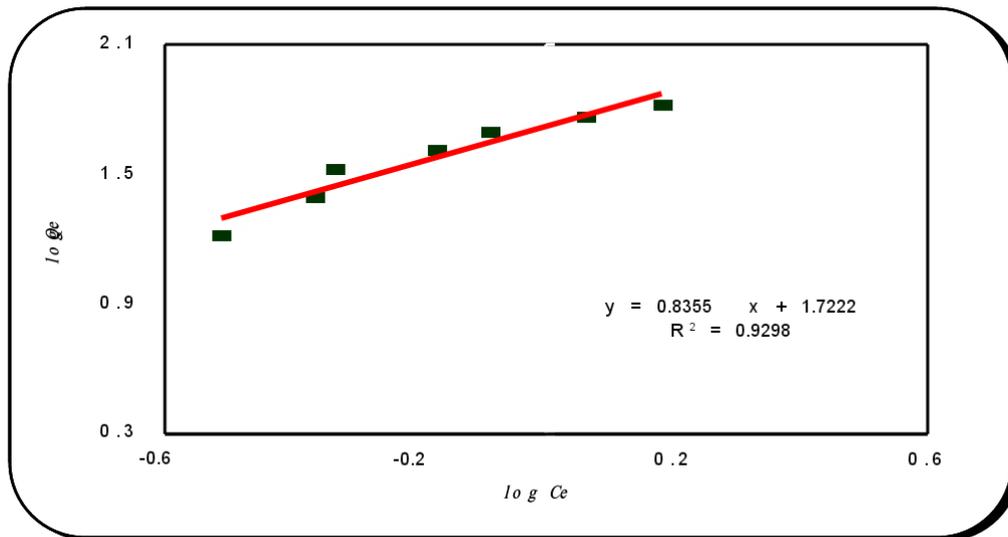


الشكل (1-3) ايزوثيرم الامتزاز لصبغة الملكايت الخضراء على سطح الكيتوسان عند درجة حرارة 25°C

وعند مقارنة منحنى ايزوثرم الامتزاز الذي تم الحصول عليه مع منحنيات ايزوثرمات الامتزاز المبينة في الشكل (1-6) نجد أنها تتبع الصنف (S) حسب تصنيف (Giles) إذ أن هذا النوع يتحقق في حالة السطوح غير المتجانسة إذ إن الامتزاز يتم بقوى مختلفة على الأجزاء المختلفة من السطح، كذلك تقل طاقة الامتزاز بزيادة الجزء المغطى من السطح وأن الامتزاز يزداد بزيادة تركيز المادة الممتزة. وتعني هذه الخواص أن منحنى الامتزاز يتبع معادلة (Freundlich) للامتزاز :

$$\log Q_e = \log k_1 + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2-3)$$

وبرسم قيم $\log Q_e$ مقابل قيم $\log C_e$ نحصل على الشكل (2-3) والذي يمثل علاقة خطية لمعادلة فرندلش وتم الحصول على قيم n و K_f من ميل وتقاطع الخط المستقيم الناتج على التوالي وكما موضح في الجدول (1-3).



الشكل (2-3) ايزوثرم Freundlich لصبغة الملكايت الخضراء الممتزة على سطح كيتوسان

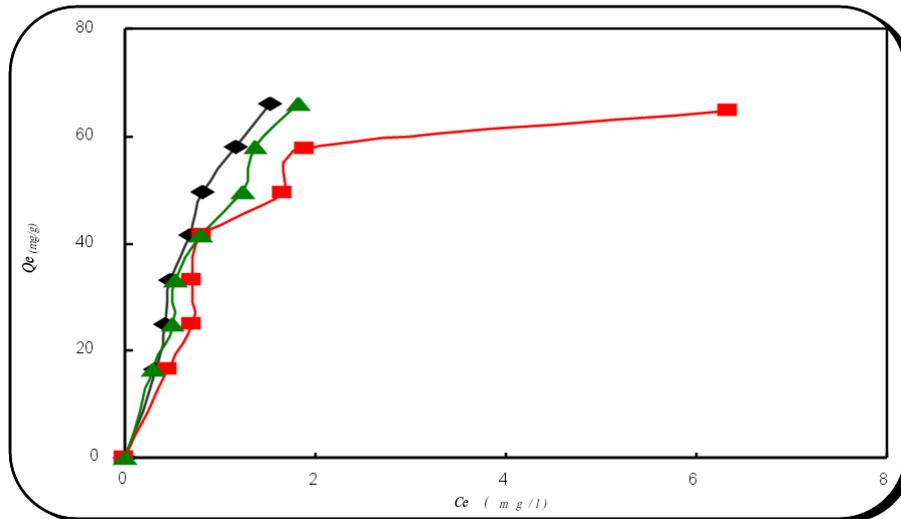
الجدول (1-3) قيم معاملات الارتباط وثابت Freundlich التجريبية لصبغة الملكايت الخضراء الممتزة على سطح كيتوسان عند 25°C

n	k_f	R^2
2.228	0.171	0.929

2-3. تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

Effect of Temperature on Adsorption

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز صبغة الملكايت الخضراء على سطح الكيتوسان وتمت الدراسة في درجات حرارية (25, 35 and 45°C)، ومن خلال استخدام المعادلة (1-3) تم حساب كمية المادة الممتزة وتم رسم كمية المادة الممتزة (Q_e) مقابل تركيز الاتزان (C_e) لغرض الحصول على أيزوثيرم الامتزاز لكل درجة حرارية كما موضح في الشكل (3-3)، وهذه الاشكال تدل على أن كمية المادة الممتزة (Q_e) تقل بزيادة درجة الحرارة أي إن عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة (exothermic Process) إذ أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى كسر الاواصر الضعيفة للجزيئات الممتزة مع السطح الماز.



الشكل (3-3) ايزوثيرم الامتزاز لصبغة الملكايت الخضراء الممتزة على سطح كيتوسان عند درجات حرارة مختلفة

3-3 حساب الدوال الترموديناميكية

تم حساب قيم (ΔG) و $(S\Delta)$ كما موضحة بالجدول (3-3).
الدول (3-3) قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة الملكايت الخضراء (ΔH)

ΔH kJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .k ⁻¹	ΔG KJ.mol ⁻¹
-8.550	- 16.716	27.40399

قيمة (ΔH) تم حسابها من خلال رسم لوغاريتم اعظم كمية ممتزة $(\ln X_m)$ مقابل مقلوب درجة الحرارة و من الميل نحصل على قيمة الانثالبي وبلاستناد عل معادلة (3-3):

$$\ln X_m = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{constant} \quad (3-3)$$

حيث : X_m : كمية الامتزاز القسوى عند تركيز اتزان ثابت .

R : ثابت الغازات العام R=8314472 J/mol.k

T: درجة الحرارة بوحدات K

Constan: ثابت معادلة فانن هوف

كما تم حساب ΔG باستخدام المعادلة (4-3):

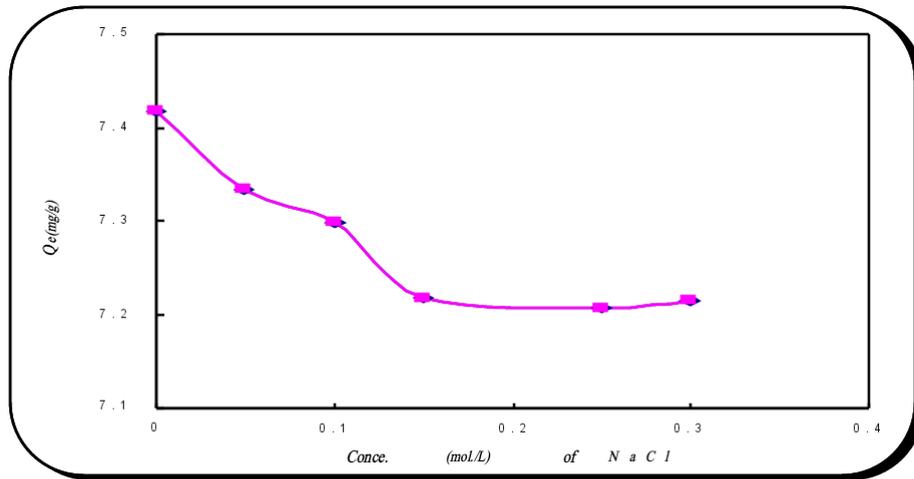
$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4-3)$$

ومن خلال استخدام المعادلة (5-3) تم حساب ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5-3)$$

4-3 . تأثير الشدة الأيونية

أستخدمت تراكيز مختلفة من ملح كلوريد الصوديوم النقي (0.3-0.05gm) لدراسة تأثير الشدة الأيونية في أمتزاز الملكايت الخضراء على سطح كيتوسان عند 25°C . من المعادلة (3-1) تم أستخراج قيم (Q_e) لغرض رسمها مقابل تراكيز الاملاح وكما موضح في الشكل (3-4) ومن مقارنة النتائج أظهرت نقصان في قيم (Q_e) بزيادة تركيز كلوريد الصوديوم.



الشكل (3-4) تأثير القوة الأيونية في امتزاز صبغة الملكايت الخضراء الممتزة على سطح كيتوسان عند 25°C

السبب في ذلك هو حدوث منافسة بين كل من صبغة الملكايت الخضراء وملح كلوريد الصوديوم للامتزاز على السطح وهذه المنافسة تؤدي إلى أن المادة الأصغر حجماً هي التي تمتز أولاً ومن المعروف إن ملح كلوريد الصوديوم أصغر حجماً من صبغة الملكايت الخضراء أي إن الملح سوف يمتز قبل الصبغة وبالتالي يكون هذا الأمتزاز منافس لامتزاز الصبغة على المواقع الفعالة للسطح الماز.

- 1- العبيدي , حميد مجيد , 2012. دراسة استعمال الياف ساق الموز في ازالة بعض اصباغ تلوث المياه مجلة الكوفة للعلوم الزراعية. /المجلد (4) .العدد(1)
- 2- Ahmadi, M.A. and Shadizadeh, S.R. (2015) ,"Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions". *Fuel*, 159, pp: 15-26
- 3- الدييكل , عادل يعقوب , 2017. ازالة بعض المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي باستعمال الكيتوسان المستخلص من مخلفات القشريات, المجلة السورية للبحوث الزراعية. /المجلد 5 العدد (2).
- 4 - Gupta , V.K.; Mittal, A & Gajbe, V. (2005) Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quilnoline yellow, using waste materials. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 284: 89-98
- 5- Attia, A.A.; Girgis, B.S.; Fathy, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation: Batch and column studies. *Dye. Pigment.* 2008, 76, 282–289
- 6- مصيلحي , ف م. (2008) الجغرافيا الصحية والطبية , دار الماجد للنشر والتوزيع , القاهرة
- 7- A.P.McGinn , *J. State of The World* , (2002)
- 8- Kaushik, P.; Malik, A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environ. Int.* 2009, 35, 127–141.
- 9-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).
- 10- Atkins P. W., "Physical Chemistry", 8th edition, Oxford University Press, Oxford , p.857-866 (2006)
- 11- 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).

12. T.O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A.B. Okishevana and S.N. Konovalova, (2000), of Physical Chemistry, 74,2,281–283.

13. J.R. Brown and G. Deschenes, (1993), "Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, Cyanide and thiourea solution", J. Fuel Processing Technology, 86, 67. 79–87.

14- . ر. ك. يوسف (١٩٨٨)، "تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل

15. S. Knaebel Kent, (2003), "Adsorbent selection", Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, pp. 1–23.

16. F. H. Frimmel, (2000), "Water chemistry at the EBI", Annual Report of the Water Chemistry Division, Engler–Bunte–Institute, pp. 1–15.

17. مولود بهرام ، خضير حسين ، علي السعدي ، و حسين احمد شريف الاعظمي (علم البيئة والتلوث)، جامعة بغداد (١٩٩١)

18. ميادة عيسى ، التخلص من الاصبغة الملوثة للمياه الصناعية بواسطة ازالتها بالحفز الضوئي لثنائي اوكسيد التيتانيوم في محلول معلق ، رسالة ماجستير ، كلية العلوم ، دمشق (2005)

19 - Barry D.and Cook M.," Adsorption of cyclo hexane and Benzen on two modified silica supports ", J. Phys. Chem. 79(23), 2555 (1975)

20- Jauregui – Haza U.J., Wilhelm A.M., Canseliver J.P and Delmas

Adsorption of benzenesulfonic acid ; 3,3,3-phosphinidynetris , Tri "

Sodium Salt., and Di (μ- tertio-butyl 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 ,(2001)

21. الموسوعة العلمية الحرة ويكيبيديا <https://ar.wikipedia.org>

22. نجيب ، ليلي محمد (الكيمياء الفيزيائية)(١٩٨٩)

23-S. Brunauer and P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc, 66, 309, (1938)

24-S. Brunauer, “ The Adsorption of gases and vapours”, Vol. 1, Princeton University Press, Princeton (1974)

25- 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)

26- 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)

27- Langmiur I. , "The Adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica & platinum", J. Amer.Chem. Soc., 40 : 1361 (1918).

28- Ladd M., "Introduction to Physical Chemistry", 3th edition, London p:439, (1998)

29- Atkins P. W., "Physical Chemistry", 4th edition, Oxford University Press , Oxford , P: 884 (1990)

30- Rajoriya R. K. , B. Prasad, I.M. Mishra, K. L. Wasewar , "Kinetic equilibrium and thermodynamics", hem., Biochem.Eng.Q. 21:221-224 (2007).