وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعـــــة ديالى
كليـــــة العلوم
قسم الكيميـــــاء

الامتزاز والتفكك الضوئي لصبغة الرادومين B على متراكبات نانوية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

عبيدة عدنان جواميـر

بكالوريوس في علوم الكيمياء

كلية العلوم – جامعة ديالى

(2012)

بأشراف

أ. د. عامر فاضل داود

1443 هـ العراق 2021 م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ (١) خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ (٢)

اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ (٣) الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ (٤) عَلَّمَ الْإِنْسَانَ

مَا لَمْ يَعْلَمْ (٥)

صدق الله العظيم

(سورة العلق: ١-٥)

الاهداء

إلى اعز الناس واقربهم الى قلبي (والدي العزيز ووالدتي العزيزة)، اللذان كانا عونا وسندا لي ، وكان لدعائهما وتشجيعهما عظيم الاثر في تحقيق جميع اهدافي وتوفيقي في هذه الحياة

إلى السند والعضد والساعد (اخوتي واخواتي) ازف لكم الاهداء حباً ورفعةً وكرامةً

إلى من ساندتني وخطت معي خطواتي ويسرت لي الصعاب ، الى (زوجتي العزيزة) التي تحملت الكثير وعانت ، ووقوفي في هذا المكان ماكان ليحدث لولا تشجيعها المستمر لي

إلى زهراتي وفلذات كبدي ولدي العزيز (يوسف) وابنتي العزيزة (آمنة)

إلى (اساتذتي واهل الفضل عليَ) الذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والتوجيه والارشاد

إلى كل هؤلاء اهديهم هذا العمل المتواضع ، سائلا العلي القدير ان يمدنا بتوفيقه وينفعنا به

عبيدة عدنان

الشكر والتقدير

الشكر لله سبحانه وتعالى الذى وفقنا لاكمال هذه الرسالة، والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين وعلى اله وصحبه أجمعين .

أتقدم بجزيل الشكر الى استاذي الفاضل الاستاذ الدكتور عامر فاضل داود النعيمي الذى تفضل مشكوراً بقبول الإشراف على هذه الرسالة وكان مثالا للاخلاق العالية والتواضع وسعة الصدر فلم يبخل بالاجابة عن أي سؤال في أي وقت رغم كثرة انشغالاته زودني بنصائحه واستفدت من خبراته فأسال الله تبارك وتعالى أن يبارك له ويسهل له الصعاب ويحقق له جميع مايتمنى ، كما واتقدم بجزيل الشكر وعظيم التقدير الى عمادة كلية العلوم والى رئيس قسم علوم الكيمياء الأستاذ الدكتور احمد نجم عبد والى الأستاذ الدكتور كريم هنيكش حسن على ماقدمه من نصائح ومعلومات والى جميع الأساتذة الذين لم يبخلوا باي معلومة وكان لهم عظيم الأثر في نفوسنا وتعلمنا منهم الكثير (د. فاضل و د.خالد و د. اريج ود.سحر و د.عصام) . كما لا انسى ان اشكر اخواني الأساتذة الافاضل (د. عبد الوهاب حميد و د. عمر غازي و الأستاذ زيد حميد والأستاذ نور صباح والاستاذ فراس حسن). كما أتقدم بالشكر والتقدير لكل من ساهم ومد يد العون بشكل مباشر أو غير مباشر لاكتمال هذه الرسالة.

عبيدة عدنان

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة مايلي :-

1- تحضير اوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3 ، أوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4 ، اوكسيد المولبيدينوم النانوي MoO_3 ، اوكسيد النحاس النانوي CuO واوكسيد الكرافين النانوي GO .

2- تحضير المتراكب النانوي (CoMo/γ -Al_2O_3) الذي يتكون من 3%Wt من (Co_3O_4) و 15 % Wt من (MoO_3) و 82 % Wt من (γ. Al_2O_3) .

3- تحضير المتراكب النانوي (GO- γ -Al_2O_3) يتكون من 90.09 % Wt من γ -Al_2O_3 و 9.09 % Wt من GO .

4- تحضير المتراكب النانوي (GO- CuO - γ -Al_2O_3) يتكون من 35.71 % Wt من γ -Al_2O_3 و 35.71 % Wt من CuO و 28.57 % Wt من GO .

وتم تشخيص هذه الاكاسيد والمتراكبات النانوية باستخدام تقنيات عدة وتشمل هذه التقنيات (XRD, AFM, FT-IR, FESEM). استخدمت هذه المتراكبات النانوية لدراسة امتزاز صبغة الرادومين B من محاليلها المائية . تم دراسة تأثير كل من زمن الاتزان ، وزن السطح الماز، تأثير الدالة الحامضية pH ، تأثير التركيز ودرجة الحرارة على عملية الامتزاز.وبينت النتائج ان افضل زمن اتزان هو (40 min) للمتراكب النانوي (CoMo/γ. Al_2O_3) وللمتراكب النانوي(GO- γ -Al_2O_3) هو (60 min) وللمتراكب (GO- CuO - γ -Al_2O_3) هو (60 min) . وافضل وزن لازالة الصبغة بالنسبة للمتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3 هو (0.25 g) و (0.15 g) بالنسبة للمتراكب النانوي GO- γ -Al_2O_3 و (0.1 g) للمتراكب النانوي GO- CuO - γ -Al_2O_3 . وأن افضل دالة حامضية pH لإزالة صبغة الرادومين B هي (pH=2) بالنسبة للمتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3 و (pH=3)بالنسبة للمتراكب النانوي GO- γ -Al_2O_3 و المتراكب النانوي GO- CuO - γ -Al_2O_3. وتم أيضا دراسة حركية الامتزاز و ذلك بتطبيق نموذج المرتبة الاولى و الثانية الكاذبة وبينت النتائج ان حركية الامتزاز تتبع المرتبة الثانية الكاذبة بالنسبة للسطوح الثلاثة . وكذلك تم دراسة الدوال الثرموديناميكية للامتزاز وكانت قيم ΔH موجبة للمتراكبات النانوية الثلاثة اي ان عملية

الامتزاز ماصة للحرارة بينما قيم ΔG السالبة مؤشر على ان الامتزاز يحدث تلقائيا بينما قيم ΔS الموجبة دليل على ان الجزئيات ليست مقيدة. وتضمنت الدراسة تطبيق نماذج ايزوثيرمات لانكماير فرندلش ودوبنن وتمكن على البيانات العملية لامتزاز الصبغة قيد الدراسة. واعطت نتائج الدراسة علاقات خطية وبمعاملات ارتباط جيدة وكان وافضلها ايزوثيرم فرندلش . وان ايزوثرمات الامتزازمن نوع S بحسب تصنيف جيلز .

و أجري ايضا في هذه الدراسة دراسة التفكك الضوئي لصبغة Rhodamine B وتم تثبيت الظروف المثلى للامتزاز كل من زمن الاتزان والدالة الحامضية ووزن السطح الماز والتركيز ومن ثم القيام بعملية التشعيع الضوئي بوجود ضوء المصباح وضوء الشمس وبوجود المحفز النانوي وبوجود الاوكسجين مع عدم وجوده ايضا، وكذلك تم دراسة تفكك الصبغة بوجود المحفز النانوي في الظلام وعدم وجوده ، اذ اظهرت الدراسة ان تفكك الصبغة بوجود ضوء المصباح وبوجود المحفز النانوي والاوكسجين افضل من ضوء الشمس. و لوحظ ان افضل تفكك يتم بوجود المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$ اذ كانت قيمة الامتصاصية (0.2632)عند الزمن (40min) وبوجود المتراكب النانوي $GO- CuO - \gamma -Al_2O_3$ كانت قيمة الامتصاصية (0.3211) عند الزمن (60min) اما في حالة المتراكب النانوي $GO- \gamma -Al_2O_3$ بلغت قيمة الامتصاصية (0.388) عند الزمن (60min) . عند وجود ضوء المصباح وبوجود الاوكسجين يلاحظ ان تفكك الصبغة بوجود الاوكسجين افضل من عدم وجودة مما يدل على ان الاوكسجين ينشط التفاعلات أعلاه . وان دراسة تفكك الصبغة بدون وجود المحفز النانوي في الظلام تكون الامتصاصية ثابتة ولاتتغير بمرور الوقت اي لا يوجد تفكك للصبغة. وكذلك تم دراسة حركية التفكك الضوئي بتطبيق المرتبة الاولى الكاذبة وتطبيق ظروف المرتبة الثانية الكاذبة واظهرت نتائج الدراسة معاملات ارتباط عالية مع المرتبة الاولى الكاذبة بمعنى أخر ان تفكك صبغة Rhodamine B يتبع المرتبة الاولى الكاذبة على السطوح الثلاثة .

قائمة المحتويات

الرقم	العنوان	الصفحة
	الفصل الاول: المقدمة	
1	المقدمة	1
2-1	الاصباغ	2
3-1	تصنيف الاصباغ	3
4-1	تقنيات إزالة الملوثات من المياه	5
5-1	المسح في الادبيات	7
6-1	الهدف من الدراسة	11
	الفصل الثاني: الجزء النظري	
2-1	صبغة الرادومين B	12
2-2	الامتزاز	13
3-2	انواع الامتزاز	14
4-2	العوامل المؤثرة على الامتزاز	15
5-2	ايزوثيرمات الامتزاز	16
1-5-2	ايزوثيرم لانكماير	18
2-5-2	ايزوثيرم فرندلش	19
3-5-2	ايزوبرم دوبنين	20
4-5-2	ايرزوثيرم تمكن	21
6-2	حركية الامتزاز	21
7-2	ثرموداينمك الامتزاز	22
8-2	التقنية النانوية	23

9-2	الأجهزة المستخدمة في تشخيص المواد النانوية	24
1-9-2	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	24
2-9-2	حيود الاشعة السينية	25
3-9-2	مجهر القوة الذرية	25
4-5-2	المجهر الالكتروني الماسح	26
10-2	اوكسيد الالمنيوم النانوي	27
11-2	أوكسيد الكرافين النانوي	27
12-2	اوكسيد النحاس النانوي	28
13-2	اوكسيد الكوبلت النانوي	29
14-2	اوكسيد المولبيدينيوم النانوي	29
15-2	التفكك الضوئي	30
1-15-2	التفكك الكيميائي الضوئي المباشر	30
2-15-2	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز	30
	الفصل الثالث :- الجزء العملي	
3	الجزء العملي	32
1-3	المواد الكيميائية	32
2-3	الاجهزة المستخدمة	33
3-3	تعيين منحي المعايرة لصبغة الرادومين B	34
4-3	تحضير الاكاسيد النانوية	36
1-4-3	تحضير اوكسيد الالمنيوم النانوي	36
2-4-3	تحضير اوكسيد المولبيدينيوم النانوي	36
3-4-3	تحضير اوكسيد الكوبلت النانوي	37
4-4-3	تحضير اوكسيد النحاس النانوي	37

5-4-3	تحضير اوكسيد الكرافين النانوي	38
6-4-3	تحضير المتراكب النانوي (CoMo/γ -Al2O3)	38
7-4-3	تحضير المتراكب النانوي (GO- γ - Al2O3)	39
8-4-3	تحضير المتراكب النانوي (GO- CuO - γ -Al2O3)	39
5-3	تحديد الظروف المثلى لازالة صبغة Rhodamine B	39
1-5-3	تأثير زمن الانزان	39
2-5-3	تعيين وزن السطح الماز	40
3-5-3	تاثير الدالة الحامضية	40
4-5-3	تحديد نقطة الشحنة الصفري	41
5-5-3	دراسة تأثير تركيز الصبغة	41
6-5-3	تعيين ايزوثيرمات الامتزاز	41
7-5-3	حركية الامتزاز	42
6-3	التفكك الضوئي للصبغة	42
1-6-3	دراسة التفكك الضوئي للصبغة	43

الرقم	الفصل الرابع : النتائج والمناقشة	الصفحة
4	تشخيص السطوح	44
1-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	44
1-1-4	طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الالمنيوم النانوي	44
2-1-4	طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكوبلت النانوي	45
3-1-4	طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي	45
4-1-4	طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد النحاس النانوي	46
5-1-4	طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكرافين النانوي	47

6-1-4	طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	47
7-1-4	طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $GO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$	48
8-1-4	طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $GO\text{-}CuO\text{-}Al_2O_3$	49
2-4	حيود الاشعة السينية	49
1-2-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم النانوي	50
2-2-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيدالكوبلت النانوي	51
3-2-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي	52
4-2-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي	53
5-2-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس النانوي	54
6-2-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	55
7-2-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $GO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$	56
8-2-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $GO\text{-}CuO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$	57
3-4	مجهر القوة الذرية	58
1-3-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الالمنيوم النانوي	58
2-3-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكوبلت النانوي	59
3-3-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي	61
4-3-4	قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي	63
5-3-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد النحاس النانوي	64
6-3-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	65
7-3-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $GO - CuO - \gamma\text{-}Al_2O_3$	67
8-3-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $GO - \gamma\text{-}Al_2O_3$	69
4-4	المجهر الالكتروني الماسح	70

1-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الالمنيوم النانوي	70
2-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكوبلت النانوي	71
3-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي	71
4-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد النحاس النانوي	72
5-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي	73
6-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{- }Al_2O_3$	73
7-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي $GO - \gamma\text{- }Al_2O_3$	74
8-4-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي $GO –CuO- \gamma\text{- }Al_2O_3$	75
5-4	قياس المساحة السطحية	75
6-4	تحديد الظروف المثلى للامتزاز	76
1-6-4	تحديد زمن الاتزان	76
2-6-4	تأثير وزن السطح الماز	77
3-6-4	تأثير الدالة الحامضية على الامتزاز	79
4-6-4	تحديد نقطة الشحنة الصفري	80
5-6-4	تأثير التركيز على الامتزاز	82
6-6-4	تأثير درجة الحرارة	83
7-4	حساب الدوال الثرموديناميكية للامتزاز	86
8-4	حركية الامتزاز	91
9-4	ايزوثيرمات الامتزاز	100
10-4	التفاعلات الضوئية	112
11-4	الدراسة الحركية للتفاعلات الضوئية	115
	الاستنتاجات	122
	التوصيات	123

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-1	تصنيف الاصباغ وبعض الأمثلة عليها	3
1-2	خصائص صبغة الرادومين B	12
2-2	الفروقات بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	14
3-2	الفروقات بين التفاعل الكيمائي المحفز الضوئي المتجانس وغير المتجانس	31
1-3	المواد الكيميائية من حيث درجة النقاوة والشركة المنتجة	32
2-3	الاجهزة المستخدمة	33
1-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم النانوي	50
2-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيدالكوبلت النانوي	51
3-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي	52
4-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي	53
5-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس النانوي	54
6-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	55
7-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $GO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$	56
8-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $GO\text{-}CuO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$	57
9-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الالمنيوم النانوي	59
10-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكوبلت النانوي	60
11-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي	62
12-4	قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي	63
13-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد النحاس النانوي	65

14-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma- Al_2O_3$	66
15-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب $GO – CuO - \gamma- Al_2O_3$	68
16-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $GO - \gamma- Al_2O_3$	69
17-4	تاثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية	76
18-4	تاثير وزن السطح الماز على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية	78
19-4	تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكبات النانوية مختلفة.	79
20-4	تأثير التركيز على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكبات النانوية	82
21-4	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	83
22-4	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	84
23-4	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	85
24-4	قيم ثابت الاتزان K في عملية امتزاز صبغة الرادومين Bعلى سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	86
25-4	قيم ثابت الاتزان K في عملية امتزاز صبغة الرادومين Bعلى سطح المتراكب النانوي $Go- \gamma. Al_2O_3$	87
26-4	قيم ثابت الاتزان K في عملية امتزاز صبغة الرادومين Bعلى سطح المتراكب النانوي $Go-CuO- \gamma. Al_2O_3$	88
27-4	قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	89
28-4	قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go - \gamma. Al_2O_3$	90
29-4	قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO- \gamma. Al_2O_3$	90

30-4	معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	91
31-4	معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $Go-\gamma. Al_2O_3$	93
32-4	معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	94
33-4	متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	99
34-4	متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	99
35-4	متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	100
36-4	أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	101
37-4	أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	101
38-4	أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	101
39-4	أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	103
40-4	أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	103
41-4	أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	104
42-4	أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	105
43-4	أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	106

44-4	أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3	106
45-4	أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	108
46-4	أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3	108
47-4	أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3	108
48-4	متغيرات أيزوثيرم لانكماير،فرندلش ، دوبنن ،لامتزاز صبغة Rhodamine Bعلى سطح المتراكب CoMo/γ. Al_2O_3	110
49-4	متغيرات أيزوثيرم لانكماير،فرندلش ، دوبنن ،لامتزاز صبغة Rhodamine Bعلى سطح المتراكب GO-γ. Al_2O_3	111
50-4	متغيرات أيزوثيرم لانكماير،فرندلش ، دوبنن ،لامتزاز صبغة Rhodamine Bعلى سطح المتراكب GO-CuO-γ. Al_2O_3	111
51-4	قيم امتصاصية صبغة Rhodamine B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	112
52-4	قيم امتصاصية Rhodamine B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 وتحت ظروف مختلفة	113
53-4	قيم امتصاصية صبغة الرادومين B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي GO- γ. Al_2O_3 وتحت ظروف مختلفة	114
54-4	تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة Rhodamine B بوجود المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع	116
55-4	تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع	117
56-4	تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO -γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع	118

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1-1	مصادر الصبغات العضوية في البيئة المائية	1
1-2	مخطط توضيحي لعملية الامتزاز	13
2-2	تصنيف جيلز لأشكال ايزوثرمات الامتزاز	17
3-2	تصنيف B.E.T للامتزاز	18
4-2	ايزوثيرم لانكماير a. الشكل غير الخطي b. الشكل الخطي	19
5-2	الشكل الخطي لايزوثيرم فرندلش	20
6-2	جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR	24
7-2	جهاز حيود الاشعة السينية XRD	25
8-2	مجهر القوة الذرية AFM	25
9-2	المجهر الالكتروني الماسح SEM	26
10-2	البنية البلورية لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3	27
11-2	التركيب الكيميائي لاوكسيد الكرافين GO	28
12-2	البنية البلورية لاوكسيد النحاس النانوي CuO	28
13-2	البنية البلورية لاوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4	29
14-2	البنية البلورية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3	30
1-3	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لصبغة الرادومين B عند pH=6	35
2-3	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لصبغة الرادومين B عند pH=3	35
3-3	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لصبغة الرادومين B عند pH=2	35
4-3	تعيين معامل الامتصاص المولاري لصبغة الرادومين B عند طول موجي (552.6nm)	36
5-3	مخطط للخلية الضوئية المستعملة في عملية التشعيع الضوئي	44
1-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الالمنيوم النانوي	44

الرقم	العنوان	الصفحة
2-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكوبلت النانوي	45
3-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي	46
4-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد النحاس النانوي	46
5-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكرافين النانوي	47
6-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma- Al_2O_3$	48
7-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $GO-\gamma- Al_2O_3$	48
8-4	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $GO-CuO-Al_2O_3$	49
9-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم النانوي	50
10-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيدالكوبلت النانوي	51
11-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي	52
12-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي	53
13-4	حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس النانوي	54
14-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma- Al_2O_3$	55
15-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $GO- \gamma- Al_2O_3$	56
16-4	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $GO- CuO- \gamma- Al_2O_3$	57
17-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الالمنيوم النانوي	58
18-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد الالمنيوم النانوي	59
19-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكوبلت النانوي	60
20-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد الكوبلت النانوي	61
21-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي	61
22-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي	62
23-4	قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي	63
24-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد الكرافين النانوي	64
25-4	قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد النحاس النانوي	64
26-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد النحاس النانوي	65
27-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma- Al_2O_3$	66
28-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma- Al_2O_3$	67

29-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب GO – CuO - γ- Al_2O_3	67
30-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية للمتراكب النانوي GO – CuO - γ- Al_2O_3	68
31-4	قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي GO - γ- Al_2O_3	69
32-4	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية للمتراكب النانوي GO - γ- Al_2O_3	70
33-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الالمنيوم النانوي	70
34-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكوبلت النانوي	71
35-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي	72
36-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد النحاس النانوي	72
37-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي	73
38-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي CoMo/γ- Al_2O_3	74
39-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي GO - γ- Al_2O_3	74
40-4	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي GO –CuO- γ- Al_2O_3	75
41-4	تاثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية	77
42-4	تاثير وزن السطح الماز على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية	78
43-4	تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكبات النانوية مختلفة.	79
44-4	تأثير pHpzc على سطح المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	80
45-4	تأثير pHpzc على سطح المتراكب النانوي Al_2O3-GO	81
46-4	تأثير pHpzc على سطح المتراكب النانوي GO-CuO-Al_2O_3	82
47-4	تأثير التركيز على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكبات النانوية	82
48-4	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	83
49-4	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي Go-γ. Al_2O_3	84
50-4	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي Go-CuO-γ. Al_2O_3	85

87	رسم علاقة فانت – هوف لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	51-4
88	رسم علاقة فانت – هوف لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	52-4
89	رسم علاقة فانت – هوف لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	53-4
96	المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	54-4
96	المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	55-4
97	المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $Go-\gamma. Al_2O_3$	56-4
97	المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $Go-\gamma. Al_2O_3$	57-4
98	المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	58-4
98	المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	59-4
102	أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	60-4
102	أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	61-4
103	أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	62-4
104	أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine Bعلى سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	63-4
104	أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	64-4
105	أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	65-4
106	أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	66-4
107	أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$	67-4
107	أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$	68-4
109	أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$	69-4

70-4	أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3	109
71-4	أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3	110
72-4	قيم امتصاصية صبغة Rhodamine B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	113
73-4	قيم امتصاصية Rhodamine B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 وتحت ظروف مختلفة	114
74-4	يبين قيم امتصاصية صبغة الرادومين B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي GO- γ. Al_2O_3 وتحت ظروف مختلفة	115
75-4	النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع	116
76-4	النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO- CuO-γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع	117
77-4	النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO -γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع	118
78-4	المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	119
79-4	المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3	119
80-4	المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي GO- γ. Al_2O_3	120
81-4	المرتبة الثانية للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3	120
82-4	المرتبة الثانية للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3	121
83-4	المرتبة الثانية للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي GO- γ. Al_2O_3	121

جدول المختصرات

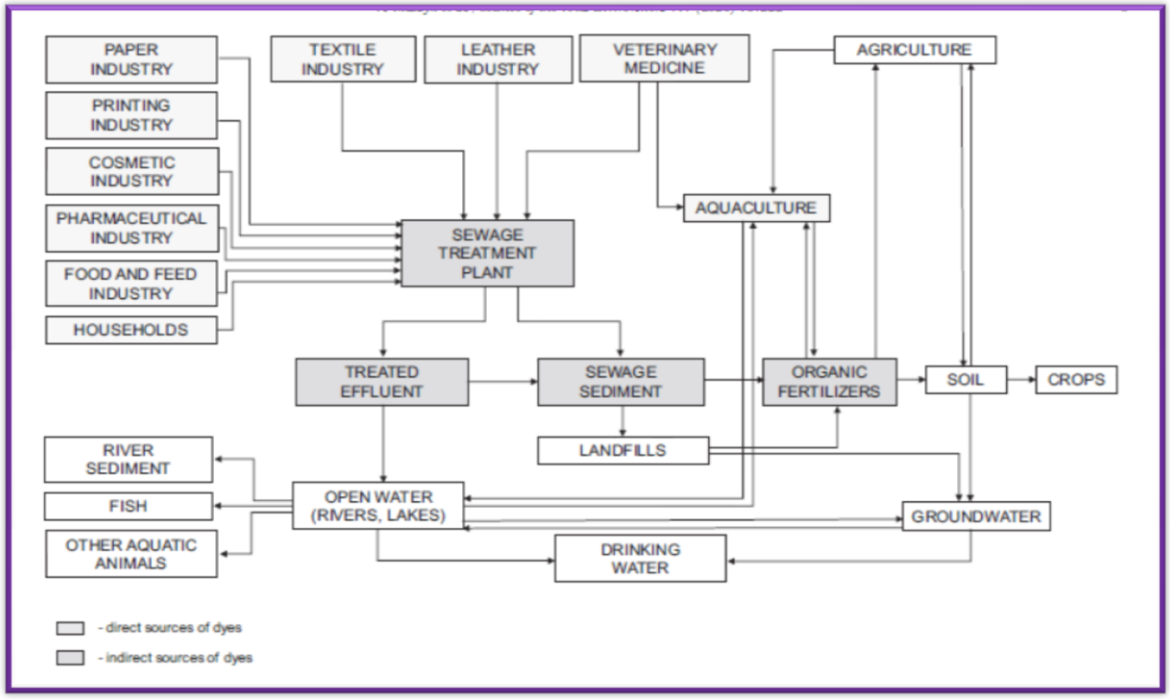
التركيز الابتدائي للصبغة	C_o
طاقة التنشيط	E*
ثابت ذو علاقة بطاقة الامتزاز	B
شدة الامتزاز	n
ثابت فرندلش ويمثل سعة الامتزاز	K_F
سعة الامتزاز العظمى	q_{max}
ثابت سرعة الامتزاز للمرتبة الثانية الكاذبة	K_2
الزمن	t
ثابت الاتزان	K
كمية الامتزاز عند زمن معين	q_t
درجة الحرارة	T
التركيز عند الاتزان	C_e
كمية المادة الممتزة عند التوازن	Q_e
الكمية القصوى للامتزاز	Ln Xm
الثابت العام للغازات	R
مايكروغرام	µg
نانو غرام	ng
فحص الانزيم المناعي المرتبط	ELISA
أوكسيد الكرافين	GO
صبغة الرادومين B	RhB

الفصل الأول

المقدمة

1- المقدمة Introduction

اصبح تلوث البيئة المائية مشكلة خطيرة بشكل متزايد . نتيجة للتطور المتزايد للصناعات الكيماوية، والصيدلانية، والزراعية العديد من المركبات الكيميائية مثل المبيدات الحشرية والهرمونات الستيرويدية والمضادات الحيوية أو الأصباغ تستطيع الوصول إلى البيئة المائية. الاصباغ العضوية المصنعة سابقا كانت يتم التقليل من قيمتها كمواد ملوثة للبيئة ، بسبب تراكيزها القليلة جدا في في النظام البيئي المائي (ng/l to µg/l) . اكتشف ويليام بيركين أول صبغة عضوية اصطناعية ، الموفين ، في عام (1865). أدى هذا الاكتشاف إلى ثورة في صناعة الصباغة وبدأ إنتاج الصبغات العضوية على نطاق عالمي في بداية القرن العشرين [1]. كان الإنتاج الرئيس للاصباغ يقع بشكل رئيسي في اوربا ، اما الان فاكبر المنتجين هما الصين والهند. تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في المنسوجات الصباغة والطباعة الورقية والتصوير الملون والصناعات الدوائية، والغذائية ومستحضرات التجميل والجلود [2] . ينتج من الاصباغ سنوياً ما يقارب($7X10^5$ ton) في انحاء العالم كافة [3]. ويفقد ما يقارب 10-15% من هذه الأصباغ مخلفات شكل (1-1) في المياه الناتجة عن الصناعات المتنوعة التي تخرج الى مصادر المياه او التربة مما تسبب مشاكل كثيره للإنسان والنبات والحيوان [5,4].



شكل (1-1) مصادر الصبغات العضوية في البيئة المائية[1]

ان المواد الاولية المستخدمة في تحضير هذه الاصباغ هي في الاصل من العوامل التي تسبب الامراض السرطانية مثل الانيلين البنزيدين وغيرها من المركبات الامينية والتلوينات التي يمكن ان يعاد تشكيلها كنتيجة تحلل هذه الاصباغ لبعض التفاعلات الحيوية [7,6]، وبالتالي فان وجودها في المياه الثقيلة او الصرف هو أمر غير مرغوب فيه وغير مرخص لذلك من الافضل أزالة المواد من المياه قبل تكونها في البيئة بسبب سمية هذه الاصباغ وتأثيراتها الى أمد بعيد على البيئة والانسان وليس فقط لا سباب جمالية البيئة [8]. شجعت مشكلة التلوث العديد من الحكومات في دول مختلفة من العالم الى تشكيل هيئات ووكالات لحماية البيئة من الضرر [9] وألزمت المصانع المنتجة للمواد الكيميائية على الفحوصات وباستخدام طرائق المعالجة اللازمة قبل ان تطرح المخلفات المائية الى البيئة اجباريا. دفع هذا الامر عدد كبير من الباحثين الى التفكير في ايجاد التقنيات لإزالة هذا النوع من المركبات والذي اصبح من المشاكل الحقيقية خاصة عند مستويات وتراكيز قليلة.، احدى اهم التقنيات التي استخدمت لمعالجة التلوث هي الامتزاز (adsorption) على سطح صخري اوطيني وايضا بعض الطرائق الكيميائية مثل السيلكا جيل ، والكاربون المنشط ، والتشبع بالاوزون (ozonation) ، والتنافذ العكسي (reverse osmosis) [10]، وتمتاز تقنية الامتزازبكفائتها العالية في تنقية المياه واستخدامه السهل لهذا الغرض وكلفته الواطئة اقتصاديا بمقارنته مع الطرق الاخرى .

2-1 الاصباغ (Dyes)

هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع الارتباط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها الوانا زاهية بحيث لاتتاثر بالغسل، والضوء، والاوكسجين، والحوامض، والقواعد [11] ، تحتوي جزيئاتها على مجاميع تسمى بالكروموفور (Chromophore) مسؤلة عن تحويل الضوء الابيض الى ضوء ملون عن طريق الانعكاس على الجسم او الامتصاص الانتقائي للطاقة ، ومجموعات اخرى تسمى الاكسوكروم (Auxochrome) ذات الطبيعة الحامضية او القاعدية التي تعمل على تكثيف اللون وتثبيته [12] .

3-1 تصنيف الاصباغ Dyes classification

يوجد نظامين رئيسيين لتصنيف الاصباغ [1] :-

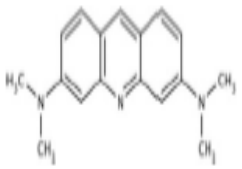
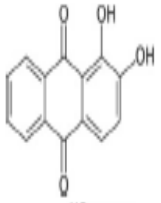
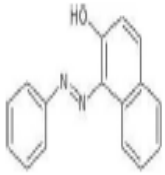
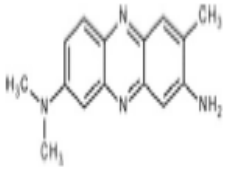
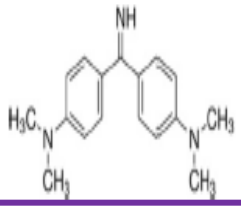
1 -بناءا على الكروموجين chromogens كما موضحة في الجدول (1) ويشمل :-

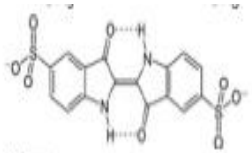
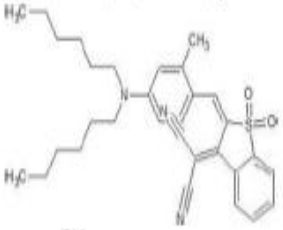
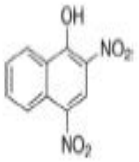
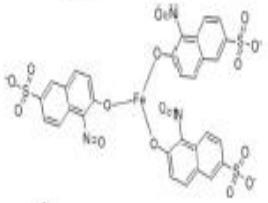
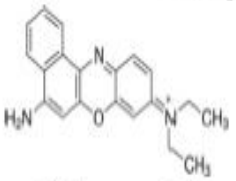
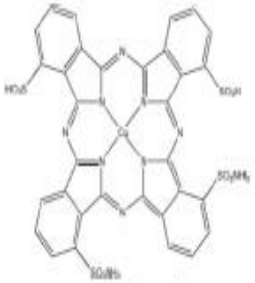
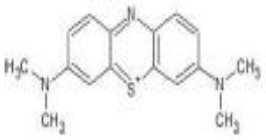
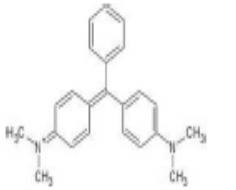
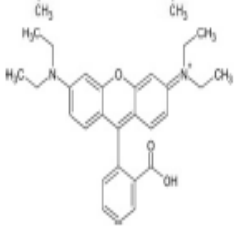
(acridine, anthraquinone,azo, azine, diphenylmethane, indigoid, methine, nitro, nitroso,oxazine, phthalocyanine, thiazine, xanthenes and triphenylmethane)

2 -بناءا على استعمالاتها او تطبيقاتها وتشمل :-

(acid, basic, direct, disperse, fibre, reactive, vat, and mordant)

جدول (1-1) تصنيف الاصباغ وبعض الأمثلة عليها

Chromogen	Colour index Generic name/colour Index Constitution number	CAS No.	Common name	Structural formula of dye	λ_{max} [nm]
Acridine	C.I. basic orange 14 C.I. 46005	10127-02-3	Acridine orange		500
Anthraquinone	C.I. mordant red 3 C.I. 58005	72-48-0	Alizarin red s		609
Azo	C.I. solvent yellow 14 C.I. 12055	842-07-9	Sudan I		476
Azine	C.I. basic red 5 C.I. 50040	553-24-2	Neutral red		530
Diphenylmethane	C.I. basic yellow 2 C.I. 41000	2465-27-2	Auramine O		432

Indigoid	C.I. acid blue 74 C.I. 73015	860-22-0	Indigo carmine		612
Methine	C.I. disperse blue 354 C.I. 48480	104137-27-1			610
Nitro	C.I. acid yellow 24 C.I. 10315	605-69-6	Martius yellow		432
Nitroso	C.I. acid green 1 C.I. 10020	19381-50-1	Naphthol green B		714
Oxazine	C.I. basic blue 12 C.I. 51180	3625-57-8	Nile blue A		638
Phthalocyanine	C.I.direct blue 199 C.I. 74190	12222-04-7			610
Thiazine	C.I. basic blue 9 C.I. 52015	61-73-4	Methylene blue		660
Triphenylmethane	C.I. basic green 4 C.I. 42000	2437-29-8	Malachite green		615
Xanthene	C.I. acid red 52 C.I. 45100	81-88-9	Rhodamine B		550

4-1 تقنيات ازالة الملوثات من المياه

Techniques for removing pollutants from water

1-الترسيب الكيميائي Chemical perception

يعد الترسيب الكيميائي فعالاً وهو الأكثر استخداماً إلى حد بعيد في الصناعة، لأنه بسيط نسبياً وغير مكلف للتشغيل. في عمليات الترسيب ، تتفاعل المواد الكيميائية مع أيونات المعادن الثقيلة لتكوين رواسب غير قابلة للذوبان. يمكن فصل رواسب التكوين عن الماء عن طريق الترسيب أو الترشيح ثم يتم صب المياه المعالجة وتصريفها أو إعادة استخدامها بشكل مناسب. تشمل عمليات الترسيب الكيميائية التقليدية ترسيب الهيدروكسيد والكبريتيد [13] .

2- التبادل الأيوني Ion exchange

هو نوع من العمليات يستخدم على نطاق واسع لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف بسبب مزاياها العديدة ، مثل قدرة المعالجة العالية ، وكفاءة الإزالة العالية ، والحركية السريعة. راتينج التبادل الأيوني ، سواء راتينج صلب طبيعي أو اصطناعي ، لديه القدرة المحددة على تبادل الكاتيونات والانيونات مع المعادن الموجودة في مياه الصرف الصحي. من بين المواد المستخدمة في عمليات التبادل الأيوني ، يفضل استخدام الراتنجات الاصطناعية، لأنها فعالة في إزالة المعادن الثقيلة تقريبًا من المحلول. تتأثر راتنجات التبادل ببعض المتغيرات مثل الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وتركيز المعدن الأولي ووقت التلامس[14].

3-الترشيح الغشائي Membrane filtration

الترشيح الغشائي هو أحد أنواع المعالجة التي تستخدم لإزالة المعادن الثقيلة بأنواع مختلفة من الأغشية. قد تكون عملية الإزالة عالية الكفاءة والتشغيل السهل وتوفير المساحة. تُستخدم عمليات الغشاء لإزالة المعادن من مياه الصرف الصحي وهي الترشيح الفائق ، والتناضح العكسي ، والترشيح النانوي ، وغسيل الكلى الكهربائي [15].

4-المعالجة الكهروكيميائية Electrochemical treatment

تتضمن الطرائق الكهروكيميائية تصفيح أيونات المعادن على سطح الكاثود ويمكنها استعادة المعادن في الحالة المعدنية الأولية. تتضمن تقنيات الصرف الصحي الكهروكيميائية استثمارًا رأسماليًا كبيرًا نسبيًا وإمدادات كهرباء باهظة الثمن ، لذلك لم يتم تطبيقها على نطاق واسع. ومع ذلك ، مع اللوائح البيئية الصارمة بشأن تصريف المياه العادمة ، استعادت التقنيات

الكهروكيميائية أهميتها في جميع أنحاء العالم في اثناء العقدين الماضيين.عادة ما يتم تطبيق الترسيب الكهربائي لاستعادة المعادن من مياه الصرف الصحي. إنها تقنية نظيفة مع عدم وجود مخلفات دائمة لفصل المعادن الثقيلة [16].

5-عملية الامتزاز Adsorption processes

يعد الامتزاز ظاهرة سطحية مهمة تصف عادةً جزء الجسيمات (الأيونات والذرات والجزيئات) سواء من الطور الغازي أو من المحلول الموجود على سطح مادة صلبة. مصطلح (adsorbate) مادة يتم امتزازها ومصطلح (adsorbent) السطح الذي يمتز هذه المادة على سبيل المثال هلام السيليكا والطين المسامي والراتنجات والفحم النشط. أو يمكن تعريف الامتزاز على أنه زيادة في تركيز المادة المتفاعلة على سطح المحفز ، بسبب زيادة تركيز المادة الفعالة[17].

6-التفكك الضوئي Photodissociation

وهو عبارة عن تكسير أواصر مركب وتحويله الى جزيئات اخف وزنا غير سامة او ملوثة بوساطة الضوء وعادة ما يكون هذا الضوء مرئي أو فوق البنفسجي [18] .

5-1 المسح في الادبيات Literature Survey

في عام (2009) قام الباحث (Jian-hong YI) واخرون بتحضير الكاما الومينا عالية النقاوة من تفاعل الومينات الصوديوم وحامض الاوكزاليك في محلول مائي . تأثير ظروف التفاعل على تكوين الكاما الومينا تمت دراستها ، تشخيص XRD بين ان اكتمال تكوين بلورات الكاما الومينا عند (pH=8-9) ،حرارة التفاعل ضمن المدى (93-96°C) وحرارة الاحتراق اكثر من (400°C) **[19]**.

في عام (2010) قام الباحث عامر النعيمي واخرون بدراسة تأثير بعض الاكاسيد (Fe_2O_3,ZnO,TiO_2) كمحفزات ضوئية في الأكسدة الضوئية لبعض الملوثات العضوية في الماء وهي (الفينول ،الكلوروفورم ،الكريسول) ودراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة في عملية الأكسدة الضوئية لإزالة الملوثات كدرجة الحرارة ، حامضية المحلول ،تركيز المواد الملوثة وتركيز المواد المحفزة **[20]**.

في عام (2010) قام الباحث (Dawood) بدراسة ازالة صبغة (Orange G) بوساطة امتزازها على البنتونايت من محاليلها المائية بطريقة الوجبة مع الاخذ بعين الاعتبار زمن الاتزان، والتركيز، واستخدام مطيافية الاشعة المرئية –الفوق البنفسجية في تعيين كميات الامتزاز اذ اوضحت النتائج ان التفاعل يخضع لمعادلة المرتبة الاولى واستخدمت معادلتي لانكماير وفرندلش لوصف الامتزاز وتم حساب المتغيرات $\Delta G, \Delta H$ و ΔS وكانت العملية باعثة للحرارة **[21]**.

في عام (2012) قام الباحثة (Aparna) وآخرون بدراسة تحضير جزيئات أكسيد النحاس النانوية وشخصت باستخدام (XRD، TEM، EDX و SEM). أظهر نمط الأشعة السينية أن الجسيمات النانوية لاوكسيد النحاس لها بنية أحادية الميل ويظهر الرسم البياني للصورTEM أن جميع أحجام الجسيمات لها توافق جيد مع حجم حساب XRD **[22]**.

في عام (2012) قام الباحث (G.Vijayakumar) واخرون بدراسة ازالة صبغة الرادومين B من المحاليل المائية باستخدام البيرلايت الطبيعي رخيص الثمن. تم إجراء تجارب الامتزاز كقياس دالة الأس الهيدروجيني pH، زمن الامتزاز ، التركيز ، الوزن ودرجة الحرارة. واوضحت النتائج ان الزمن اللازم للوصول الى الاتزان 50 min . واستخدمت معادلتي لانكماير وفرندلش لوصف الامتزاز وتم حساب المتغيرات $\Delta H°, \Delta G°$ و $\Delta S°$ وكانت العملية باعثة للحرارة وتلقائية**[23]**.

في عام (2013) قام الباحث (Chin Hua Chia) واخرون بتحضير أوكسيد الكرافين بالحجم النانوي بطريقة هيومر من أجل إزالة صبغة المثلين الازرق اذ تم تشخيص الأوكسيد المحضر باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) و (FTIR) ، وتم دراسة الظروف المثلى للامتزاز من درجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز وكذلك دراسة حركية الامتزاز وكانت من المرتبة الثانية الكاذبة **[24]**.

في عام (2014) قام الباحث (H. Kaur) واخرون بدراسة ازالة صبغة الرادومين B من المحاليل المائية باستخدام مخلفات الحمام . تم إجراء تجارب الامتزاز كقياس الدالة الحامضية pH، زمن الامتزاز ، التركيز ، الوزن ودرجة الحرارة. واستخدمت معادلتي لانكماير وفرندلش لوصف الامتزاز .واوضحت النتائج ان التفاعل يخضع لحركيات المرتبة الثانية . وكانت العملية باعثة للحرارة وتلقائية **[25]**.

في عام (2016) قام الباحث (Naghizade) واخرون بدراسة امتزاز اثنين من الأصباغ (BV 16) و (BR 14) من النفايات السائلة للنسيج بواسطة جزيئات أكسيد النحاس النانوية. خصائص سطح أوكسيد النحاس (CuO) تم تشخيصها باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطيافية حيود الأشعة السينية (XRD). تأثير المتغيرات المختلفة مثل الوزن ، تركيز الصبغة الأولي ، الأس الهيدروجيني ، والأملاح المعدنية تمت دراستها. أشارت النتائج إلى أن بيانات امتزاز BV 16 و BR 14 على سطح جزيئات أوكسيد النحاس النانوية تتلائم بشكل جيد مع Langmuir Isotherm . وان التفاعل يخضع لحركيات المرتبة الثانية**[26]**.

في عام (2016) قام الباحث (Karim.H.Hassan) واخرون بدراسة امتزاز أيون الرصاص (II) من المحاليل المائية باستخدام الاكاسيد النانوية CuO و Fe3O4 والتي يتم تحضيرها باستخدام طرق بسيطة ومتاحة عمليًا من الأملاح المقابلة لها. وتم التشخيص باستخدام تقنية XRD حيود الأشعة السينية حيث بلغت حجوم جزيئاتها (7.43nm CuO) و (12.04nm Fe_3O_4) وتم تأكيده عن طريق تقنيات AFM و SEM. أخيرًا تم تحقيق كفاءة إزالة 84.126% باستخدام أوكسيد النحاس و 88.028% باستخدام أوكسيد الحديد **[27]**.

في عام (2017) قام الباحث (Karim.H.Hassan) واخرون بدراسة تحضير أوكسيد النحاس النانوي بطريقة السائل الهلامي sol-gel ومن ثم استخدمها لإزالة الكادميوم (II) والنيكل (II) من المحلول المائي. تم تشخيص جزيئات أوكسيد النحاس النانوية بـ XRD و SEM و TEM. يوضح XRD أن متوسط حجم CuO كان حوالي (21.11nm) **[28]**.

في عام (2017) قامت الباحثة (Shahbaa) واخرون بامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على اوكسيد المغنسيوم النانوي المحضر بطريقة الصهر الملحي تضمنت هذه الدراسة امكانية استخدام اوكسيد المغنيسيوم النانوي في ازالة الصبغة من المياه الملوثة حيث تمت دراسة كل من زمن الاتزان، الدالة الحامضية ،تركيز الصبغة ،درجة الحرارة اذ كانت عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة مع اقصى سعة امتزاز هي 1100 mg/g عند درجة حرارة 40°C والعملية ملائمة لايزوثيرم لانكماير .اما حركية الامتزاز فكانت من المرتبة الثانية الكاذبة **[29]**.

في عام (2017) قام الباحث (Karim.H.Hassan) واخرون بتحضير جزيئات أوكسيد النحاس النانوية (CuO) بواسطة طريقة ترسيب بسيطة ثم تميزها بواسطة XRD و SEM وتقنيات AFM. كشف طيف XRD أن حجم الجسيمات التي تم الحصول عليها كان حوالي (7.43 nm).وتم استخدام اوكسيد النحاس النانوي في ازالة ايونات النيكل من محاليلها المائية وتحديد الظروف التي تحقق افضل ازالة وتمت عملية الامتزاز في ازمنة مختلفة (30,60,90,120)min وتراكيز مختلفة للمحاليل المائية (100,200,300) ppm مع تثبيت الظروف الاخرى مثل الدالة الحامضية (3.5) ، الوزن (0.1 g) ، ودرجة حرارة الغرفة. أظهرت النتائج ان النسبة المئوية لإزالة أيونات النيكل تزداد مع زيادة وقت التلامس ، والامتزاز الأقصى تم تسجيله عند (100) ppm لجزيئات الأوكسيد النانوية المحضرة ، وكذلك يبدو أن النسبة المئوية للإزالة تتناقص مع الزيادة في التركيز. معامل الارتباط يتناسب اكثر مع Freundlich Isotherm اكثر من Langmuir **[30]** .

في عام (2017) قام الباحث (Parmeshwar) واخرون بدراسة تفكك صبغة Orange G على سطح Cu/Al_2O_3 النانوي ، اذ تم دراسة الظروف التجريبية المثلى مثل التركيز الابتدائي للصبغة (10,20,30..100 ppm) ودراسة تأثير وزن السطح (0.25,0.50.0.75g/l) وتأثير الأس الهيدروجيني (4,6,7,8) وتأثير معدل تدفق الاوزون (30,40,60 LPH) التي تم تغيرها للتحقق من كمية الكاربون الكلي العضوي التي انخفضت مع الزمن اذ كان افضل تركيز للصبغة 10 ppm وافضل وزن 0.75 g/L **[31]**.

في عام (2018) قامت الباحثة (Souad Rakass) واخرون بتحضير اوكسيد المولبيدنيوم النانوي بطريقة بسيطة وكفوءة وتم استخدامه في ازالة صبغة المثلين الازرق من محاليلها المائية. تم إجراء تجارب الامتزاز كقياس دالة الأس الهيدروجيني pH، زمن الامتزاز ، التركيز ، الوزن ودرجة الحرارة.واوضحت الدراسة ان كفائت الامتزاز بلغت 100% عند pH = 11 وتركيز

اقل من 150 ppm. الدراسة الثرموداينميكية بين ان العملية ماصة للحرارة وتلقائية وان عملية الامتزاز تخضع لحركيات المرتبة الثانية الكاذبة **[32].**

في عام (2019) قام الباحث (Amir.F.Dawood) واخرون بدراسة استخدام اوكسيد الخارصين النانوي في ازالة صبغة الايوسين من محاليلها المائية . وتم تشخيص الاوكسيد النانوي المحضر باستخدام تقنيات (FTIR,XRD,AFM,SEM,BET)**.**وتم دراسة الظروف المثلى لامتزاز مثل زمن الاتزان، ووزن السطح الماز،التركيز الاولي للصبغة، الدالة الحامضية و تأثير درجة الحرارة .تم التوصل الى ان زمن الاتزان لعملية الامتزاز هو (2h) .لأختبار قيم الامتزاز تم أستخدام أيزوثرمات الامتزاز لانكماير، فريندلش ، دوبنين و تمكن كان أيزوثيرم فريندلش هو الاكثر ملائمة . تم حساب قيم الدوال الثرموديناميكية لعمليةالامتزاز مثل ($\Delta H°$, $\Delta G°$, $\Delta S°$) والتي تظهر ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة وتتبع هذه العملية الية الامتزاز الفيزيائي . القيم الحركية تكون ملائمة للمرتبة الثانية الكاذبة مع معامل أرتباط عالي**[33]** .

في سنة (2019) قام الباحث (Amir.F.Dawood) واخرون بدراسة تحضير اوكسيد المغنيسيوم النانوي بطريقة الهدرجة الحرارية وتحضير اوكسيد الكرافين النانوي بطريقة هيومر المعدلة والمتراكب النانوي (GO/MgO) بنسبة وزنية 1:1 تم تشخيص الاكاسيد المحضرة بتقنيات متعددة باستخدام FT-IR ، حيود الأشعة السينية (AFM) ، والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) لامتزاز صبغة (Orange G) من المحلول المائي بوساطة المتراكب النانوي GO/MgOبطريقة الدفعة الواحدة. وتم دراسة الظروف المثلى لامتزاز مثل زمن الاتزان، ووزن السطح الماز، تركيز الصبغة ، الدالة الحامضية درجة الحرارة ، وكذلك تم دراسة ايزوثرمات الامتزاز (Langmuir و Freundlich و Dubinin و Temkin) وكان مناسب لـ Langmuir isotherm ومن نوع S وفق الى تصنيف Gilles و تم حساب قيم الدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز مثل ($\Delta H°$, $\Delta G°$, $\Delta S°$) والتي أظهرت أن عملية الامتزازماصة للحرارة وقيمة $\Delta G°$ سالبة .هذا يشير إلى أن الامتزاز يحدث تلقائيا وقيمة $\Delta S°$ موجبة ، ممايعني أن حركة جزيئات الصبغة غير مقيدة .وكانت البيانات الحركية مناسبة لنموذج المرتبة الثانية الكاذبة **[34].**

1-6الهدف من الدراسة الحالية The Aim of the present study

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

1- ازالة صبغة الرادومين B من محاليلها المائية باستخدام المتراكبات النانوية .

2- تحضير اوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3 ، أوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4 ، اوكسيد المولبيدينوم النانوي MoO_3 ، اوكسيد النحاس النانوي CuO واوكسيد الكرافين النانوي GO . و تحضير المتراكب النانوي ($CoMo/\gamma$ -Al_2O_3) و المتراكب النانوي (GO- γ -Al_2O_3) و المتراكب النانوي (GO- CuO- γ -Al_2O_3).وتم تشخيص هذه الاكاسيد والمتراكبات النانوية باستخدام تقنيات (XRD, AFM, FT-IR, FESEM).

3 - دراسة الظروف المثلى لامتزاز صبغة Rhodamine B على السطوح النانوية $CoMo/\gamma$ -Al2O3 و GO- γ -Al_2O_3 و GO- CuO- γ -Al_2O_3 وتحديد افضل زمن اتزان ، وزن السطح الماز ، الدالة الحامضية ، درجة الحرارة ، التركيز.

4 - حساب الدوال الثرموديناميكية $\Delta S°$, $\Delta H°$,$\Delta G°$.

5 - دراسة حركية التفاعل وايجاد ثابت سرعة الامتزاز وطاقة التنشيط وتطبيق نموذج المرتبة الاولى الكاذبة ونموذج المرتبة الثانية الكاذبة.

6- وصف عملية الامتزاز باستعمال اربعة نماذج لايزوثرمات الامتزاز (لانكماير ، فرندلش ، ودوبنين وتمكن) وايجاد افضل ايزوثرم لنظام الامتزاز .

7- دراسة التفكك الضوئي لصبغة الرادومين B على سطوح المتراكبات النانوية بتثبيت الظروف المثلى للامتزاز ونقوم بعملية التشعيع الضوئي ، وكذلك دراسة حركية التفاعل لتفكك الصبغة.

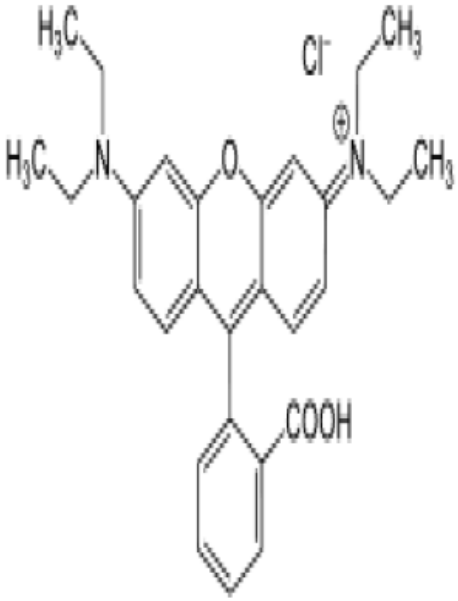
الفصل الثاني

الجزء النظري

2-1صبغة الرادومين B Rhodamine B Dye

تنتمي هذه الصبغة الى عائلة الزانثين (Xanthene) وتكون هذه الصبغة بشكل بلورات صلبة خضراء او بشكل مسحوق احمر مائل الى البنفسجي ، وتذوب بشكل جيد في الماء والكحول لتشكل محلولا احمر متفلورا ، وتذوب قليلا في الحوامض والقواعد وكذلك تذوب في الايثانول والبنزين تستخدم اصباغ الرادومين على نطاق واسع في التقانات الحيوية مثل الفحص المجهري للفلورة ، قياس التدفق الخلوي ، التحليل الطيفي للعلاج بالفلور و فحص الانزيم المناعي المرتبط (ELISA)**[35]**. كذلك تستخدم على نطاق واسع في صناعات الطباعة، والطلاء، والجلود، والنسيج .ولهذه الصبغة تاثيرات ضارة مثل السمية الحادة. عند ابتلاعها ، تسبب ضررا للعين أو الجلد وتكون خطرة على الكائنات الحية المائية مع آثار طويلة المدى. لذلك فإن معالجة المخلفات السائلة المحتوية على صبغة الرادومين B تصبح ذات أهمية قصوى قبل تصريفها في مجاري المياه لحماية الكائنات المائية وجعل البيئة أكثر أمانًا**[36]**.

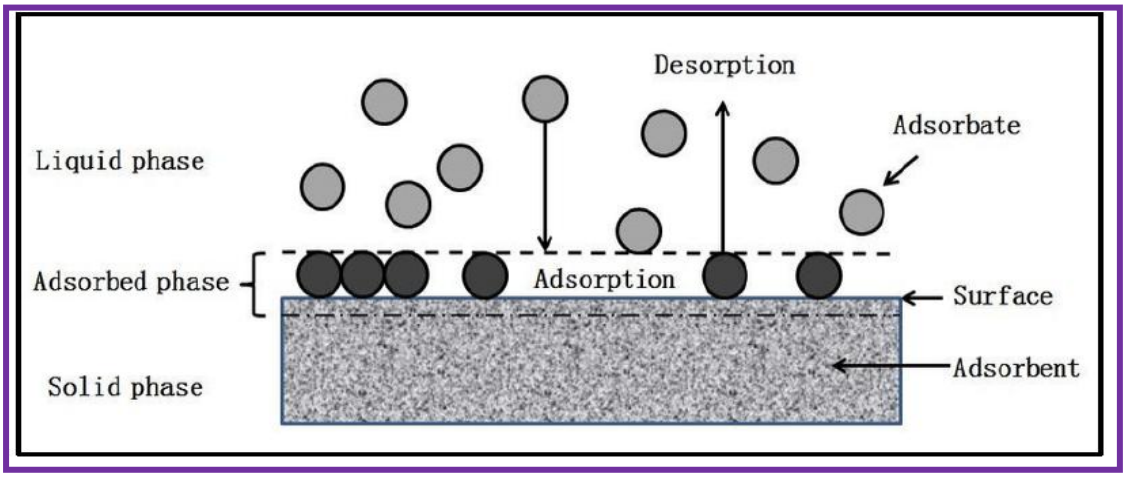
جدول (2-1) خصائص صبغة الرادومين B

Specification Sheet	Formula	Structure Dye
Empirical formula	$C_{18}H_{31}ClN_2O_3$	
IUPAC name	[9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidenediethylammonium Chloride]	
Source	MERK	
Class	Organic Chloride Salt	
Solubility	Water and Ethanol	
Molecular Weight	479.02 g/mol	

2-2الامتزاز Adsorption

الامتزاز هو العملية التي تتجمع فيها على سطح مادة ما ذرات او جزيئات او ايونات مادة اخرى [37]، ويعرف على انه العملية التي تتنتقل فيها المادة الممتزة (adsorbate) من محاليلها الى سطح المادة الصلبة (adsorbent) [38]. وتعد هذه الطريقة الاكثر استعمالا لازالة الملوثات ذات التراكيز القليلة والتي يصعب ازالتها بالطرق الاخرى [39].المادة الممتزة هي التي تعاني الامتزاز على سطح ماز، والمادة المازة هي السطح الذي تجري عليه عملية الامتزاز. في حالة تكون طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز يدعى الامتزاز با الاحادي الجزيئة (Uni molecular Adsorption) ، وفي حالة تكون طبقات عدة على السطح الماز يدعى الامتزازبـ المتعدد الطبقات (Multi molecular Adsorption) [40] .ومن المواد المستخدمة كمادة مازة الفحم المنشط والسليكا جيل وتدعى الالومينا المنشطة والمناخل الجزيئية وبعض انواع الاطيان [41]. طبيعة وحجم المادة المازة والمساحة السطحية للسطح الماز عوامل مؤثرة في درجة الامتزاز . الامتزاز عادة يغير من قيمة الطاقة الحرة للسطح الذي يحدث عنده الامتزاز ΔG، ويرافقه ايضا نقصان في الانتروبي ΔS ، وذلك لان الجزيئات التي تعاني من الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح الماز فتخسر بعض من حريتها مقارنة بالحالة التي كانت عليها المادة الممتزة قبل الامتزاز [42] . بسبب تناقص الطاقة الحرة والانتروبي في الوقت نفسه يؤدي الى تناقص المحتوى الحراري حسب العلاقة الاتية :-

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad \text{.....} \quad (1-2)$$



شكل (2-1) :- مخطط توضيحي لعملية الامتزاز[42]

2-3أنواع الامتزاز Types of Adsorption

يمكن ان يصنف الامتزاز استنادا الى الارتباط بين الجزيئات او الذرات او الايونات الممتزة على سطح المادة المازة على نوعين هما الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي . والجدول (2-2) يوضح الفروقات بين الامتزازين الكيميائي والفيزيائي **[46 -43]** .

الجدول (2-2) يستعرض اهم الفروقات بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
1- ينشأ عندما تتجمع جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة بسبب الرابطة الكيميائية (الرابطة الأيونية أو التساهمية).	1- ينشأ عندما تتجمع جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة بسبب قوى فان دير فال.
2- حرارة الامتزاز عالية (40 – 400 KJ/mol)	2- حرارة الامتزاز قليلة (20 – 40 KJ/mol)
3- العملية تجري تحت ظروف معينة مثل الحرارة العالية ويزداد الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة	3- عملية الامتزاز تحتاج حرارة واطئة ويزداد الامتزاز مع نقصان درجة الحرارة
4- العملية غير عكسية	4- العملية عكسية
5- تحتاج طاقة تنشيط	5- لاتحتاج طاقة تنشيط
6- احادي الطبقة	6- قد يكون احادي او متعدد الطبقات
7- يصاحبها انتقال الكتروني وتكوين اصرة بين الممتز والسطح	7- لايصاحبها انتقال الكتروني
8- تفاعلات على السطح يمكن ان تحدث مثل : التفكك ، اعادة البناء ، العوامل المساعدة	8- لاتوجد تفاعلات على السطح

2-4العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

Factors Affecting on Adsorption process

1- طبيعة المادة الممتزة (Nature of Adsorbate)

تعتمد عملية الامتزاز على طبيعة المادة الممتزة وكذلك على الخواص الفيزيائية اذ يزداد الامتزاز بزيادة الوزن الجزيئي للمادة الممتزة ، وكذلك تعتمد عملية الامتزاز على الخواص الكيميائية اذ ان وجود المجاميع الفعالة وايضا المستقطبة للممتز تؤدي الى تأثير في عملية الامتزاز إذ ان امتزاز المكون الاكثر قطبية في المحلول يكون اكبر مثل امتزاز ايون الرصاص يكون ضعف امتزاز ايون الكادميوم بسبب كبر حجم ايون الرصاص**[47]**.

2 - طبيعة المادة المازة (Nature of Adsorbent)

ان طبيعة المادة المازه وخصائصها تلعب دور مهم في عملية الامتزاز مثل توزيع الشحنة وابعاد المسامات والتركيب الكيميائي**[48]**. يلعب التركيب الكيميائي دورا كبير فيما يتعلق بوجود المجاميع القطبية او غير القطبية ووجود المجاميع الحامضية والقاعدية . كذلك المساحة السطحية لها دور كبير في عملية الامتزاز فكلما زادت المساحة السطحية زادت المواقع الفعالة التي يحدث عليها الامتزاز ، وتزداد المساحة السطحية بنقصان حجم الدقائق المادة المازة**[49]** .

3- تأثير درجة الحرارة (Temperature Effect)

ان تاثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز يعتمد على نوع الامتزاز. وطبيعة كل من المادة المازة والممتزة **[50]**.اذا لم يصاحب عملية الامتزاز انتشار داخل المسامات للطور الصلب فأن التغير في الانثالبي الذي يصاحب عملية الامتزاز غالبا مايكون باعثا للحرارة (Exothermic) **[51]**، وبشكل عام نقصان في كمية الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة حسب قاعدة لي شاتليه (Lechatelier Principle) **[52]** بسبب انه زيادة الطاقة الحركية للجزيئات مرتبطة بزيادة درجة الحرارة مما يزيد من احتمالات انفصال الجزيئات الممنزة عن السطح الماز **[53]**. من ناحية اخرى تزداد امكانية اختراق الجزيئات الممتزة للطور الصلب ويزداد الامتزاز كلما زادت درجة الحرارة اذا كانت العملية ماصة للحرارة (endothermic) **[54]**.

4- تاثير الدالة الحامضية (pH-Effect)

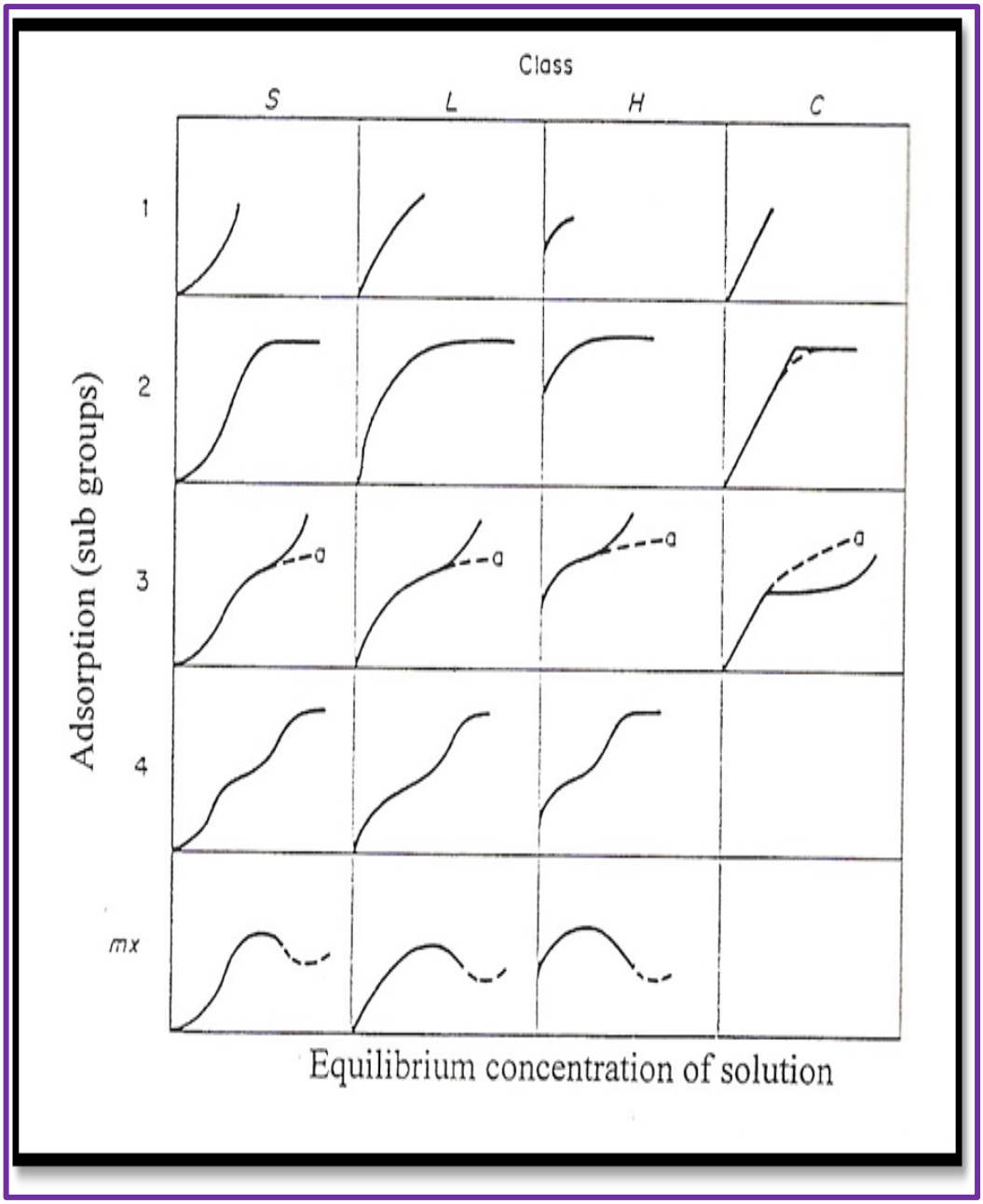
تلعب الدالة الحامضية دورا كبيرا في التاثير على عملية الامتزاز ، وذلك بسبب تاثيرها على السطح الماز والممتز والمذيب . نقصان او زيادة الدالة الحامضية على عملية الامتزاز ويختلف بالاعتماد على نظام الامتزاز. تاثير الدالة الحامضية على السطح الماز والممتز والمذيب يظهر من خلال التنافس على ايونات (H^+) و (OH^-) ونتيجة لذلك فانها توثر سلبا او ايجابا على عملية الامتزاز وتؤثر ايضا على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز وفي كمية او سعة المادة الممتزة على السطح الماز من مركب الى اخر**[55]**.

5- تأثير المذيب (Effect of Solvent)

تاثير المذيب في سلوك عملية الامتزاز يتم من خلال تداخل المذاب في المحلول معا حيث ان المادة القليلة الذوبان في المذيب تكون اكثر شدة وقوة امتزازا على سطح المادة المازة كما يتداخل السطح الماز مع المذيب بالاعتماد على التركيب الكيميائي لكليهما [56] .

5-2 أيزوثرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

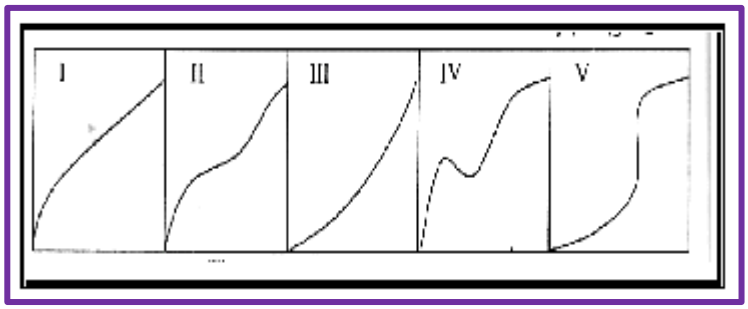
ان ايزوثرمات الامتزاز تعرف على انها منحنيات تبين العلاقة بين كمية المادة الممتزة عند سطح معين وتركيز المادة المازة عند عملية الاتزان مع ثبوت درجة الحرارة [57] . يمكن من خلال ايزوثيرم الامتزاز معرفة الكيفية التي يحدث فيها التداخل بين السطح الماز من جهة والمادة الممتزة من جهة اخرى ومعرفة السعة للامتزاز ،ويمكن بوساطته تحديد عدد الطبقات للامتزاز ونستطيع من خلاله فهم الميكانيكية لعملية الامتزاز [58] .ويمكن تصنيف ايزوثرمات الامتزاز الى عدة اشكال بالاعتماد على المقاطع الابتدائية لايزوثرمات الامتزاز (S , L , H , C) ويمكن الاستفادة من هذا التقسيم في معرفة نوع التفاعل ووضعية الدقائق الممتزة على السطح ومعرفة نوع الامتزاز حيث يبين الشكل (S- curves) الجزئيات التي تمتز على السطح . اما الشكل (L-curves) يخص هذا النوع أيزوثرمات لانكماير ،. اما الشكل (H-curves) فيعود الى امتزاز الجزئيات الكبيرة (البوليمرات) وايضا فهو خاص للمحاليل المخففة. والشكل (C-curves) يدل على حاجز بين السطح والمادة الممتزة من جهة وبين السطح الماز والمحلول من جهة أخرى، وايضا مؤشر على احتمالية حدوث امتزاز كيميائي [59] وكما في الشكل (2-2).



الشكل (2-2) تصنيف جيلز لأشكال ايزوثرمات الامتزاز[60] .

صنف (Brunauer) [61] أيزوثرمات الامتزاز إلى خمسة اقسام وكما تم توضيحها في الشكل(2-3)، الصنف الاول هو الامتزاز من النوع (L) حسب تصنيف Giles اما الصنف الثاني فهو بحسب ما متوقع من تقريب B.E.T (برونر، ايمت، تيلر) عند حدوث عملية الامتزاز الذي يكون متعدد الطبقات وغالبا يتكون عند امتزاز الغازات ويكون الصنف الثاني بحسب تقريب B.E.T (برونر ، ايمت ، تيلر). اما الصنف الثالث يلاحظ عندما يكون هناك تشابك بين الطبقة الثانية والطبقة الأولى، أمَّا الصنف الرابع والصنف الاول فيكونان متشابهين الا ان هنالك حدين لكمية المادة الممتزة بدل الحد الواحد والصنف الخامس فهو بين الصنفين الثاني والاول.ان

الامتزاز الكيميائي يحدث في ضمن الصنف الاول اما عملية الامتزاز الفيزيائي فيمكن ان تحدث مع اي صنف من الاصناف الاربعة .



الشكل (2-3) تصنيف B.E.T للامتزاز

2-5-1 ايزوثيرم لانكماير (Langmuir Isotherm)

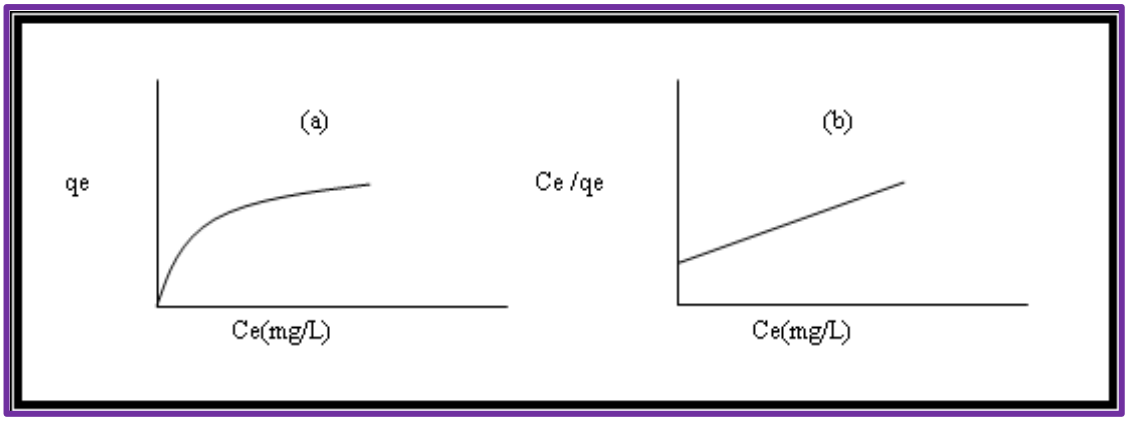
هذا الايزوثيرم يفترض ان مواقع الامتزاز التي يحدث عليها امتزاز الجزيئات هي ثابتة وهذه المواقع تكون متكافئة بالطاقة وكل موقع تستطيع ان تشغله جزئيئة واحدة ، ولايحدث تداخلا مع الجزيئات الموجودة في المحاليل الاخرى ولا مع بعضها البعض ولذلك طبقة منفردة تتشكل على السطح الماز [**62**]. والشكل الخطي لمعادلة لانكماير يعبر عنه حسب المعادلة [**63**] :-

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2-2)$$

إذ إنّ $\mathbf{q_{max}}$ سعة الامتزاز القصوى $\mathbf{K_L}$ ثابت أيزوثيرم لانكماير و $\mathbf{C_e}$ التركيز عند الاتزان (mg/l) و $\mathbf{Q_e}$ كمية المادة الممتزة عند الاتزان ($\frac{mg}{g}$)وعند رسم $\frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{Q_e}}$ مقابل $\mathbf{C_e}$ اذ $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q\ max}}$ يمثل الميل $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q\ max\ k\ L}}$ يمثل التقاطع كما موضح في الشكل(2-4) .ولتشخيص أيزوثيرم لانكماير من الممكن أستخدام عوامل فصل ثابتة أو عوامل توازن تعطى بالعلاقة الآتية [64] :-

$R_L = 1/ (1+K_L C_o)$ .....(3-2)

حيث RL هو ثابت فصل لانكماير ، K_L ثابت لانكماير ، و C_o هو التركيز الابتدائي للصبغة .



الشكل(2-4) ايزوثيرم لانكماير a. الشكل غير الخطي b. الشكل الخطي [65].

2.5.2. أيزوثيرم فرندلش (**Freundlich** Isotherm)

هذا الايزوثيرم يفترض ان مواقع الامتزاز تمتلك الفة مختلفة نسبة للمادة الممتزة وان الامتزاز يحدث على السطوح غير المتجانسة وان الامتزاز يكون متعدد الطبقات، ويمكن التعبير عن العلاقة الرياضية لايزوثيرم فرندلش كما يأتي **[66,67]:-**

$$\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{m}} = \mathrm{K_F}(\mathrm{C_e})^{1/\mathrm{n}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4-2)$$

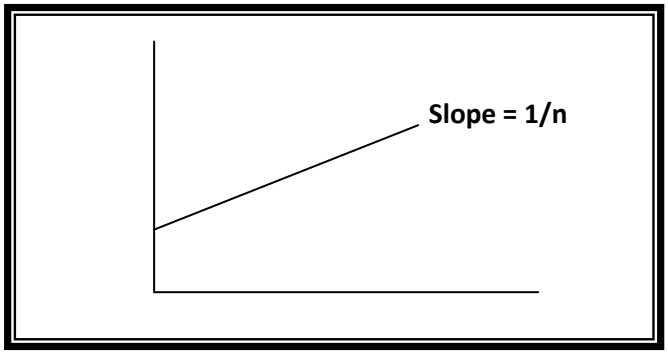
$$Q_e = \frac{X}{m}$$

$$\boldsymbol{Q_e = K_F(C_e)^{1/n}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (\mathbf{5-2})$$

إذ إنّ KF و nهي ثوابت فرندلش والتي تعتمد على السطح الذي تم عليهِ الامتزاز [68]. عندما n قريبة من الصفر فهذا يدل على ان مواقع السطح المتجانسة فيها [69] وعندما n تكون اكبر من واحد معناه كثافة السطح مع الطاقة الرابطه فيها زياده اما عندماn تكون أصغر من واحد معناه كثافة السطح مع الطاقة الرابطة فيها نقصان وعندماn تساوي واحد معناه كل مواقع السطح تكون جميعها متكافئة [70] ، أمَّا في معادلة لانكماير طاقة الامتزاز تقل لوغارتميا كلما زاد السطح المغطى لا علاقه لها بمساحة السطح اي مستقلة ، وتعتمد ثوابت فرندلش على الطبقة الكهربائية المزدوجة وبسلوك يسلك سلوك التذبذب للسطح ، ويمكن التعبير عن الشكل الخطي لايزوثيرم فرندلش حسب المعادلة [71]:-

$\ln Qe = \ln Kf + 1/n \ln Ce$ .....(6-2)

وعند رسم العلاقة بين (lnQe) ضد (lnCe) $\frac{1}{n}$ سوف يمثل الميل، $\ln K_F$ يمثل التقاطع كما في الشكل (2-5).



الشكل (2 – 5) الشكل الخطي لايزوثيرم فرندلش[72]

3.5.2. أيزوثيرم دوبنين

(Dubinin-Kaganer-Radushkevich Isotherm) (DKR)

تستخدم هذه المعادلة لتحديد مدى طاقة الامتزاز والذي يعطينا معلومات عن الية الامتزاز هل هي تبادل أيوني أم فيزيائي ام كيميائي ويعد أكثر شمولية من نموذج لانكماير و فرندلش، لانه يستخدم في السطوح غير متجانسة ، ايزوثرم دوبنين يمثل في الصيغة الأتية [73] هي: -

$$\ln Q_e = \ln q_{max} - \beta\varepsilon^2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (7-2)$$

qmax = السعة القصوى للامتزاز (mg/g)

β = ثابت له علاقة بطاقة الامتزاز (mol^2/KJ^2) و ε = له علاقة بتركيز الاتزان

$\varepsilon = RT\ln(1+1/C_e)$ .....(8-2)

R = الثابت العام للغازات (8.314 J/mol.K) . يمكن حساب طاقة الامتزاز E من خلال المعادلة الاتية [74] :-

$E = \frac{1}{\sqrt{2B}}$ .....(9-2)

لاعطاء تصور حقيقي عن ميكانيكية الامتزاز نستطيع الافادة من معادلة الطاقة ، فأذا كانت E اصغر من 8KJ/mol فالقوى الموثرة على عملية الامتزاز فيزيائية . اما اذا كانت E اكبر من 16KJ/mol فهذا يدل على حصول انتشار للجزيئات . اما اذا كانت E بين (8-16) فهذا يدل على حصول تبادل ايوني كيميائي .

4.5.2 ايزوثيرم تمكن (Temkin Isotherm)

في هذا النوع يفترض ان حرارة الامتزاز تقل كلما تزداد التغطية ولجميع الطبقات خطيا اذ يعود السبب الى التشابك الذي يتكون بين المادة المراد امتزازها والسطح الذي يتم عليه الامتزاز ، والصيغة الخطية لأيزوثيرم تمكن هي [75]: -

$$Q_e = B\ln K_T + B\ln C_e \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10-2)$$

KT = ثابت الربط للاتزان (L/g) و B = ثابت له ارتباط بحرارة الامتزازووحدته هي $J.mol^{-}$

ومن رسم العلاقة بين **lnce** و **qe** نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (**B**) وتقاطعه (**lnKT**).

6-2 حركية الامتزاز (Kinetic of Adsorption)

للتعبير عن معدل كمية المادة الممتزة يمكن ان نستخدم حركيات الامتزاز [76]. تم استخدام معادلة المرتبة الاولى الكاذبة لاول مرة عام 1898 من قبل العالم لانكر كرين حيث استخدمها لوصف امتزاز محلول سائل على الفحم. وتعتر هذه المعادلة هي اول معادلة لحركية امتزاز سائل- صلب والتي تستند على سعة المادة الصلبة وتفترض هذه المعادلة ان معدل التغير في الامتصاص للمذاب يتناسب تناسبا طرديا مع الفرق في امتصاص المادة الصلبة وتركيز المشبع مع الزمن [77]. الحركيات التي يحدث بها الامتزاز تمر بمرحلتين المرحلة التي تكون فيها عملية الامتزاز تحدث بسرعة بحيث لايمكن ان نحسب طاقة التنشيط منها وتسمى المرحلة الابتدائية وبعدها يمر الامتزاز بمرحلة بطيئة تصل بها العملية الى حالة الاتزان. نستخدم المعادلة الاتية للتعبير عن حركيات المرتبة الاولى الكاذبة : -

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - K_1\, t \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (11-2)$$

q_t = كمية المادة الممتزة عند ازمان مختلفة . وعند رسم ln (qe – qt) مقابل الزمن فالميل يمثل ($-K_1$) والتقاطع يمثل (lnqe).

اما المرتبة الثانية الكاذبة توصف من خلال المعادلة التالية [78] :-

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{\text{k2 qe2}} + \frac{1}{q_e} t \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.\ldots\ldots (12-2)$$

K_2 = ثابت سرعة الامتزاز الاولي للمرتبة الثانية الكاذبة (g/mg.min)

$$K_2 = \frac{slope2}{intercept}$$

$$q_e = \frac{1}{slope}$$

7.2. ثرموداينمك الامتزاز (Thermodynamic Adsorption)

من خلال مقدار حرارة الامتزاز نستطيع معرفة قوى الارتباط الناتجة من عملية الامتزاز ان الوصف الثرموداينمكي يحتاج معرفة ظروف التفاعل ومعاملاته وبالأخص عمليتي التغير في الانتروبي والانثالبي في النظام . التغير في الانتروبي ($\Delta S°$) هو ميل النظام الى العشوائية. اما التغير في الانثالبي ($\Delta H°$) هو المحتوى الحراري للنظام وتكون عملية الامتزاز دائما مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة للسطح ($\Delta G°$) , بسبب ان العملية تكون تلقائية ، كذلك يصاحبها نقصان في الانتروبي ($\Delta S°$) وذلك لأن الجزيئات تصبح مقيدة هي التي تعاني الامتزاز بسبب تداخلها بالسطح وانها تكون فاقدة لبعض درجات الحرية (degrees of freedom) وبذلك فإن نقصان الطاقة الحرة ولانتروبي في ان واحدٍ يؤدي الى نقصان الانثالبي ($\Delta H°$) وذلك حسب معادلة معادلة جبس (Gibbs) [79] ، ان عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة(exothermic process) وهنالك حالات يكون الامتزاز ماصا للحرارة (endothermic process) [80] . ويمكن حساب قيمة ΔH من رسم Ln K مقابل مقلوب درجة الحرارة واستناداً لمعادلة فانت هوف الاتية [81] ومن الميل (slope) يتم حساب ΔH ومن خلال القطع (Intercept) نستطيع معرفة قيمة ΔS.

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \text{ ---------------------------- } (13-2)$$

$$K = \frac{qe}{Ce} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14-2)$$

اذ ان :-

K = ثابت الاتزان

q_e= تركيز الطور الصلب عند الاتزان (mg/l)

C_e = التركيز عند الاتزان في المحلول (mg/l)

T= درجة الحرارة (الكلفن)

R= الثابت العام للغازات وقيمته 8.314 J/mol.K

اما التغير في قيمة كبس ΔG يتم حسابه من خلال المعادلة :-

$\Delta G° = -RTlnK$ ----------(15-2)

8-2 التقنية النانوية Nanotechnology

يقصد بكلمة " نانو" الشيء المتناهي في الصغر وتحديدا جزءا من البليون (ألف مليون) أي 10^{-9} متر. الشعرة الواحدة للانسان سمكها 50000 nm ومن خلال هذا المثال تستطيع تخيل صغر وحدة النانومتر [83] . مثال اخرصف من 13 ذرة هيدروجين يعادل نانومتر واحد.علم النانوتكنولوجي يستخدم الجزيئات الداخلة في التفاعل ويوجها باتجاه معين لانتاج المادة المطلوبة . ولتوجيه الذرات المستخدمة في انتاج المواد ووضعها في مكانها الصحيح هنالك اجهزة تستخدم على مستوى النانو (nano device) توجه الذرات في اثناء عملية التفاعل. إن حقيقة التقنية النانوية في مسارها البحثي يتضمن مضاعفة التطبيقات في تصنيع المواد وخاصة في تصنيع وتحوير المواد البوليميرية وفي الحاسوب، والرقائق الالكترونية، والتشخيص الطبي، وفي الفضاء والطائرات ومنظومات الأمان والحماية وفي مجال الأغذية والتغليف[84] . العوامل الرئيسية التي تتسبب في اختلاف خصائص مادة النانو اختلافًا كبيرًا عن المواد الأخرى: زيادة مساحة السطح النسبية والتأثيرات الكمية. هذه العوامل يمكن أن تغير أو تعزز الخصائص مثل التفاعل والقوة والخصائص الكهربائية [85]. الخصائص المتقدمة الفردية لهذه المواد مثل الصلابة وقوة الانضغاط ومقاومة التآكل ومقاومة الانصهار والصهر تؤهلها لاستخدامها في تقوية مادة المصفوفة في مركبات المصفوفة المعدنية. تجاوزت المواد المضافة إلى المواد النانومترية الإضافات الأخرى بتحسين كبير للخصائص الميكانيكية للمنتجات التي تم الحصول عليها [86]. تشهد المواد النانوية تطورًا سريعًا في السنوات الأخيرة بسبب تطبيقاتها الحالية أو المحتملة في مجموعة متنوعة من المجالات التكنولوجية مثل الإلكترونيات ، والحفازات ،

والسيراميك ، وتخزين البيانات المغناطيسية ، والمكونات الهيكلية وما إلى ذلك لتلبية المتطلبات التكنولوجية في هذه المجالات ، الحجم من المواد إلى مقياس نانومتر. [87] . الجسيمات النانوية أو البلورات النانوية المصنوعة من المعادن أو أشباه الموصلات أو الأكاسيد ذات أهمية خاصة لخصائصها الميكانيكية، والكهربائية، والمغناطيسية، والبصرية، والكيميائية وغيرها من الخواص [88]. يمكن أن تظهر الجسيمات النانوية خصائص مرتبطة بالحجم تختلف اختلافًا كبيرًا عن تلك الخاصة بالجسيمات الدقيقة.

2-9الاجهزة المستخدمة في تشخيص المواد النانوية

Apparatus used in Characterization Nanomaterials

2-9-1- طيف الاشعة تحت الحمراء

Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)

تستخدم مطيافية الاشعة تحت الحمراء **(FTIR)** لتشخيص المجاميع الفعالة على سطح المواد باستخدام طاقة محددة لاهتزاز الذرات في هذه المجاميع . يتم التشخيص في ضمن مدى ($400\text{-}4000\ cm^{-1}$) ويتم تسجيل الطاقة النافذة لكل عدد موجي .وتمتص الجزيئات الطاقة فقط عند اطوال موجية وترددات معينة .

شكل(2-6) جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR

2-9-2- حيود الاشعة السينية (X-ray Diffraction)

وتستخدم هذه التقنية لمعرفة كيفية ترتيب الذرات في داخل البلورات ، وبناءا على الشدة والزوايا التي تنحرف بيها الاشعاعات بعد ان تضرب الاشعة السينية البلورة من عدة اتجاهات تعطينا صورة ثلاثية الابعاد عن الكثافة للالكترونات داخل البلورة، وبناءا على هذه الكثافة نستطيع معرفة متوسط حجم البلورة وروابطها الكيميائية ومعلومات اخرى . يوجد العديد من المواد التي تكون متبلورة مثل اشباه الموصلات والاملاح والمواد العضوية واللاعضوية لذلك دراسة الاشعة السينية لها دور في تطوير العديد من المجالات العلمية . كما تفيدنا في دراسة الهياكل الداخلية

للعديد من المواد مثل الفيتامينات، والبروتينات، والادوية، والاحماض النووية، وكذلك توضح الفوارق بين مواد عديدة على المستوى الذري [89] .

شكل(2-7) جهاز حيود الاشعة السينية XRD

3-9-2 مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)

يعد مجهر القوة الذرية (أو مجهر القوة الماسح) أحد أنواع المجاهر المسحية ذات التحليل العالي جدا التي لها قدرة تحليل تصل إلى أجزاء من النانومتر، استخدمت تقنية مجهر القوة الذرية في تشخيص العينات المحضرة لمعرفة حجم الدقائق النانوية بشكل دقيق وإعطاء صورة لتضاريس سطوح العينات ذات الأبعاد النانوية، إذ أن لهذا المجهر القدرة على تصوير العينات بشكل ثلاثي الأبعاد، فهو ذو قدرة تحليلية عالية تصل إلى أجزاء من النانوميتر. يتألف هذا المجهر من ابرة ذات ابعاد مايكروية مثبتة على حامل تكون عمودية عليه وعلى السطح المراد فحصه، تقوم هذه الابرة بمسح العينة ذهابا وإيابا عدة مرات لتعطي صورة واضحة لتضاريس العينة، يتم رسم تضاريس السطح عن طريق انعكاس شعاع الليزر الساقط على الحامل والابرة إلى مستقبل للشعاع مربوط بالجهاز فيتم رسم التضاريس تبعا لحركة الشعاع المنعكس .[91,90]

شكل(2-8) مجهر القوة الذرية AFM

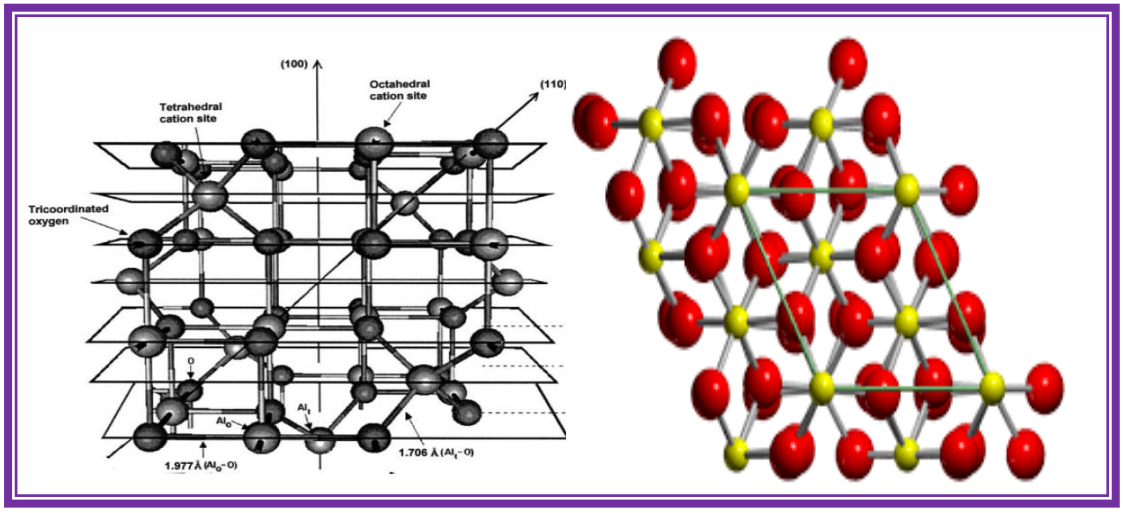
2-9-4المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM)

يعد من أهم أنواع المجاهر الالكترونية الذي يتم تصوير سطح العينة فيه عن طريق مسحها بوساطة أشعة من الالكترونات ذات طاقة عالية، ويستخدم في انتاج الصور ذات تحليل عال لسطوح العينات ، وإظهار تفاصيل دقيقة للسطح تصل إلى حجم (1-5 nm)، وان مدى التكبير للمجهر الماسح مابين (25 مرة إلى 250000 مرة). مجهر المسح الالكتروني والذي يشار له باختصار SEM يعتبر من أهم أجهزة التصوير المجهري والتي تمتلك الكثير من التطبيقات الرئيسية والمهمة في مجال علوم المواد والعلوم الطبية والعلوم الطبيعية المختلفة والتي من خلال هذه المجاهر يتم تصوير سطح العينة بشكل دقيق باستخدام سيل من الالكترونات لتعطي صورة واضحة جدا لتضاريس العينة [92,93]، فمن خلال هذه التقنية يمكن معرفة اشكال المواد النانوية بشكل واضح حيث يمكن تمييز الأنابيب النانوية من الأسلاك،والدقائق، والكرات. تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح الموضح في الشكل (2-9) على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تجهز من المدفع الالكتروني الذي يوضع في اعلى الجهاز إذ تصطدم هذه الالكترونات بسطح العينة قيد الفحص، بعدها يتم استلام حزمة الالكترونات المنعكسة من العينة بوساطة المكشاف ليعطي صورة واضحة لسطح العينة[95,94].

شكل(2-9) المجهر الالكتروني الماسح SEM

10-2أوكسيد الالمنيوم النانوي gamma alumina nano oxide (γ-Al_2O_3)

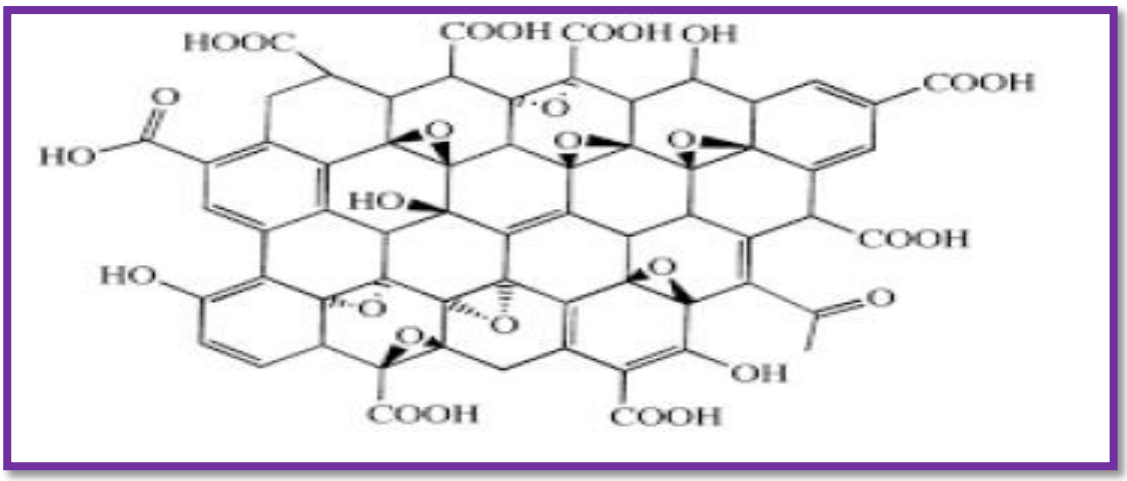
من بين الاشكال المختلفة للالومينا كاما الومينا هوالاكثر اهمية بسبب تطبيقاته المباشرة كعامل مساعد في الصناعات البترولية وصناعات أخرى . هذه الاهمية للكاما الومينا تعزى الى خصائصه التركيبية المميزة مثل المساحة السطحية ، حجم المسامات وتوزيعها ، وخصائصه الحامضية القاعدية التي تعود الى تركيب سطحه الكيميائي . الصفات الرئيسة للتركيب الدقيق للكاما الومينا عادة يتم ملاحظتها من خلال الاوكسيد الناتج من كلسنة هيدروكسيد الالمنيوم . التسلسل المتتابع لهذه العملية تمت دراسته سنوات عدة وأيضا يعطي اشكال أخرى مثل الالفا الومينا اعتمادا على درجة الحرارة الكلسنة [96].



الشكل (2-10) البنية البلورية لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3

11-2اوكسيد الكرافين النانوي Graphene Oxide (GO)

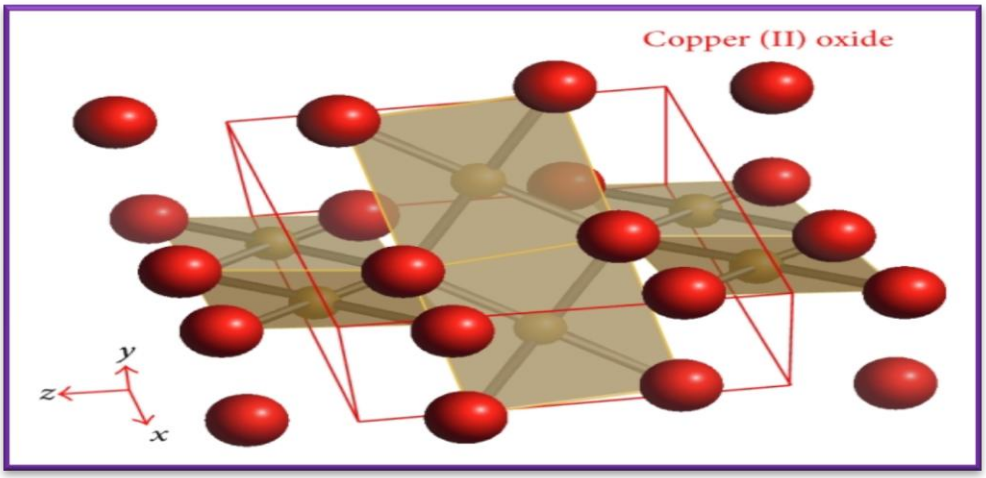
هو مركب كيميائي يتكون من الكربون والأوكسجين والهيدروجين بنسب متغيرة [97] ويتكون أوكسيد الكرافين من طبقات من الكرافيت ، ويمكن الحصول عليها بسهولة من أكسدة الكرافيت، وقد درس GO لفترة زمنية أطول بكثير من الكرافيت . أوكسيد الكرافين يستخدم لانتاج الكرافين المختزل عن طريق الاختزال الكيميائي والحراري، اضافة على ذلك، في السنوات الاخيرة، أنتج العديد من المواد التي يدخل فيها GO ، مثل مركبات GO في الطلاء و في الاغشية الرقيقة، و الجسيمات النانوية لأوكسيدالكرافين ، وقد أستخدم أوكسيد الكرافين في مختلف التطبيقات الصناعية والطبية [98].



شكل (2-11) التركيب الكيميائي لاوكسيد الكرافين GO

12-2أوكسيد النحاس النانوي Copper Oxide nanoparticles (CuO)

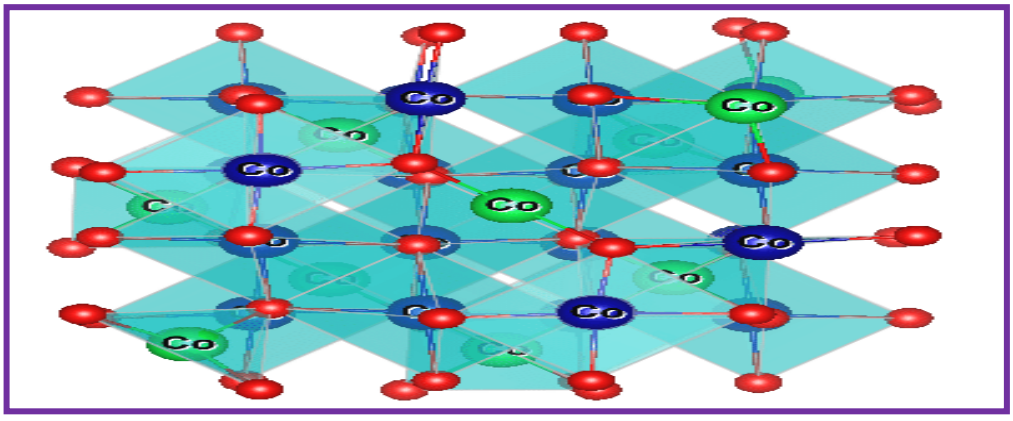
أكاسيد النحاس النانوية لها دور مهم في تحطيم الصبغات الضوئية. إذ تساعد في التخلص من الملوثات البيئية ، والنفايات السائلة ذات الصبغة الملونة غير القابلة للتشتت والمسرطنة التي تنتج من الصناعات النسيجية والورقية [99]. وتوجد مجالات اخرى تلعب اكاسيد النحاس دورا مهما فيها ، مثل صناعة الأجهزة الكهربائية والضوئية [100] اجهزة الاستشعار [101] الخلايا الكهروكيميائية [102] ، التحفيز ضوئي [103] ، ووسائط التسجيل المغناطيسية [104] وتستخدم ايضا عوامل مضادة للجراثيم فعالة ، والتطبيقات بيولوجية. وتعتبر اكاسيد النحاس النانوية من الاكاسيد التي لها مستقبل في صناعة الخلايا الشمسية بسبب امتصاصها الشمسي العالي ، والانبعاث الحراري المنخفض ، والخصائص الكهربائية الجيدة نسبيا ، وتركيز الناقل العالي [105] .



شكل (2-12) البنية البلورية لاوكسيد النحاس النانوي CuO

13-2اوكسيد الكوبلت النانوي Cobalt Oxide nanopatiles (Co_3O_4)

احد الاكاسيد المهمة في البحث العلمي هو اوكسيد الكوبلت النانوي لانه يدخل في التطبيقات التكنولوجية المختلفة مثل أجهزة تخزين المعلومات، تخزين البيانات ،المجالات المغناطيسية وأجهزة الاستشعار [106]. في الدراسات الحالية يتم التركيز في التعامل مع جسيمات الكوبالت النانوية عادة كجسيمات نانوية مغناطيسية أكثر منه كعوامل المضادة للبكتيريا إذ ركزت بحوث قليلة فقط على التحقيق في الأنشطة المضادة للبكتيريا ذات الصلة بأوكسيد الكوبالت النانوي[107]. ومع ذلك كبقية الاكاسيد النانوية الاخرى تتميز بإنها تحتوي على نسبة عالية من مساحة السطح إلى الحجم ، مما يعزز تفاعلها الكيميائي و يجعل استخدامها في الطب الحيوي كعوامل مضادة للبكتيريا ممكنا [108-110].



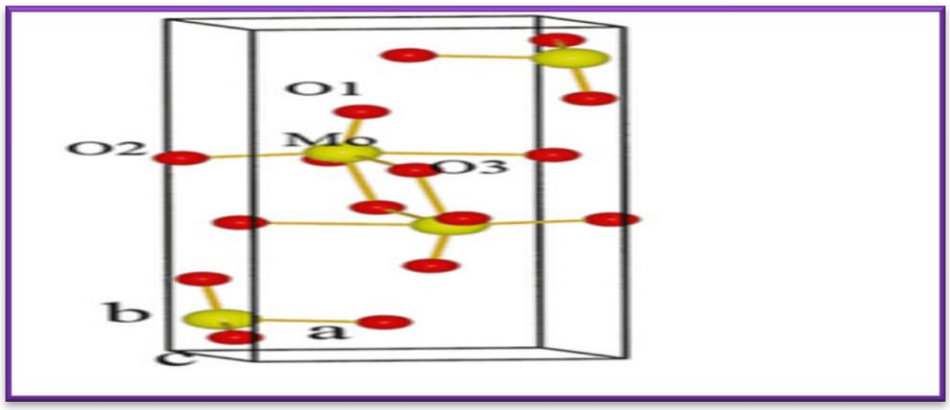
شكل (2-13) البنية البلورية لاوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

14-2 أوكسيد المولبيدنيوم النانوي Molybdenum Oxide nanoparticles

فلز المولبيدنيوم يمكن العثور عليه في عدة اشكال من الاكاسيد بمقاييس متكافئة ، والتي يمكن الاستفادة منها في البحوث عالية الدقة للباحثين والتطبيقات التجارية ، بالاضافة الى ذلك MoO_3 هي مادة متعددة الاشكال ويوجد اربعة اطوار معروفة منها :-

1 - monoclinic (β-MoO_3)
2 - orthorhombic (α-MoO_3)
3 - high pressure monoclinic (MoO3-II)
4 - hexagonal (h-MoO_3)

كل شكل من هذه الاشكال له خصائص كيميائية وفيزيائية فريدة جدا بما في ذلك طاقات فجوة الحزمة ، معاملات الانكسار والصلابة الميكانيكية [111].



شكل (2-14) البنية البلورية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3

2-15التفكك الضوئي Photodissociation

بينت الدراسات أن المعالجة التقليدية مثل الترشيح الغشائي، والتخثر الكيميائي، والمعالجة الحيوية وطرائق ازالة الملوثات لم تتمكن من أن تزيل بعض الملوثات الموجودة في المياه نهائيا أو لم تكن النتائج مرضية ، لذلك استخدمت طريقة التفكك الضوئي (تقنية الأكسدة الضوئية المتقدمة) من أجل التخلص من هذه الملوثات [112] ، فهي عبارة عن تكسير روابط المركب وتحويله إلى جزيئات أخف وزنا بوساطة الضوء وعادة ما يكون هذا الضوء مرئيا أو فوق البنفسجي وهناك نوعان :-

2-15-1التفكك الكيميائي الضوئي المباشر Photolyse

في هذا النوع يمكن للملوثات أن تتفكك عن طريق استخدام الأشعة الضوئية المباشرة لاثارتها ،وللقيام بذلك يجب أن تمتلك للملوثات قدرة عالية على امتصاص الضوء لكي يتم اثارتها وتتفاعل مع الاوكسجين الذائب في الماء قبل ان تتفكك وتتحول الى نواتج ثانوية ، و يرافق تشعيع جزيء في مجال طيف الإمتصاص مختلف الإنتقالات الإلكترونية بين المدارات الجزيئية الرابطة و غير الرابطة وتكون من النوع $\sigma - \sigma^*, \pi - \pi^*, n - \pi^*$ [113].

2-15-2 التفكك الكيميائي الضوئي المحفز Photocatalyse

بدأ ت الدراسات في التحفيز الضوئي في بداية عام 1970 حيث أقترح إستخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية مع TiO_2 في عملية إزالة الملوثات في مجال معالجة المياه ،وقد أظهرت العديد من البحوث فعالية الطريقة على عدد من المركبات العضوية المختلفة جدا مثل الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة ، المركبات الأكسجينية ، المبيدات الحشرية ، الأصباغ، الأحماض الدهنية و مشتقات المركبات العطرية [114] ، ويجري هذا النوع من التفاعلات بوجود محفز

و هناك نوعان من هذه التفاعلات الضوئية ، متجانس Photocatalyse homogeneous والذي يكون فيه المحفز قابل للذوبان في الماء مثل تينغستات الصوديوم $NaW_{10}O_{32}$ وغير متجانس Photocatalyse heterogeneous مثل TiO_2 في حالة عدم ذوبان المحفز في الماء.

جدول (2-3) يوضح الفروقات بين التفاعل الكيمائي المحفز الضوئي المتجانس وغير المتجانس [115]

NO.	Item	Photocatalyse homogeneous	Photocatalyse heterogeneous
1	ذوبانية المحفز	ذائب	غير ذائب
2	الطبيعية الفيزيائية للمحفز خلال التفاعل	طور سائل	صلب
3	عمل الـ pH	قريبا من pH=3	مدى واسع
4	اعادة استخدام المحفز	غير ممكن /صعب حصوله	ممكن
5	فصل المحفز من الطور السائل	صعب	سهل
6	التفاعلات	يحصل قرب الطور السائل	عادة يحصل على سطح المحفز

الفصل الثالث

الجزء العملي

3- الجزء العملي (Experimental part)

3-1 المواد الكيميائية (Chemicals materials)

المواد الكيميائية في هذه الدراسة وكما مبينه ادناه في الجدول (3-1).

جدول رقم (3-1) المواد الكيميائية من حيث درجة النقاوة والشركة المنتجة

No	Chemicals Name	Formula	Purity%	Origin
1	Aluminium Chloride hexahydrate	$AlCl_3.6H_2O$	97-101	SDFCL
2	Absolute ethanol	C_2H_5OH	99.9	GCC
3	Ammonium hepta molybdate	$(NH_4)_6Mo_7.O_{24}.\ 4H_2O$	99	THOMAS BAKER
4	Ammonium hydroxide solution	NH_4OH	25	BDH
5	Citric acid	$C_6H_8O_7$	99.9	ALPHA CHEMIKA
6	Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	99.9	Barceloa Espana
7	Hydrochloric acid	HCl	35.4	CDH
8	Sodium hydroxide	NaOH	99	Alpha chemical
9	Cobaltous nitrate hexahydrate	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	97	HIMEDIA
10	Cupric nitrate trihydrate	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	97	HIMEDIA
11	Graphite		99.5	BDH
12	Sulfuric acid	H_2SO_4	95.5	BDH
13	Nitric acid	HNO_3	95	BDH
14	Sodium nitrate	$NaNO_3$	99.5	MERK
15	Potassium permanganate	$KMnO_4$	99.5	MERK
16	Hydrogen peroxide	H_2O_2	30	Scharlau
17	Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	99	MERK

2-3 الأجهزة المستخدمة (Instruments used)

الاجهزة المستخدمة في الدراسة موضحة في الجدول رقم (2-3).

جدول رقم (2-3) الاجهزة المستخدمة

No	Instrument	Details and Origin	Location
1	ميزان الكتروني Electric balance	Kern Acjiacs , ACS 120-40, WB 12AEO308, Max 120g, d = 0.1 mg, (Germany) Binder	The Laboratories of ChemistryDepartment, College of Science, University of Diyala, Iraq
2	فرن كهربائي للتجفيف Oven	Oven BINDER, Germany	
3	جهاز قياس الدالة الحامضية pH Meter	pH / Ion Benchtop WTW inolab pH Meter 7110 Benchtop Meter, (Germany)	
4	مسخن كهربائي مع محرك مغناطيسي Hot plate magnetic stirrer	Hot Plate and Megnetic stirrer, LMS-100, Korea	
5	جهاز الهزاز الكهربائي المزود بحمام مائي Water bath with shaker	BS-11,230 VAC-50Hz, (KOREA)	
6	جهاز الطرد المركزي Centerifuge	Hermie Laborti Chink Type Z 200 A, 6000rpm, (Germany)	
7	جهاز تقطير Distillation device	Luzpe A viso Agua Insuficicente, (Germany)	
8	فرن كهربائي Electric furnace	Type - Nabentherm, Max Temperature 1300 °C, 400V, IS.OA, 50160 HZ, (Germany)	
9	جهاز الامواج فوق الصوتية Ultrasonic Instrument	(Ningbo Runyes Medical Instrument, made in china)	
10	مطيافية الاشعة المرئية - فوق البنفسجية UV-Visible	(UV-Visible, spectrophotometer, Double beam(v-650), Japan).	
11	جهاز حيود الاشعة السينية X-ray Diffraction spectroscopy(XRD)	XRD - 6000CU KA (1=1.5406A9) 220/50, HZ, Shimadzu, (Japan)	Ministry of Science and Technology

12	مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope(AFM)	Scanning Probe Microscope, AA 3000 SPM 220V Angstrom)	The Special Laboratory of Dr. Abdul Kareem M.A. AL-Sammaraie
13	المجهر الالكتروني الماسح Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)	Image Topography of Materials MIRA3 TESCAN,	College of Sharif University of Technology, Tehran, Iran
14	جهاز قياس المساحة السطحية BET	Q-surf 9600 USA	Petroleum Research and Development Center inIraq

3-3 تعيين منحني المعايرة لصبغة الرادومين B

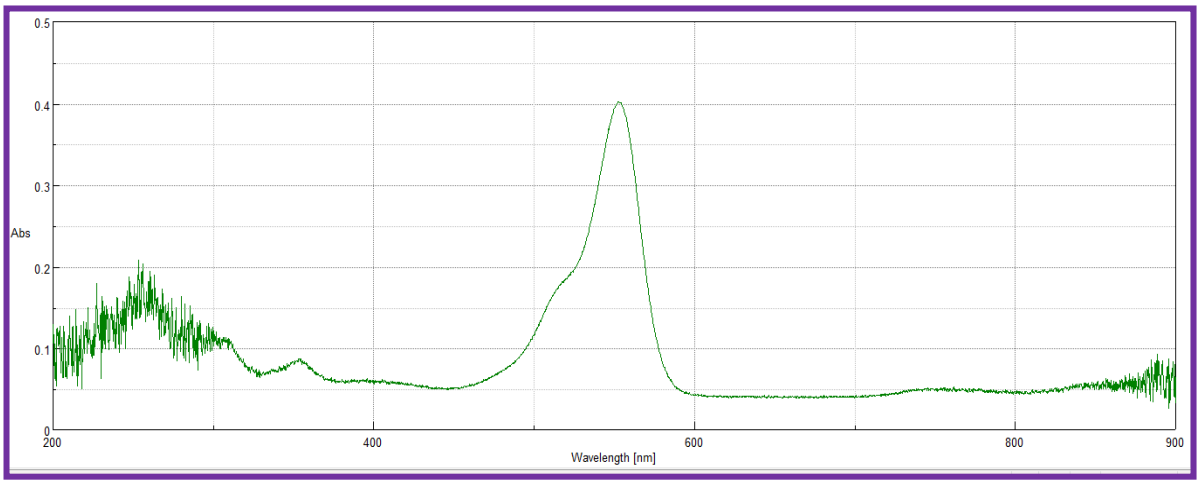
حضر محلول صبغة الرادومين B بتركيز (1000 ppm) وذلك بإذابة (0.1 g) من الصبغة في (100 ml) من الماء اللأيوني . ومن هذا المحلول حضرت محاليل بتراكيز مختلفة وذلك بأخذ الحجم المناسب من المحلول وتخفيفه بالماء اللأيوني. وذلك لتعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاص (λ_{max}) وتم استعمال جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية في ضمن المدى (200-800nm) لغرض تسجيل طيف الامتصاص باستعمال خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي (1cm). اذ تم تعين الطول الموجي (λ_{max}) كمافي الشكل (1-3)عند 552.6 nm . بعد ذلك امتصاصية هذه المحاليل يتم قياسها عند طول موجي (552.6 nm) باستخدام جهاز (مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية) ، ومن ثم تم تطبيق قانون لامبرت - بير وذلك برسم الامتصاصية مقابل التركيز لاستخراج معامل الامتصاص المولاري .

$$A=\varepsilon\, b\, c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1-3)$$

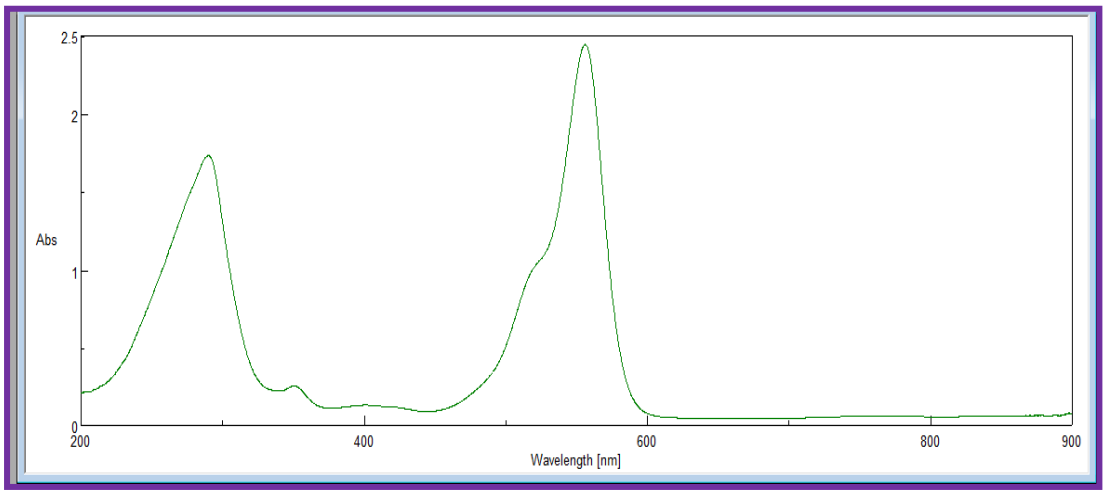
اذ ان:-

A:- الامتصاصية — ε : - معامل الامتصاص المولاري

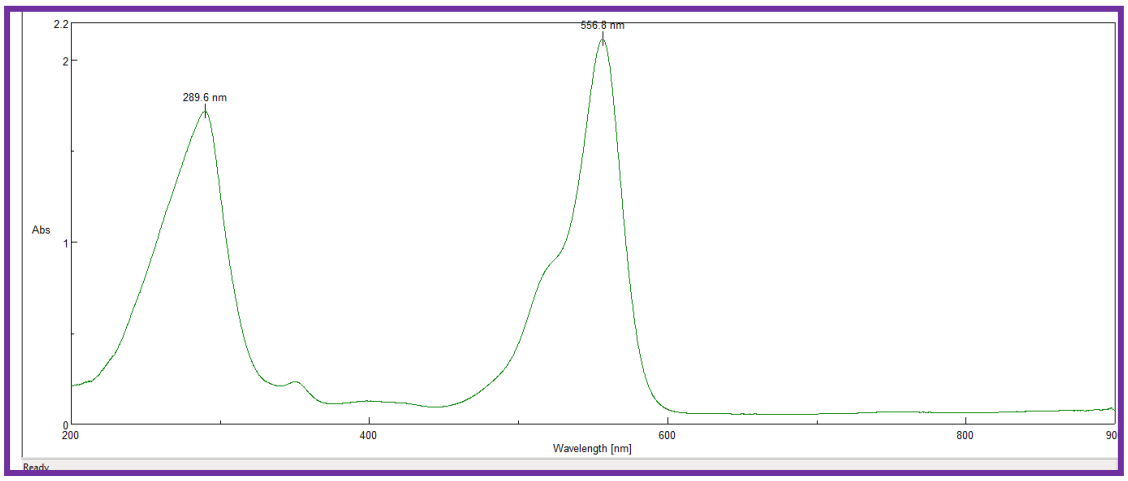
b:- سمك الخلية — C:- التركيز



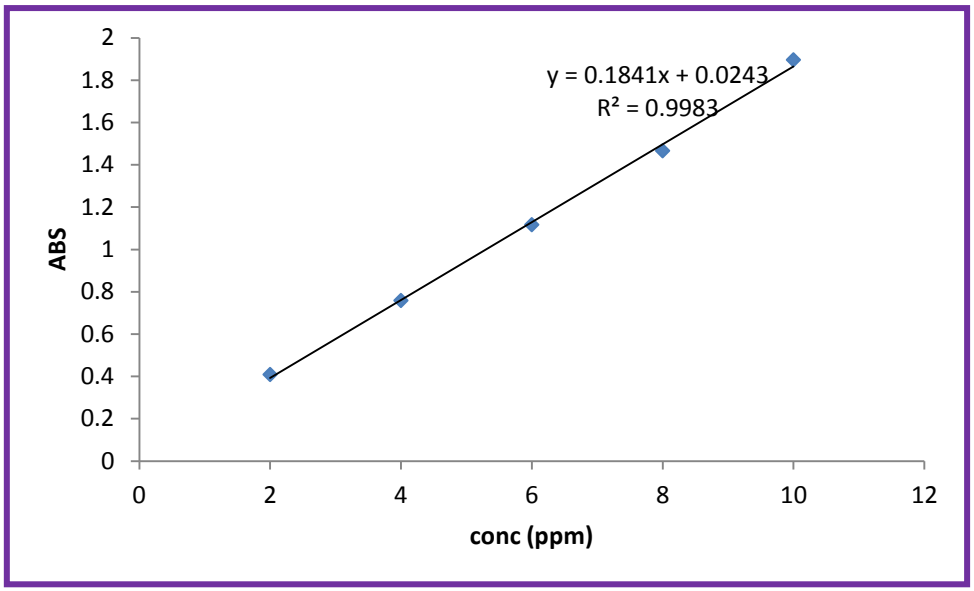
شكل (3-1) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لصبغة الرادومين B عند pH =6



شكل(3-2) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لصبغة الرادومين B عند pH = 3



شكل (3-3) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية المرئية لصبغة الرادومين B عند pH=2



شكل (3-4) تعيين معامل الامتصاص المولاري لصبغة الرادومين B عند طول موجي (552.6nm)

4-3 تحضير الأكاسيد النانوية Preparation of nano oxides

1-4-3 تحضير أوكسيد الالمنيوم النانوي γ - Al_2O_3

Preparation of nano alumina oxide (γ .Al_2O_3)

تم تحضير اوكسيد الالمنيوم النانوي $\gamma.Al_2O_3$ وذلك باذابة (47.0722g) من $AlCl_3.6H_2O$ في 150 ml من الايثانول وبعدها يضاف 45 ml من الماء المقطر ، ويتم اضافة قطرات من هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) تدريجيا بسرعة (2.5ml/min) الى ان نحصل على جل من هيدروكسيد الالمنيوم $Al(OH)_3$. الجل المتكون يتم ترشيحه ويغسل بالماء المقطر عدة مرات لازالة الملوثات ويجفف بدرجة حرارة (100 °C) لمدة (10 h) في الفرن ، في النهاية يتم حرقه بدرجة (550 °C) لمدة (4 h) اذ يتكون مسحوق ابيض نانوي من مادة $\gamma.Al_2O_3$ [116].

2-4-3 تحضير المولبيدنيوم النانوي MoO_3

Preparation of nano molybdenum oxide (MoO_3)

مسحوق مولبيدات الامونيوم ($(NH_4)_6Mo_7.O_{24}.\ 4H_2O$) (1.16 g) يذاب في الماء المقطر ويضاف له (0.38 g)من حامض الستريك (Citric acid) . المزيج يتم تحريكه باستخدام المحرك المغناطيسي وفي اثناء ذلك يتم اضافة هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) حتى يصبح pH=7 . المزيج بعد ذلك يتم حرقه بدرجة حرارة (250 °C) لمدة ساعة حتى

يتكون (Xero-gel) بعدها يتكون مسحوق . المسحوق المتكون يتم حرقه بدرجة حرارة (500 °C) لمدة (90 min) حتى يتكون مسحوق اصفر فاتح [117].

3-4-3 تحضير أوكسيد الكوبلت النانوي (Co_3O_4)

Preparation of nano cobalt oxide (Co_3O_4)

تم مزج (2.9 g) من نترات الكوبلت المائية ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) مع (10ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة (1h) . في بيكر اخر تم اخذ (0.9 g) من حامض الاوكزاليك ($H_2C_2O_4$) وتم مزجها مع (10ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة (30min). حامض الاوكزاليك يتم مزجه مع نترات الكوبلت المائية ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) عن طريق اضافة الحامض قطرة قطرة ولمدة (3h) . الراسب الناتج يكون لونه وردي يتم غسله عدة مرات بالماء المقطر وبعدها يتم تجفيفه بالفرن بدرجة حرارة (100 °C) لمدة (5h) ، اخيرا يتم حرقه بدرجة حرارة (600 °C) لمدة (2h) حيث يتكون مسحوق اسود من اوكسيد الكوبلت النانوي **(Co_3O_4)** [118].

4-4-3 تحضير اوكسيد النحاس النانوي CuO

Preparation of nano copper oxide (CuO)

لتحضير اوكسيد النحاس النانوي تم اخذ (9.378 g)من نترات النحاس ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) وتمت اذابته في (250 ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر باستخدام المحرك المغناطيسي حتى يتجانس المحلول ، في بيكر اخر تم اخذ (8.4007 g) من بيكاربونات الصوديوم ($NaHCO_3$)وتمت اذابتها في (250 ml) من الماء المقطر مع التحريك باستخدام المحرك المغناطيسي ، يتم اضافة بيكاربونات الصوديوم من السحاحة قطرة قطرة الى البيكر الحاوي على نترات النحاس و تثبت درجة الحرارة على (80 °C) لمدة (2h)، وتستمر الاضافة حتى تصبح الدالة الحامضية للمحلول (6.8) ، بعد اكتمال التفاعل يترك ليستقر الراسب لمدة ليلة كاملة ثم يتم ترشيحه وغسله عدة مرات بالماء المقطر ، الراسب الناتج يتم تجفيفه لمدة (2h) بدرجة حرارة (70-80 °C) بعد ذلك يتم حرقه لمدة (3h) في الفرن الكهربائي بدرجة حرارة (400 °C) حتى يتم الحصول على راسب اسود من اوكسيد النحاس النانوي CuO [119].

5-4-3 تحضير أوكسيد الكرافين النانوي (GO)

Preparation of nano graphene oxide (GO)

تم تحضير اوكسيد الكرافين النانوي (GO) وفقا لطريقة (Hummer) ، تم اخذ (2g) من مسحوق الكرافيت وتمت اذابته في (50 ml) من حامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 المركزفي بيكر سعة (1000 ml) ويوضع في حمام ثلجي بحيث تكون درجة الحرارة(0 °C) مع التحريك المستمر، بعد ذلك يتم اضافة (2g) من نترات الصوديوم $NaNO_3$ ببطء شديد و تستمر الإضافة لمدة (20 min) مع التحريك المستمر ، بعد ذلك يتم اضافة (6 g) من برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) ببطء ويستمر التحريك لمدة (2h)مع بقاء درجة الحرارة (0 ^oC)،بعد ذلك يتم اضافة (100ml) من الماء المقطر ببطء وبعد اضافة الماء المقطر ترفع درجة الحرارة الى (98 ^oC) ولمدة (30min)، وبعد ذلك يضاف (100 ml) من الماء المقطر مرة اخرى ولمدة (30 min) ومن ثم يضاف (300ml) مره اخرى ولمدة(15-10 min) مع التحريك المستمر ، وبعد ذلك يضاف (20 ml)من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) 30 % ، المحلول الناتج يكون لونه اصفر مشرق وبعدها يتم ترشيحه باوراق الترشيح و يتم غسله باستخدام حامض الهيدروكلوريك (5 %) ومن ثم غسله بالماء المقطر عدة مرات وبعدها يتم تجفيفه بالفرن بدرجة حرارة (70 °C) [120].

6-4-3 تحضير المتراكب النانوي ($CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$)

Preparation of nano catalyst $CoMo/\gamma . Al_2O_3$

المتراكب النانوي ($CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$) يتكون من 3%Wt (0.3g) من (Co_3O_4) و 15%Wt (1.5g) من (MoO_3) و 82 % Wt(8.2g) من ($\gamma. Al_2O_3$) .الكمية المطلوبة من اوكسيد المولبيدنيوم MoO_3 واوكسيد الكوبلت Co_3O_4 يتم مزجها مع 10 ml من الماء المقطر مع التحريك باستخدام المحرك المغناطيسي . يضاف المزيج الى (8.2g) من ($\gamma. Al_2O_3$) مع التحريك المستمر ، المزيج يوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية (ultrasonic appartus) لمدة (1.5h) ، بعدها يتم تجفيفه في الفرن واخيرا يتم حرقه لمدة (8h) بدرجة حرارة (550°C) . [118]

3-4-7 تحضير المتراكب النانوي (GO- γ - Al_2O_3)

Preparation of nano catalyst GO - γ . Al_2O_3

المتراكب النانوي (GO- γ -Al_2O_3) يتكون من 90.09 % Wt من γ -Al_2O_3 و 9.09 % Wt من GO . ولتحضير المتراكب يتم اذابة (1g) من (γ. Al_2O_3) في (100 ml) من الماء القطر، وبعد ذلك يوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية (ultrasonic appartus) لمدة (1h) . بعد ذلك (100 mg) من اوكسيد الكرافين (GO) يوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (1h) ، وبعدها يضاف اوكسيد الكرافين (GO) الى مزيج الكاما الومينا (γ. Al_2O_3) ويخلط جيدا باستخدام المحرك المغناطيسي ويوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية ، وبعدها يتم تجفيفه بدرجة حرارة (45 °C) [121].

3-4-8 تحضير المتراكب النانوي (GO- CuO - γ -Al_2O_3)

Preparation of nano catalyst GO-CuO- γ . Al_2O_3

المتراكب النانوي (GO- CuO - γ -Al_2O_3) يتكون من 35.71 % Wt من γ -Al_2O_3 و 35.71 % Wt من CuO و 28.57 % Wt من GO . يتم اخذ (0.5 g) من γ -Al2O3 و (0.5 g) من CuO وتضاف الى محلول مشتت من (0.4 g) من GO . المحلول الناتج يتم خلطه جيدا باستخدام المحرك المغناطيسي ووضعه في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (3h) حتى نحصل على راسب بني غامق . بعد ذلك الراسب يجفف بدرجة حرارة (45°C) [122].

3-5 تحديد الظروف المثلى لامتزاز صبغة Rhodamine B

Optimum conditions for adsorption of Rhodamine B Dye

3- 5-1 تأثير زمن الاتزان Determination of Equilibrium Time

الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين المادة الممتزة والسطح الماز يتم تحديده من خلال تحضير قناني حجمية سعة (100ml) تحتوي على حجوم متساوية (30ml)من صبغة Rhodamine B بتركيز(10ppm) و (0.1g) من المتراكبات (CoMo/γ. Al_2O_3) و (GO- γ -Al_2O_3) و (GO- CuO - γ -Al_2O_3) . ووضعت هذه القناني الحجمية في الحمام المائي المزود بهزاز وبدرجة حرارة 25°C وبعد الرج المستمر تم فصل السطح الماز باستخدام جهاز الطرد المركزي بسرعة (3500rpm) وعند ازمان مختلفة (10,20,30,40,50,60 min). و الكميات الممتزة تم ايجادها باستخدام الطرق المطيافية وذلك بمتابعة عملية الامتزاز عند الطول الموجي الأعظم الخاص لصبغة الرادومين B (552.6 nm) وقد أظهرت النتائج ان زمن اللازم

للوصول حالة التوازن هو (40 min) لسطح المتراكب ($CoMo/\gamma. Al_2O_3$) و (60 min) بالنسبة لسطح المتراكب($GO-\gamma-Al_2O_3$) و سطح المتراكب ($GO-CuO-\gamma-Al_2O_3$) .

2-5-3 تحديد وزن السطح الماز Determination of Adsorpent Weight

إنّ تحديد كمية المادة المازة المثلى للامتزاز يتم بوساطة تحضير قناني زجاجية بحجم وسعة 100مل ويوضع في كل قنينة (30ml) من صبغة (Rhadomine B) ذي تركيز(10ppm) واخذت سلسلة من الاوزان من السطح الماز ووضع كل وزن في تماس مع (30ml) من الصبغة ذات تركيز (10ppm) وبعد ذلك توضع في الحمام المائي المزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة عند 25°C وترك لحين الوصول الى زمن الاتزان. ولغرض فصل السطح الماز يوضع بعدها لمدة عشرة دقائق في جهاز الطرد المركزي وقيس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية إذ وجد أنّ الكمية المثلى للامتزازهي (0.25g) بالنسبة لسطح المتراكب ($CoMo/\gamma. Al_2O_3$) و (0.1 g) بالنسبة لسطح المتراكب ($GO-CuO-\gamma-Al_2O_3$) و(0.15g) بالنسبة لسطح المتراكب ($GO-\gamma-Al_2O_3$).

3-5-3 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

إنّ تحديد افضل دالة حامضية للمادة الممتزة بوساطة تحضير قناني زجاجية بحجم وسعة (100ml) ويوضع في كل قنينة حجمية (30ml) من صبغة (Rhodamine B) ذي تركيز(10ppm) ووزن (0.25g) من المتراكب ($CoMo/\gamma. Al_2O_3$) و (0.15g) من المتراكب($GO-\gamma-Al_2O_3$) و (0.1g) من المتراكب ($GO-CuO-\gamma-Al_2O_3$).واخذت قيم مختلفة من الدالة الحامضية بمدى (2-4-6-8-10) بالنسبة للمتراكب $CoMo/\gamma. Al_2O_3$ و بمدى (2-4-6-8-10) وبمدى (3-5-7-9-11) بالنسبة للمتراكبان $GO-\gamma-Al_2O3$ و $GO-CuO-\gamma-Al_2O_3$ ويتم تغطيتها بأطباق بلاستيكية ووضعها في الحمام المائي المزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة عند 25 مئوية وترك لحين الوصول الى زمن الاتزان. ولغرض فصل السطح الماز يوضع بعدها لمدة عشر دقائق في جهاز الطرد المركزي وتقاس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية إذ وجد أنّ افضل دالة حامضية للمتراكب النانوي($CoMo/\gamma.Al_2O$) هي (pH=2) وللمتراكب النانوي ($GO-\gamma-Al_2O_3$) هي (pH=3) وللمتراكب النانوي($GO-CuO-\gamma-Al_2O_3$)هي (pH=3) ايضا .

4-5-3 تحديد نقطة الشحنة الصفري

Determination of pH point zero charge

نقطة الشحنة الصفري تحدد باستخدام طريقة (drif method) . حيث يتم تحضير محلول (0.1M) من محلول كلوريد الصوديوم NaCl ، وتم وضع 50ml من المحلول في قناني حجمية والدالة الحامضية نظمت باستخدام HCl و NaOH عند القيم (2.4,6,8,10,12) ،وبعدها تم اضافة (0.1g) من السطوح الثلاثة Al_2O_3 .CoMo/γ و Al_2O_3 -γ CuO -GO و Al_2O3 -γ -GO ، ثم وضعت القناني في حمام مائي مزود بهزاز لمدة (24 h) ، وبعدها تم قياس الدالة الحامضية النهائية ثم نرسم بيانيا بين pH intial و pH final.

5-5-3 دراسة تأثير تركيز الصبغة Effect of concentration

تم تحضير تراكيز مختلفة من صبغة (Rhodamine B) ضمن مدى (10-50 ppm) وتم وضعها في قناني حجمية بحجم (100 ml) تحتوي (30ml) من الصبغة ووضعت لها كمية (0.25g) المتراكب النانوي (CoMo/γ. Al_2O_3) و (0.15g)من المتراكب النانوي (GO- γ -Al_2O_3) و(0.1g) من المتراكب النانوي (GO- CuO -γ -Al_2O_3) . وتم تثبيت بقية الظروف من درجة حرارة ودالة حامضية والزمن و توضع في حمام مائي مزود بهزاز . ولغرض فصل السطح الماز يوضع بعدها لمدة عشرة دقائق في جهاز الطرد المركزي وتقاس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية . ووجد ان افضل ازالة تحدث عند تركيز هو (10 ppm) للسطوح الثلاثة .

6-5-3 تعيين ايزوثيرمات الامتزاز

حضرت تراكيز مختلفة (10-50 ppm) من صبغة الرادومين B في المحلول المائي في قناني حجمية سعة (100ml) واضيف (30ml) من كل تركيز من التراكيز المختلفة الى (0.25g) المتراكب النانوي (CoMo/γ. Al_2O_3) و (0.15g)من المتراكب النانوي(GO- γ -Al_2O_3) و (0.1g) من المتراكب النانوي (GO- CuO -γ -Al_2O_3) ووضعت في حمام مائي المزود بهزاز لحين الوصول الى زمن الاتزان ، . وتقاس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت للصبغة . بعد ذلك جرى تعيين تركيز المحلول عند الاتزان C_e (mg/L) ، ثم حسبت كمية المادة الممتزة Q_e (mg/g) بحسب المعادلة الاتية :-

$$Q_e = \frac{(C0-Ce)Vsol}{M} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2\text{-}3)$$

إذ إن

Qe = mg/g كمية المادة الممتزة

Ce = تركيز المادة الممتزة عند الاتزان

Vsol = (L) الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة

C0 = التركيز الابتدائي للماة الممتزة

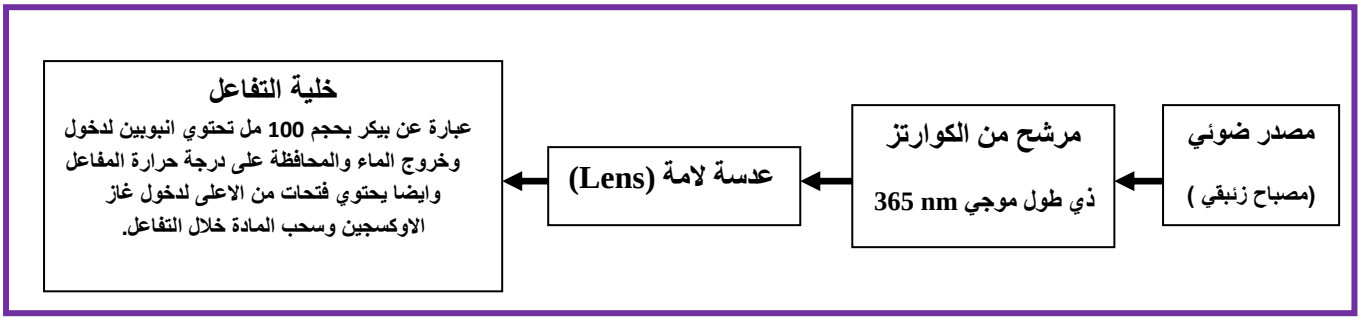
M = (g) وزن المادة المازة

7-5-3 حركية الامتزاز (kinetic of adsorption)

لمتابعة حركية امتزاز صبغة (Rhadomine B) تمت اضافة (30ml) من الصبغة ذات تركيز (10ppm) الى قناني حجمية سعة (100ml) تحتوي على (0.25g) المتراكب النانوي ($CoMo/\gamma . Al_2O_3$) و (0.15g)من المتراكب النانوي (GO- γ -Al_2O_3) و(0.1g) من المتراكب النانوي (GO- CuO - γ -Al_2O_3) . ثم توضع هذه القناني الحجمية في حمام مائي مزود بهزاز لحين الوصول الى زمن الاتزان الخاص بكل سطح. وبعدها يوضع لمدة عشرة دقائق في جهاز الطرد المركزي ثم يتم فصل السطح عن الصبغة و تقاس الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية(552.6nm) وتم التحقق من رتبة التفاعل بين السطح الماز والمادة الممتزة بتطبيق معادلات المرتبة الأولى الكاذبة (2-11) والثانية الكاذبة (2-12).

6-3 التفكك الضوئي للصبغة photo degradation for dye

منظومة التشعيع الضوئي التي تم استخدامها تتكون من جهاز والذي هو عبارة عن بيكر (Beaker) بحجم (100ml) توضع في داخله المادة المراد دراستها واجراء التفكك الضوئي لها و يحتوي على انبوبين لدخول وخروج الماء للمحافظة على درجة حرارة المفاعل ومرشح من الكوارتز ذي طول موجي (365nm)، توضع خلية التفاعل أمام المرشح اما من الجهة الخارجية وعلى بعد (10cm) منه توضع ايضا عدسة لآمة من الكوارتز وعلى بعد (5cm) منها يوضع مصباح زئبقي ذي الضغط المتوسط (ضغط بخار الزئبق5atm) بقدرة (125W) يعطي أطياف إشعاع مختلف الشدة في المدى (200-600 nm) ويعطي أعلى شدة عند (365nm) و يوضح الشكل (3-5) ادناه مخطط للمنظومة المستخدمة في عملية التشعيع الضوئي.



الشـكل (3-5)مخطط للخلية الضوئية المستعملة في عملية التشعيع الضوئي

3-6-1 دراسة التفكك الضوئي photo degradation study

اجريت دراسة التحفيز الضوئي على صبغة الرادومين B للتحقق من الفعالية الضوئية للمتراكب النانوي اذ تم إضافة المتراكب النانوي الى (100ml) من محلول الصبغة بتركيز (10ppm). مع ثبوت الظروف المثلى للامتزاز، ترك المحلول في غرفه مظلمة مع التحريك وصولا الى زمن الاتزان. بعد ذلك تم تشعيع المحلول باستخدام منظومة التشعيع مع تحريك المستمر تحت جميع ظروف التشعيع المختلفة قيد الدراسة . تم سحب (5ml) من المحلول بفترات زمنيه مختلفة من التشعيع ومن ثم تم فصل محلول الصبغة عن السطح باستخدام جهاز الطرد المركزي لمدة (5 min). واخيرا تم قياس امتصاصية المحلول باستخدام مطيافية الاشعة الفوق البنفسجية والمرئية عند الطول الموجي الاعظم (552.6nm). و لغرض متابعة حركيات التفاعل تم استخدام (10 ppm) من صبغة الرادومين B في خلية التشعيع وتم قياس امتصاصية المحلول باستخدام مطيافية الاشعة الفوق البنفسجية والمرئية عند الطول الموجي الاعظم (552.6nm).ومن ثم تطبيق حركيات المرتبة الاولى الكاذبة والثانية الكاذبة .

النسبة المئوية للتفكك الضوئي (% Degradation) تم حسابها حسب المعادلة الاتية :-

$$\text{Degradation} = \frac{A_o - At}{A_o} \times 100\% \quad \text{----------(3-3)}$$

ايجاد المرتبة الاولى الكاذبة لتفاعل التفكك الضوئي يتم من خلال المعادلة الاتية :-

$$\ln At = K_1 t + \ln a \quad \text{---------- (4-3)}$$

ايجاد المرتبة الثانية الكاذبة لتفاعل التفكك الضوئي يتم من خلال المعادلة الاتية :-

$$\frac{1}{At} = k_2 t + \frac{1}{a} \quad \text{---------- (5-3)}$$

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

4- تشخيص السطوح النانوية المحضرة Diagnosis of nano surfaces

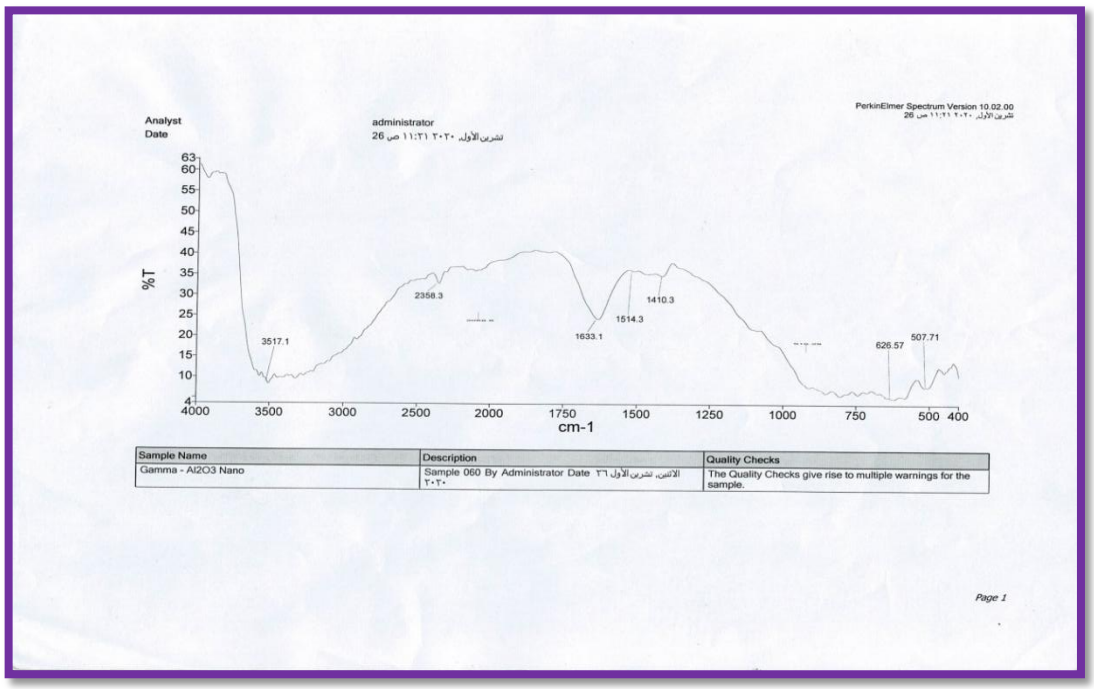
تشخيص الدقائق النانوية مهم لتحديد شكلها وحجمها ونقاوتها واستعملت عدة تقنيات لتشخيصها تشمل (FTIR , XRD , AFM , FESEM).

1-4 مطيافية الاشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy FT-lR

1-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3

FT-IR of alumina nano particles

تقنية FTIR وجدت في المدى من (cm^{-1} 4000 - 400) . طيف مسحوق كاما الومينا (**γ-Al_2O_3**) الموضح في الشكل (1-4) يظهر وجود حزمتين عريضتين ، حزم الامتصاص تعود الى اهتزاز الاصرة (Al-O) ثمانية السطوح ($507cm^{-1}$) والرباعية السطوح ($626\ cm^{-1}$) التي تمثل ايونات الالمنيوم . كذلك حزمة مط O-H العريضة تظهر تقريبا في المدى($3150\ cm^{-1}$)تعود الى وجود مجاميع الهيدروكسيل (O-H) . كذلك يظهر اهتزاز عند ($1620cm^{-1}$) يعود الى حزمة اهتزاز الحني لـ OH وهذه النتائج تتطابق مع طيف FTIR لمسحوق (γ-Al_2O_3) في الادبيات**[123].**

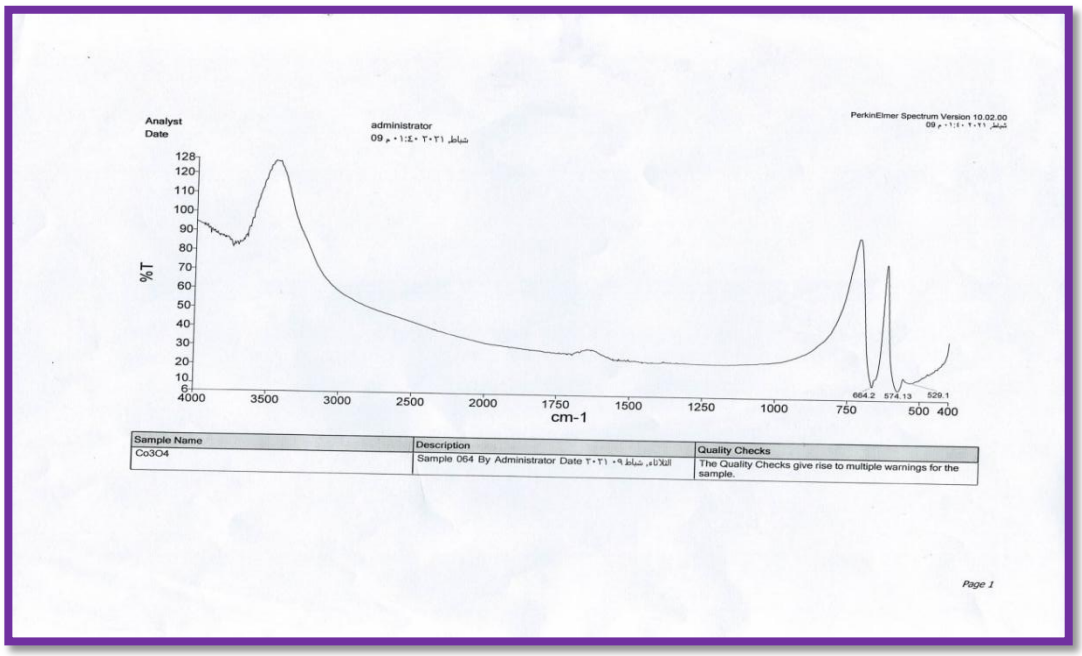


الشكل (1-4) مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الالمنيوم النانوي

2-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

FT-IR of cobalt oxide nano particles

طيف FTIR لمسحوق Co_3O_4 النانوي الموضح في الشكل (2-4)يظهر وجود حزمتين الاولى عند ($565.14\ cm^{-1}$) والثانية عند ($663.51cm^{-1}$) والتي تعود الى حزم اهتزاز المط لـ (Co-O) في منطقة بصمة الاصبع (finger print) . وهذه النتائج تتفق جيدا مع طيف FTIR لمادة Co_3O_4 في الدراسات السابقة **[124]** .

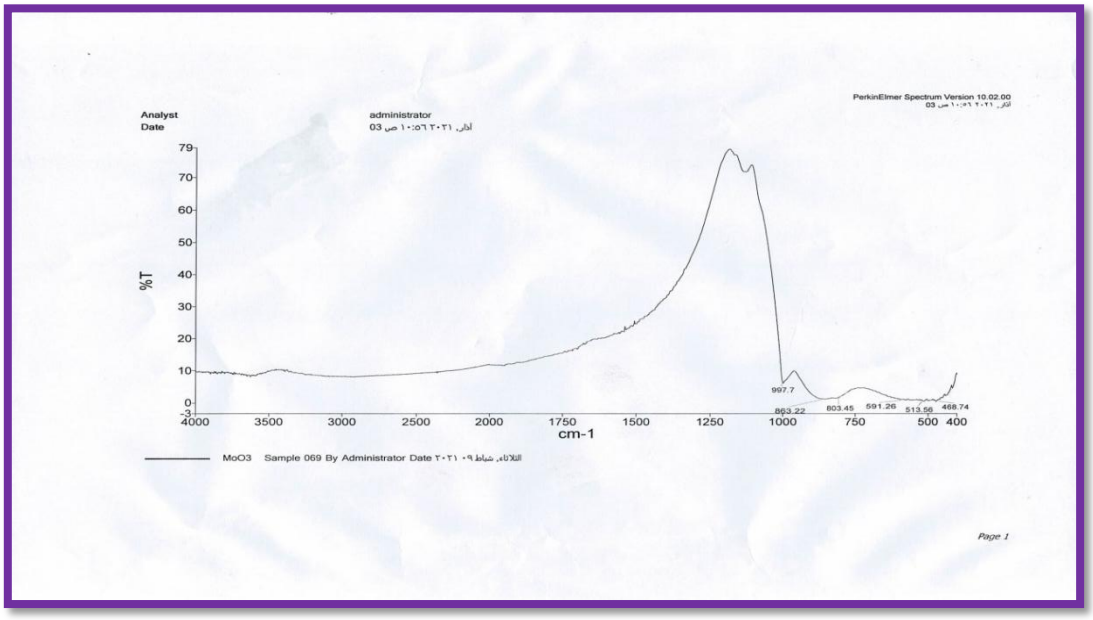


الشكل (2-4) مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكوبلت النانوي

3-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد المولبيدنيوم النانوي MoO_3

FT-IR of Molybdenum oxide nano particles

طيف FTIR لمسحوق اوكسيد المولبيدنيوم النانوي (MoO_3) كما موضح في الشكل (3-4) اظهر حزم من اهتزازات المط والحني العائدة لاصرة (Mo-O) عند ($466,513,803,863,997cm^{-1}$) وحزمة عريضة عند cm^{-1} (623) ، تعود الى MoO_3 وهذا يتفق مع قياسات FTIR السابقة **[125]** .

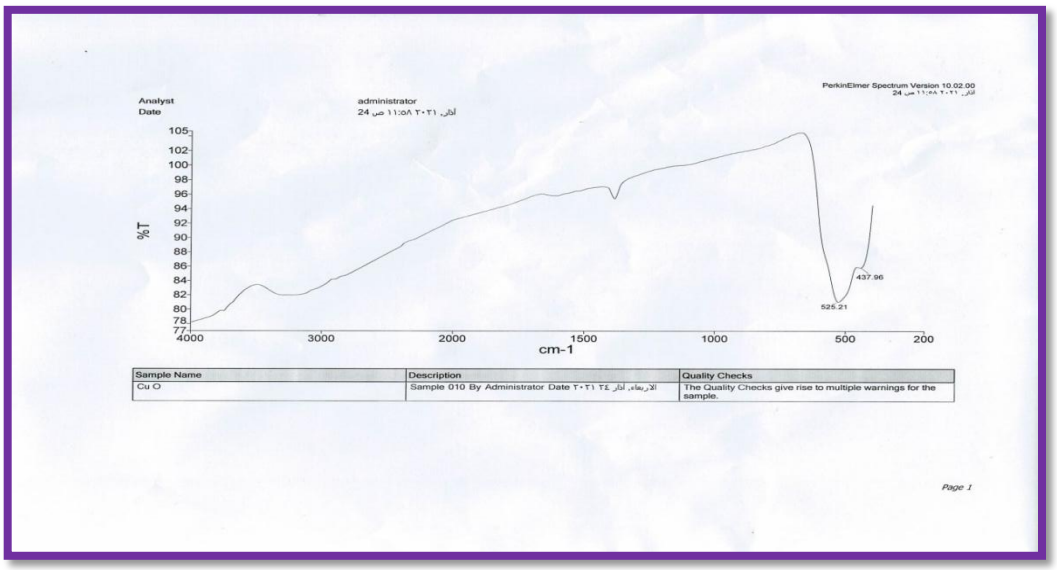


الشكل (4-3) مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي

4-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد النحاس النانوي CuO

FT-IR of Cupper oxide nano particles

طيف FT-IR لمسحوق CuO يظهر وجود حزمتي امتصاص عند ($437,525\ cm^{-1}$) كما موضح في الشكل (4-4) والتي تعود الى الاهتزازات المتماثلة وغير المتماثلة للاصرة (Cu-O) وهذا يتفق مع الادبيات **[126]** .

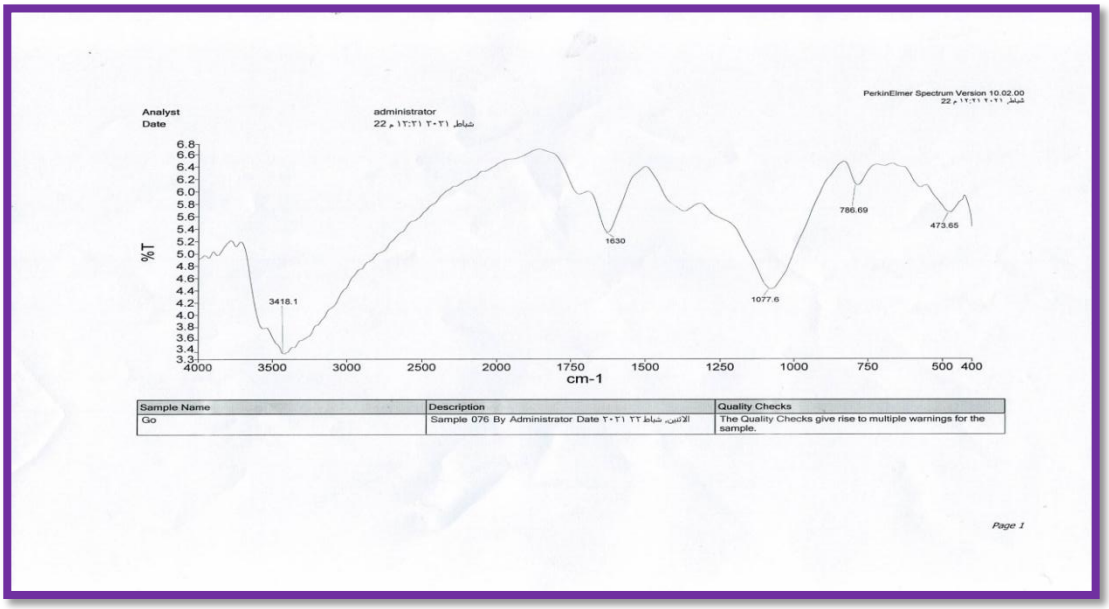


الشكل (4-4) مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد النحاس النانوي

5-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكرافين النانوي GO

FT-IR of Graphene oxide nano particles

طيف FT-IR لمسحوق اوكسيد الكرافين النانوي GO كما موضح في الشكل (4-5) يظهر وجود حزمة امتصاص عند ($3418\ cm^{-1}$) يعود الى اهتزاز مط الاصرة (O-H) وكذلك وجود حزم عند ($1630,1721\ cm^{-1}$) تعود الى مجاميع C=C و C=O. وايضا يلاحظ وجود اهتزاز مط عند ($1077\ cm^{-1}$) يعود الى مجموعة C-O وهذا يتفق مع الادبيات **[127]** .

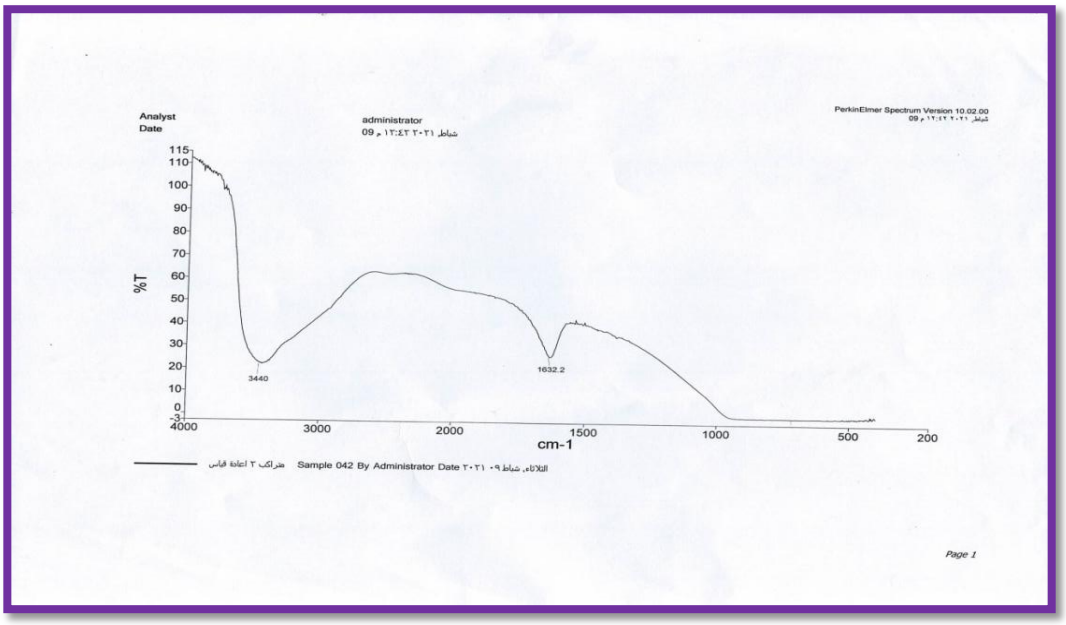


الشكل (4-5) مطيافية الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكرافين النانوي

6-1-4 طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

FT-IR of $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ nano composites

طيف مسحوق كاما الومينا ($CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$) الموضح في الشكل (4-6) يظهر حزمة مط O-H العريضة تظهر تقريبا في المدى $3440\ cm^{-1}$ تعود الى وجود مجاميع الهيدروكسيل (O-H) . كذلك يظهر اهتزاز عند ($1632cm^{-}$) يعود الى حزمة اهتزاز الحني لـ OH .

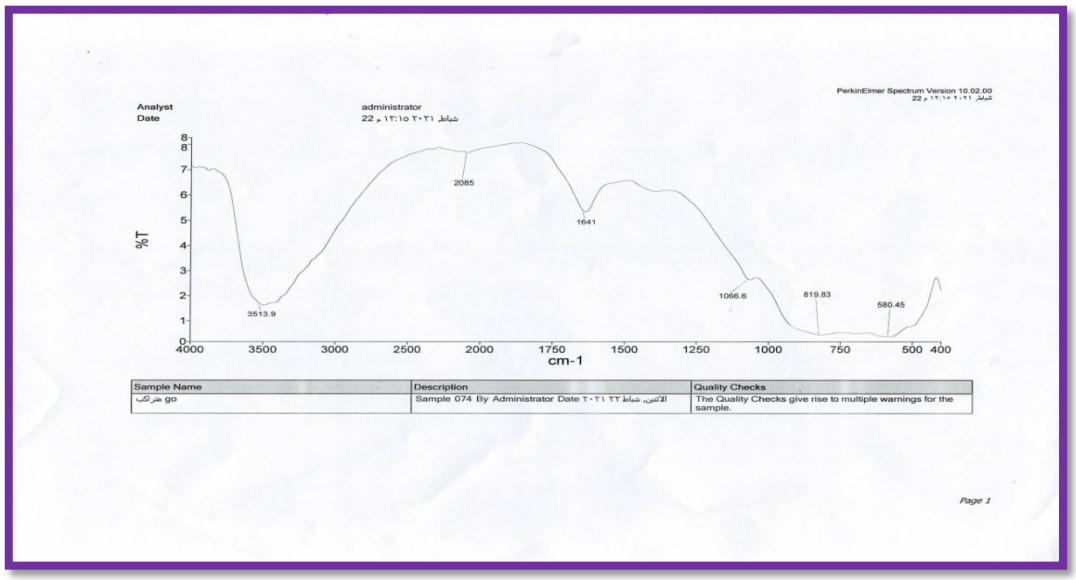


الشكل (4-6) مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي CoMo/γ- Al_2O_3

4-1-7 طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي GO-γ- Al_2O_3

FT-IR of GO-γ- Al_2O_3 nano composites

طيف امتصاص FT-IR للمتراكب النانوي GO-γ- Al_2O_3 كما موضح في الشكل (4-7) يظهر حزمة امتصاص عريضة عند (3200-3600 cm^{-1}) تعود الى حزمة امتصاص المط لمجموعة O-H ، كذلك يظهر امتصاص عند (1641cm^{-1}) يعود الى حزمة اهتزاز الحني لمجموعة O-H. وايضا تظهر حزم عند (580,819 cm^{-1}) تعود الى اهتزاز الاصرة Al-O وايونات الالمنيوم وهذا يتفق مع الادبيات **[122]**.

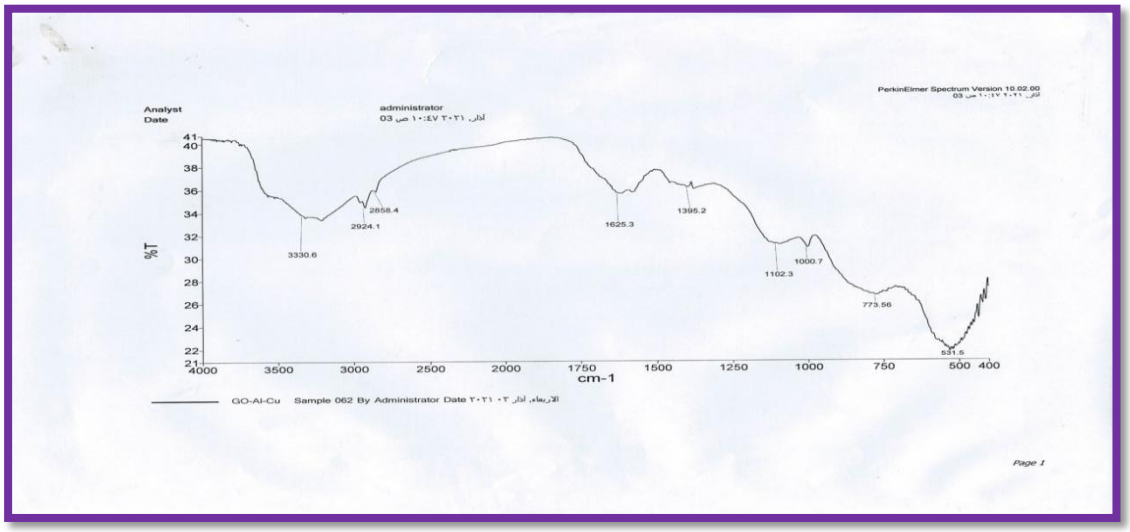


الشكل (4-7) مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي GO-γ- Al_2O_3

8-1-4 طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $GO-CuO-Al_2O_3$

FT-IR of $GO-CuO-Al_2O_3$ nano composites

طيف امتصاص FT-IR للمتراكب النانوي$GO-CuO-Al_2O_3$ كما موضح في الشكل (4-8) يظهر وجود حزم امتصاص عند ($2924\ cm^{-1}$, 1395 ,1000.7) تعود الى حزم امتصاص C-O-C و C-O للهيدروكسيل و C-H الاليفاتية ، كذلك تظهر حزمة امتصاص عند (3330 cm^{-1}) واخرى عند ($1625\ cm^{-1}$) تعود الى مجموعة الهيدروكسيل الموجودة على سطح اوكسيد الكرافين . اهتزازات اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 واوكسيد النحاس CuO تظهر عند (531 cm^{-1}) وهذا يتفق مع الادبيات[122].



الشكل (4-8) مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمتراكب النانوي $GO-CuO-Al_2O_3$

2-4 حيود الاشعة السينية (X-ray Diffraction)

لدراسة البنية الدقيقة للمادة ومعرفة تركيبها البلوري يتم استخدام هذه التقنية . ولحساب معدل حجم البلورات المحضرة يتم استخدام علاقة شرر **[128]** .

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad \text{.....(1-4)}$$

$$\beta = \frac{\text{FWHM X 3.14}}{180} \quad \text{..... (2-4)}$$

D = معدل حجم الحبيبة البلوري
k = ثابت ويمثل عامل الشكل ويعتمد على شكل البلورة للأجسام وغالبا ما تكون قيمته (0.94)
λ = الطول الموجي للأشعة السينية ويكون بحدود 0.1546 nm
β = عرض الحزمة عند متوسط الارتفاع الاعظم Cos θ = جيب تمام الزاوية

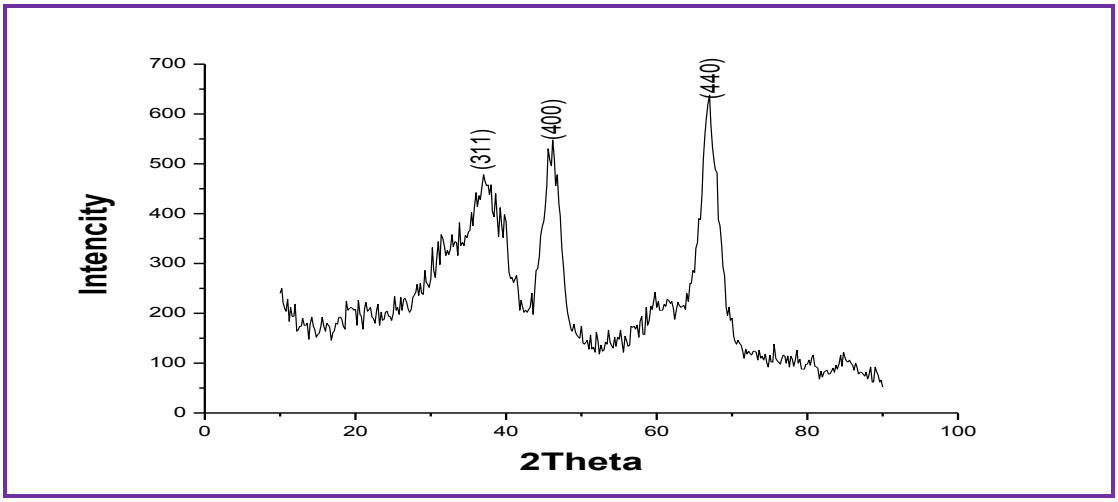
1-2-4 حيود الاشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3

X-ray Diffraction γ-Al_2O_3

فحص حيود الأشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم النانوي **γ-Al_2O_3** كما موضح في الشكل (4-9) يطابق طيف حيود الاشعة السينية حسب قاعدة البيانات (JCPDS 10-0425) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (37.2360 , 45.9730 , 66.9176 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (311 , 400 , 440) على التوالي. وعند مقارنتها بالمصادر وجد ان بنية البلورة هي مكعبة الشكل تمت معرفته من خلال معاملات ميلر للجزيئة. كذلك تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (2.5 nm).

جدول (4-1) حساب متوسط الحجم البلوري لاوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	$D_{avarage}$
66.9176	1.39715	100	3.13630	315	5547	2.504nm
45.9730	1.97235	77	2.99140	244	3801	
37.2360	2.41279	63	6.60	200	7297	



الشكل (4-9) حيود الاشعة السينية لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ-Al_2O_3

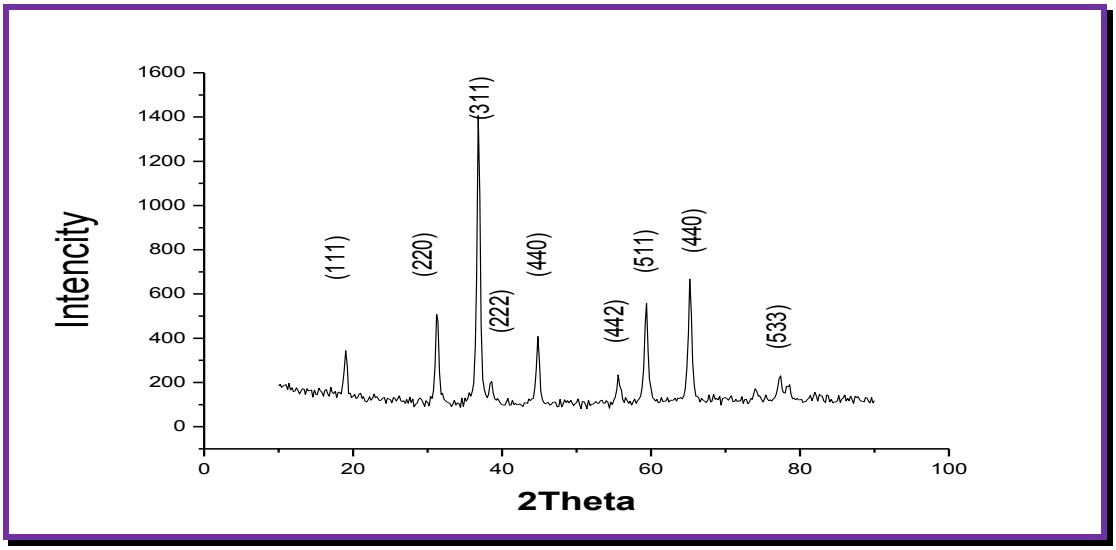
2-2-4 حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

X-ray Diffraction Co_3O_4

فحص حيود الأشعة السينية لأوكسيد الكوبلت النانوي **Co_3O_4** موضح في الشكل (4-10) يطابق طيف حيود الاشعة السينية بحسب قاعدة البيانات (JCPDS 43-1003) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (59.3212 , 65.1969 , 36.8584 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (311 , 511 , 440) على التوالي. وعند مقارنتها بالمصادر وجد ان بنية البلورة هي مكعبة الشكل تمت معرفته بوساطة معاملات ميلر للجزيئة. كذلك تم تحديد حجم الجسيمات النانوية بوساطة معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (14.4 nm).

جدول (4-2) حساب متوسط الحجم البلوري لاوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	D_{avarge}
36.8584	2.43664	100	0.62400	579	1988	14.4069nm
65.1969	1.42980	44	0.64950	256	941	
59.3212	1.55660	34	0.67330	198	799	



الشكل (4-10) حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

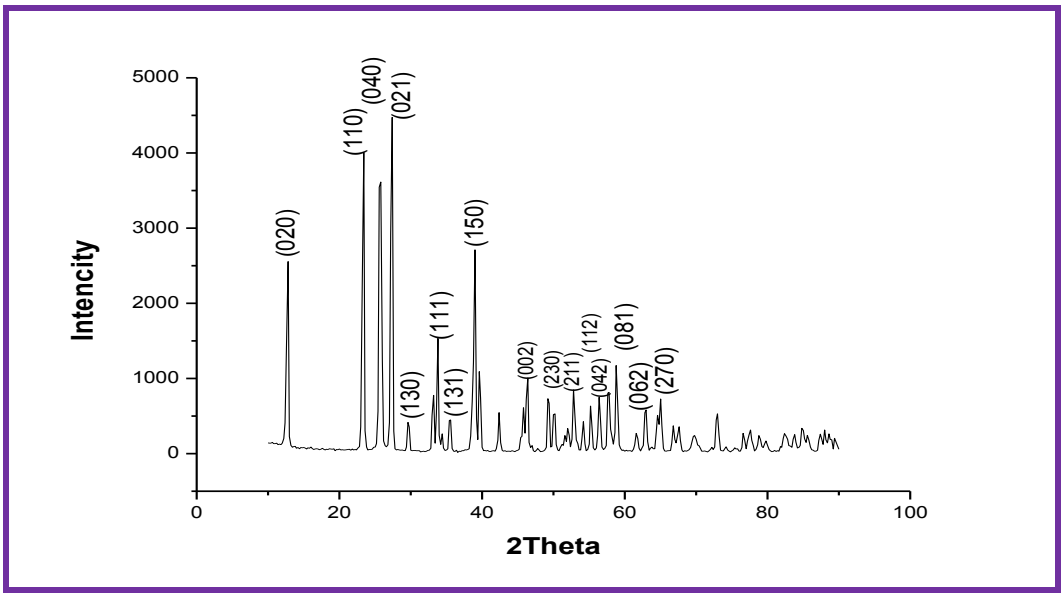
3-2-4 حيود الاشعة السينية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3

X-ray Diffraction MoO_3

فحص حيود الأشعة السينية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي **MoO_3** كما موضح في الشكل (4-11) يطابق طيف حيود الاشعة السينية حسب قاعدة البيانات (JCPDS 05-0508) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (23.3692 , 25.7551 , 27.3497 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (110 , 040 , 021) على التوالي. وعند مقارنتها بالمصادر وجد ان بنية البلورة هي معينية (Ortorhombic)الشكل تمت معرفته من خلال معاملات ميلر للجزيئة. كذلك تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (16.5 nm).

جدول (4-3) حساب متوسط الحجم البلوري لاوكسيد المولبيدينيوم النانويMoO_3

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	D_{avarge}
27.3497	3.25830	100	0.49690	1612	4350	16.5930nm
25.7551	3.45630	98	0.55840	1580	4855	
23.3692	3.80350	34	0.48890	1404	3654	



الشكل (4-11) حيود الاشعة السينية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3

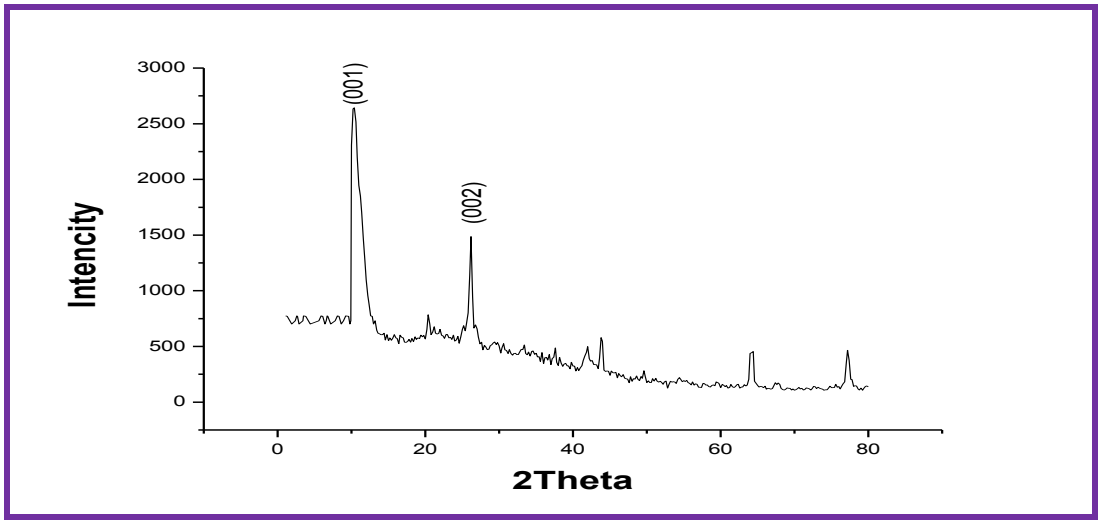
4-2-4 حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي GO

X-ray Diffraction GO

فحص حيود الأشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي كما موضح في الشكل (4-12) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (26.839 , 11.109 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر(002 , 001) على التوالي. وعند مقارنتها بالمصادر وجد ان بنية البلورة هي معينية الشكل تمت معرفته بوساطة معاملات ميلر للجزيئة. كذلك تم تحديد حجم الجسيمات النانوية بوساطة معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (5.4 nm)[129] .

جدول (4-4) حساب متوسط الحجم البلوري لاوكسيد الكرافين النانوي GO

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	$D_{avarage}$
11.10928	7.95805	100	0.78720	1341	2062	5.418nm
26.83993	3.31901	68	0.14760	920	1264	



الشكل (4-12) حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي GO

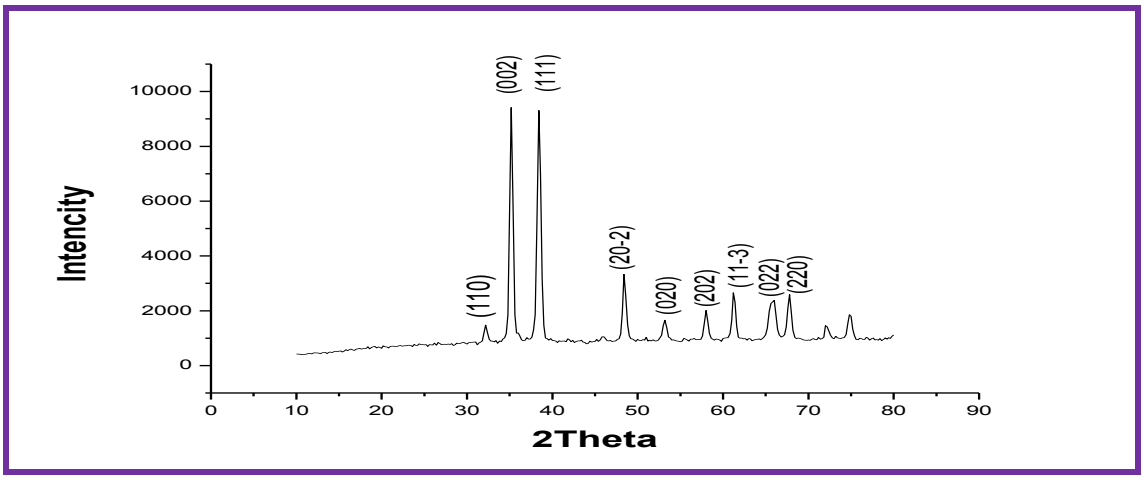
5-2-4 حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس النانوي CuO

X-ray Diffraction CuO

فحص حيود الأشعة السينية لأوكسيد النحاس النانوي كما موضح في الشكل (4-13) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (48.4418 , 35.2177 , 38.4584 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (111,002,110) على التوالي . وعند مقارنتها بالمصادر وجد ان بنية البلورة هي احادي الميل (monoclinic) الشكل تمت معرفته من خلال معاملات ميلر للجزيئة. كذلك تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (15.6 nm)[130] .

جدول (4-5) حساب متوسط الحجم البلوري لاوكسيد النحاس النانوي CuO

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	$D_{avarage}$
38.4584	2.33886	100	0.58620	5212	16184	15.6038759
35.2177	2.54630	97	0.55180	5031	14557	
48.4418	1.87761	29	0.56780	1516	4764	



الشكل (4-13) حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس النانوي CuO

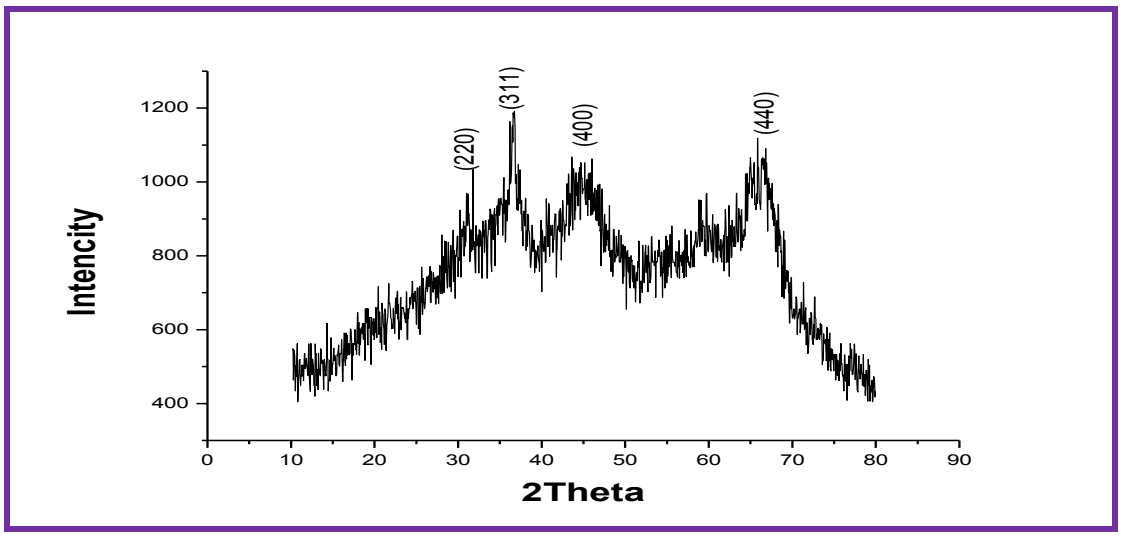
6-2-4 حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

X-ray Diffraction $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

فحص حيود الأشعة السينية **للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$** كما موضح في الشكل (4-14) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (66.8715 , 44.9185 , 36.6390 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (311 , 400 , 440) على التوالي و تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (12.3 nm)[131] .

جدول (4-6) حساب متوسط الحجم البلوري للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	Tip Width	$D_{avarage}$
36.6390	362.20	0.2952	2.45275	100.00	0.3542	12.3194nm
44.9185	205.98	3.9360	2.01802	56.87	4.7232	
66.8715	297.84	1.9680	1.39916	82.23	2.3616	



الشكل (4-14) حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

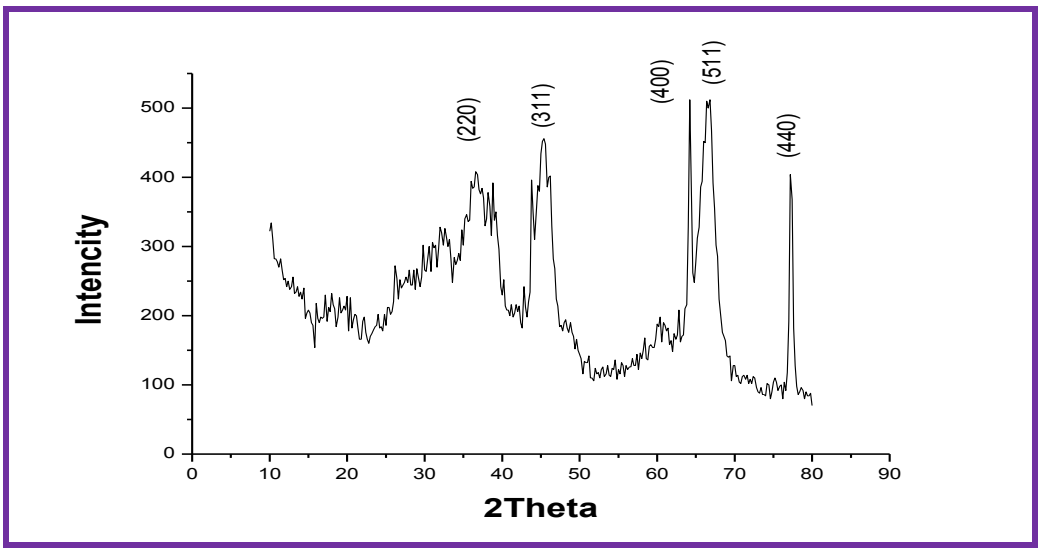
7-2-4 حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي GO- γ- Al_2O_3

X-ray Diffraction GO-γ- Al_2O_3

فحص حيود الأشعة السينية **للمتراكب النانوي GO- γ- Al_2O_3** كما موضح في الشكل (4-14) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (36.9362 , 452072 , 65.8725 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (220 , 311 , 400) على التوالي و تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (2.4 nm)[122] .

جدول (4-7) حساب متوسط الحجم البلوري للمتراكب النانوي GO- γ- Al_2O_3

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	$D_{avarage}$
65.8725	1.41676	100	3.70000	252	4459	2.404nm
45.2072	2.00415	81	2.96670	204	3232	
36.9362	2.43168	64	5.80000	162	3727	



الشكل (4-15) حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي GO- γ- Al_2O_3

8-2-4 حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي GO- CuO- γ- Al_2O_3

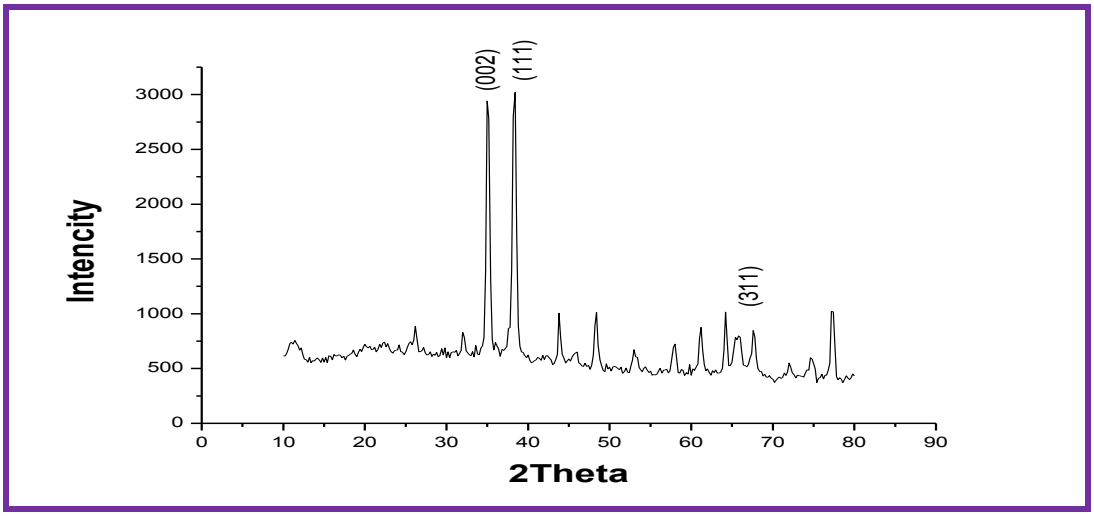
X-ray Diffraction GO- CuO- γ- Al_2O_3

فحص حيود الأشعة السينية للمتراكب النانوي **GO- CuO- γ- Al_2O_3** كما موضح في الشكل (4-16) يظهر وجود ثلاث قمم قوية عند (77.2708 , 35.1086 , 38.3422 = 2θ) المقابلة لمعاملات ميلر (311 , 002 , 111) على التوالي و تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال معادلة Debye-Scherrer وقد وجد ان حجم الجسيمات هو (16.3 nm)[122] .

جدول (4-8) حساب متوسط الحجم البلوري للمتراكب النانوي

GO- CuO- γ- Al_2O_3

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	I/I1	FWHM Left [°2Th.]	Intensity (counts)	Integrated Int (counts)	$D_{avarage}$
38.3422	2.34568	100	0.60080	1527	5334	16.30nm
35.1086	2.55396	97	0.55910	1478	4441	
77.2708	1.23374	28	0.56820	433	1387	



الشكل (4-16) حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي GO-CuO- γ- Al_2O_3

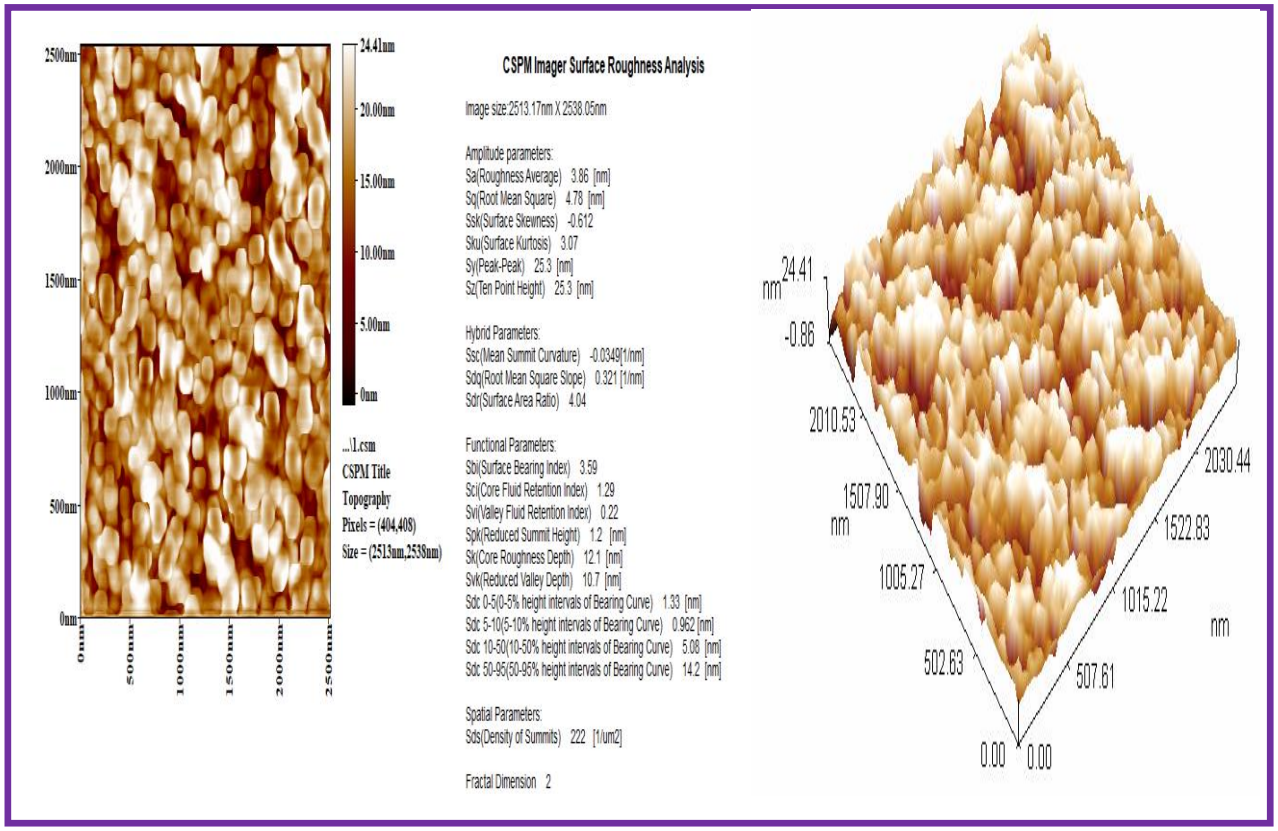
3-4 مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope (AFM)

هو جهاز له أهمية كبيرة في مجال التقنية النانوية حيث يستخدم لمعرفة الابعاد النانوية ومعدل حجم الحبيبات ومجموعها ورسم تضاريس السطوح ودراسة تركيب السطح الخارجي وخشونته .

1-3-4 قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الالمنيوم النانوي γ- Al_2O_3

Measure Atomic Force Microscope of γ- Al_2O_3

قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ- Al_2O_3 الموضح في الشكل (4-17) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (24.41 nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-18) ، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (3.86 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي (RMS) كان (4.78 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو (77.7 nm) .

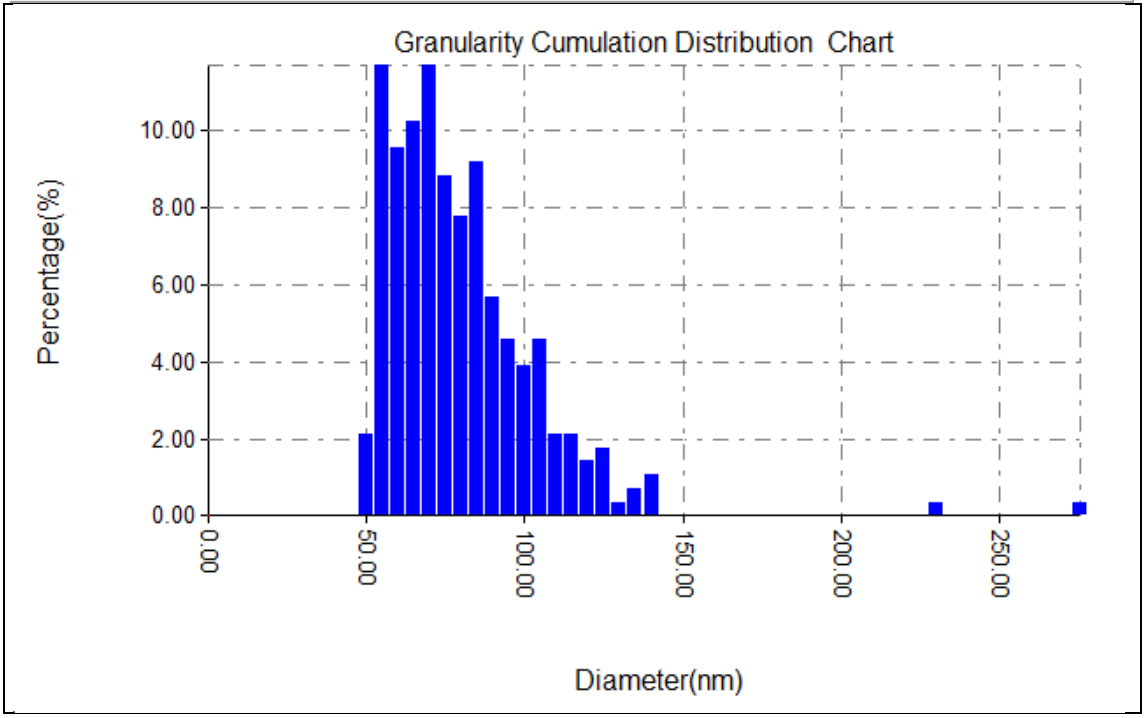


شكل (4-17) قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الالمنيوم النانوي γ- Al_2O_3

الجدول (4-9) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد الالمنيوم النانوي

Avg. Diameter:77.70 nm	**<=10% Diameter:50.00 nm**
<=50% Diameter:70.00 nm	**<=90% Diameter:105.00 nm**

Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
50.00	2.12	2.12	85.00	9.19	71.02	120.00	1.41	95.41
55.00	11.66	13.78	90.00	5.65	76.68	125.00	1.77	97.17
60.00	9.54	23.32	95.00	4.59	81.27	130.00	0.35	97.53
65.00	10.25	33.57	100.00	3.89	85.16	135.00	0.71	98.23
70.00	11.66	45.23	105.00	4.59	89.75	140.00	1.06	99.29
75.00	8.83	54.06	110.00	2.12	91.87	230.00	0.35	99.65
80.00	7.77	61.84	115.00	2.12	93.99	275.00	0.35	100.00

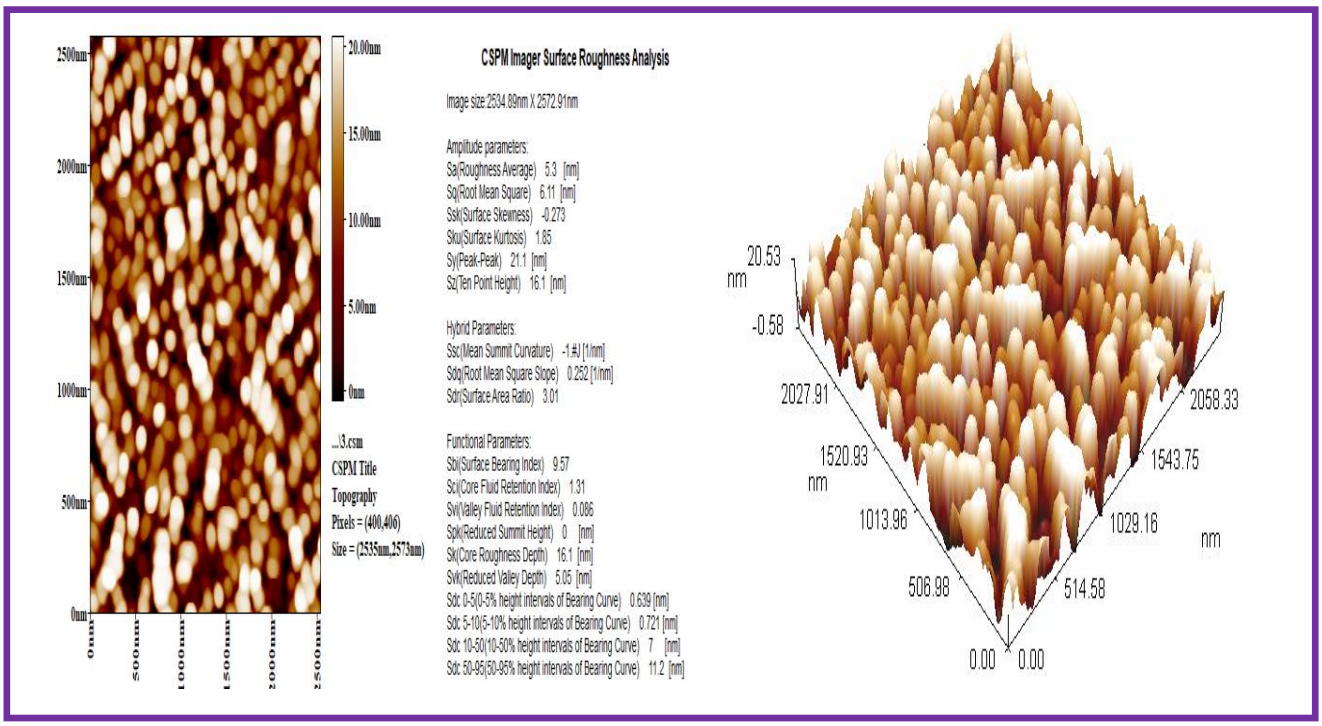


شكل (4-18) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد الالمنيوم النانوي

4-3-2 قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

Measure Atomic Force Microscope of Co_3O_4

قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4 الموضح في الشكل (4-19) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (20 nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-20)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (5.3 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي للخشونة (RMS) كان (6.11 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو (93.36 nm) .

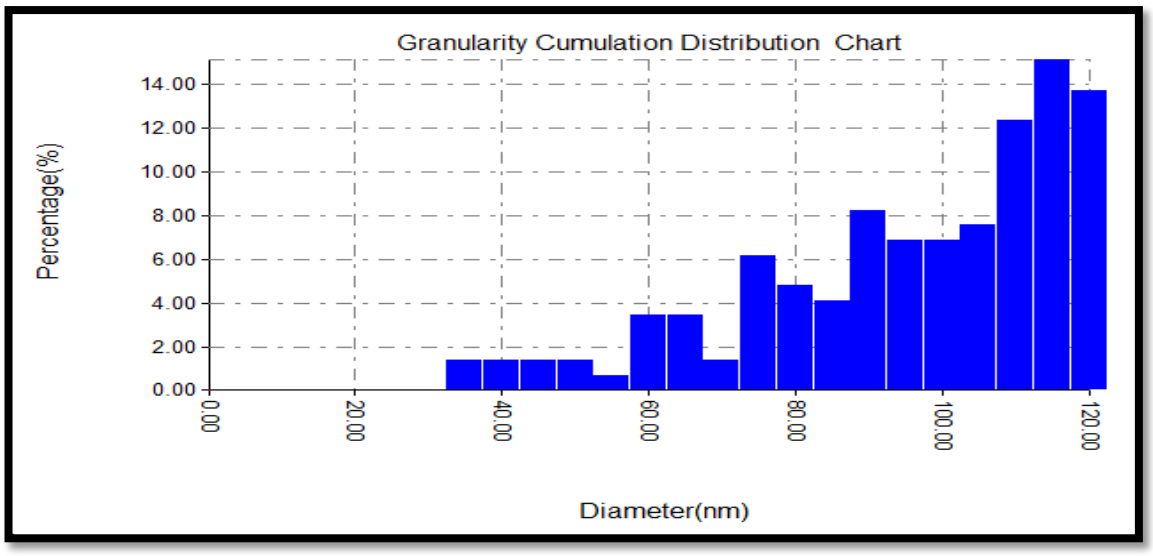


شكل (4-19) قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

الجدول (4-10) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد الكوبلت النانوي

Avg. Diameter:93.36 nm	**<=10% Diameter:60.00 nm**
<=50% Diameter:95.00 nm	**<=90% Diameter:115.00 nm**

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
35.00	1.37	1.37	65.00	3.42	13.01	95.00	6.85	44.52
40.00	1.37	2.74	70.00	1.37	14.38	100.00	6.85	51.37
45.00	1.37	4.11	75.00	6.16	20.55	105.00	7.53	58.90
50.00	1.37	5.48	80.00	4.79	25.34	110.00	12.33	71.23
55.00	0.68	6.16	85.00	4.11	29.45	115.00	15.07	86.30
60.00	3.42	9.59	90.00	8.22	37.67	120.00	13.70	100.00

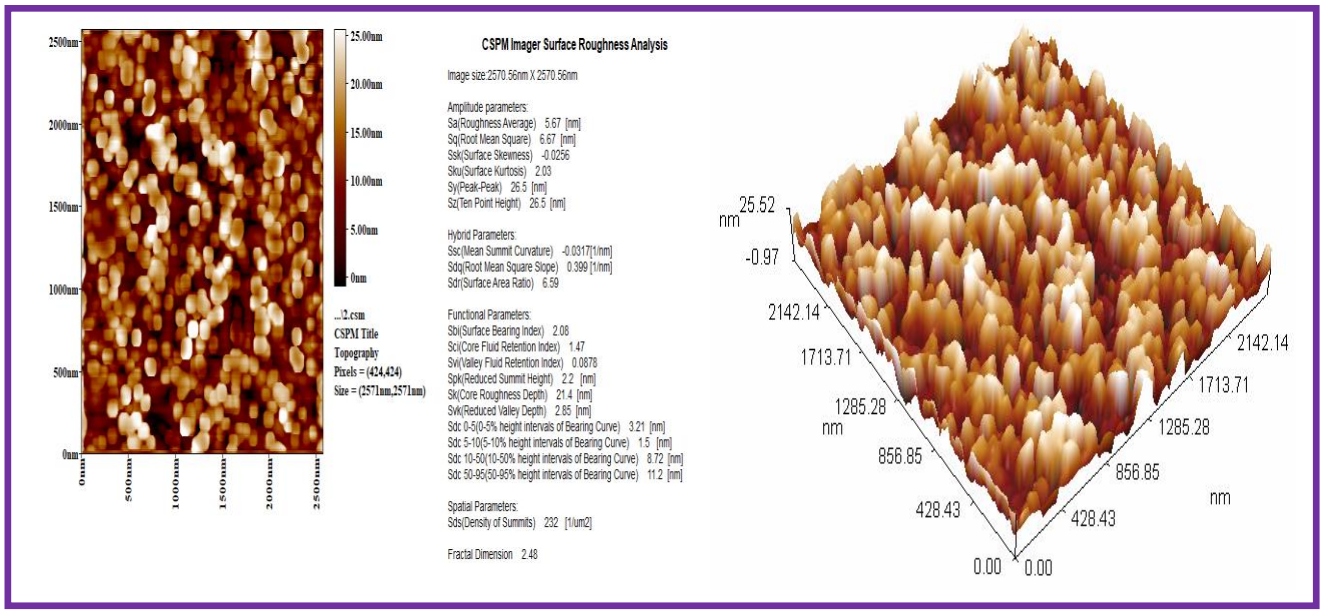


شكل (4-20) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد الكوبلت النانوي

4-3-3 قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3

Measure Atomic Force Microscope of MoO_3

قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3الموضح في الشكل (4-21) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (25 nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-22)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (5.3 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي (RMS) كان (6.67 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو (74.82nm).

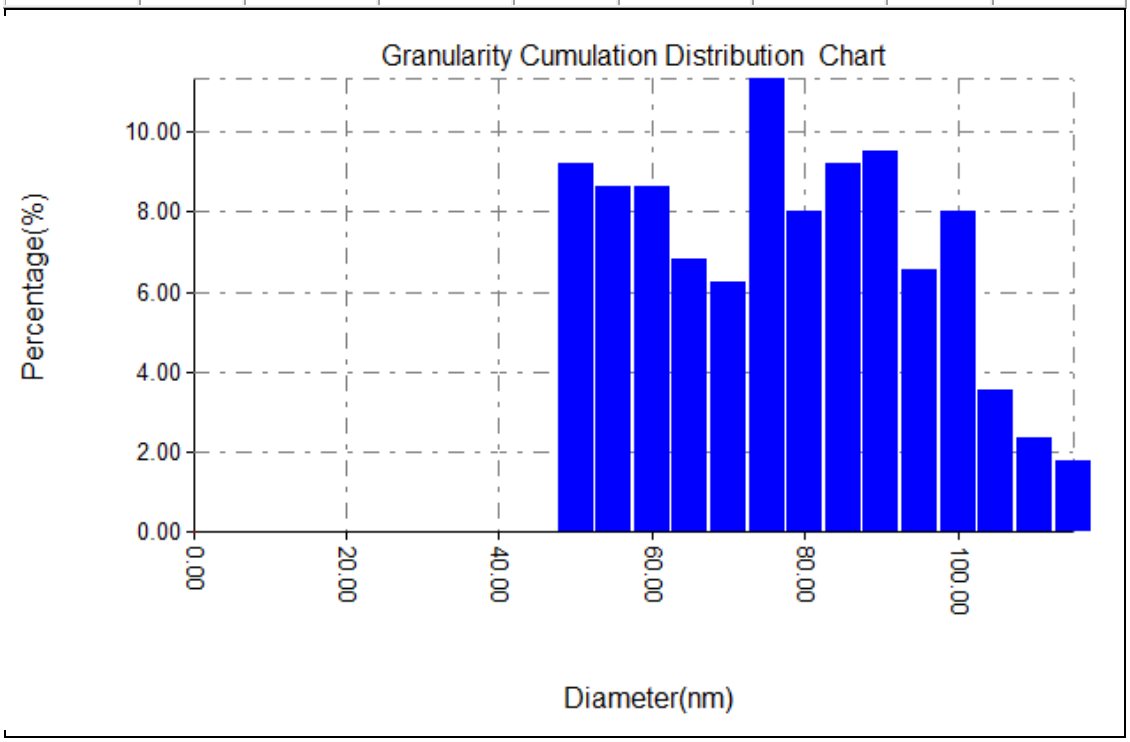


شكل (4-21) قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO_3

الجدول (4-11) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي

Avg. Diameter:74.82 nm	**<=10% Diameter:50.00 nm**
<=50% Diameter:70.00 nm	**<=90% Diameter:95.00 nm**

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
50.00	9.23	9.23	75.00	11.31	50.89	100.00	8.04	92.26
55.00	8.63	17.86	80.00	8.04	58.93	105.00	3.57	95.83
60.00	8.63	26.49	85.00	9.23	68.15	110.00	2.38	98.21
65.00	6.85	33.33	90.00	9.52	77.68	115.00	1.79	100.00
70.00	6.25	39.58	95.00	6.55	84.23			

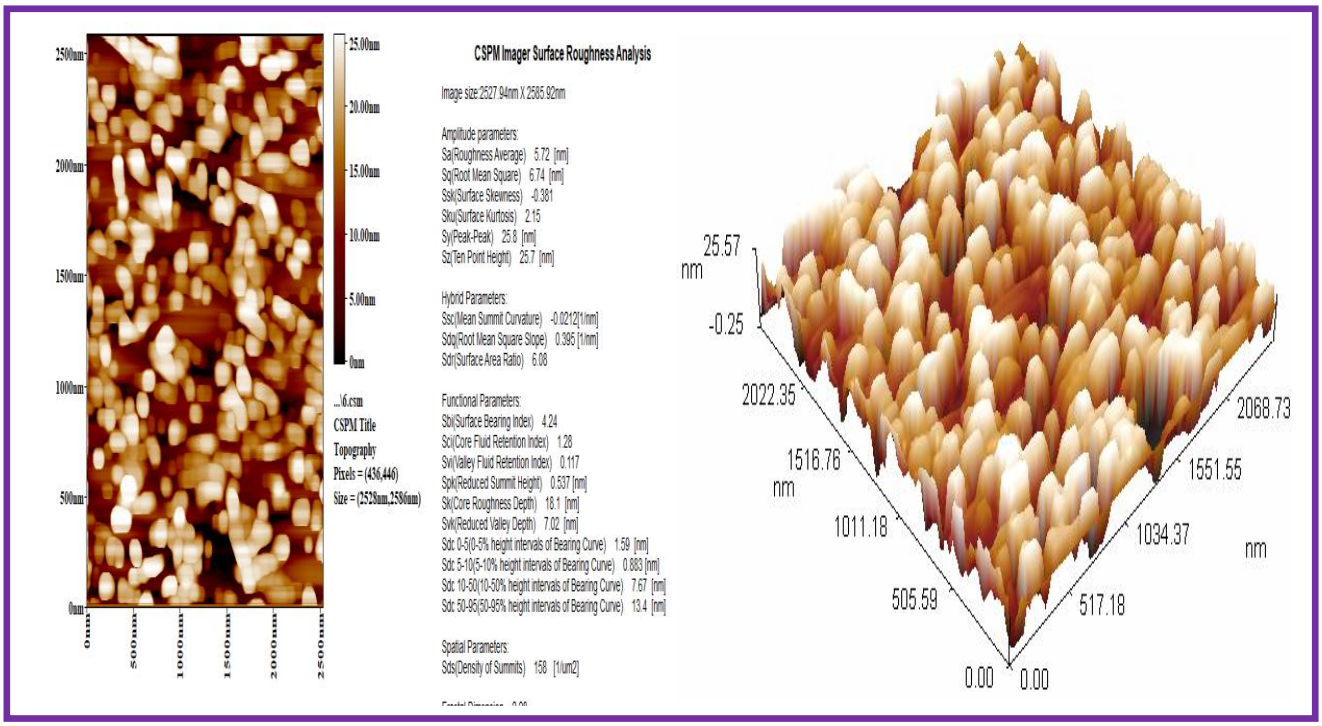


شكل (4-22) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد المولبيدينيوم النانوي

4-3-4 قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكرافين النانوي GO

Measure Atomic Force Microscope of GO

قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي GO الموضح في الشكل (4-23) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (25 nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-24)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (5.72 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي (RMS) كان (6.74 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو (75.84 nm) .

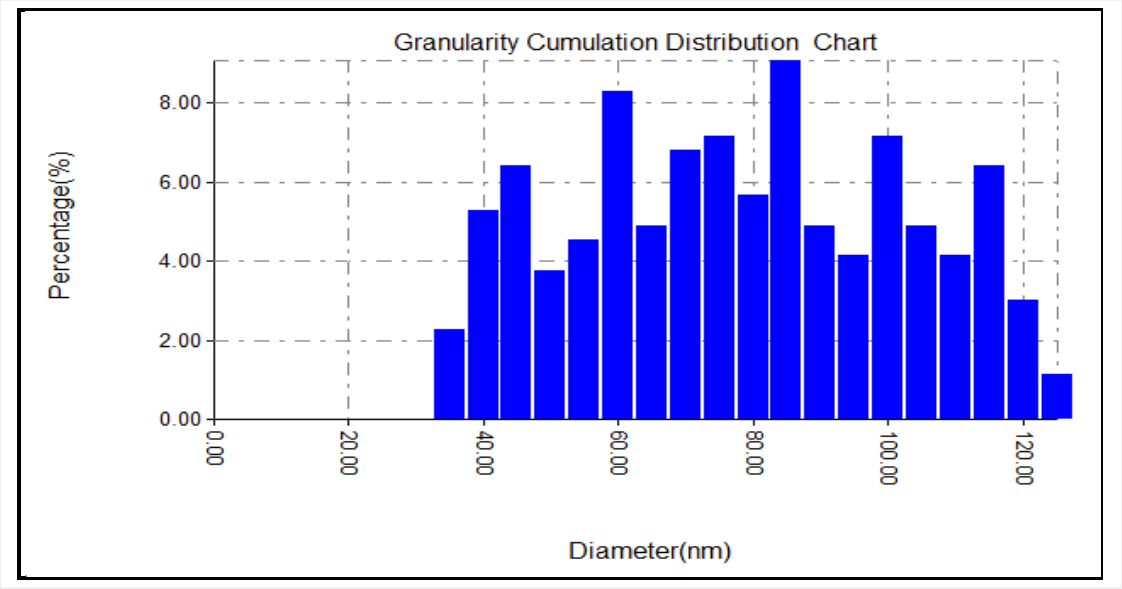


شكل (4-23) قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكرافين النانوي GO

الجدول (4-12) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد الكرافين النانوي

Avg. Diameter:75.84 nm	**<=10% Diameter:40.00 nm**
<=50% Diameter:75.00 nm	**<=90% Diameter:110.00 nm**

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
35.00	2.26	2.26	70.00	6.79	42.26	105.00	4.91	85.28
40.00	5.28	7.55	75.00	7.17	49.43	110.00	4.15	89.43
45.00	6.42	13.96	80.00	5.66	55.09	115.00	6.42	95.85
50.00	3.77	17.74	85.00	9.06	64.15	120.00	3.02	98.87
55.00	4.53	22.26	90.00	4.91	69.06	125.00	1.13	100.00
60.00	8.30	30.57	95.00	4.15	73.21			
65.00	4.91	35.47	100.00	7.17	80.38			

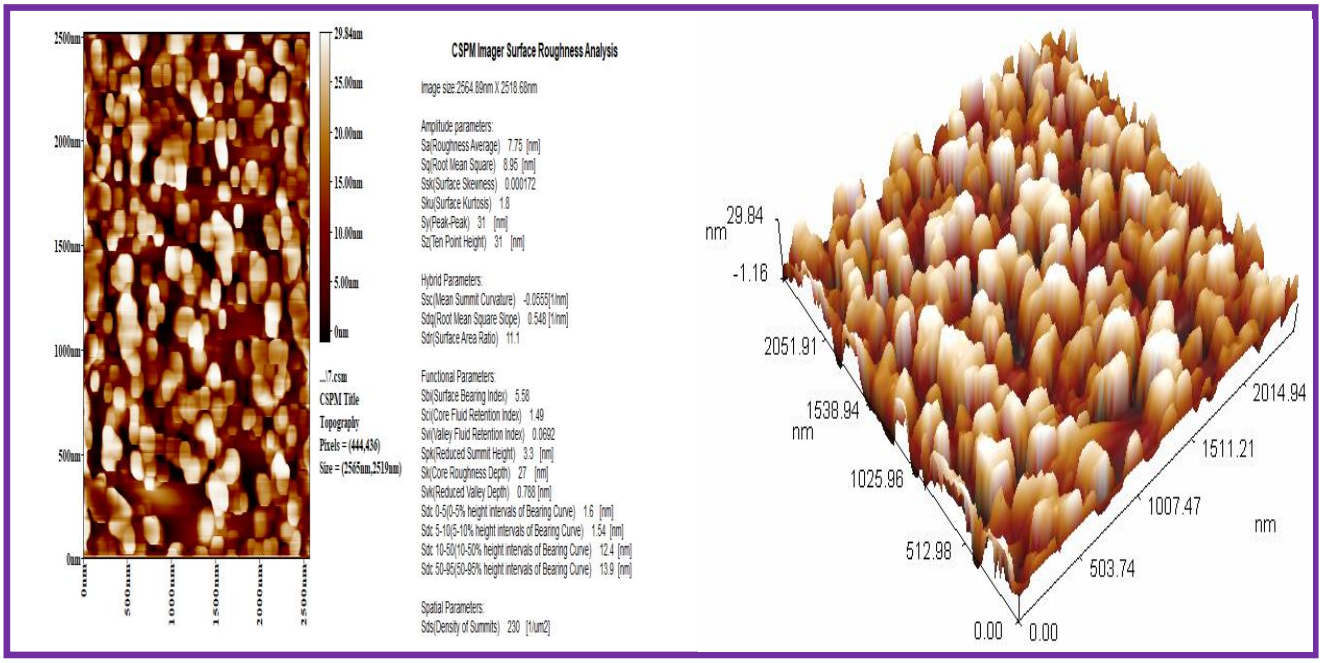


شكل (4-24) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد الكرافين النانوي

4-3-5 قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد النحاس النانوي CuO

Measure Atomic Force Microscope of CuO

قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد النحاس النانوي CuO الموضح في الشكل (4-25) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (29.84 nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-26)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (7.75 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي للخشونة (RMS) كان (8.95 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو (72.65 nm) .

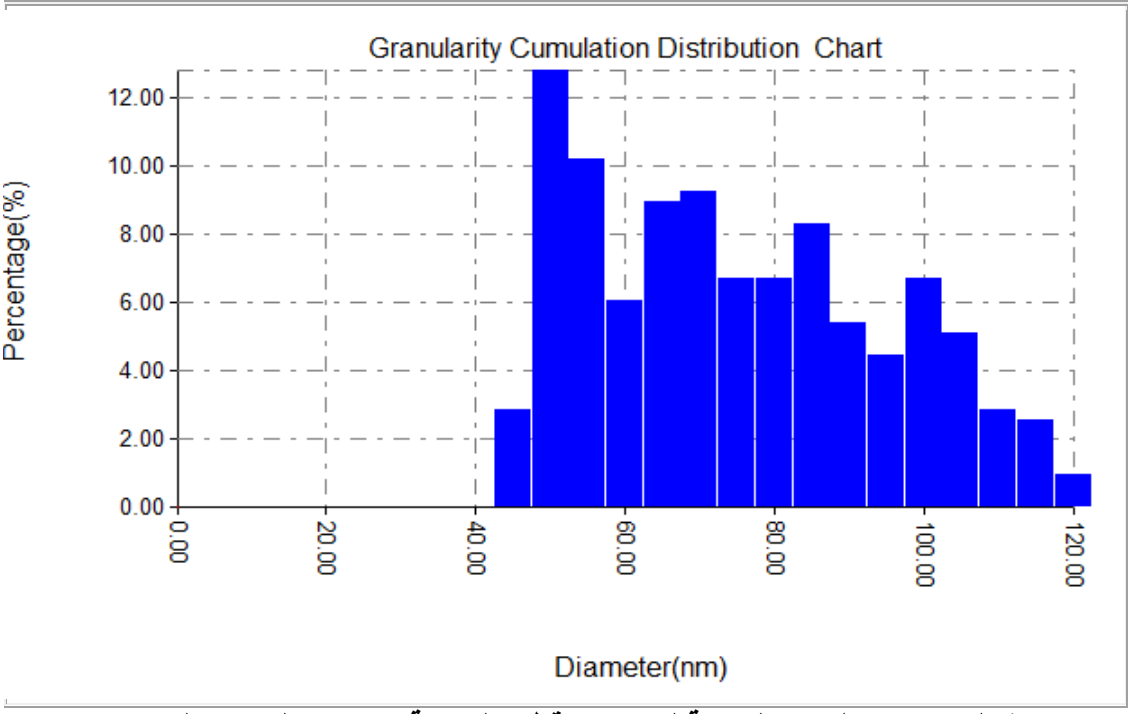


شكل (4-25) قياس مجهر القوة الذرية لاوكسيد النحاس النانوي CuO

الجدول (4-13) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد النحاس النانوي

Avg. Diameter:72.65 nm	<=10% Diameter:45.00 nm
<=50% Diameter:65.00 nm	<=90% Diameter:100.00 nm

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
45.00	2.88	2.88	75.00	6.71	56.87	105.00	5.11	93.61
50.00	12.78	15.65	80.00	6.71	63.58	110.00	2.88	96.49
55.00	10.22	25.88	85.00	8.31	71.88	115.00	2.56	99.04
60.00	6.07	31.95	90.00	5.43	77.32	120.00	0.96	100.00
65.00	8.95	40.89	95.00	4.47	81.79			
70.00	9.27	50.16	100.00	6.71	88.50			

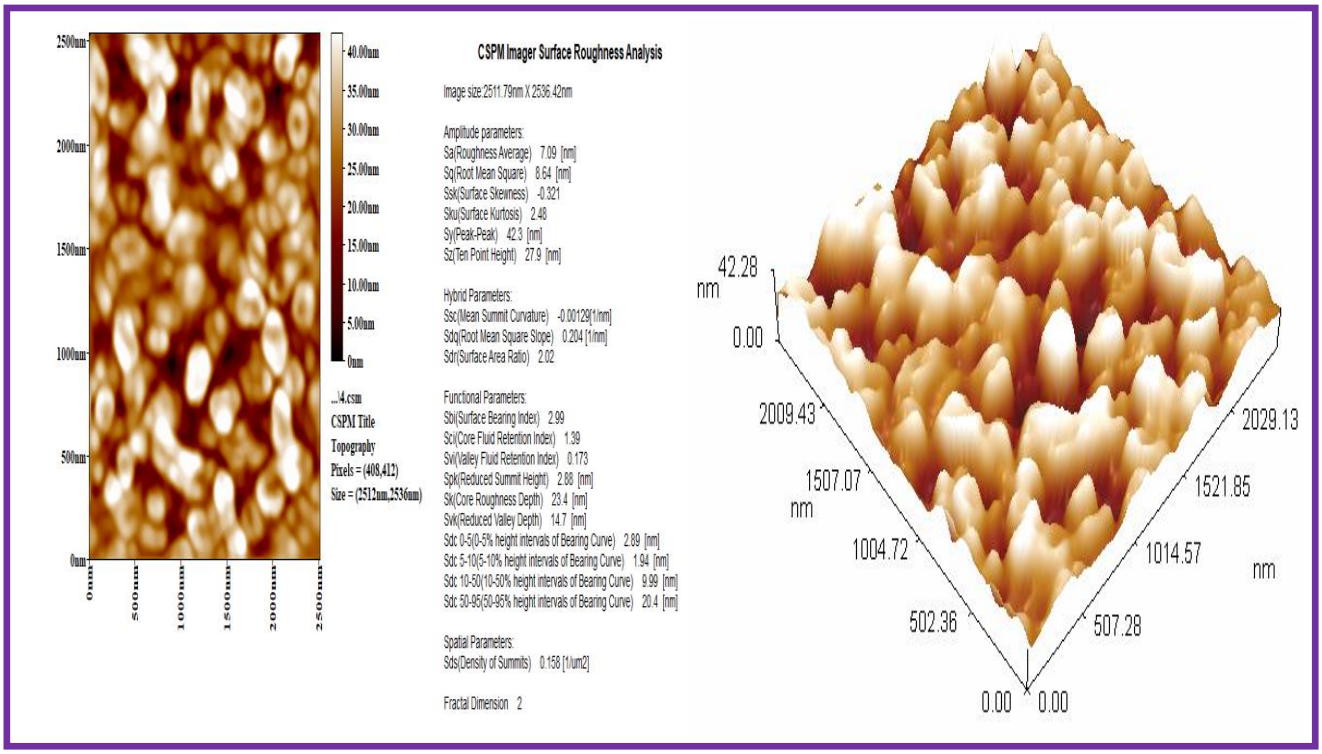


شكل (4-26) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية لاوكسيد النحاس النانوي

6-3-4 قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Measure Atomic Force Microscope of $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ الموضح في الشكل (4-27) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (40nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-28)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (7.09 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي (RMS) كان(8.64 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو(102.43nm).



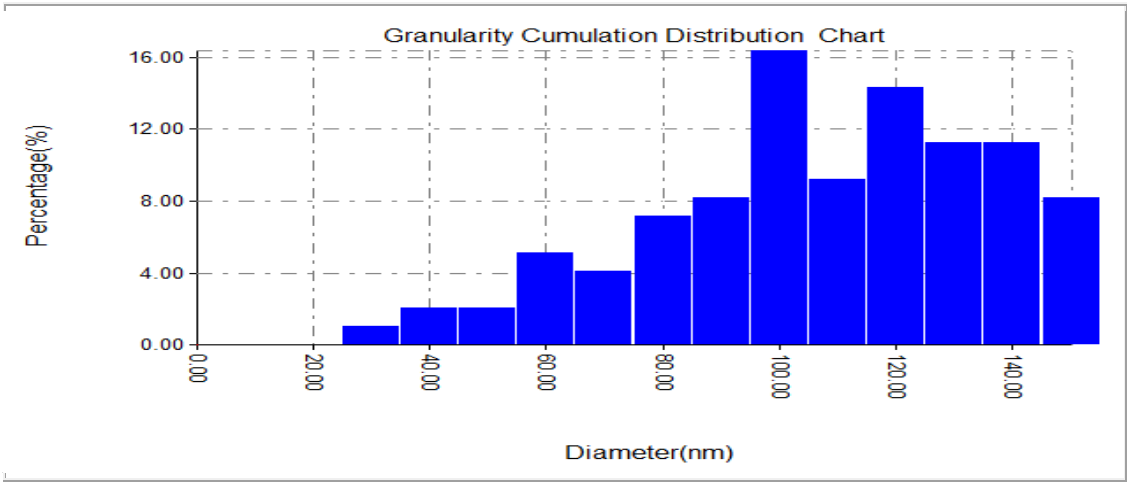
شكل (4-27) قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

الجدول (4-14) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية للمتراكب النانوي

$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Avg. Diameter:102.43 nm	**<=10% Diameter:50.00 nm**
<=50% Diameter:100.00 nm	**<=90% Diameter:130.00 nm**

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
30.00	1.02	1.02	80.00	7.14	21.43	130.00	11.22	80.61
40.00	2.04	3.06	90.00	8.16	29.59	140.00	11.22	91.84
50.00	2.04	5.10	100.00	16.33	45.92	150.00	8.16	100.00
60.00	5.10	10.20	110.00	9.18	55.10			
70.00	4.08	14.29	120.00	14.29	69.39			

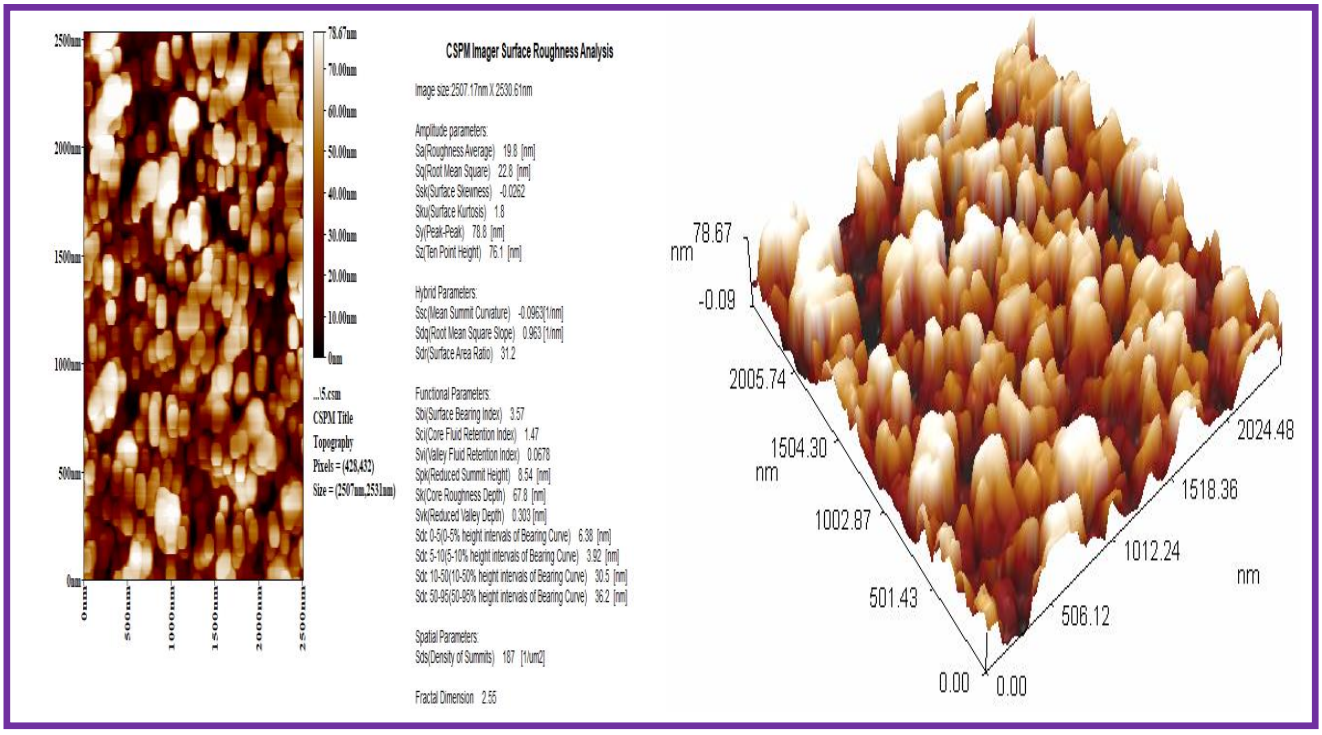


شكل (4-28) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

4-3-7 قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $GO – CuO - \gamma\text{-}Al_2O_3$

Measure Atomic Force Microscope of $GO – CuO - \gamma\text{-}Al_2O_3$

قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $GO – CuO - \gamma\text{-}Al_2O_3$ الموضح في الشكل (4-29) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (78.67nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-30)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (19.8 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي (RMS) كان (22.8 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو(74.03 nm) .



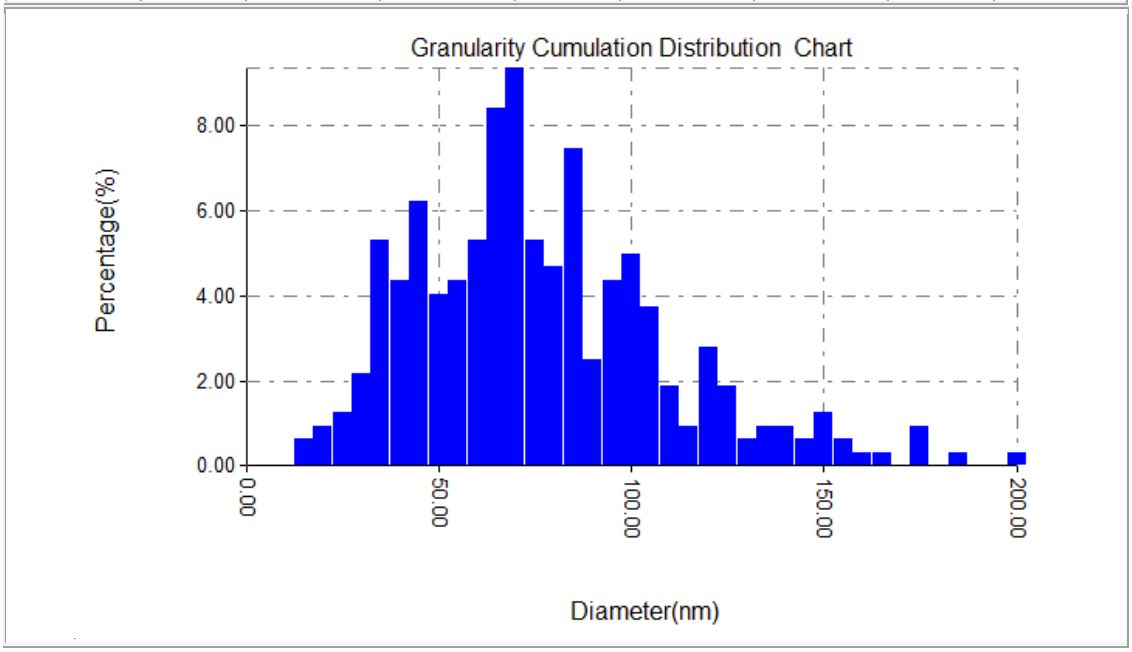
شكل (4-29) قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي $GO – CuO - \gamma\text{-}Al_2O_3$

الجدول (4-15) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية للمتراكب النانوي

$GO – CuO - \gamma- Al_2O_3$

Avg. Diameter:74.03 nm	<=10% Diameter:30.00 nm
<=50% Diameter:65.00 nm	<=90% Diameter:115.00 nm

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
15.00	0.62	0.62	75.00	5.30	57.63	135.00	0.93	94.39
20.00	0.93	1.56	80.00	4.67	62.31	140.00	0.93	95.33
25.00	1.25	2.80	85.00	7.48	69.78	145.00	0.62	95.95
30.00	2.18	4.98	90.00	2.49	72.27	150.00	1.25	97.20
35.00	5.30	10.28	95.00	4.36	76.64	155.00	0.62	97.82
40.00	4.36	14.64	100.00	4.98	81.62	160.00	0.31	98.13
45.00	6.23	20.87	105.00	3.74	85.36	165.00	0.31	98.44
50.00	4.05	24.92	110.00	1.87	87.23	175.00	0.93	99.38
55.00	4.36	29.28	115.00	0.93	88.16	185.00	0.31	99.69
60.00	5.30	34.58	120.00	2.80	90.97	200.00	0.31	100.00
65.00	8.41	42.99	125.00	1.87	92.83			
70.00	9.35	52.34	130.00	0.62	93.46			



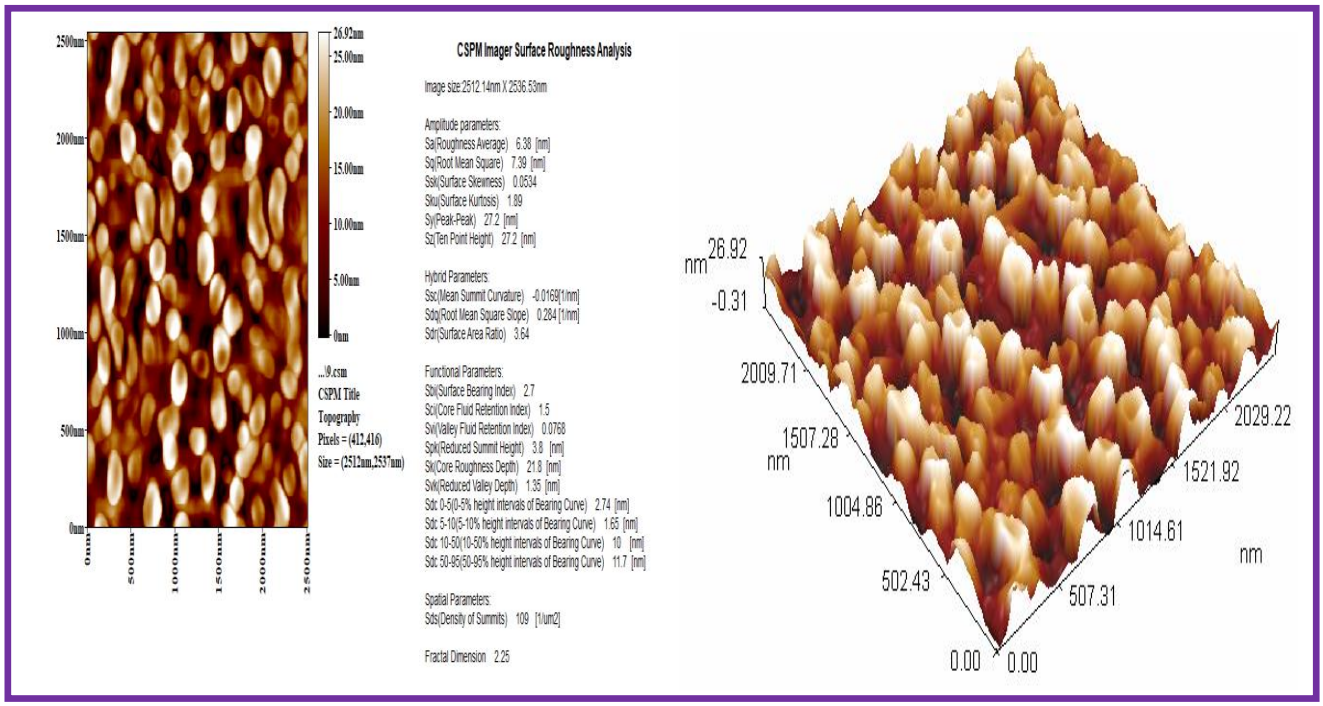
شكل (4-30) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية للمتراكب النانوي

$GO – CuO - \gamma- Al_2O_3$

8-3-4 قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي GO - γ- Al_2O_3

Measure Atomic Force Microscope of GO –γ- Al_2O_3

قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي GO –γ- Al_2O_3 الموضح في الشكل (4-31) يلاحظ من خلاله ارتفاع الدقائق النانوية هو (26.92nm) وتوزيع الدقائق يكون بصورة غير منتظمة وكما موضح في الشكل (4-32)، ووجد أيضا ان نسبة متوسط الخشونة (RA) كان (6.38 nm) ونسبة معدل الجذر التربيعي (RMS) كان (7.39 nm) وأن معدل أقطار الدقائق الدقائق النانوية هو(73.04nm) .

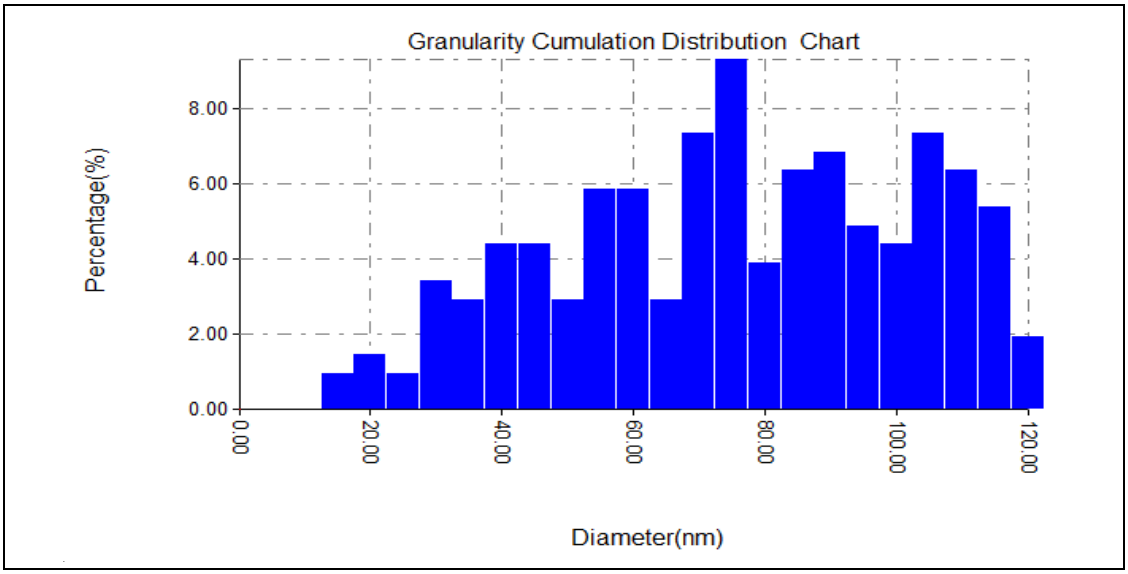


شكل (4-31) قياس مجهر القوة الذرية للمتراكب النانوي GO –γ- Al_2O_3

الجدول (4-16) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية للمتراكب النانوي GO –γ- Al_2O_3

Avg. Diameter:73.04 nm	**<=10% Diameter:35.00 nm**
<=50% Diameter:70.00 nm	**<=90% Diameter:105.00 nm**

Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter (nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
15.00	0.98	0.98	55.00	5.85	27.32	95.00	4.88	74.63
20.00	1.46	2.44	60.00	5.85	33.17	100.00	4.39	79.02
25.00	0.98	3.41	65.00	2.93	36.10	105.00	7.32	86.34
30.00	3.41	6.83	70.00	7.32	43.41	110.00	6.34	92.68
35.00	2.93	9.76	75.00	9.27	52.68	115.00	5.37	98.05
40.00	4.39	14.15	80.00	3.90	56.59	120.00	1.95	100.00
45.00	4.39	18.54	85.00	6.34	62.93			
50.00	2.93	21.46	90.00	6.83	69.76			



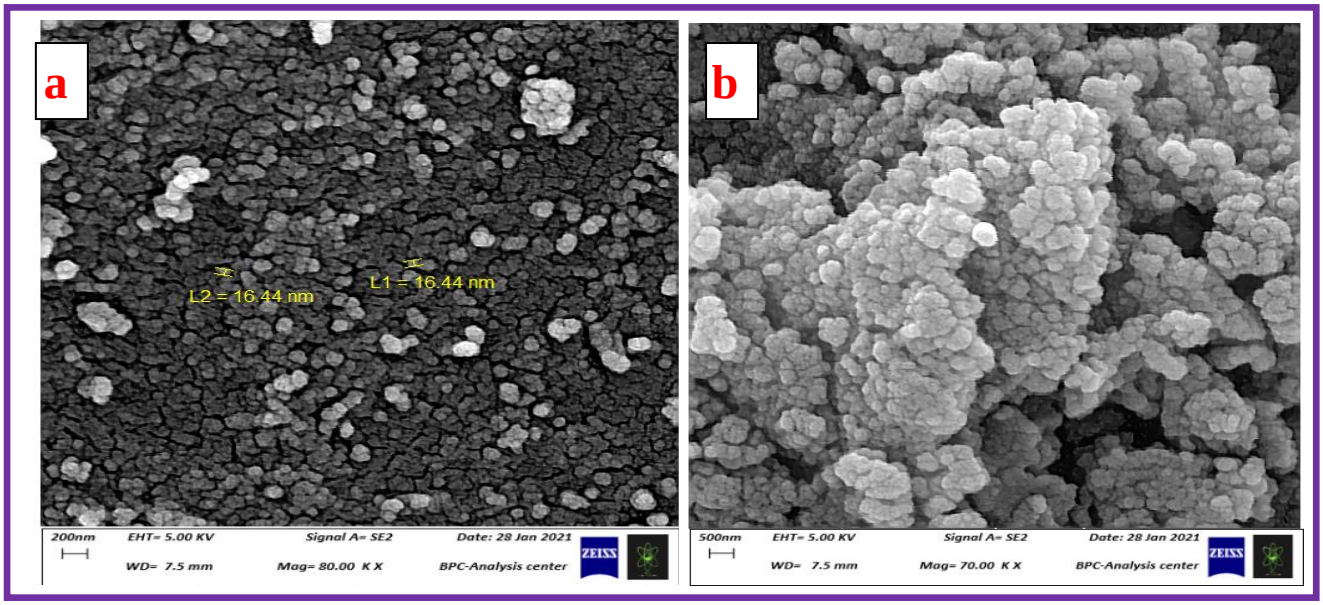
شكل (4-32) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوية للمتراكب النانوي
GO - γ- Al_2O_3

4-4 المجهر الالكتروني الماسح Field Emission Scanning electronmicroscopy

4-4-1قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ- Al_2O_3

Measure Scanning electron microscopy of γ- Al_2O_3

فحص المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الالمنيوم النانوي γ- Al_2O_3 كما موضح في الشكل (4-33) (a , b) يوضح ان الدقائق النانوية تكون على شكل حبيبات كروية الشكل وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (16.44 nm , 16.44) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية [132].

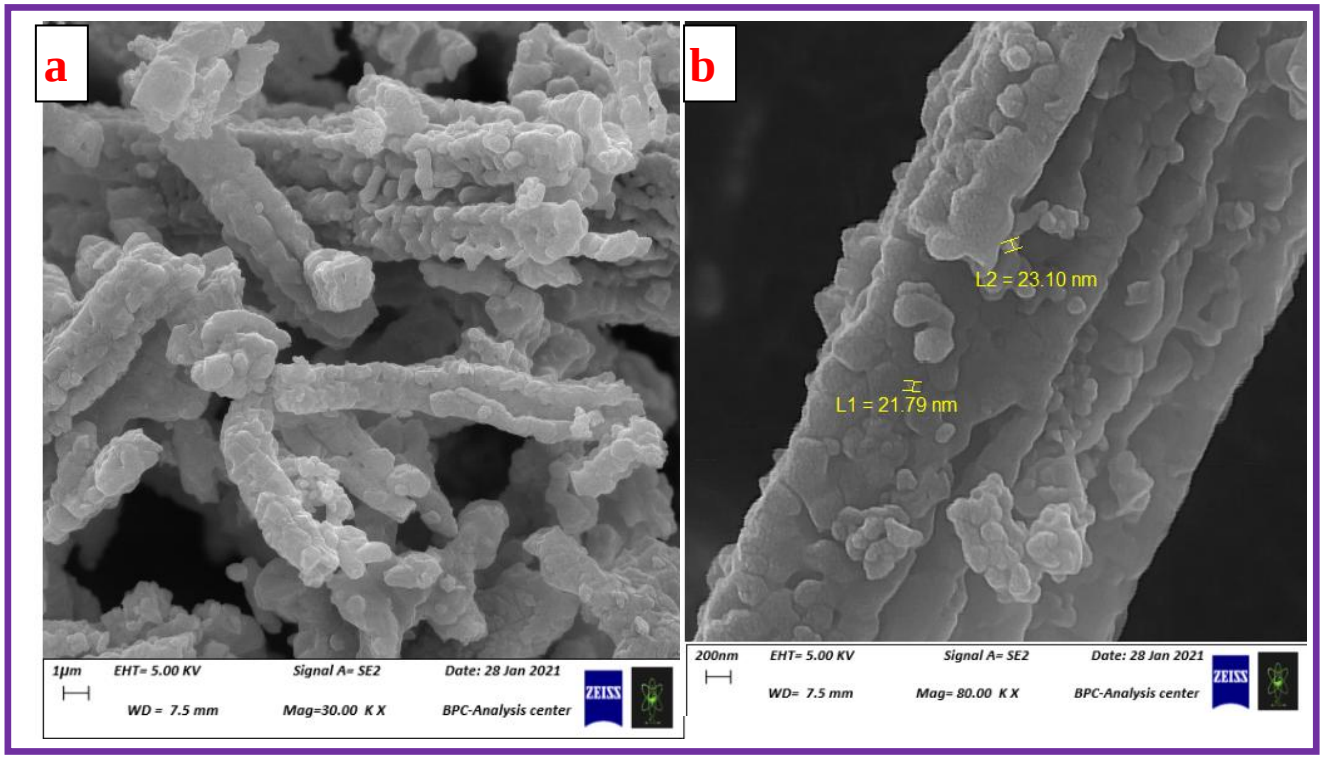


الشكل (4-33):قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الالمنيوم النانوي

2-4-4 قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4

Measure Scanning electron microscopy of Co_3O_4

فحص المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكوبلت النانوي Co_3O_4 كما موضح في الشكل (34-4) (a , b) يوضح ان الدقائق النانوية تكون على اشكال تشبه العناقيد وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (21.79 , 23.10 nm) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية [133].

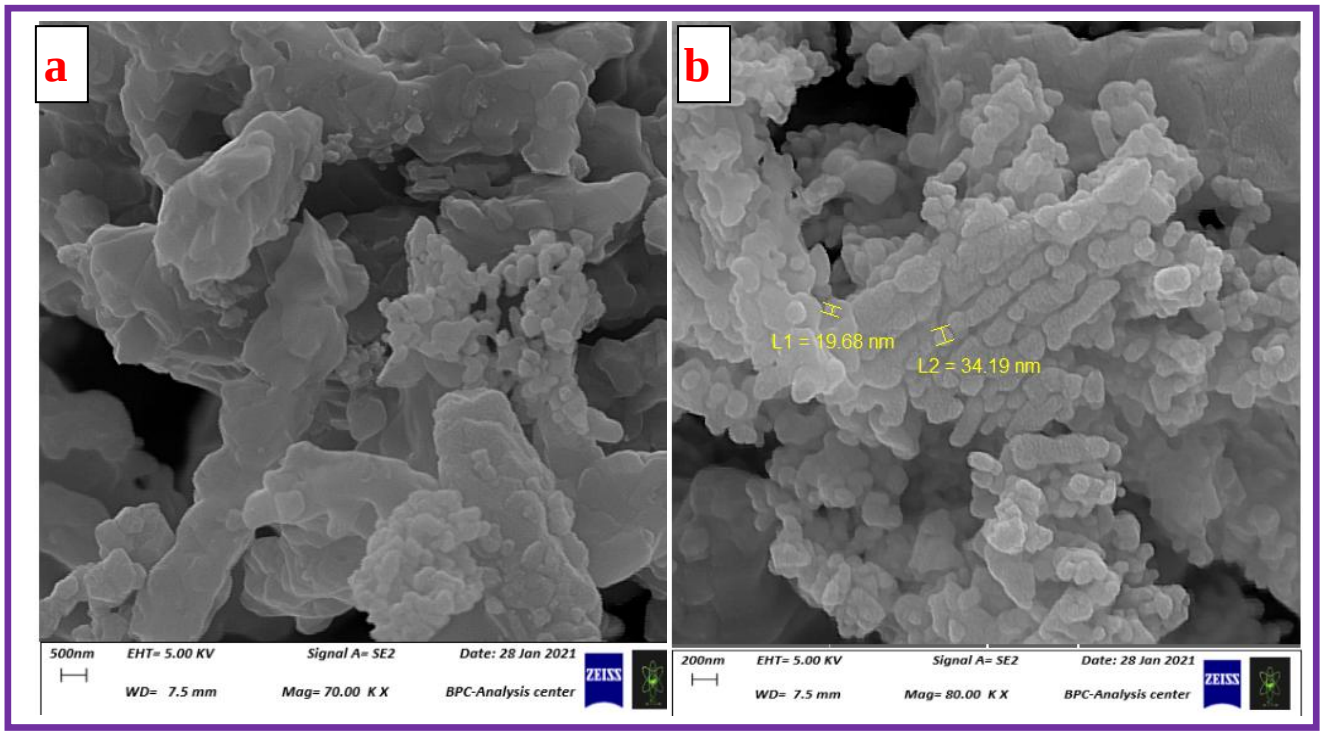


الشكل (34-4):قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكوبلت النانوي

3-4-4 قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المولبيدينيوم النانويMoO_3

Measure Scanning electron microscopy of MoO3

فحص المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي MoO3 كما موضح في الشكل (35-4) (a , b) يوضح ان الحبيبات النانوية تكون مفصولة عن بعضها وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (19.68 , 34.19 nm) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية [134].

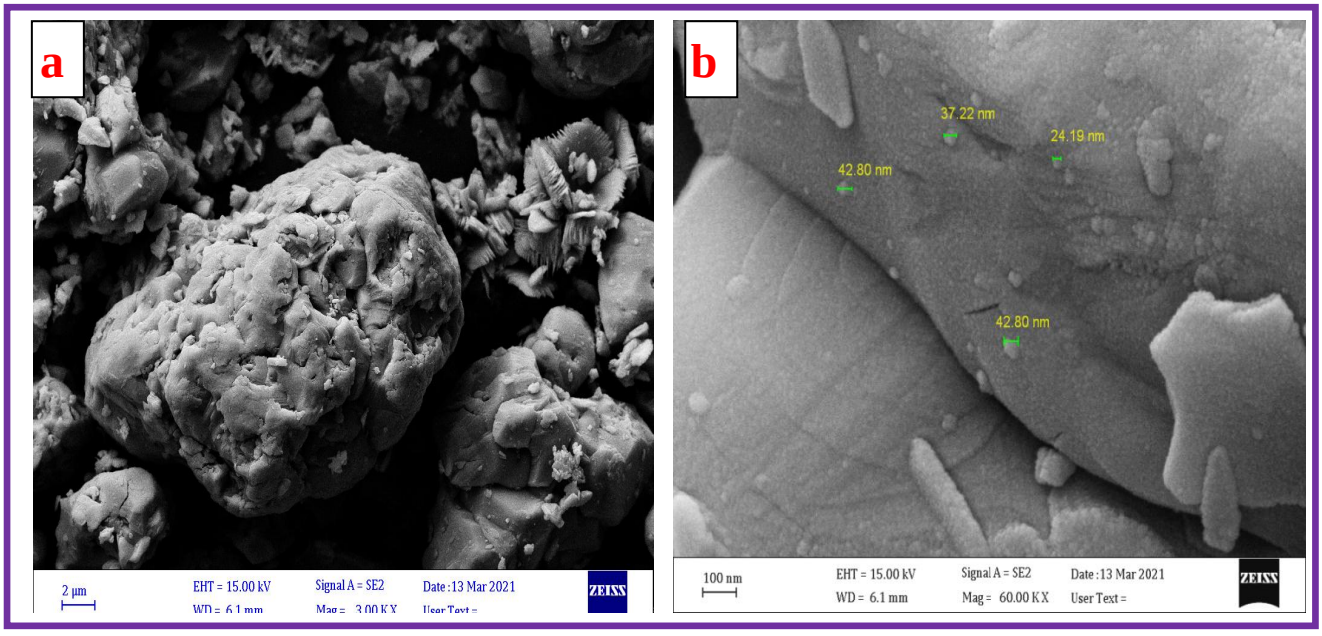


الشكل (4-35):قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المولبيدينيوم النانوي

4-4-4 قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد النحاس النانويCuO

Measure Scanning electron microscopy of CuO

فحص المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد النحاس النانوي CuO كما موضح في الشكل (4-36) (a , b) يوضح ان البنية النانوية ذات شكل شبيه بالكرة وتتكون من العديد من الكرات المرتبطة مع بعضها وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (24.19 , 42.8 nm) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية [135].

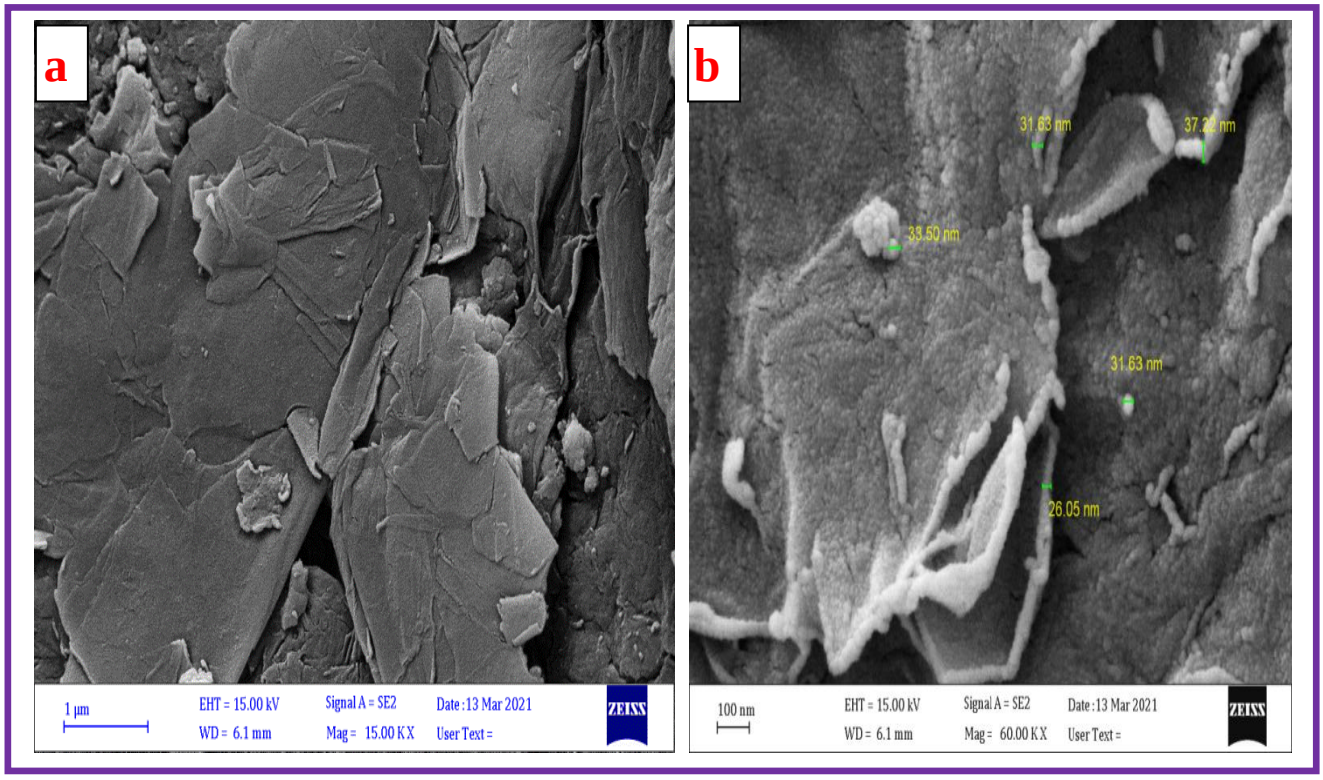


الشكل (4-36) قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد النحاس النانوي

5-4-4 قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانويGO

Measure Scanning electron microscopy of GO

فحص المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي GO كما موضح في الشكل (4-37) (a , b) يوضح انه تم تحضير هذا الاوكسيد بشكل طبقات وتكون مفصولة بعضها البعض وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (26.05 , 37.22 nm) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم [136].

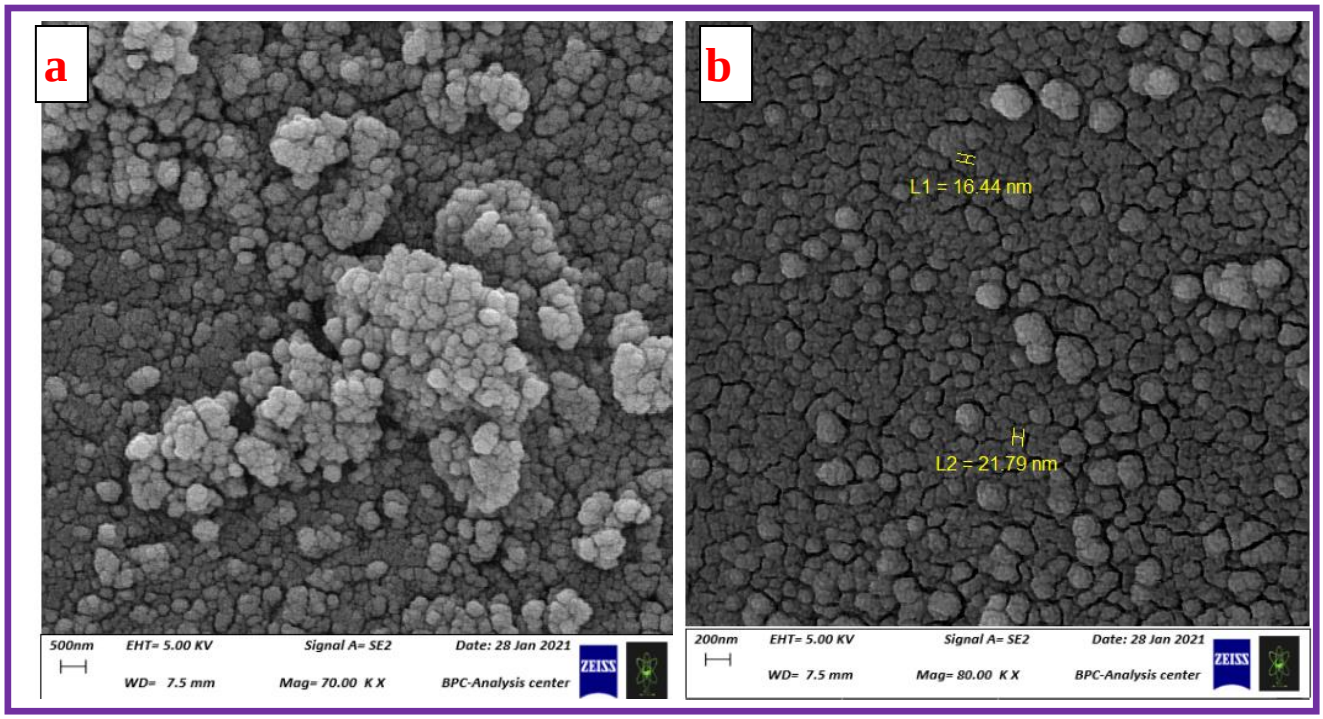


الشكل (4-37):قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي

6-4-4 قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي$CoMo/\gamma- Al_2O_3$

Measure Scanning electron microscopy of $CoMo/\gamma- Al_2O_3$

فحص المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي CoMo/γ- Al2O3 كما موضح في الشكل (4-38) (a , b) يوضح ان الدقائق النانوية تكون على شكل حبيبات كروية الشكل ولان الكمية الاكبر في المتراكب هي للكاما الومينا لذلك هنالك تشابه صورة المجهر الالكتروني الماسح وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (16.44 , 21.79 nm) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية [137].

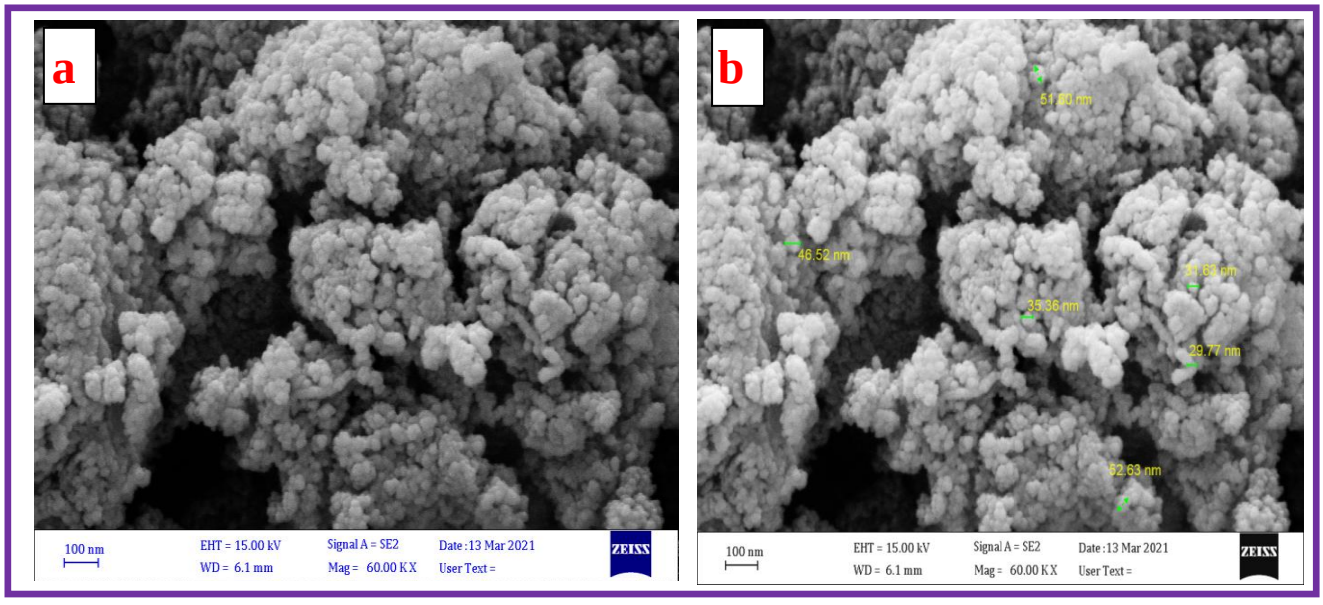


الشكل (4-38):قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$

4-4-7 قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي $GO - \gamma\text{-}Al_2O_3$

Measure Scanning electron microscopy of $GO - \gamma\text{-}Al_2O_3$

فحص المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي GO - γ- Al2O3 كما موضح في الشكل (4-39) (a , b) يوضح ان الدقائق النانوية تكون على شكل حبيبات كروية الشكل ولان الكمية الاكبر في المتراكب هي للكاما الومينا لذلك هنالك تشابه صورة المجهر الالكتروني الماسح وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (52.63 nm , 29.77) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية.

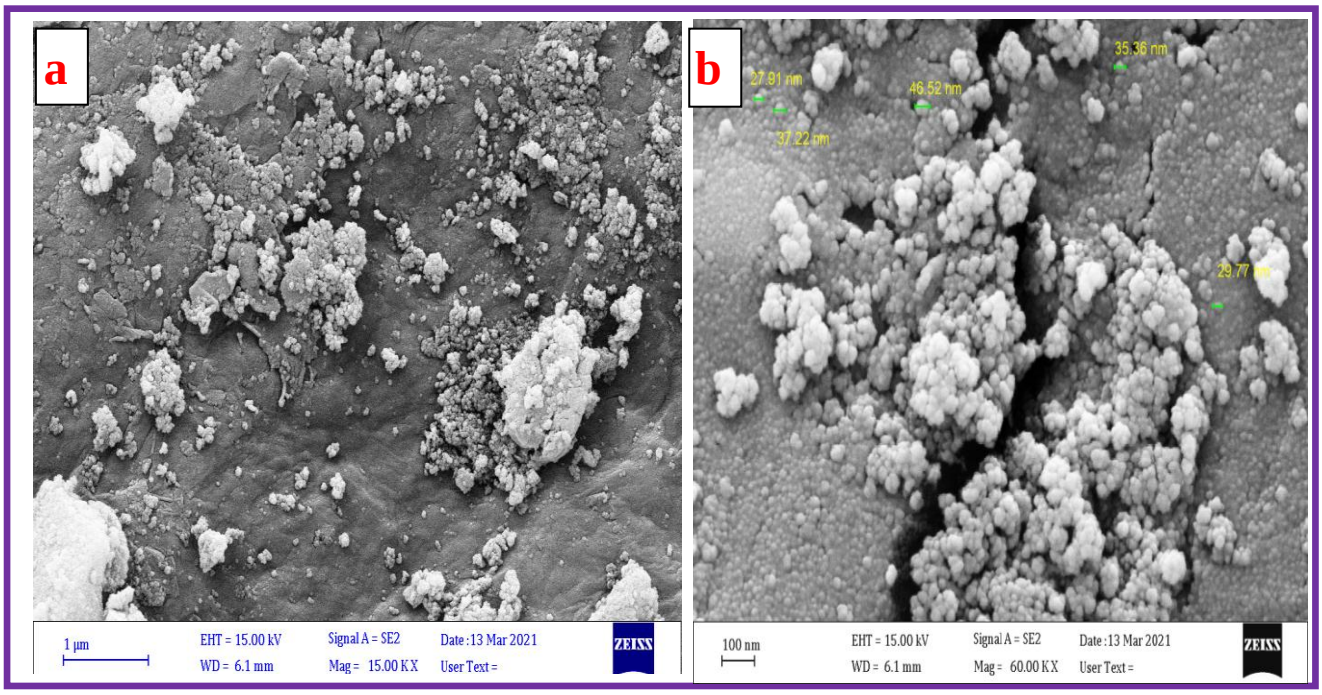


الشكل(4-39) قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي $GO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$

8-4-4 قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي GO –CuO- γ- Al_2O_3

Measure Scanning electron microscopy of GO –CuO- γ-Al_2O_3

فحص المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي GO –CuO- γ- Al2O3 كما موضح في الشكل (4-40) (a , b) يوضح ان الدقائق النانوية تكون على شكل حبيبات كروية الشكل وكذلك وجود صفائح من اوكسيد الكرافين النانوي وان حجم الدقائق النانوي يكون بحدود (52.63 nm , 29.77) وان توزيعها يكون بشكل غير منتظم وايضا يمكن ملاحظة ظهور تكتلات لبعض الدقائق النانوية .



الشكل (4-40) قياس المجهر الالكتروني الماسح للمتراكب النانوي
GO –CuO- γ- Al_2O_3

5-4 قياس المساحة السطحية The surface area (BET)

المساحة السطحية للمتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$,Al_2O_3-GO,GO-CuO-Al_2O_3) تم قياسها باستخدام طريقة (BET) والمقصود بها (Branuuer – Emmette – Teller) والتي تتضمن استخدام النتروجين السائل بدرجة حرارة (77K) . وتستخدم نظرية (BET) في الوقت الحالي كمعادلة معيارية لتحليل الامتزاز الايزوثيرمي بغية الحصول على مساحة سطحية محددة للأجسام الصلبة . وكانت المساحة السطحية للمتراكب النانوي ($CoMo/\gamma. Al_2O_3$) هي ($131.9\ m^2/g$) وللمتراكب النانوي (GO γ- Al_2O_3) هي ($161.81\ m^2/g$) وللمتراكب النانوي (GO-CuO-Al_2O_3) هي ($20.587\ m^2/g$) .

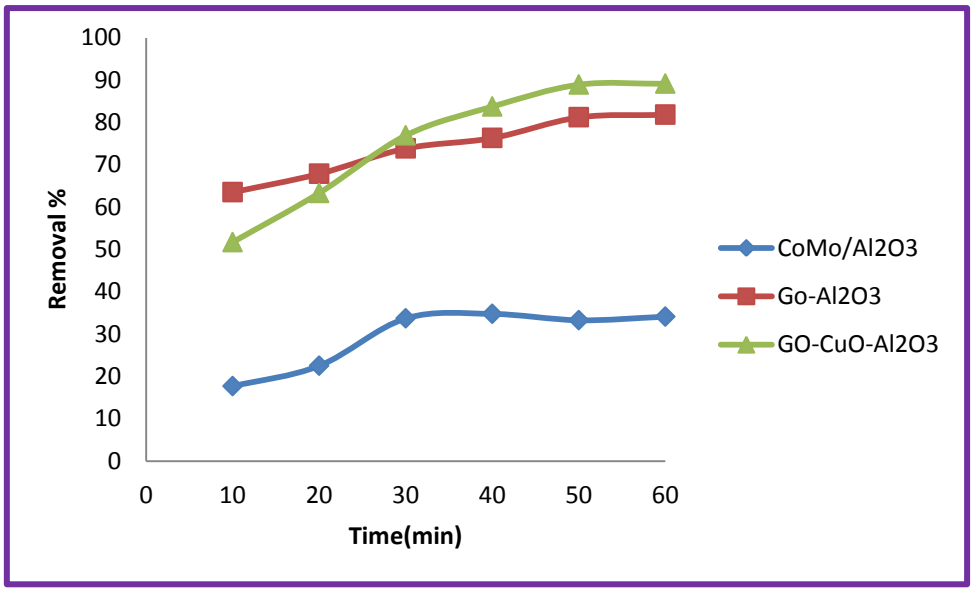
6-4 تحديد الظروف المثلى للامتزاز Optimum condition for adsorption

1-6-4 تحديد زمن الاتزان (Determination of Equilibrium Time)

تمت دراسة تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$, GO γ- Al_2O_3 , GO-CuO- γ- Al_2O_3) عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام تركيز ثابت من الصبغة (10ppm) و (0.1g) من المادة المازة وعند ازمنة مختلفة (10,20,30,40,50,60 min) . وبينت النتائج كما موضحة في الجدول (4-17) والشكل (4 -41) ان زمن الاتزان للمتراكب النانوي ($CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$) هو (40 min) وللمتراكب النانوي (GO γ- Al_2O_3) هو (60 min) وللمتراكب النانوي (GO-CuO- γ- Al_2O_3) هو (60 min) .

جدول (4-17) تاثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$, GO- γ- Al_2O_3, GO-CuO- γ- Al_2O_3)

Time (min)	$CoMo/Al_2O_3$		$Go\text{-}Al_2O_3$		$GO\text{-}CuO\text{-}Al_2O_3$	
	C_e (ppm)	Rmoval %	C_e (ppm)	Rmoval %	C_e (ppm)	Rmoval %
10	8.231	17.69	3.648	63.52	4.829	51.71
20	7.749	22.51	3.212	67.88	3.667	63.33
30	6.963	33.7	2.6134	73.87	2.305	76.95
40	6.523	34.77	2.367	76.33	1.623	83.77
50	6.673	33.27	1.877	81.23	1.104	88.96
60	6.589	34.11	1.852	81.84	1.082	89.18



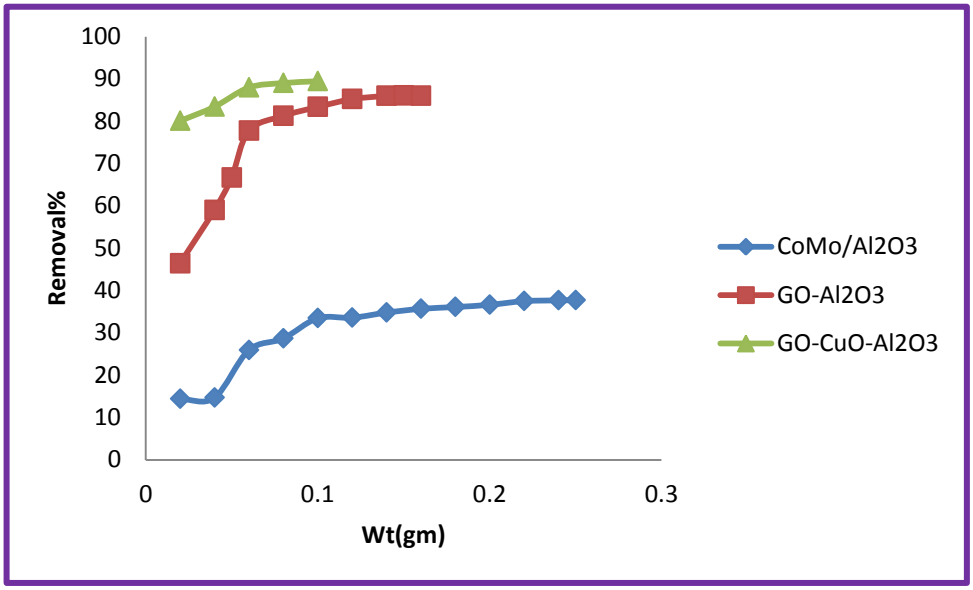
الشكل (4-41) تاثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$, $GO-Al_2O_3$,$GO-CuO-Al_2O_3$)

4-6-2 تأثير وزن السطح الماز (Effect Adsorbent Weight)

تم دراسة تأثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة (Rhodamine B) من خلال تغير وزن المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$, GO γ- Al_2O_3 , GO-CuO- γ- Al_2O_3) مع بقاء التركيز الأصلي لصبغة (RhodamineB) ثابت (10ppm) والحرارة ثابتة عند (25^oC) وزمن ثابت (40 min) بالنسبة لـ ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$) و (60 min) بالنسبة لـ (GO γ- Al_2O_3) و (GO-CuO- γ- Al_2O_3). و النتائج موضحة في الجدول (4-18) والشكل (4 - 42). وكانت اعلى نسبة لازالة المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$ عند الوزن (0.25 g) واعلى نسبة لازالة المتراكب النانوي GO γ- Al_2O_3 عند الوزن (0.15 g) وعلى نسبة لازالة المتراكب النانوي GO-CuO- γ- Al_2O_3هي عند الوزن (0.1 g) .

جدول (4-18) تاثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$, Al_2O_3-GO,GO-CuO-Al_2O_3)

$CoMo/Al_2O_3$			$Go-Al_2O_3$			$GO-CuO-Al_2O_3$		
Wt (gm)	C_e (ppm)	Rmoval %	Wt (gm)	C_e (ppm)	Rmoval %	Wt (gm)	C_e (ppm)	Rmoval %
0.02	8.561	14.39	0.02	5.361	46.39	0.02	1.991	80.09
0.04	8.532	14.68	0.04	4.101	58.99	0.04	1.657	83.43
0.06	7.4102	25.90	0.06	2.225	77.75	0.06	1.203	87.97
0.08	7.133	28.67	0.08	1.875	81.25	0.08	1.0966	89.034
0.1	6.653	33.47	0.1	1.662	83.38	0.1	1.0542	89.458
0.12	6.642	33.58	0.12	1.477	85.23			
0.14	6.521	34.79	0.14	1.401	85.99			
0.16	6.432	35.68	0.15	1.394	86.06			
0.18	6.389	36.11						
0.2	6.337	36.63						
0.22	6.25	37.5						
0.24	6.232	37.68						
0.25	6.229	37.71						



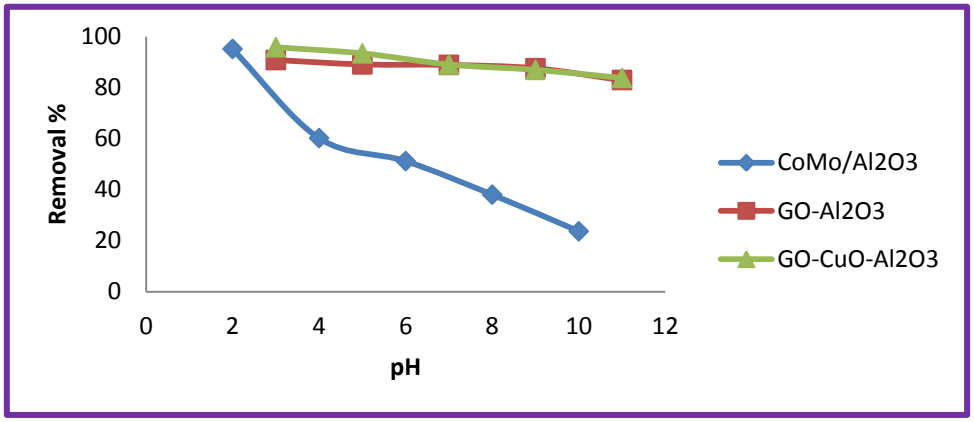
شكل (4-42) تاثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$, $GO-Al_2O_3$,GO-CuO-Al_2O_3)

3-6-4 تاثير الدالة الحامضية على الامتزاز (Effect of pH)

إنّ تأثـــــير الــدالة الحامضيــة على امتزاز صبغـــة الرادومين B على سطــح المتـراكب النانــوي $CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$ تم دراستها بتغير الدالـة الحامضية ضمن مدى (2-4-6-8-10) اما السطحين $GO-\ \gamma-\ Al_2O_3$ و $GO-CuO-\gamma\ Al_2O_3$ فتمت دراستها ضمن المدى (3-5-7-9-11) وبتركيز (10ppm) مع الحفاظ على درجة الحرارة والزمن والوزن ثابت لكل سطح . والنتائج موضحة في الجدول (4-19) والشكل (4-43) . اذ كانت افضل دالة حامضية لامتزاز صبغة الرادومين B باستخدام المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$ هي pH=2 . وافضل دالة حامضية لازالة الصبغة باستخدام المتراكب النانوي $GO-CuO-Al_2O_3$ والمتراكب النانوي Al_2O_3-GO هي pH=3 .

جدول (4-19) تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكبات النانوية $CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$, $GO-\ \gamma-\ Al_2O_3$, $GO-CuO-Al_2O_3$

$CoMo/Al_2O_3$			$GO-Al_2O_3$			$GO-CuO-Al_2O_3$		
pH	C_e (ppm)	Rmoval %	pH	C_e (ppm)	Rmoval %	pH	C_e (ppm)	Rmoval %
2	0.492	95.08	3	0.926	90.74	3	0.424	95.76
4	3.986	60.14	5	1.095	89.05	5	0.665	93.35
6	4.887	51.13	7	1.116	88.84	7	1.102	88.98
8	6.203	37.97	9	1.247	87.53	9	1.311	86.89
10	7.639	23.61	11	1.708	82.92	11	1.629	83.71

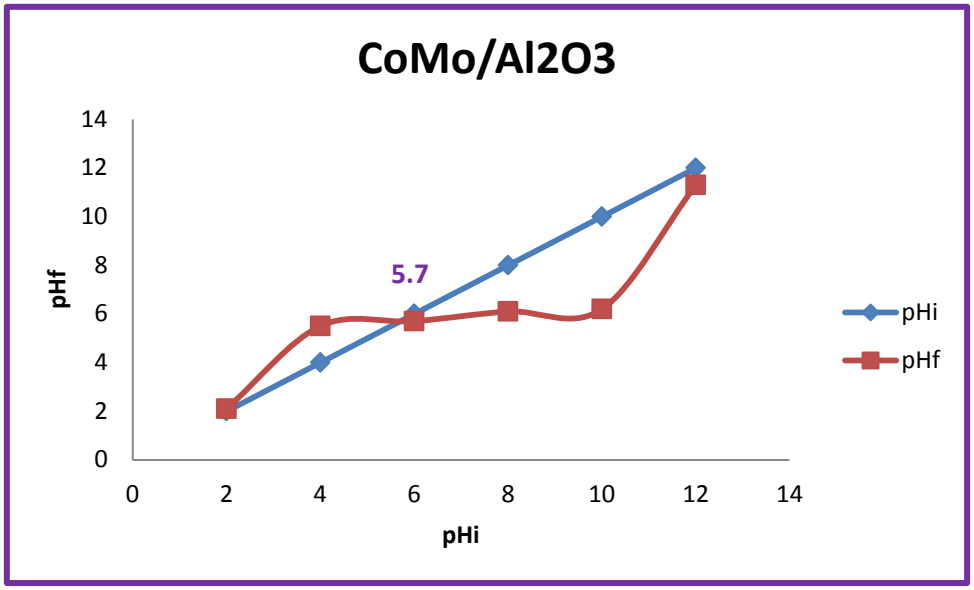


شكل (4-43) تاثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$, Al_2O_3-GO ,$GO-CuO-Al_2O_3$)

ان تأثير الاس الهيدروجيني pH على امتزاز صبغة الرادومين يزداد مع نقصان الدالة الحامضية ، تغير الاس الهيدروجيني ينتج تغيرات في المكونات الايونية وشحنة السطح ، حيث في المحيط الحامضي تصبح صبغة الرادومين B متاينة بشحنة موجبة وتتكون جزيئات احادية (mono meric molecules) لذلك جزيئات الصبغة تستطيع الدخول بسهولة في السطح، عند زيادة الدالة الحامضية يزداد تراكم جزيئات صبغة الرادومين B لتكوين جزيئات اكبر (dimer) هذه الجزيئات غير قادرة على دخول المسامات نتيجة لحجمها الكبير لذلك تقل نسبة الازالة عند زيادة الدالة الحامضية [138].

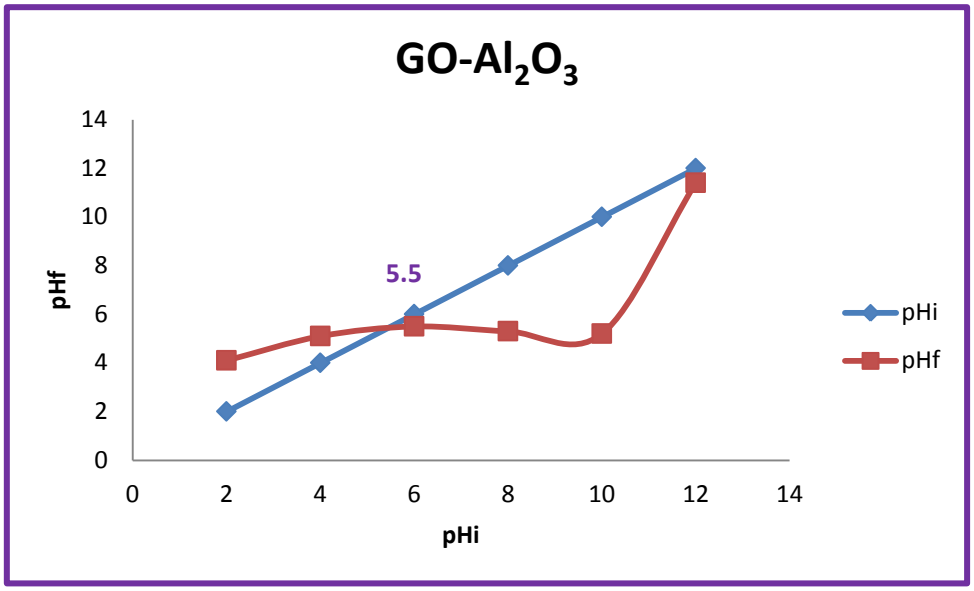
4-6-4 تحديد نقطة الشحنة الصفري Determination of pH point zero charge

يلاحظ من خلال الدراسة ان قيم (pHpzc) عند نقطة شحنة الصفر للمتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3 هي (5.7) و للمتراكب النانوي GO-CuO- γ- Al_2O_3 هي (6.4) وللمتراكب النانوي GO- γ- Al_2O_3 هي (5.5)كما موضح في الاشكال (4-44) و (4-45) و (4-46). وتعتبر pHpzc خاصية مهمة اذ تبين قاعدية او حامضية السطح الماز ، فاذا كانت قيمة pH>pHpzc يكون السطح سالب الشحنة واذا كانت قيمة pH<pHpzc يكون السطح موجب، اي ان السطوح قيد الدراسة تكون موجبة الشحنة [139] .



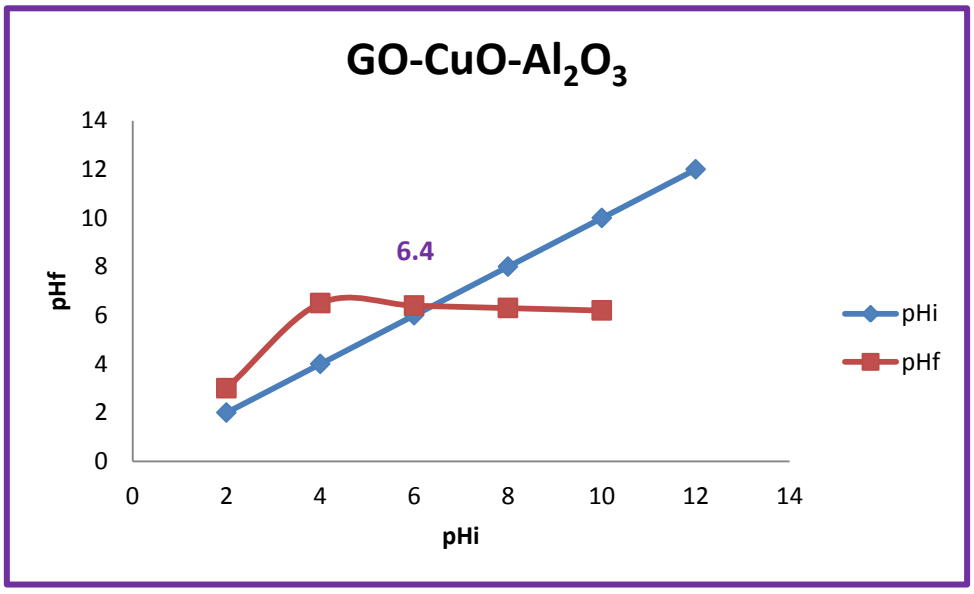
شكل (4-44) تأثير pHpzc على سطح المتراكب النانوي

CoMo/γ. Al_2O_3



شكل (4-45) تأثير pHpzc على سطح المتراكب النانوي

GO- γ- Al_2O_3



شكل (4-46) تأثير pHpzc على سطح المتراكب النانوي

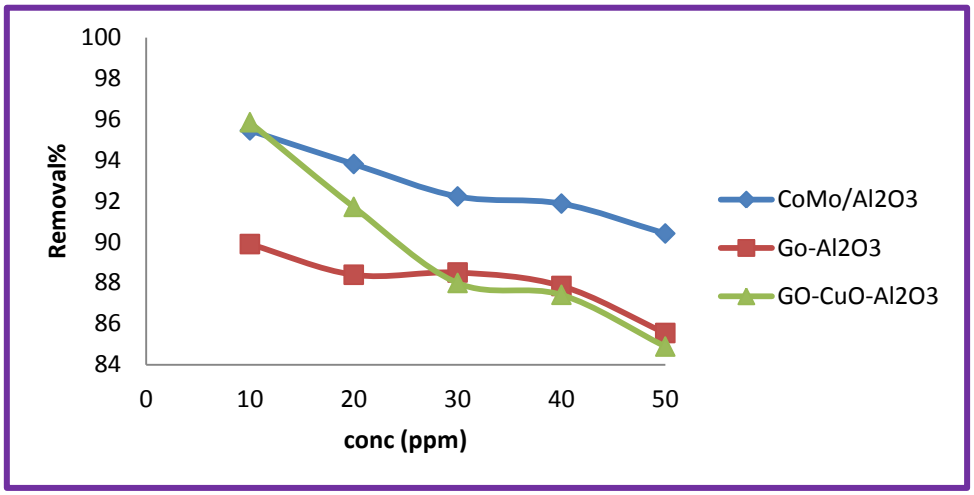
GO-CuO-Al_2O_3

5-6-4 تاثير التركيز على الامتزاز Effect of concentration

إنّ تأثـــــير التركيز على امتزاز صبغـــة الرادومين B على سطـوح المتـراكبات النانـــوية (CoMo/γ. Al_2O_3, Al_2O3-GO,GO-CuO-Al_2O_3) تـم دراسـتها ضـمن المـدى (10-50 ppm) مع الحفاظ على درجة الحرارة والزمن والوزن والدالة الحامضية ثابتة لكل سطح . والنتائج موضحة في جدول (4-20) والشكل (4-47) . اذ نجد ان اعلى نسبة مئوية للامتزاز كانت عند تركيز (10ppm) بالنسبة للسطوح الثلاثة .

جدول (4-20) تأثير التركيز على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكبات النانوية CoMo/γ. Al_2O_3 , Al_2O3-GO , GO-CuO-Al_2O_3

$CoMo/Al_2O_3$			$GO-Al_2O_3$			$GO-CuO-Al_2O_3$		
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	Rmoval %	Co (ppm)	Ce(ppm)	Rmoval %	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	Rmoval %
10	0.455	95.45	10	1.011	89.89	10	0.415	95.85
20	1.239	93.805	20	2.321	88.39	20	1.658	91.71
30	2.334	92.22	30	3.449	88.5	30	3.602	87.99
40	3.252	91.87	40	4.863	87.84	40	5.033	87.41
50	4.796	90.408	50	7.227	85.54	50	7.56	84.88



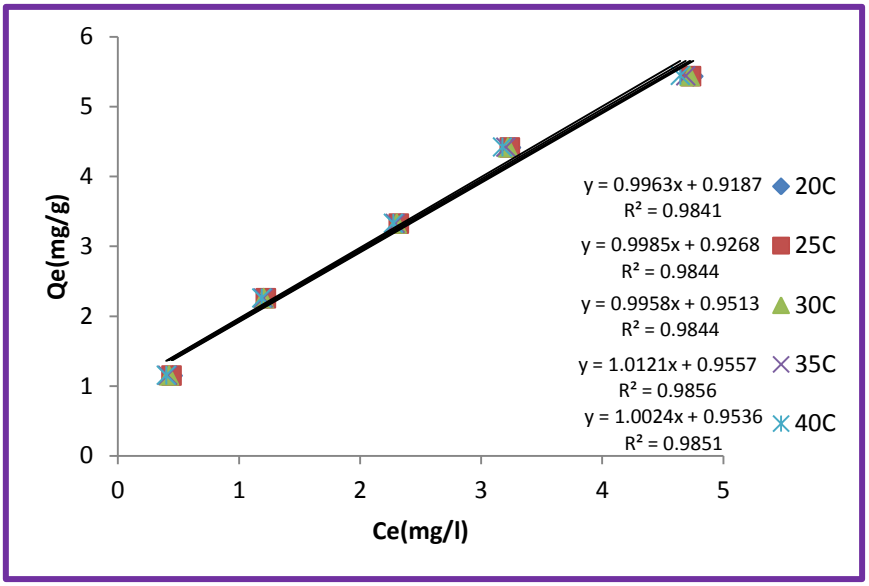
شكل (4-47) تاثير التركيز على النسبة المئوية لازالة صبغة الرادومين B باستخدام المتراكبات النانوية CoMo/γ. Al_2O_3 , Al_2O_3-GO , GO-CuO-Al_2O_3

6-6-4 تاثير درجة الحرارة Effect of temperature

تم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على أمتزاز صبغة Rhodamine B على سطوح المتراكبات النانوية ($CoMo/\gamma.Al_2O_3$, Al_2O_3-GO , GO-CuO-Al_2O_3) وذلك بأخذ تراكيز من الصبغة ضمن مدى (10-50 ppm) وتثبيت الظروف الأخرى من زمن ووزن ودالة حامضية والنتائج موضحة في الجدول (4-21) والشكل (4-48) بالنسبة للمتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$ والجدول (4-22) والشكل (4-49) بالنسبة للمتراكب النانوي Al_2O_3-GO والجدول (4-23) والشكل (4-50)بالنسبة للمتراكب النانوي GO-CuO-Al_2O_3.

جدول (4-21) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$

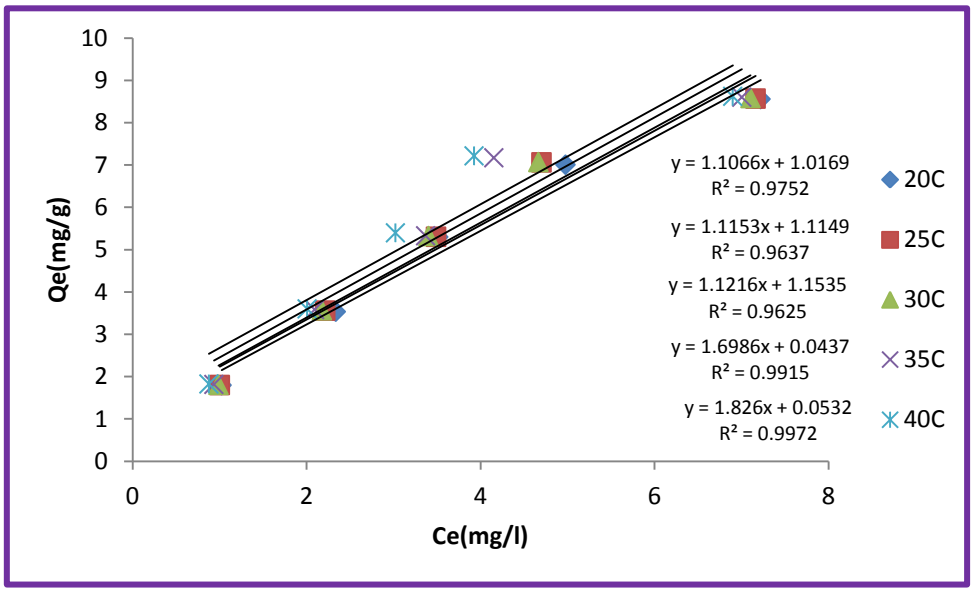
C_0 ppm	40 °C		35 °C		30 °C		25 °C		20 °C	
	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g
10	0.451	1.14588	0.442	1.14696	0.421	1.14948	0.409	1.15092	0.399	1.15212
20	1.232	2.25216	1.221	2.25348	1.203	2.25564	1.199	2.25612	1.187	2.25756
30	2.331	3.32028	2.319	3.32172	2.302	3.32376	2.289	3.32532	2.274	3.32712
40	3.245	4.4106	3.236	4.41168	3.221	4.41348	3.203	4.41564	3.175	4.419
50	4.751	5.42988	4.732	5.43216	4.722	5.43336	4.689	5.43732	4.644	5.44272



شكل (4-48) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$

جدول (4-22) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي Go-γ. Al_2O_3

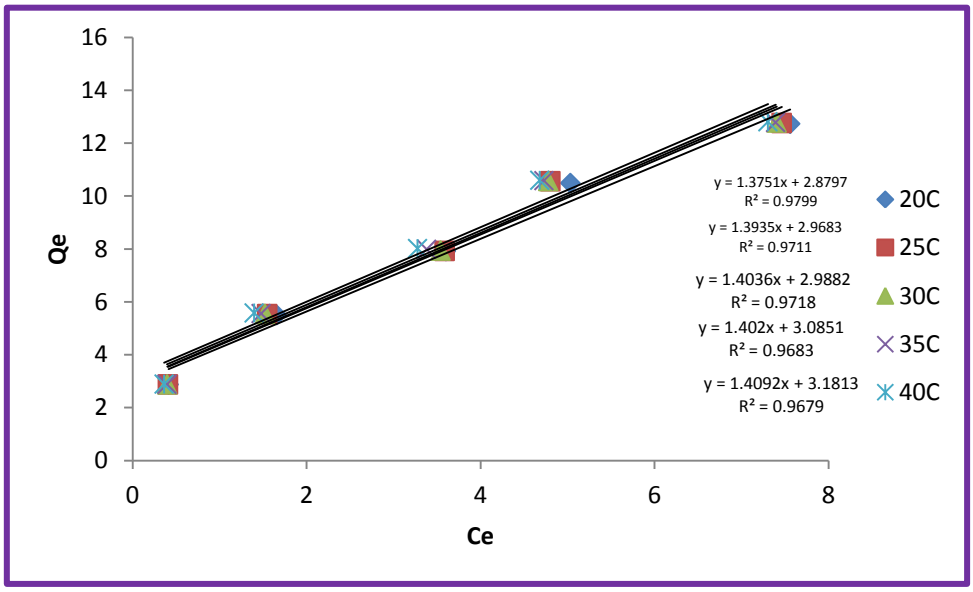
C_0 ppm	40 °C		35 °C		30 °C		25 °C		20 °C	
	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g
10	1.023	1.7954	1.003	1.7994	0.988	1.8024	0.935	1.813	0.878	1.8244
20	2.336	3.5328	2.215	3.557	2.177	3.5646	2.093	3.5814	2.007	3.5986
30	3.514	5.2972	3.489	5.3022	3.402	5.3196	3.369	5.3262	3.022	5.3956
40	4.977	7.0046	4.701	7.0598	4.665	7.067	4.153	7.1694	3.926	7.2148
50	7.219	8.5562	7.162	8.5676	7.104	8.5792	7.0036	8.59928	6.8991	8.62018



شكل (4-49) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-γ. Al_2O_3

جدول (4-23) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B باستخدام المتراكب النانوي Go-CuO-γ. Al_2O_3

C_0 ppm	40 °C		35 °C		30 °C		25 °C		20 °C	
	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g	C_e ppm	Q_e mg/g
10	0.415	2.8755	0.407	2.8779	0.398	2.8806	0.396	2.8812	0.363	2.8911
20	1.658	5.5026	1.548	5.5356	1.522	5.5434	1.478	5.5566	1.398	5.5806
30	3.602	7.9194	3.588	7.9236	3.541	7.9377	3.381	7.9857	3.276	8.0172
40	5.033	10.4901	4.803	10.5591	4.779	10.5663	4.729	10.5813	4.681	10.5957
50	7.56	12.732	7.462	12.7614	7.404	12.7788	7.392	12.7824	7.304	12.8088



شكل (4-50) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO-γ. Al_2O_3

ان النتائج الموضحة في الجداول (4-21) و (4-22) و (4-23) والاشكال (4-48) و (4-49) و (4-50) لامتزازصبغة Rhodamine B على سطوح المتراكبات النانوية CoMo/γ Al_2O_3 و Go-CuO-γ. Al_2O_3 و Go-γ. Al_2O_3 في درجات حرارية مختلفة تبين ان عملية الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة. ويمكن تفسير ذلك على أنّ المواقع الفعالة للامتزاز على السطح الماز تزداد بزيادة درجة الحرارة ، وكذلك بزيادة درجة الحرارة تزداد مسامية السطح ويزداد حجم المسام في السطح الماز، وكذلك تقل لزوجة المحلول وزيادة الطاقة الحركية التي

تزيد من حركة جزيئات الصبغة بالتالي تزداد كمية الامتزاز[140,141]. نتيجة تكسر قوى الارتباط بينهما. وهذا التفسير يتفق مع القيمة الموجبة للتغير في الأنثالبي (ΔH) والذي يعني ان العملية ماصة للحرارة.

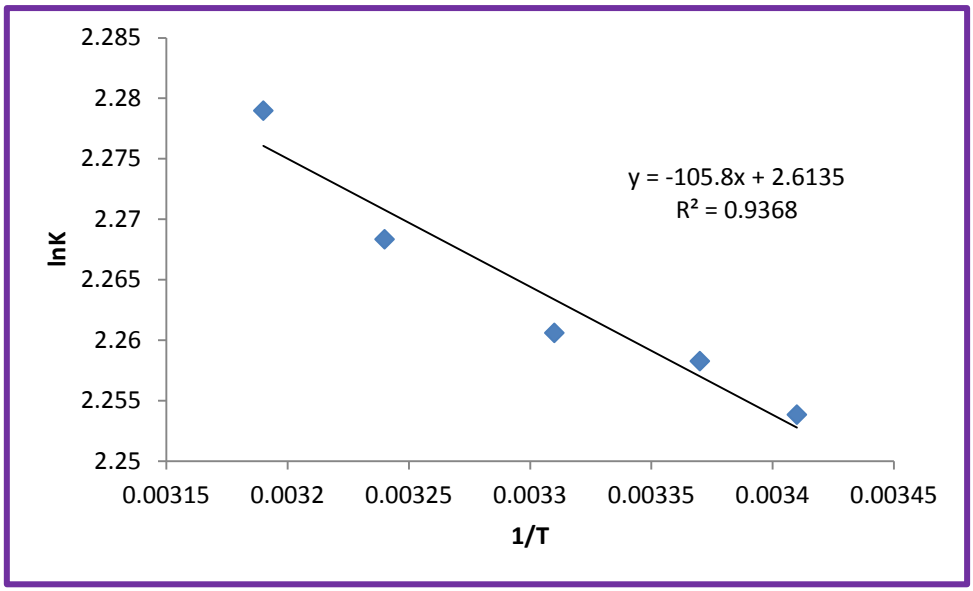
7-4 حساب الدوال الثرموداينامية للامتزاز

(Thermodynamic functions Calculation for Adsorption)

لتفسير الكثير من التفاعلات ومن ضمنها الامتزاز نحتاج النتائج التي نحصل عليها من قيم الدوال الثرموداينامية حيث تعطينا معلومات عن طبيعة القوى المسيطرة عليها و اتجاه سيرها اذ تعطي معلومات مهمة جدا عن كيفية انتظام الجزيئات في الانظمة المختلفة الناتجة من التداخلات بين الجزيئات بين بجميع انواعها. و تعطي قيمة التغير في الانثالبي (ΔH) دلالة واضحة للقوى الناشئة من التداخل بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز وتم حساب قيمة التغير في الانثالبي من خلال معادلة فانت - هوف (2-13) والنتائج موضحة الجدول (4-24) و (4-25) و (4-26) والاشكال (4-51) و (4-52) و (4-53).

جدول (4-24) قيم ثابت الاتزان K في عملية امتزاز صبغة Rhodamin B على المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$ عند درجات حرارية مختلفة

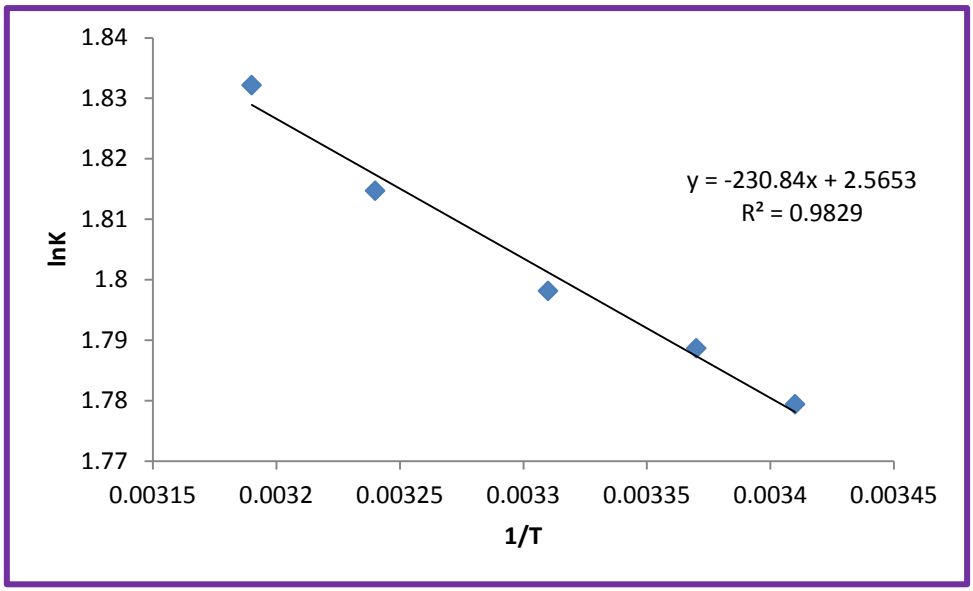
C_0 ppm	T °c	Tk	1/T	C_e ppm	q_e mg/g	q_e ppm	K	lnK
50 ppm	20	293	0.00341	4.751	5.42988	45.249	9.5241	2.253825
	25	298	0.00337	4.732	5.43216	45.268	9.566357	2.258252
	30	303	0.00331	4.722	5.43336	45.278	9.588734	2.260589
	35	308	0.00324	4.689	5.43732	45.311	9.663254	2.26833
	40	313	0.00319	4.644	5.44272	45.356	9.766581	2.278966



الشكل (4-51) رسم علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب CoMo/γ. Al_2O_3 النانوي

جدول (4-25) قيم ثابت الاتزان K في عملية امتزاز صبغة Rhodamin B على المتراكب Go- γ. Al_2O_3 النانوي عند درجات حرارية مختلفة

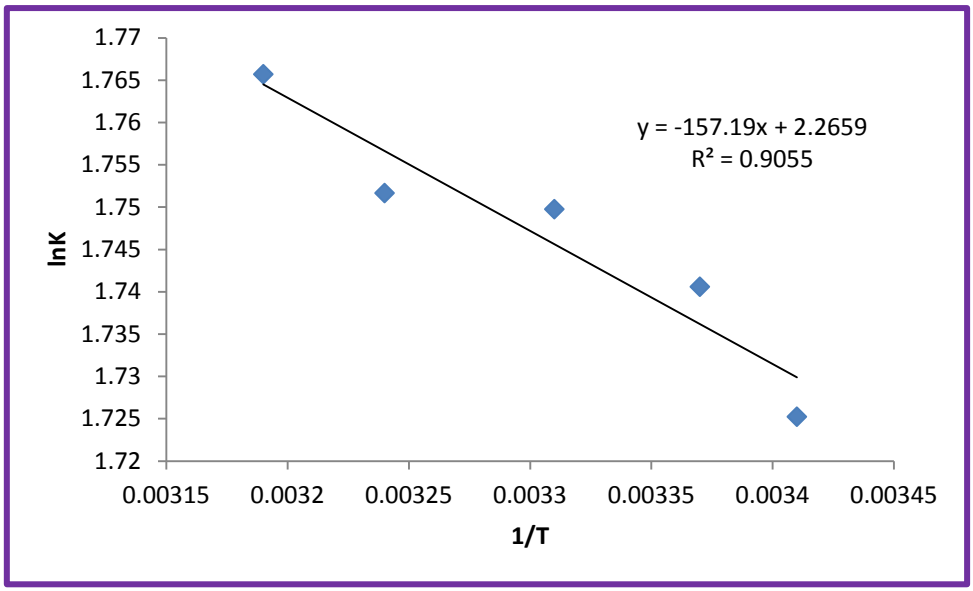
C_0 ppm	T °c	Tk	1/T	C_e ppm	q_e mg/g	q_e ppm	K	lnK
50 ppm	20	293	0.00341	7.219	8.5562	42.78	5.926	1.779
	25	298	0.00337	7.162	8.5676	42.84	5.981	1.789
	30	303	0.00331	7.104	8.5792	42.9	6.038	1.798
	35	308	0.00324	7.0036	8.59928	43	6.139	1.815
	40	313	0.00319	6.8991	8.62018	43.1	6.247	1.832



الشكل (4-52) رسم علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3

جدول (4-26) قيم ثابت الاتزان K في عملية امتزاز صبغة Rhodamin B على المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3 عند درجات حرارية مختلفة

C_0 ppm	T °c	Tk	1/T	C_e ppm	q_e mg/g	q_e ppm	K	lnK
50 ppm	20	293	0.00341	7.56	12.732	42.44	5.614	1.725
	25	298	0.00337	7.462	12.7614	42.54	5.701	1.741
	30	303	0.00331	7.404	12.7788	42.6	5.753	1.75
	35	308	0.00324	7.392	12.7824	42.61	5.764	1.752
	40	313	0.00319	7.304	12.8088	42.7	5.846	1.766



الشكل (4-53) رسم علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma.Al_2O_3$

وتم حساب التغير الطاقة الحرةΔG من المعادلة (2-15). ونتائج الدوال الثرموديناميكية موضحة في الجداول (4-27) و (4-28) و (4-29).

جدول (4-27) قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$

C◦ (ppm)	Thermodynamic function	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
50ppm	ΔH $kJ.mol^{-1}$	0.87814				
	ΔG $kJ.mol^{-1}$	-5.481	-5.585	-5.685	-5.798	-5.920
	ΔS $KJ.mol^{-1}.K^{-1}$	0.0216				

جدول (4-28) قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3

C◦ (ppm)	Thermodynamic function	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
50ppm	ΔH kJ.mol^{-1}	1.9159				
	ΔG kJ . mol^{-1}	-4.327	-4.424	-4.522	-4.639	-4.759
	ΔS KJ.mol^{-1}. K^{-1}	0.02129				

جدول (4-29) قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3

C◦ (ppm)	Thermodynamic function	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
50ppm	ΔH kJ.mol^{-1}	1.3046				
	ΔG kJ.mol^{-1}	-4.195	-4.305	-4.400	-4.477	-4.587
	ΔS KJ.mol^{-1}. K^{-1}	0.0188				

من خلال النتائج الموضحة في الجداول(4-27) و(4-28) و(4-29) يتبين ان قيم التغير في الانثالبي(ΔH)هي موجبة على سطوح المتراكبات CoMo/γ. Al_2O_3 و Go- γ. Al_2O_3 و Go-CuO- γ. Al_2O_3 دلالة على ان عملية الامتزاز على هذه المتراكبات ماصة للحرارة. اما القيم السالبة للتغير في الطاقة الحرة (ΔG) تدل على تلقائية عملية الامتزاز (spontaneous) والقيم الموجبة للانتروبي (ΔS) تشير الى ان الايونات الممتزة والمتداخلة تكون على السطح اقل انتظاماً اي انها ليست مقيدة عند حصول الامتزاز والامتصاص معاً عما

هي في المحلول [142]. وكما يتضح لنا من النتائج ان قيم (ΔH) المحسوبة هي اقل من ($40\ KJ.mol^{-1}$) اي ان الامتزاز يكون ذا طبيعة فيزياوية [143].

8-4 حركية الامتزاز (Adsorption Kinetics)

ان الدراسة الحركية على امتزاز صبغة Rhodamine B على سطوح المتراكبات النانوية $CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$ و $Go\text{-}CuO\text{-}\gamma.\ Al_2O_3$ و $Go\text{-}\gamma.\ Al_2O_3$ اجريت باستخدام تقنية الدفعة الواحدة (Batch method) وعند تركيز (10ppm) وفي مدى من الدرجات الحرارية (^0C 20-40) وتم تطبيق معادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة على هذه الدراسة(2-11) و (2-12). والنتائج موضحة في الجداول (4-30) و (4-31) و (4-32) والاشكال (4-54) و (4-55) و (4-56) و (4-57) و (4-58) و (4-59).

جدول (4-30) معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.\ Al_2O_3$

T= 20°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
8	2.099	2.3703	-0.7265	3.3751
16	1.892	2.4324	-0.86394	6.577865
24	1.426	2.5722	-1.26691	9.330534
32	0.986	2.7042	-1.89912	11.83344
40	0.487	2.8539		14.01591

T= 25°C				
Time	**Ce (ppm)**	**qt**	**ln(qe-qt)**	**t/qt**
8	2.023	2.3931	-0.7696	3.342944
16	1.842	2.4474	-0.89428	6.53755
24	1.419	2.5743	-1.26585	9.322923
32	0.978	2.7066	-1.89912	11.82295
40	0.479	2.8563	-0.7696	14.00413

T= 30ºC				
Time	**Ce (ppm)**	**qt**	**ln(qe-qt)**	**t/qt**
8	2.012	2.3964	-0.76895	3.338341
16	1.831	2.4507	-0.89355	6.528747
24	1.402	2.5794	-1.27118	9.304489
32	0.969	2.7093	-1.89313	11.81117
40	0.467	2.8599		13.9865

T= 35ºC				
Time	**Ce (ppm)**	**qt**	**ln(qe-qt)**	**t/qt**
8	**1.998**	**2.4006**	**-0.76507**	**3.3325**
16	**1.813**	**2.4561**	**-0.89209**	**6.514393**
24	**1.396**	**2.5812**	**-1.25632**	**9.298001**
32	**0.954**	**2.7138**	**-1.88322**	**11.79158**
40	**0.447**	**2.8659**	**-0.76507**	**13.95722**

T= 40ºC				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
8	1.853	2.4441	-0.84281	3.273188
16	1.796	2.4612	-0.88334	6.500894
24	1.371	2.5887	-1.25211	9.271063
32	0.932	2.7204	-1.8695	11.76298
40	0.418	2.8746		13.91498

جدول (4-31) معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3

T= 20°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	4.821	1.0358	-0.29948	11.58525
24	3.652	1.2696	-0.67846	18.90359
36	1.893	1.6214	-1.86047	22.20303
48	1.123	1.7754	-6.43775	27.03616
60	1.115	1.777		33.76477

T= 25°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	4.803	1.0394	-0.30219	11.54512
24	3.639	1.2722	-0.68043	18.86496
36	1.822	1.6356	-1.94491	22.01027
48	1.119	1.7762	-6.03229	27.02398
60	1.107	1.7786		33.7344

T= 30°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	4.775	1.045	-0.27918	11.48325
24	3.601	1.2798	-0.65085	18.75293
36	1.793	1.6414	-1.83258	21.9325
48	1.109	1.7782	-3.7636	26.99359
60	0.993	1.8014		33.30743

T= 35°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	4.721	1.0558	-0.27444	11.36579
24	3.598	1.2804	-0.62474	18.74414

36	1.784	1.6432	-1.75678	21.90847
48	1.01	1.798	-4.02856	26.69633
60	0.921	1.8158		33.04329

T= 40°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	4.702	1.0596	-0.27155	11.32503
24	3.587	1.2826	-0.61767	18.71199
36	1.776	1.6448	-1.73161	21.88716
48	0.996	1.8008	-3.86323	26.65482
60	0.891	1.8218		32.93446

جدول (4-32) معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3

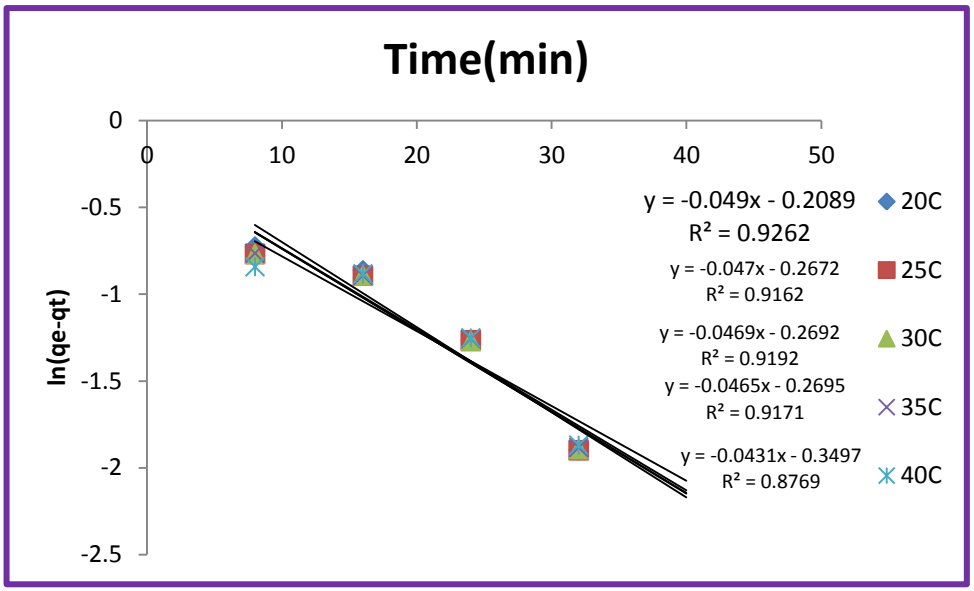
T= 20°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	3.678	1.8966	-0.02317	6.327112
24	2.443	2.2671	-0.49989	10.58621
36	1.963	2.4111	-0.77089	14.93094
48	1.477	2.5569	-1.14948	18.77273
60	0.421	2.8737		20.87901

T= 25°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	3.5901	1.92297	-0.048	6.240347
24	2.366	2.2902	-0.53461	10.47943
36	1.893	2.4321	-0.81193	14.80202
48	1.401	2.5797	-1.21605	18.60681
60	0.413	2.8761		20.86158

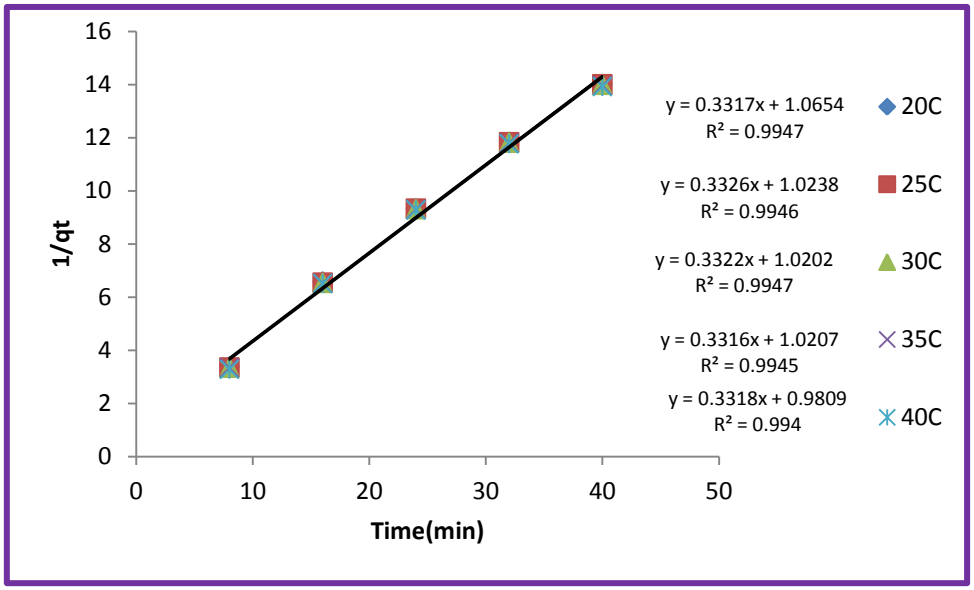
T= 30°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	3.573	1.9281	-0.05087	6.223744
24	2.278	2.3166	-0.57643	10.36001
36	1.805	2.4585	-0.8675	14.64308
48	1.294	2.6118	-1.32163	18.37813
60	0.405	2.8785		20.84419

T= 35°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	3.4986	1.95042	-0.07144	6.152521
24	2.2699	2.31903	-0.57547	10.34915
36	1.7852	2.46444	-0.8746	14.60778
48	1.173	2.6481	-1.45513	18.1262
60	0.3951	2.88147		20.82271

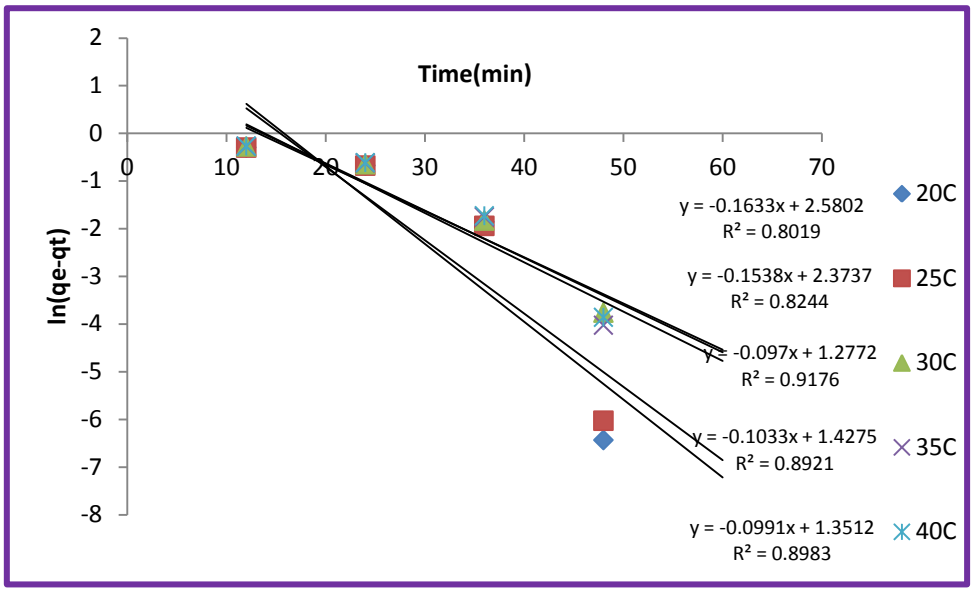
T= 40°C				
Time	**C_e (ppm)**	**q_t**	**$\ln(q_e-q_t)$**	t/q_t
12	3.4551	1.96347	-0.08526	6.111629
24	2.223	2.3331	-0.60031	10.28674
36	1.7049	2.48853	-0.93341	14.46637
48	1.1564	2.65308	-1.47552	18.09218
60	0.3942	2.88174		20.82075



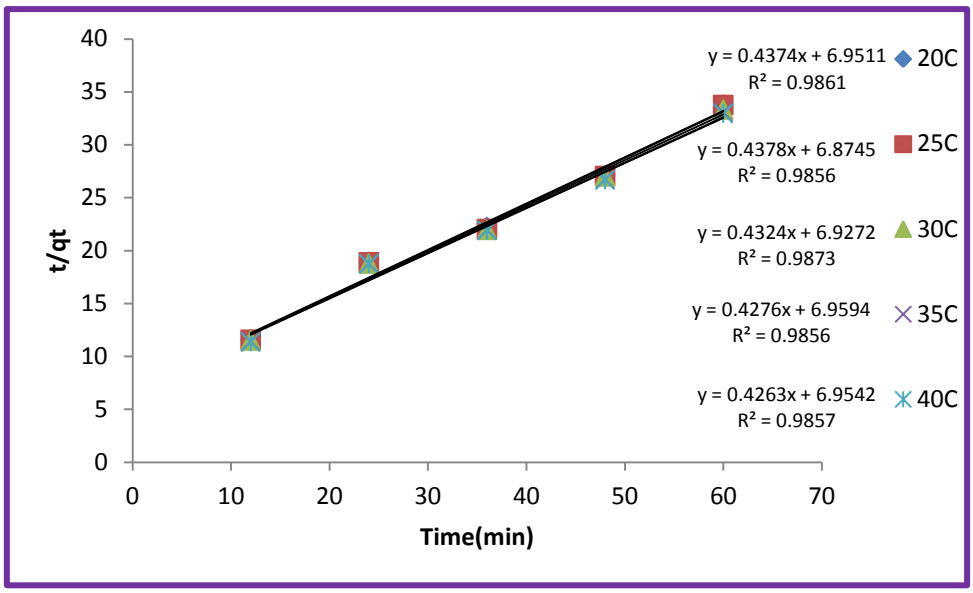
الشكل (4-54) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح على المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$ حرارية عند تركيز 10ppm



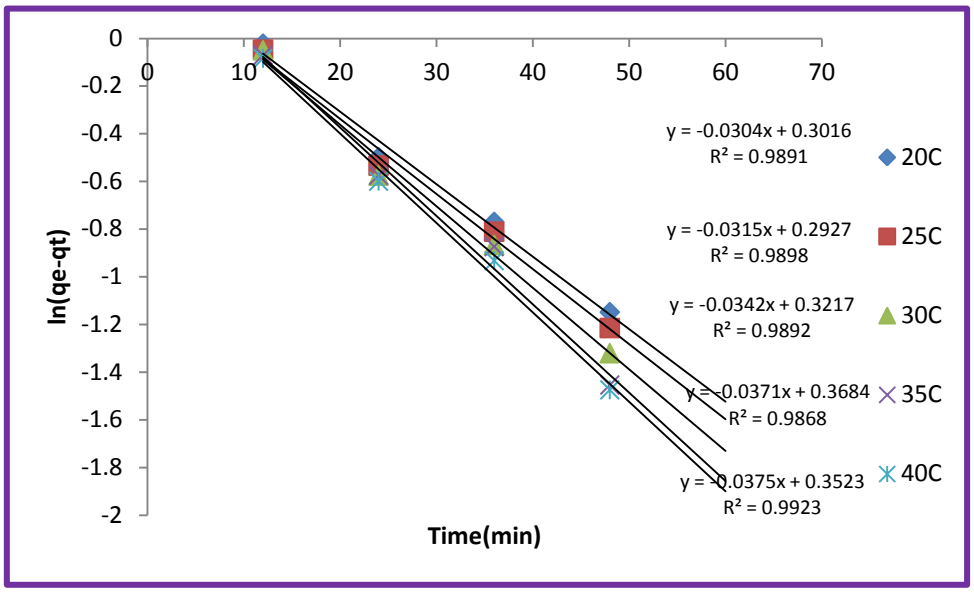
الشكل (4-55) المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$ عند تركيز 10ppm



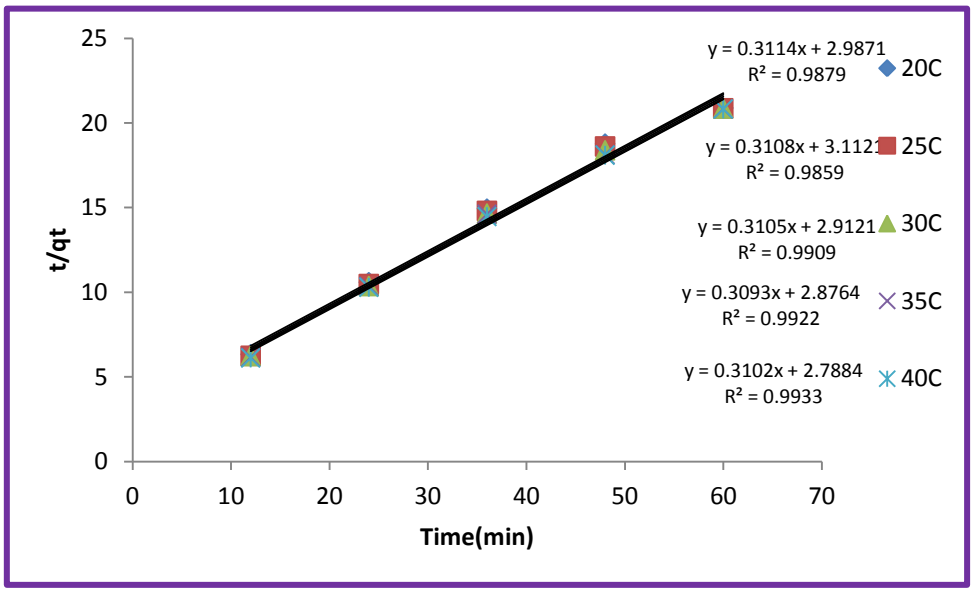
الشكل (4-56) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3 حرارية عند تركيز 10ppm



الشكل (4-57) المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3 حرارية عند تركيز 10ppm



الشكل (4-58) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3 حرارية عند تركيز 10ppm



الشكل (4-59) المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3 حرارية عند تركيز 10ppm

جدول (4-33) متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$

C_o	T (^{0}C)		pseudo-first -order			pseudo-second –order		
		K_1 Min^{-1}	q_e (exp.)	q_e (calc.)	R^2	q_e (calc.)	K_2 $g.mg^{-1}.min^{-1}$	R^2
10 ppm	20	0.049	2.8539	0.8114	0.9262	3.014	0.1032	0.9944
	25	0.047	2.8563	0.7655	0.9162	3.0066	0.1080	0.9946
	30	0.0469	2.8599	0.7639	0.9192	3.0102	0.1081	0.9947
	35	0.0465	2.8659	0.7637	0.9171	3.0156	0.1077	0.9945
	40	0.0431	2.8746	0.7078	0.8765	3.0138	0.1122	0.994

جدول (4-34) متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- $\gamma. Al_2O_3$

Co	T (^{0}C)		pseudo-first -order			pseudo-second –order		
		K_1 Min^{-1}	q_e (exp.)	q_e (calc.)	R^2	q_e (calc.)	K_2 $g.mg^{-1}.min^{-1}$	R^2
10 ppm	20	0.1633	1.777	13.199	0.8019	2.286	0.0275	0.9861
	25	0.1538	1.7786	10.737	0.8244	2.284	0.0278	0.9856
	30	0.097	1.8014	3.5865	0.9176	2.312	0.0269	0.9873
	35	0.1033	1.8158	4.1682	0.8921	2.338	0.0262	0.9856
	40	0.0991	1.8218	3.862	0.8983	2.345	0.0261	0.9857

جدول (4-35) متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3

Co	T (ºC)		pseudo-first -order			pseudo-second –order		
		K_1 Min^{-1}	q_e (exp.)	q_e (calc.)	R^2	q_e (calc.)	K_2 $g.mg^{-1}.min^{-1}$	R^2
10 ppm	20	0.0304	2.8737	1.3520	0.9891	3.211	0.00324	0.9879
	25	0.0315	2.8761	1.3400	0.9898	3.217	0.00310	0.9859
	30	0.0342	2.8785	1.3794	0.9892	3.220	0.0331	0.9909
	35	0.0371	2.88147	1.4454	0.9868	3.233	0.0332	0.9922
	40	0.0375	2.88174	1.4223	0.9923	3.223	0.0345	0.9933

من النتائج اعلاه نلاحظ ان قيم معاملات الارتباط (R^2) لمعادلات المرتبة الثانية الكاذبة اعلى من قيم معاملات الارتباط لمعادلات المرتبة الاولى الكاذبة وبدرجات حرارية مختلفة . وهذا يدل على ان الامتزاز من المرتبة الثانية الكاذبة للسطوح الثلاث CoMo/γ. Al_2O_3 و Go-CuO- γ. Al_2O_3 و Go- γ. Al_2O_3 [144].

10-4 ايزوثيرمات الامتزاز (Isotherms of Adorption)

ان النتائج التي نحصل عليها من ايزوثرمات الامتزاز تكون مفيدة جدا. إذ إنّها توضح الاليةالتي تتوزع فيها الجزيئات بين الطور السائل والصلب عند يصل الامتزاز مرحلة الاتزان. دراسة ايزوثيرمات عملية الامتزاز لصبغة Rhodamine B تمت لاخذ تراكيز (10-50 ppm) ودرجات الحرارة ضمن المدى (20,25,30,35,40ºC) . والنتائج الموضحة في الجداول (4-36) و(4-37) و(4-38) والاشكال (4-60) و (4-61) و (4-62) بالنسبة لايزوثيرم لانكماير والجداول (4-39) و(4-40) و(4-41) والاشكال (4-63) و (4-64) و (4-65) بالنسبة لايزوثيرم فرندلش والجداول (4-42) و(4-43) و(4-44) والاشكال (4-66) و (4-67) و (4-68) بالنسبة لايزوثيرم دوبنين والجداول (4-45) و(4-46) و(4-47) والاشكال (4-69) و (4-70) و (4-71) بالنسبة لايزوثيرم تمكن.

جدول (4-36) أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B
على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$

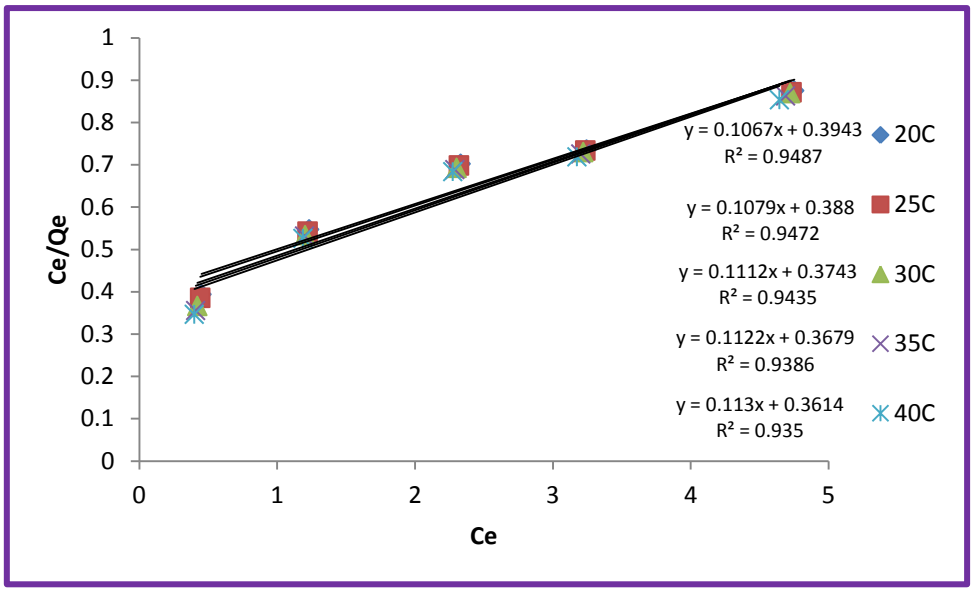
C_0 ppm	20 ºC		25 ºC		30 ºC		35 ºC		40 ºC	
	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe
10	0.451	1.1458	0.39358	0.442	1.1469	0.3853	0.421	1.1494	0.36625	0.409
20	1.232	2.2521	0.54703	1.221	2.2534	0.5418	1.203	2.2556	0.5333	1.199
30	2.331	3.3202	0.70204	2.319	3.3217	0.6981	2.302	3.3237	0.69258	2.289
40	3.245	4.4106	0.73572	3.236	4.4116	0.7335	3.221	4.4134	0.7298	3.203
50	4.751	5.4298	0.87497	4.732	5.4321	0.8711	4.722	5.4333	0.86907	4.689

جدول (4-37) أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B
على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma. Al_2O_3$

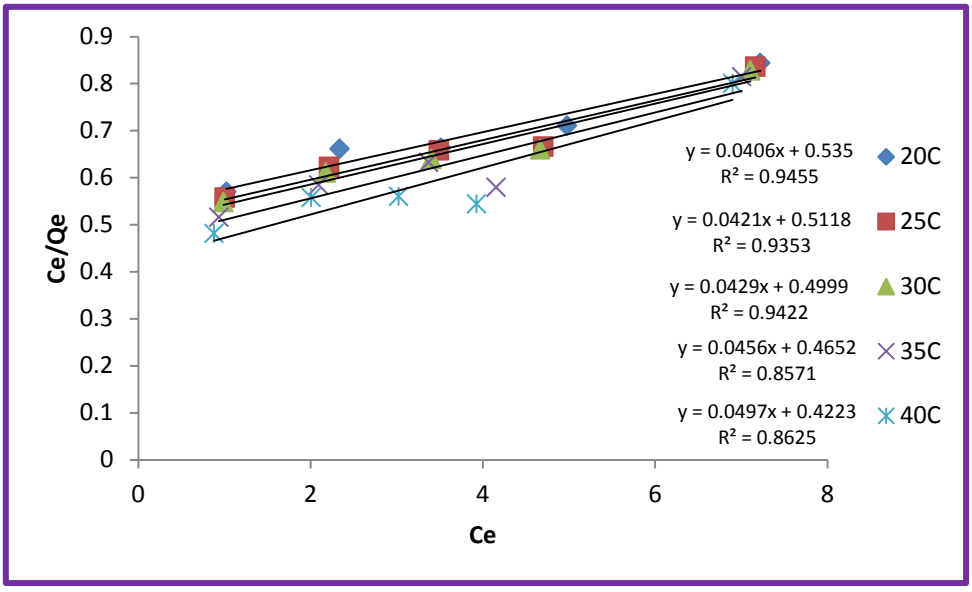
C_0 ppm	20 ºC		25 ºC		30 ºC		35 ºC		40 ºC	
	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe
10	1.023	0.5697	1.003	0.5574	0.988	0.5481	0.935	0.51572	0.878	0.4812
20	2.336	0.6612	2.215	0.6227	2.177	0.6107	2.093	0.58440	2.007	0.5577
30	3.514	0.6633	3.489	0.6580	3.402	0.6395	3.369	0.63253	3.022	0.5600
40	4.977	0.7105	4.701	0.6658	4.665	0.6601	4.153	0.57926	3.926	0.5441
50	7.219	0.8437	7.162	0.8359	7.104	0.8280	7.0036	0.81444	6.8991	0.8003

جدول (4-38) أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B
على سطح المتراكب النانوي $Go-CuO-\gamma. Al_2O_3$

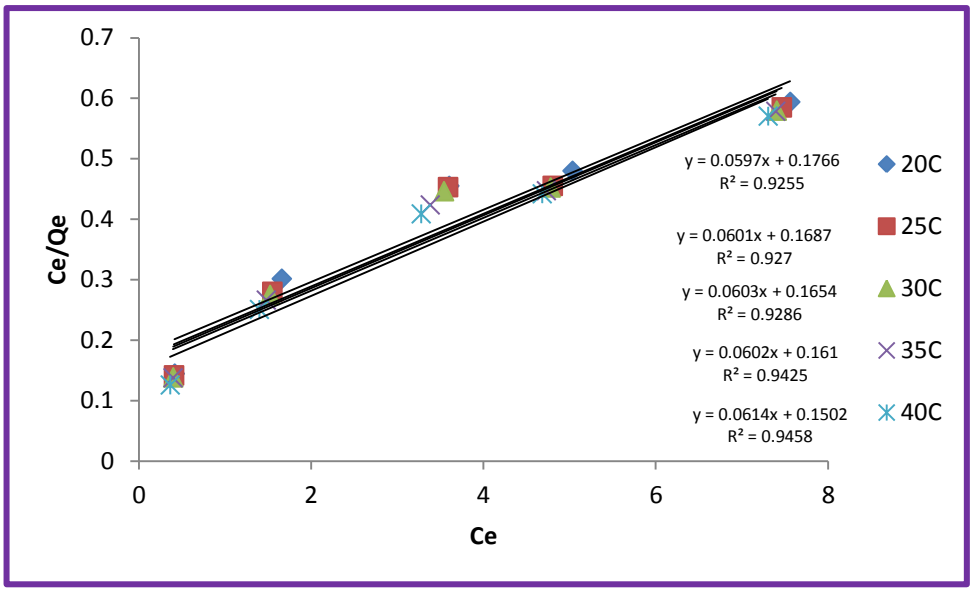
C_0 ppm	20 ºC		25 ºC		30 ºC		35 ºC		40 ºC	
	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe	Ce ppm	Ce/Qe
10	0.415	0.144	0.407	0.1414	0.398	0.1381	0.396	0.1374	0.363	0.1255
20	1.658	0.301	1.548	0.2796	1.522	0.2745	1.478	0.2659	1.398	0.2505
30	3.602	0.454	3.588	0.4528	3.541	0.4460	3.381	0.4233	3.276	0.4086
40	5.033	0.479	4.803	0.4548	4.779	0.4522	4.729	0.4469	4.681	0.4417
50	7.56	0.593	7.462	0.5847	7.404	0.5793	7.392	0.5782	7.304	0.5702



الشكل (4-60) أيزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$



الشكل (4-61) أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $Go-\gamma.Al_2O_3$



الشكل (4-62) أيزوثيرم لانكمايرلامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3

جدول (4-39) أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب CoMo/γ. Al_2O_3

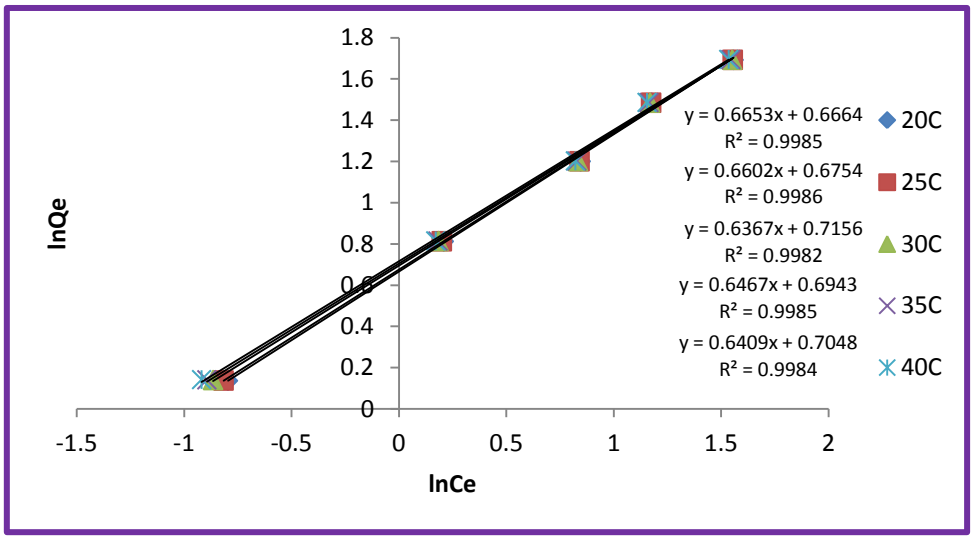
Co ppm	20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e
10	-0.7963	0.1361	-0.8164	0.1371	-0.8651	0.1393	-0.894	0.1405	-0.9188	0.1416
20	0.2086	0.8118	0.1996	0.8124	0.18482	0.8134	0.1814	0.8136	0.1714	0.8142
30	0.8463	1.2000	0.8411	1.2004	0.83378	1.2011	0.8281	1.2015	0.8215	1.2021
40	1.1771	1.4840	1.1743	1.4842	1.16969	1.4846	1.1640	1.4851	1.1553	1.4859
50	1.5583	1.6919	1.5543	1.6923	1.55223	1.6925	1.5452	1.6932	1.5355	1.6942

جدول (4-40) أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go- γ. Al_2O_3

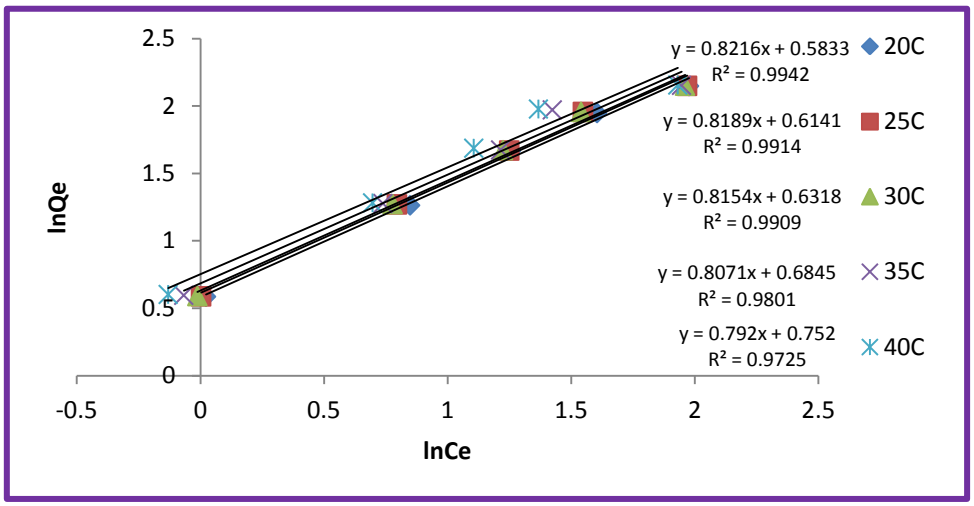
Co ppm	20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e
10	0.0227	0.585	0.003	0.587	-0.012	0.589	-0.0672	0.594	-0.1301	0.601
20	0.8484	1.262	0.7952	1.268	0.777	1.271	0.7386	1.275	0.6966	1.280
30	1.2567	1.667	1.2496	1.668	1.224	1.671	1.2146	1.672	1.1059	1.685
40	1.6048	1.946	1.5477	1.954	1.540	1.955	1.4238	1.969	1.3676	1.976
50	1.9767	2.146	1.9687	2.147	1.960	2.149	1.9464	2.151	1.9313	2.154

جدول (4-41) أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B
على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3

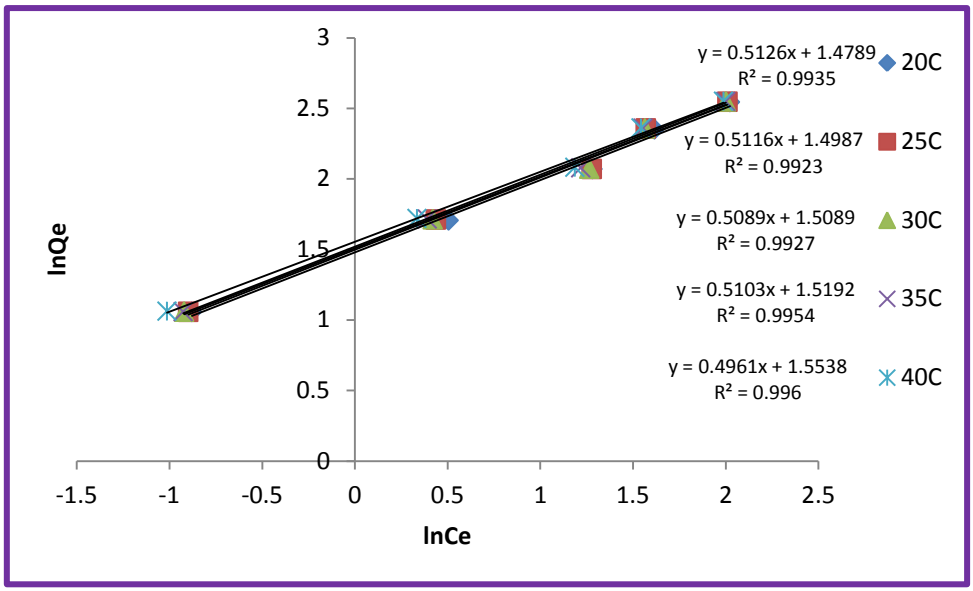
Co ppm	20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e	lnC_e	lnQ_e
10	-0.8795	1.0562	-0.8989	1.0570	-0.9213	1.058	-0.9263	1.0582	-1.0134	1.0616
20	0.5056	1.7052	0.4369	1.7112	0.4200	1.7126	0.3906	1.7149	0.3350	1.7192
30	1.2814	2.0693	1.2775	2.0698	1.2644	2.0716	1.2181	2.0776	1.1866	2.0815
40	1.6160	2.3504	1.5692	2.3569	1.5642	2.3576	1.5537	2.3590	1.54351	2.3604
50	2.0228	2.5441	2.0098	2.5464	2.0020	2.5477	2.0004	2.5480	1.9884	2.5501



الشكل (4-63) أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب
CoMo/γ. Al_2O_3 النانوي



الشكل (4-64) أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب
Go- γ. Al_2O_3 النانوي



الشكل (4-65) أيزوثيرم فرندلش لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي Go-CuO- γ. Al_2O_3

جدول (4-42) أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب CoMo/γ. Al_2O_3

Co ppm	20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe
10	8.1029	0.136	8.582	0.1371	9.3911	0.139	10.032	0.1405	10.658	0.1416
20	2.0955	0.811	2.197	0.8124	2.3228	0.813	2.4121	0.8136	2.528	0.8142
30	0.8695	1.200	0.789	1.2004	0.8258	1.201	0.8615	1.2015	0.899	1.2021
40	0.4282	1.484	0.445	1.4842	0.4639	1.484	0.484	1.4851	0.507	1.4859
50	0.2165	1.691	0.225	1.6923	0.2341	1.692	0.245	1.6932	0.257	1.6942

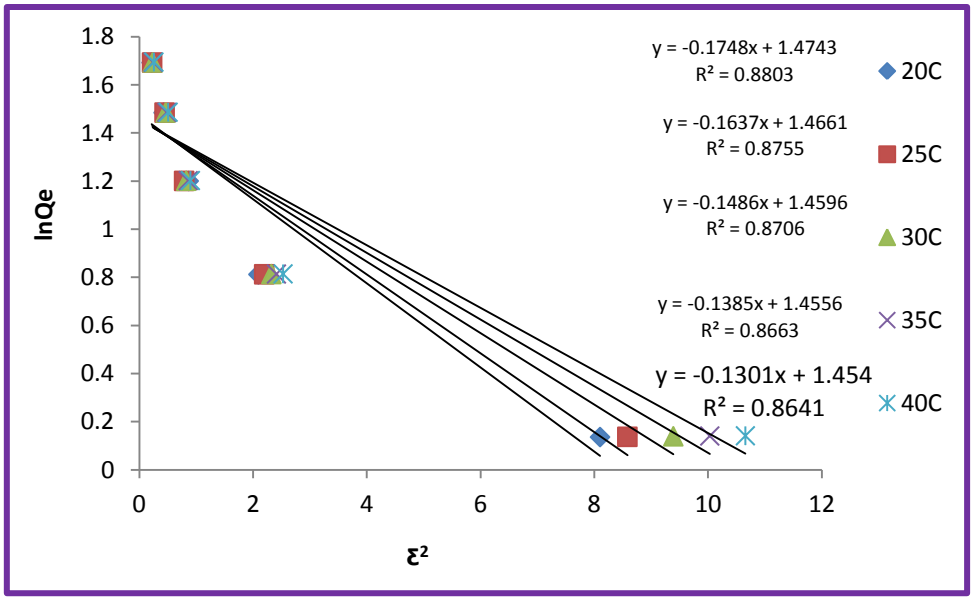
جدول (4-43) أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب GO-γ. Al_2O_3

Co ppm	20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe
10	2.7588	0.5852	2.8387	0.5874	2.9010	0.58912	3.1390	0.5949	3.4303	0.6012
20	0.7794	1.2620	0.85207	1.2689	0.8770	1.27105	0.9362	1.2757	1.0033	1.2805
30	0.3979	1.6671	0.40304	1.6681	0.4214	1.6714	0.4287	1.6726	0.5185	1.6855
40	0.2198	1.9465	0.24391	1.9544	0.2473	1.95544	0.3052	1.9698	0.3376	1.9761
50	0.1139	2.1466	0.1156	2.1479	0.1174	2.14934	0.1206	2.1516	0.1240	2.1541

جدول (4-44) أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب

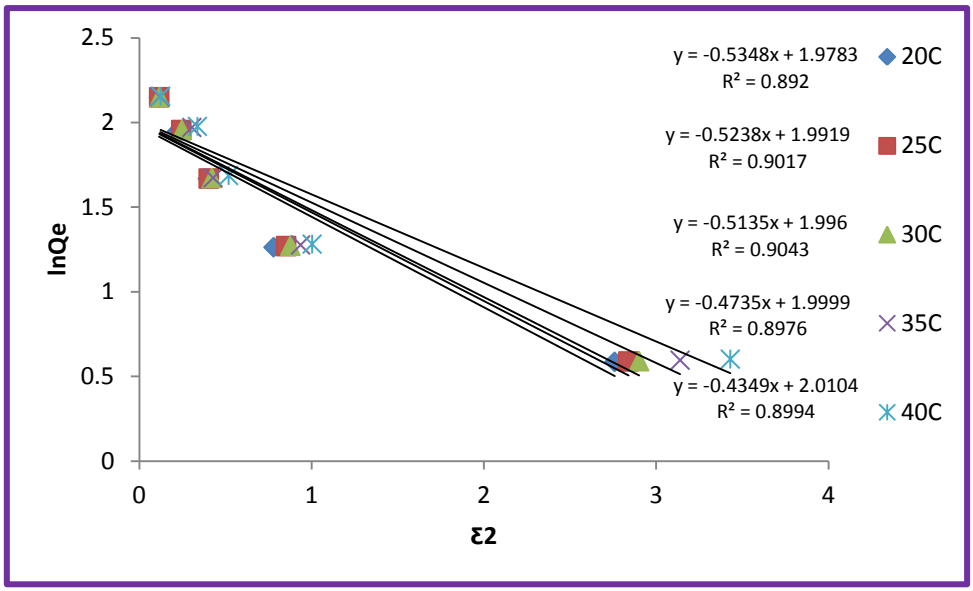
GO-CuO-γ. Al_2O_3

Co ppm	20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe	$(\varepsilon)^2$	lnQe
10	8.9282	1.0562	9.1301	1.0570	9.3664	1.0579	9.4202	1.0582	10.387	1.0616
20	1.3673	1.7052	1.5244	1.7112	1.5656	1.7126	1.6392	1.71498	1.7872	1.7192
30	0.3809	2.0693	0.3835	2.0698	0.3926	2.0716	0.4260	2.0776	0.4503	2.0815
40	0.2153	2.3504	0.2345	2.3569	0.2367	2.3576	0.2412	2.3590	0.2458	2.3604
50	0.1045	2.5441	0.1071	2.5464	0.1086	2.5477	0.1090	2.5480	0.1114	2.5501

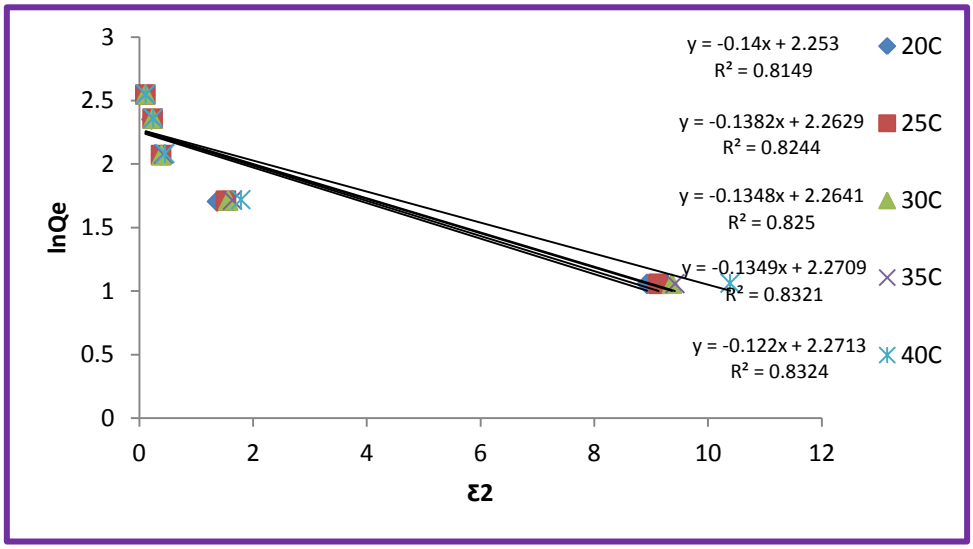


الشكل (4-66) أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب

النانوي CoMo/γ. Al_2O_3



شكل (4-67) أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب GO-γ. Al_2O_3



شكل (4-68) أيزوثيرم دوبنين لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب GO-CuO-γ. Al_2O_3

جدول (4-45) أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب

$CoMo/\gamma. Al_2O_3$

C_0 ppm	40 °C		35 °C		30 °C		25 °C		20 °C	
	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e
10	-0.796	1.1458	-0.816	1.146	-0.8651	1.149	-0.894	1.150	-0.918	1.1521
20	0.208	2.2521	0.199	2.253	0.1848	2.255	0.181	2.256	0.171	2.2575
30	0.846	3.3202	0.8411	3.321	0.8337	3.323	0.828	3.325	0.821	3.3271
40	1.177	4.4106	1.1743	4.411	1.1696	4.413	1.164	4.415	1.155	4.419
50	1.558	5.4298	1.5543	5.432	1.5522	5.433	1.545	5.437	1.535	5.4427

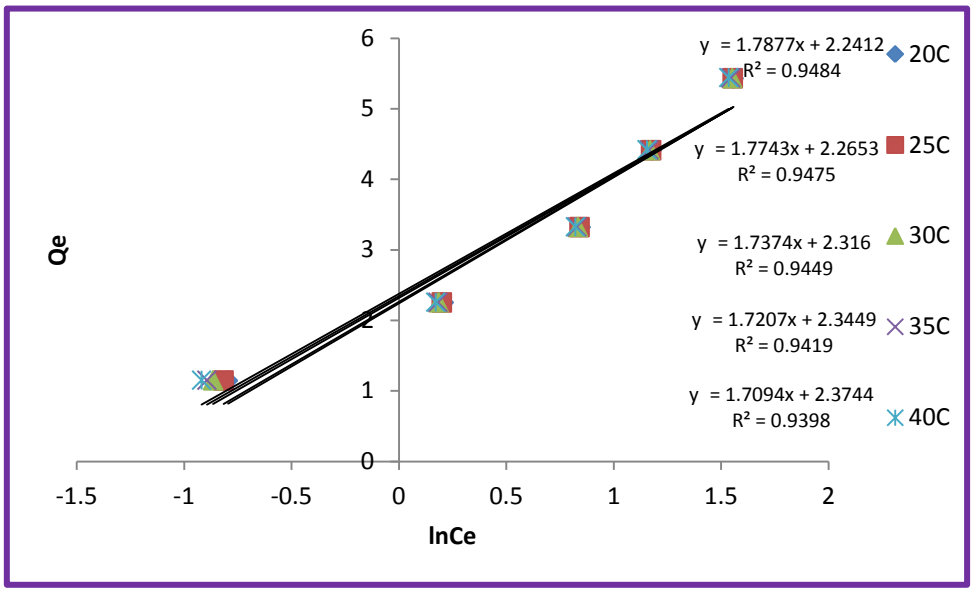
جدول (4-46) أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي

$GO\text{-}\gamma. Al_2O_3$

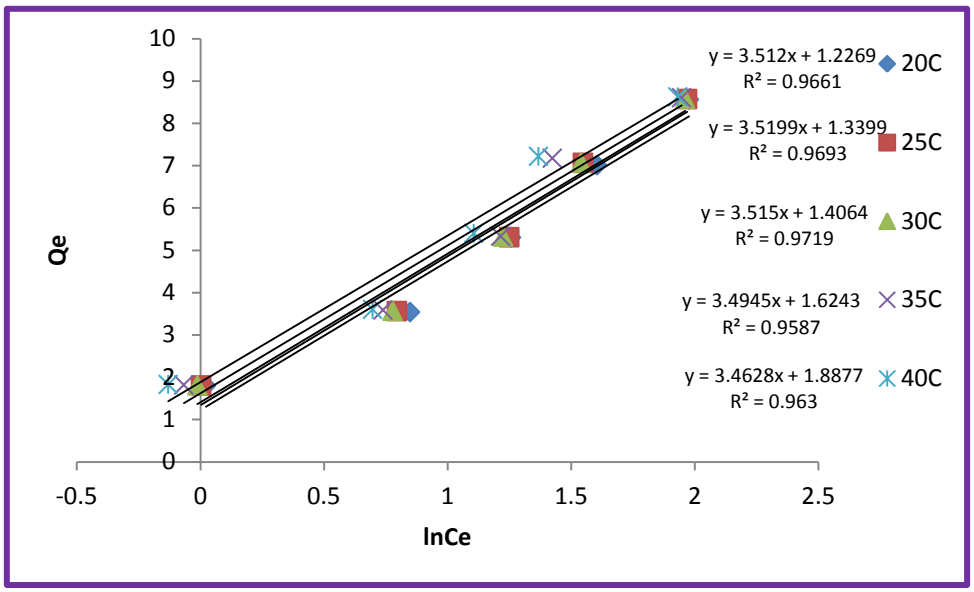
C_0 ppm	40 °C		35 °C		30 °C		25 °C		20 °C	
	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e
10	0.0227	1.7954	0.003	1.7994	-0.0121	1.802	-0.067	1.813	-0.130	1.824
20	0.8484	3.5328	0.7952	3.557	0.7779	3.564	0.738	3.581	0.696	3.598
30	1.2567	5.2972	1.2496	5.3022	1.2243	5.319	1.214	5.326	1.105	5.395
40	1.6048	7.0046	1.5477	7.0598	1.5400	7.067	1.423	7.169	1.367	7.214
50	1.9767	8.5562	1.9687	8.5676	1.9606	8.579	1.946	8.599	1.931	8.620

جدول (4-47) أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي
$GO\text{-}CuO\text{-}\gamma. Al_2O_3$

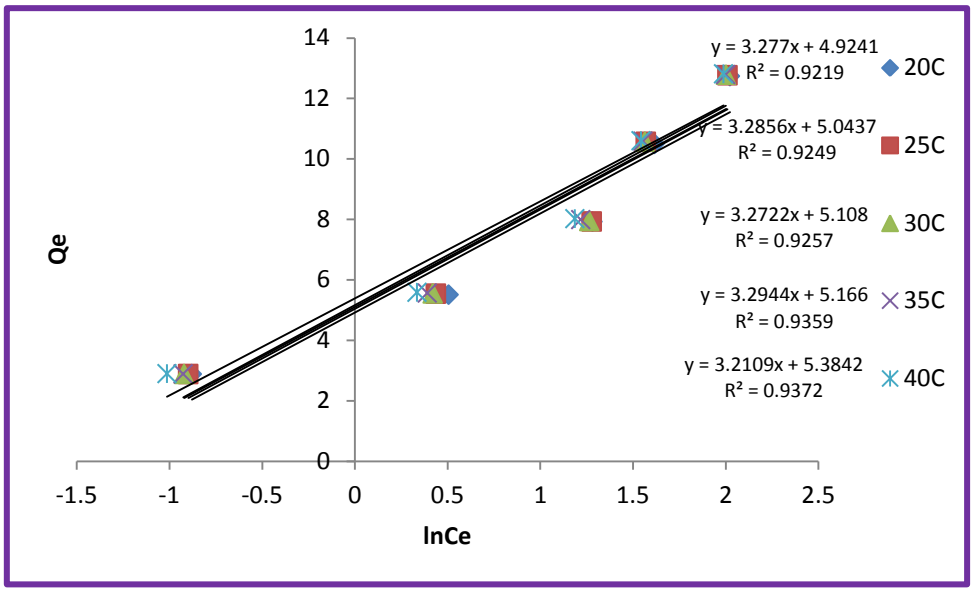
C_0 ppm	40 °C		35 °C		30 °C		25 °C		20 °C	
	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e	lnC_e	Q_e
10	-0.879	2.875	-0.898	2.8779	-0.921	2.8806	-0.926	2.881	-1.0134	2.891
20	0.505	5.502	0.436	5.5356	0.420	5.5434	0.390	5.556	0.3350	5.580
30	1.281	7.919	1.277	7.9236	1.264	7.9377	1.218	7.985	1.1866	8.017
40	1.616	10.490	1.569	10.559	1.564	10.566	1.553	10.581	1.543	10.595
50	2.022	12.732	2.009	12.761	2.002	12.778	2.000	12.782	1.988	12.808



الشكل (4-69) أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$



شكل (4-70) أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب $GO-\gamma.Al_2O_3$



شكل (4-71) أيزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب GO-CuO-γ. Al_2O_3

جدول (4-48) متغيرات أيزوثيرم لانكماير،فرندلش، دوبنن،لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب CoMo/γ. Al_2O_3

Langmuir					Freundlich		
T(°C)	KL	R^2	q_{max}	R_L	R^2	1/n	K_F
20	0.2706	0.9487	9.372	0.2698	0.9985	0.6653	1.947
25	0.2781	0.9472	9.267	0.2644	0.9986	0.6602	1.9648
30	0.2971	0.9435	8.992	0.2518	0.9982	0.6367	2.0454
35	0.3049	0.9386	8.912	0.2469	0.9985	0.6467	2.0023
40	0.3126	0.935	8.849	0.2423	0.9984	0.6409	2.0234

(DKR)				Temkin		
R^2	E	q_{max}	β	R^2	B	K_T
0.8803	1.691	4.367	0.1748	0.9484	1.7877	3.503
0.8755	1.747	4.332	0.1637	0.9475	1.7743	3.551
0.8706	1.834	4.304	0.1486	0.9449	1.7374	3.792
0.8663	1.900	4.291	0.1385	0.9419	1.7207	3.906
0.8641	1.960	4.280	0.1301	0.9398	1.7094	4.010

جدول (4-49) متغيرات أيزوثيرم لانكماير،فرندلش ، دوبنن ،لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب GO-γ. Al_2O_3

Langmuir					Freundlich		
T(°C)	KL	R^2	q_{max}	R_L	R^2	1/n	K_F
20	0.0758	0.9455	24.630	0.5688	0.9942	0.8216	1.7919
25	0.0822	0.9353	23.752	0.3782	0.9914	0.8189	1.8479
30	0.0858	0.9422	23.310	0.2797	0.9909	0.8154	1.8809
35	0.0980	0.8571	21.929	0.2032	0.9801	0.8071	1.9827
40	0.1176	0.8625	20.120	0.1453	0.9725	0.792	2.1212

DKR				Temkin		
R^2	E	q_{max}	β	R^2	B	K_T
0.892	0.966917	7.2304	0.5348	0.9661	3.512	1.4181
0.9017	0.977017	7.3294	0.5238	0.9693	3.5199	1.4632
0.9043	0.986767	7.3595	0.5135	0.9719	3.515	1.4919
0.8976	1.027602	7.3883	0.4735	0.9587	3.4945	1.5917
0.8994	1.072236	7.4663	0.4349	0.963	3.4628	1.7248

جدول (4-50) متغيرات أيزوثيرم لانكماير،فرندلش ، دوبنن ،لامتزاز صبغة Rhodamine B على سطح المتراكب GO-CuO-γ. Al_2O_3

Langmuir					Freundlich		
T(°C)	KL	R^2	q_{max}	R_L	R^2	1/n	K_F
20	0.3380	0.9255	16.750	0.2283	0.9935	0.5126	4.3881
25	0.3562	0.927	16.638	0.2192	0.9923	0.5116	4.4758
30	0.3645	0.9286	16.583	0.2152	0.9927	0.5089	4.5217
35	0.3739	0.9425	16.611	0.2110	0.9954	0.5103	4.5685
40	0.4088	0.9458	16.286	0.1965	0.996	0.4961	4.7294

(DKR)				Temkin		
R^2	E	q_{max}	β	R^2	B	K_T
0.8149	1.8898	9.5162	0.14	0.9219	3.277	4.4934
0.8244	1.9020	9.6109	0.1382	0.9249	3.2856	4.6417
0.825	1.9259	9.6224	0.1348	0.9257	3.2722	4.7637
0.8321	1.9252	9.6881	0.1349	0.9359	3.2944	4.7975
0.8324	2.0244	9.6919	0.122	0.9372	3.2109	5.3486

من خلال النتائج اعلاه والمبينة في الجدوال (4-48) و (4-49) و (4-50) يتضح لنا ان ايزوثيرم فرندلش هو الذي يلائم امتزاز السطوح الثلاث على صبغة Rhodamine B وذلك

بسبب قيم معامل الارتباط العالية مقارنة ببقية الايزوثيرمات . ومن النتائج يتضح ان قيمة n والتي هي احد ثوابت فرندلش التي تمثل شدة الامتزاز كانت اكبر من واحد وهذا يدل على ان الامتزاز فيزيائي ، وكلما كانت قيمة n اكبر من واحد كان الامتزاز جيدا [145]. ومن خلال معادلة الطاقة لايزوثيرم دوبنين نستيطع معرفة الالية التي يحدث بها الامتزاز فاذا كانت (E < 8 kJ/mol) فمعناه ان الامتزاز فيزيائي ، واذا كانت بين (8-16 kJ/mol) يمكن تفسيره بواسطة التبادل الايوني – الكيميائي [146]. واذا كانت (E > 8 kJ/mol) يدل على انتشار الجزيئات [147]. والنتائج من الجداول بينت ان قيمة E كانت اقل من 8KJ/mol مما يدل على ان الامتزاز فيزيائي . ومن خلال نتائج ايزوثيرم تمكن يتضح لنا ان ثابت التوازن K_T للمتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 اعلى من السطحين CoMo/γ. Al_2O_3 و GO-γ. Al_2O_3 [148] .

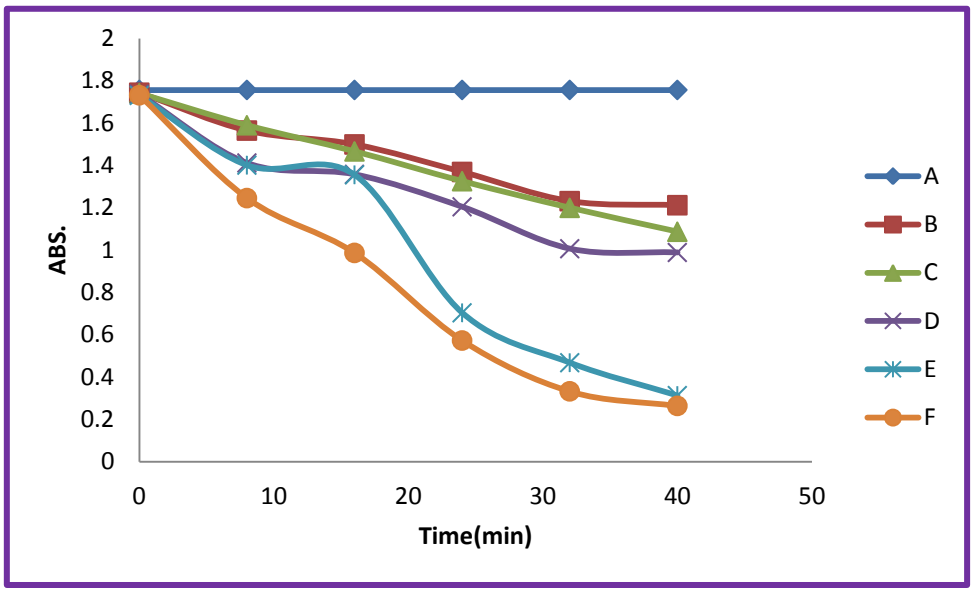
10-4 التفاعلات الضوئية Photo Reactions

سلسلة من التجارب تم اجراءها بوجود المصدر الضوئي ووجود و عدم وجود الاوكسجين ، وبوجود الوزن المثالي لكل متراكب وبعدم وجوده بالاضافة الى تكرار هذه التجارب بوجود ضوء الشمس بدلا من المصدر الضوئي ، تم اخذ (100ml) من صبغة (Rhodamine B) بتركيز (10ppm) مع التحريك المستمر لحين الوصول الى زمن الاتزان لكل سطح . وتم متابعة التغير في تركيز صبغة الرادومين B بوساطة جهاز مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية إذ لوحظ انخفاض في الامتصاصية بمرور الوقت مع التشعيع وان سرعة التفكك للصبغة بوجود العوامل المحفزة اسرع من عدم وجودها وهذا يدل على قدرة المحفز في تفكك الصبغة .

جدول (4-51) قيم امتصاصية صبغة Rhodamine B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3

Time	A	B	C	D	E	F
0	1.7563	1.7431	1.7402	1.7364	1.7302	1.7312
8	1.7563	1.5643	1.5894	1.4113	1.4008	1.2452
16	1.7563	1.4988	1.4659	1.3576	1.3553	0.9861
24	1.7563	1.3687	1.3251	1.2041	0.70311	0.5721
32	1.7563	1.2307	1.1992	1.006	0.4674	0.3321
40	1.7563	1.2115	1.0863	0.9882	0.3122	0.2632

(A) RhB in dark
(B) **CoMo/γ. Al_2O_3** + RhB in dark
(C) **CoMo/γ. Al_2O_3**+ RhB in absence of O2 gas+ ضوء الشمس
(D) **CoMo/γ. Al_2O_3**+ RhB + O_2 +ضوء الشمس
(E) **CoMo/γ. Al_2O_3**+ RhB in absence of O_2 gas+ ضوء المصباح
(F) **CoMo/γ. Al_2O_3**+ RhB + O_2 +ضوء المصباح

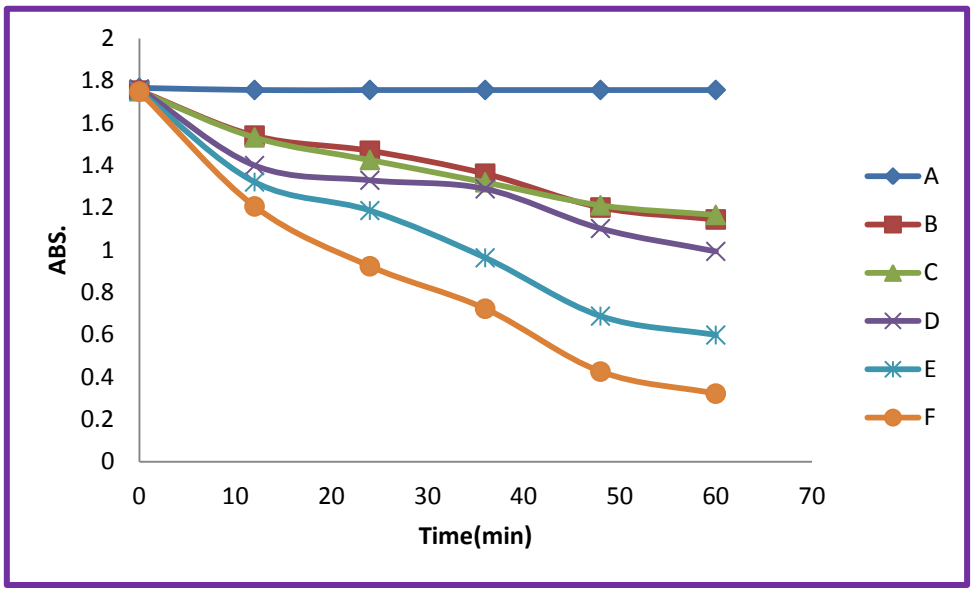


الشكل (4-72) يبين نقصان الامتصاصية لصبغة الرادومين B على سطح المتراكب النانوي CoMo/γ. Al_2O_3 مع وقت التشعيع

جدول (4-52) يبين قيم امتصاصية Rhodamine B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 وتحت ظروف مختلفة

Time	A	B	C	D	E	F
0	1.7663	1.7531	1.7502	1.7614	1.7499	1.7486
12	1.7563	1.5403	1.5321	1.3993	1.321	1.2059
24	1.7563	1.4688	1.4258	1.3294	1.1863	0.9231
36	1.7563	1.3603	1.3201	1.2887	0.9632	0.7224
48	1.7563	1.2007	1.2112	1.1014	0.6874	0.4252
60	1.7563	1.1442	1.1660	0.9933	0.5981	0.3211

(A) RhB in dark
(B) **GO-CuO-γ. Al_2O_3** + RhB in dark
(C) **GO-CuO-γ. Al_2O_3**+ RhB in absence of O2 gas+ ضوء الشمس
(D) **GO-CuO-γ. Al_2O_3**+ RhB + O_2 +ضوء الشمس
(E) **GO-CuO-γ. Al_2O_3**+ RhB in absence of O_2 ضوء المصباح
(F) **GO-CuO-γ. Al_2O_3**+ RhB + O_2 + ضوء المصباح

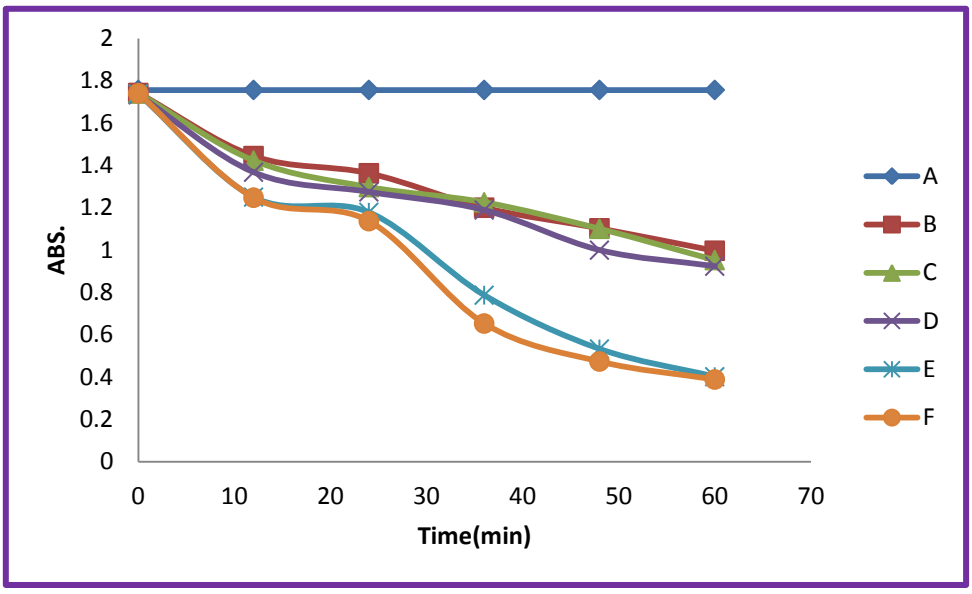


الشكل (4-73) يبين نقصان الامتصاصية لصبغة الرادومين B مع وقت التشعيع بوجود GO-CuO-γ. Al_2O_3

جدول (4-53) يبين قيم امتصاصية صبغة الرادومين B مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي GO- γ. Al_2O_3 وتحت ظروف مختلفة

Time	A	B	C	D	E	F
0	1.7563	1.7418	1.7399	1.7332	1.7378	1.7402
12	1.7563	1.4436	1.4223	1.3674	1.2499	1.2471
24	1.7563	1.3625	1.2972	1.2745	1.1781	1.1364
36	1.7563	1.1998	1.2253	1.1889	0.7863	0.6524
48	1.7563	1.1023	1.1002	0.9993	0.5323	0.473
60	1.7563	0.9963	0.9523	0.9231	0.4012	0.388

(A) RhB in dark
(B) **GO- γ. Al_2O_3** + RhB in dark
(C) **GO- γ. Al_2O_3**+ RhB in absence of O2 gas+ ضوء الشمس
(D) **GO- γ. Al_2O_3**+ RhB + O_2 +ضوء الشمس
(E) **GOγ. Al_2O_3**+ RhB in absence of O_2 +ضوء المصباح
(F) **GO- γ. Al_2O_3**+ RhB + O_{2+} ضوء المصباح



الشكل (4-74)يبين نقصان الامتصاصية لصبغة الرادومين B مع وقت التشعيع بوجود GO- γ. Al_2O_3

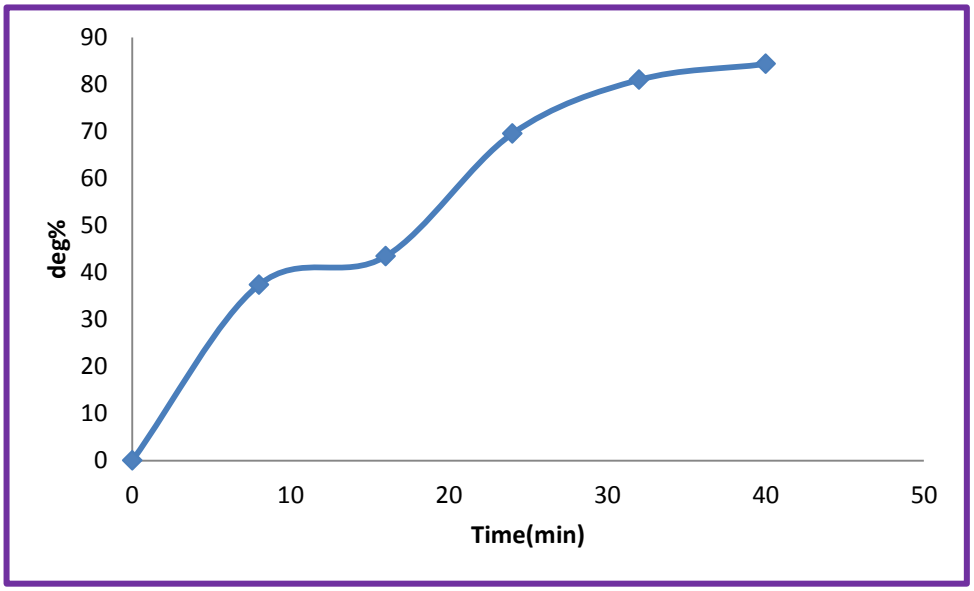
4-11 الدراسة الحركية للتفاعلات الضوئية

Kinetic Study of Photo Reactions

بلغت اعلى نسبة مئوية لتفكك صبغة الرادومين B (84%) بالنسبة للمتراكب النانوي **CoMo/γ. Al_2O_3** و (77%) بالنسبة للمتراكب النانوي **GO-CuO-γ. Al_2O_3** و (76%) بالنسبة للمتراكب **GO-γ. Al_2O_3** . النتائج توضح انه بزيادة وقت التشعيع تزداد النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B وذلك لان معدل تكون الجذور الحرة (الاوكسجين والهيدروكسيل) يزداد وبالتالي يزداد معدل التفكك الضوئي [150,149]كما مبين في الجداول (4-54) و(4-55) و (4-56) والاشكال (4-75) و (4-76) و (4-77) .

جدول(4-54) تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة Rhodamine B بوجود المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$ مع زمن التشعيع

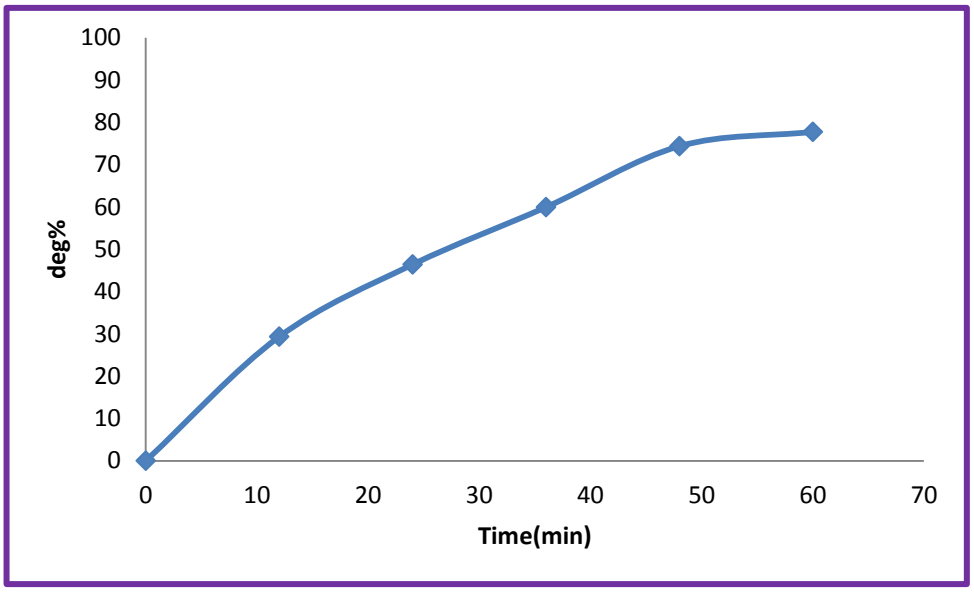
Time	At	% Degradation $(A_o\text{-}At/A_o)*100$
0	1.745	0
8	1.093	37.36
16	0.987	43.43
24	0.532	69.51
32	0.332	80.97
40	0.273	84.35



الشكل (4-75) النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي $CoMo/\gamma.Al_2O_3$ مع زمن التشعيع

جدول(4-55) تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع

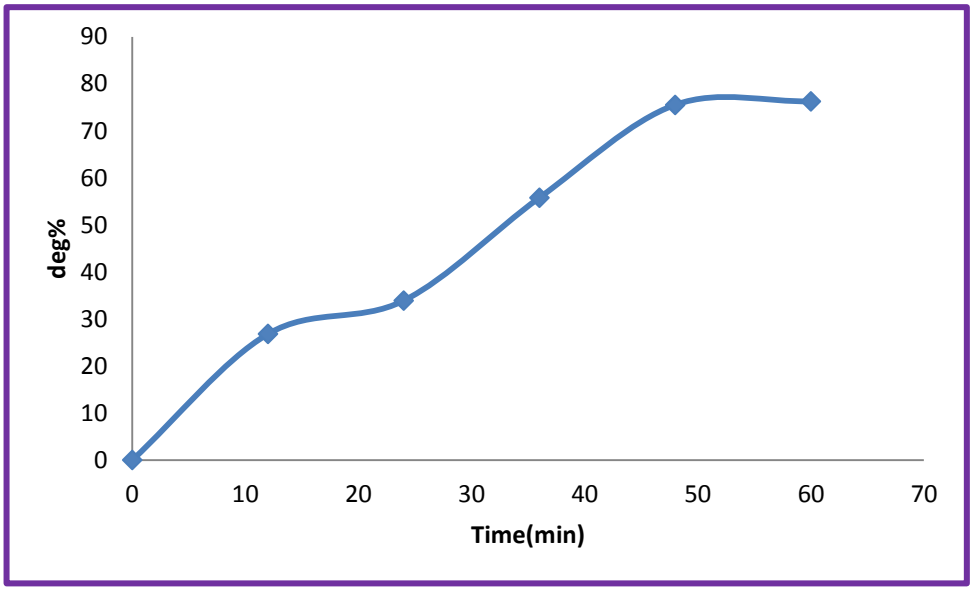
Time	At	% Degradation (A0-At/A0)*100
0	1.742	0
12	1.231	29.33
24	0.934	46.38
36	0.698	59.93
48	0.447	74.33
60	0.388	77.72



الشكل (4-76) النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع

جدول(4-56) تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO -γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع

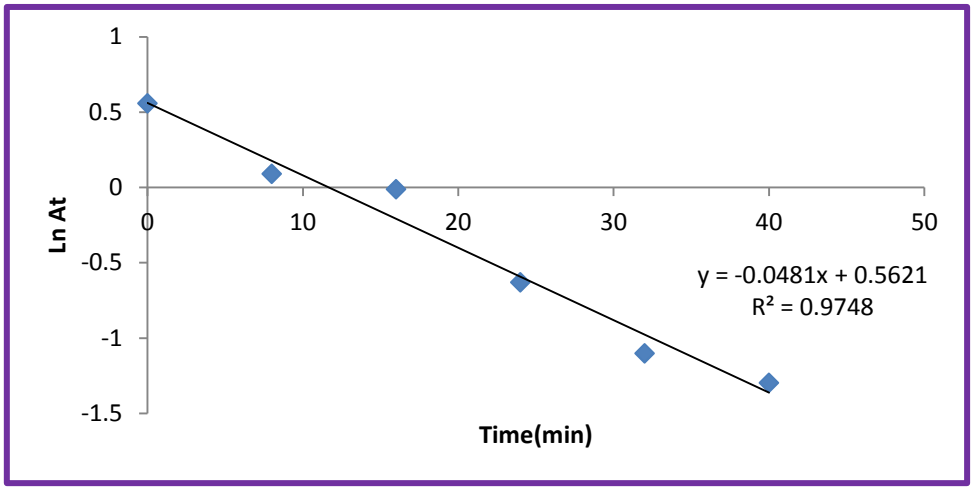
Time	At	% Degradation (A0-At/A0)*100
0	1.723	0
12	1.261	26.81
24	1.139	33.89
36	0.762	55.77
48	0.422	75.50
60	0.409	76.26



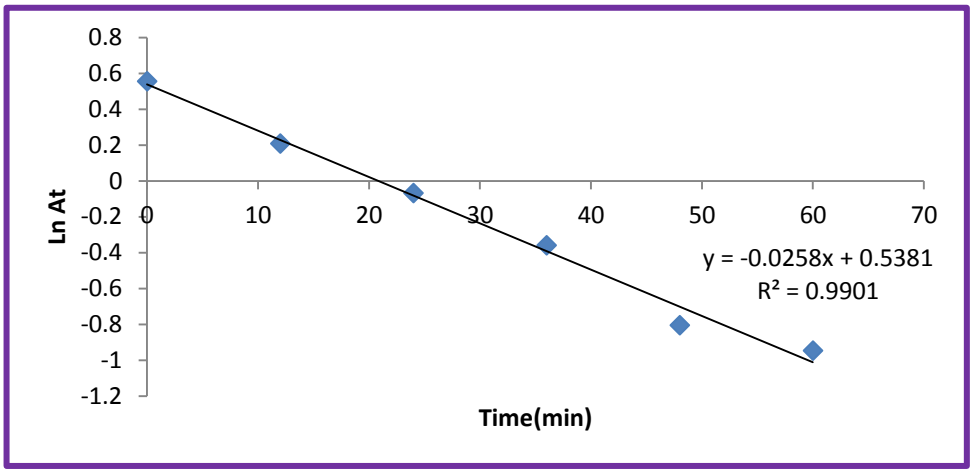
الشكل (4-77) النسبة المئوية لإزالة صبغة الرادومين B بوجود المتراكب النانوي GO -γ. Al_2O_3 مع زمن التشعيع

وتم دراسة تفكك صبغة RhB على السطوح (CoMo/γ. Al_2O_3 , GO-CuO-γ. Al_2O_3 , GO- γ. Al_2O_3) وفقا لمعادلات المرتبة الأولى الكاذبة وذلك عن طريق رسم العلاقة مابين (ln A_t) مقابل زمن التشعيع وميل المستقيم الناتج يمثل (-K_1) ومنه يمكن حساب ثابت سرعة التفكك (K_1) كما مبين في الاشكال (4-78) و (4-79) و (4-80) . وجد أن قيمة معامل الارتباط(R^2)لتفكك صبغة RhBعلى السطوح (CoMo/γ. Al_2O_3 , GO-CuO-γ.Al_2O_3 ,GO- γ. Al_2O_3) هي (0.974) و (0.990) و (0.952)على التوالي. وايضا تم دراسة

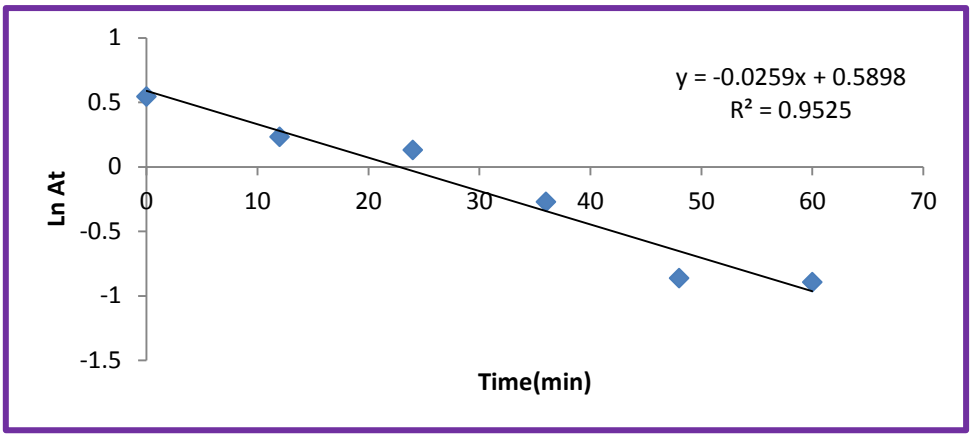
النتائج لتفكك الصبغة RhB على السطوح النانوية وفق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة وذلك برسم العلاقة بين $(1/A_t)$ مقابل الزمن يعطي خطا مستقيما والميل يمثل K_2 . وجد أن قيم معامل الارتباط (R^2) لتفكك صبغة Rhodamine B على السطوح النانوية ($CoMo/\gamma. Al_2O_3$, $GO-\gamma. Al_2O_3$, $GO-CuO-\gamma. Al_2O_3$) هي (0.930) و (0.955) و (0.894) على التوالي كما مبين في الاشكال (4-81) و (4-82) و (4-83). ان قيم معامل الارتباط للمرتبة الاولى نجدها عالية مقارنة بقيم معامل الارتباط للمرتبة الثانية. أن قيم ثابت السرعة (K_1) لتفكك صبغة الرادومين B هي $(0.0481min^{-1})$ و$(0.0258min^{-1})$ و $(0.0259min^{-1})$ بوجود السطوح النانوية على التوالي .



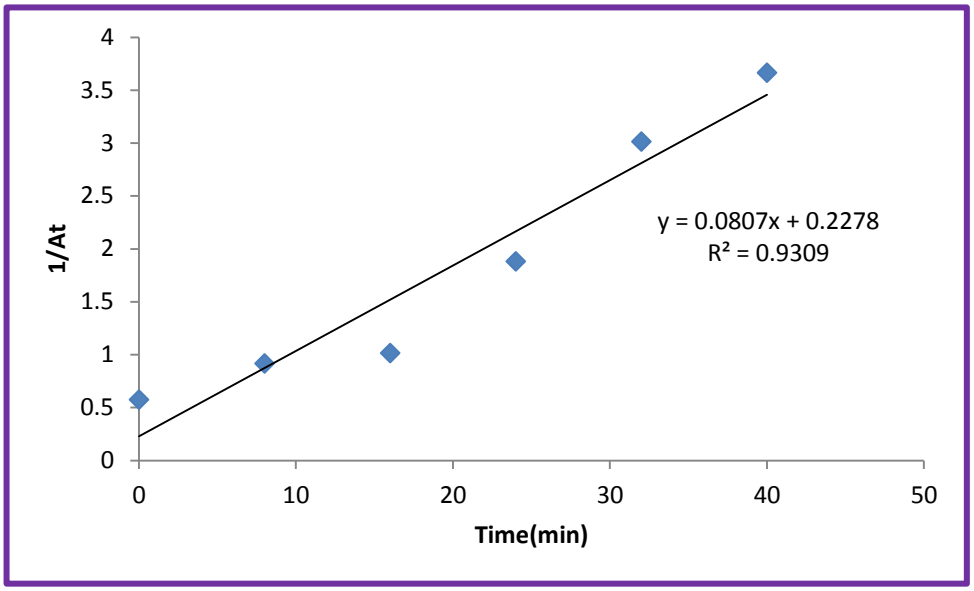
الشكل (4-78): المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي $CoMo/\gamma. Al_2O_3$



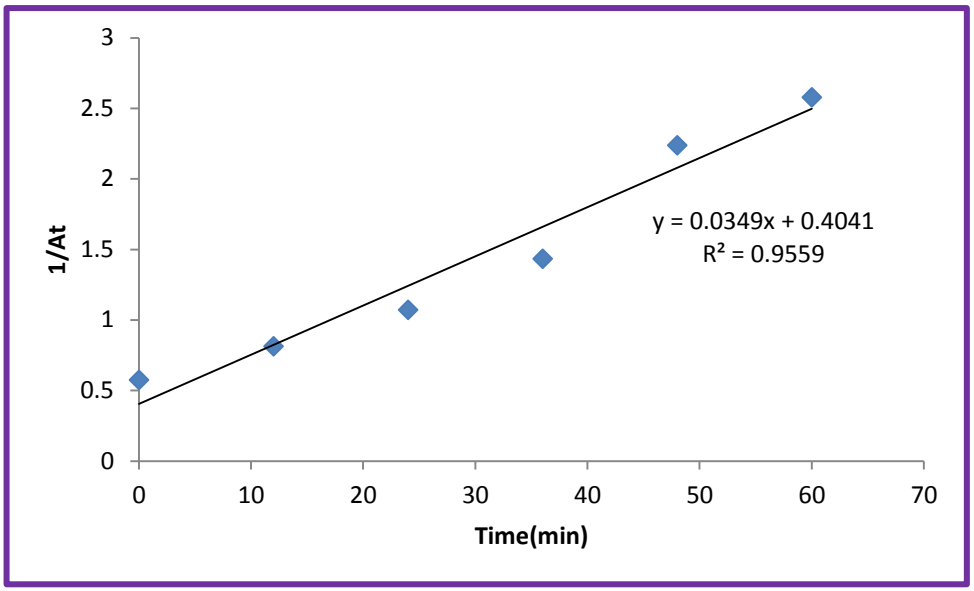
الشكل (4-79) المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي $GO-CuO-\gamma. Al_2O_3$



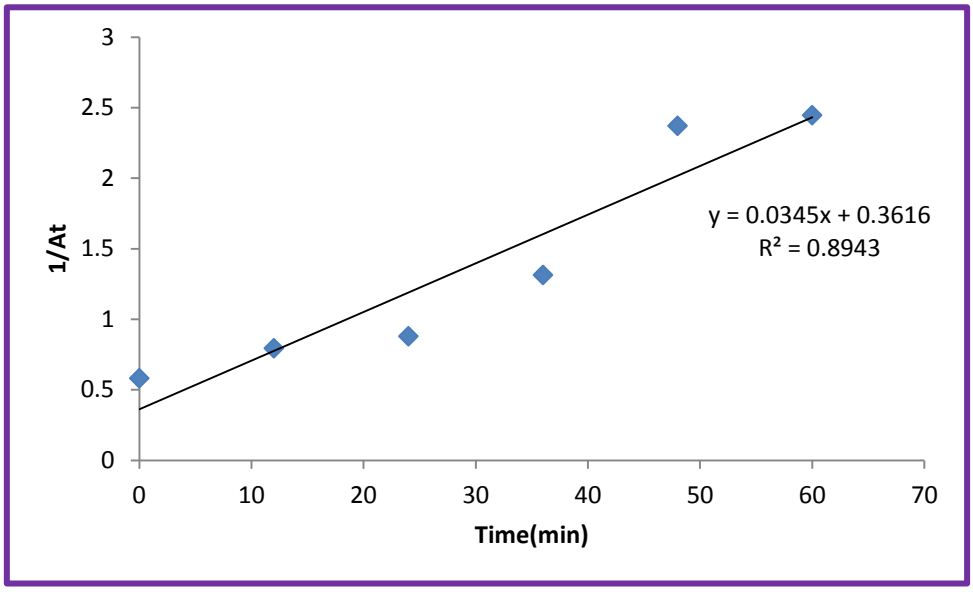
الشكل (4-80) المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب GO- γ. Al_2O_3 النانوي



الشكل (4-81) المرتبة الثانية للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب CoMo/γ. Al_2O_3 النانوي



الشكل (4 -82) المرتبة الثانية للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي GO-CuO-γ. Al_2O_3



الشكل (4 -83) المرتبة الثانية للتحلل الضوئي لصبغة الرادومين B مع المتراكب النانوي GO- γ. Al_2O_3

الاستنتاجات Conclusion

يمكن الخروج بالاستنتاجات الاتية من النتائج التي حصلنا عليها بوساطة الدراسة :-

1- ان عملية امتزاز صبغة الرادومين B تصل الى حالة الاتزان في مدة زمنية قدرها 40 min بالنسبة للمتراكب النانوي **CoMo/γ-Al2O3** و 60min بالنسبة للمتراكبين **GO-γ -Al2O3** و **GO- CuO - γ -Al2O3**.

2- ان افضل تركيز لعملية الامتزاز هو 10 ppm بالنسبة للمتراكبات النانوية الثلاثة.

3- تزداد عملية الامتزاز في السطوح الثلاثة بنقصان الدالة الحامضية .

4- اعطى نموذج ايزوثيرم فرندلش علاقة خطية جيدة عند تطبيقه على المتراكبات النانوية الثلاثة .

5- اظهرت قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة الرادومين B ان عملية الامتزاز تحدث بصورة تلقائية على السطوح الثلاثة وهي ماصة للحرارة .

6- اظهرت الدراسة الحركية ان عملية الامتزاز تخضع لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة.

7- بوساطة دراسة التفكك الضوئي لصبغة الرادومين B تبين ان عملية التفكك للمتراكب النانوي **CoMo/γ -Al2O3** بوجود الاوكسجين وضوء المصباح وضوء الشمس كانت اسرع من عملية التفكك للمتراكب النانوي **GO-γ -Al2O3** والمتراكب **GO- CuO - γ -Al2O3** .

8- اظهرت الدراسة الحركية ان عملية التفكك الضوئي للصبغة تخضع لنتائج التفكك لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة.

9- اظهرت الطاقة الشمسية قدرة عالية في تفكك الصبغة الرادومين B بوساطة التحفيز الضوئي .

10- العامل المساعد النانوي والضوء والاوكسجين عاملان مهمان في عملية التحطيم للصبغة.

التوصيات Recommendations

1 - نظرا لزيادة مستوى التلوث في جميع البلدان لذلك سيكون من المفيد اجراء دراسات عدة واسعة لقابلية امتزاز المتراكبات النانوية في هذه الدراسة لكثير من الملوثات العضوية واللاعضوية الموجودة في مياه الأنهر والصرف الصحي .

2 - دراسة الطرائق الأخرى المستعملة في ازالة الأصباغ والملوثات الأخرى من المياه مثل الترسيب الكيميائي والتبادل الايوني والمعالجة الكهروكيميائية.

3 - باستخدام نفس الاكاسيد يمكن امتزاز انواع اخرى من الاصباغ.

4 - استخدام المتراكب النانوي **$CoMo/\gamma -Al_2O_3$** بنسب مختلفة لإزالة الاصباغ كون الدراسة الحالية هي اول دراسة يستخدم فيها لازالة الاصباغ .

5 - استخدام المتراكبات النانوية **$GO-\gamma -Al_2O_3$** و **$GO- CuO -\gamma -Al_2O_3$** بنسب مختلفة لإزالة الاصباغ .

6 - استخدام المتراكب النانوي **$NiMo/\gamma -Al_2O_3$** في ازالة صبغة الرادومين B واجراء دراسة عليه .

7 - استخدام محفزات ضوئية تكون جديدة من اجل الحصول على عملية تحفيز ضوئي سريع بأقل كلفة واسرع تحطيم .

8 - استغلال الطاقة الشمسية في التخلص من الملوثات البيئية بوساطة التحفيز الضوئي .

References

1.Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. Science of The Total Environment, 717, 137222.

2.AlButy, M., & Prarthana, M. S. Biodegradation Ability of Pseudomonas aeruginosa, Proteus spp. and E. coli To Decolorize Synthetic Dyes; Crystal Violet and Malachite Green.

3.Al-Hyali, E. A., Ramadhan, O. M., and Al-Dobone, S. A. (2005). Effect of Substituents Type on the Adsorption of Aromatic Carboxylic Acids and their Relation to Concentration, Temperature and pH. Rafidain *journal of science*, 16(3), pp: 68-79.

4.Danis, U., Gurses, A., and Canpolat, N. (1999). Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent. Fresenius Environmental Bulletin, 8(5-6),pp 358-365.

5.Young, L., and Yu, J. (1997). Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. Water Research, 31(5),pp 1187-1193.

6.Clarke, E. A., and Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments. In *Anthropogenic compounds* (pp. 181-215). Springer, Berlin, Heidelberg.

7.Baughman, G. L., and Perenich, T. A. (1988). Fate of dyes in aquatic systems: I. Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, *7*(3),pp 183-199.

8. Hanny N.B., (1976), “Treatise on solid state chemistry”, Vol. 68, Surface II, p. 14.

9.Aslam, M. M., Hassan, I., Malik, M., and Matin, A. (2004). Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem*, *3*(2),pp 658-664.

10.Mortland, M. M., Shaobai, S., and Boyd, S. M. (1986). Clay-organic complexes as adsorbent for phenol and chlorophenols.

11.Mavros, P., Daniilidou, A. C., Lazaridis, N. K., and Stergiou, L. (1994). Colour removal from aqueous solutions. Part I. Flotation. Environmentaltechnology,15(7),pp601-616.

12.Donia, A.A. (2015). Preparation and characterization of some metal oxides nanoparticles and using them to remove heavy metals from industrial waste water. M.Sc. thesis, College of Science, University of Diyala, Iraq .

13- اشراق بن عشورة و حميتي كريمة،(2019) " محاولة ازالة صبغة الميثيلين الازرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج "، رسالة ماجستير ، كلية الرياضيات وعلوم المادة ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

14.Ku, Y., and Jung, I. L. (2001*). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide*. Water research, 35(1) :pp 135-142.

15.Gode, F., and Pehlivan, E. (2006). *Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature*. Journal of Hazardous Materials, 136(2) : 330-337.

16.Fu, F., and Wang, Q. (2011). *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of environmental management, 92(3) : pp407-418.

17.Issabayeva, G., Aroua, M. K., and Sulaiman, N. M. (2006). *Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell*. Desalination, 194(1-3) :pp 192-201.

18.Atkin P.W., ‘‘*Physical chemistry*’’, 6P th P ed., Oxford university press, Oxford (2001).

19.Yi, J. H., Sun, Y. Y., Gao, J. F., & Xu, C. Y. (2009). Synthesis of crystalline γ-Al2O3 with high purity. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *19*(5),pp 1237-1242.

20- عامر فاضل النعيمي و مازن كريم مصطفى ونادية محمد جاسم .(2010)." التجزئة الضوئية المحتثة لبعض الملوثات العضوية (الفينول ،الكلوروفورم،الكريسول) في الماء بوساطة الأشعة فوق البنفسجية وبعض أكاسيد العناصر الانتقالية" مجلة جامعة ديالى للعلوم الصرفة ,Vol:6 No:2.

21.Dawood, G. S. (2010). Removal Orange (G) Dye from aqueous solution by adsorption on Bentonite. *Tikrit Journal of Pure Science*, *15*(1),pp 231-235.

22.Aparna, Y., Rao, K. V., & Subbarao, P. S. (2012). Preparation and characterization of CuO Nanoparticles by novel sol-gel technique.

23.Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., & Dharmendirakumar, M. (2012). Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J. Mater. Environ. Sci*, *3*(1),pp 157-170.

24.Chia, C., Nur, F. R., Mohd, S. S., Sarani, Z., Huang, N., & Lim, H. (2013). Methylene blue adsorption on graphene oxide. *Sains Malaysiana*, *42*(6), 819-826.

25.Kaur, H., & Kaur, R. (2014). Removal of Rhodamine-B dyfrom aqueous solution onto pigeon dropping: adsorption, kinetic, equilibrium .and thermodynamic studies. *J Mater Environ Sci*, *5*(6), 1830-1838.

26.Naghizade Asl, M., Mahmodi, N. M., Teymouri, P., Shahmoradi, B.,Rezaee, R., and Maleki, A. (2016). Adsorption of organic dyes using copperoxide nanoparticles: isotherm and kinetic studies. Desalination and WaterTreatment, 57(52), 25278-25287.

27.Hassan, K. H., and Mahdi, E. R. (2016). *Synthesis andcharacterization of copper, iron oxide nanoparticles used to remove lead from aqueous Solution*. Asian Journal of Applied Sciences, 4(3),pp : 730-738.

28.Hassan, K. H., Jarullah, A. A., and Saadi, S. K. (2017). *Synthesis of copper oxide nanoparticle as an adsorbent for removal of Cd (II) and Ni (II) ions from binary system.* International Journal of Applied Environmental Sciences, 12(11) :pp 1841-1861.

29.Shahbaa F. B., Bakhtyar K. A. and Ayad A. M., 2017, Adsorption of Congo Red on Nano MgO Particles Prepared by Molten Salt Method, Diyala journal for pure sciences, Vol: 13 No:4, p.p(77-96).

30.Karim, H., Hassan, and Eman, R. (2017). Preparation andCharacterization of Copper Oxide Nanoparticles Used to Remove Nickel Ions from Aqueous Solution. Diyala Journal for Pure Science, 13(2),pp 217-234.

31.Parmeshwar P., Kunal P., Irfan M., Manoj M., 2017, Photocatalytic Degradation of Orange-G dye using Cu/Al2O3 photocatalyst, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 6, No 9, p.p(18275- 18282).

32.Rakass, S., Oudghiri Hassani, H., Abboudi, M., Kooli, F.,Mohmoud, A., Aljuhani, A., & Al Wadaani, F. (2018). Molybdenum trioxide:

efficient nanosorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Molecules*, *23*(9), 2295.

33.Amir. Fahdil .Dawood , Al-Niaimi ,Ghalib .Adris.Atiya and Donia Ahmed.Abulateef, (2119), "Thermodynamic and Kinetic Study of the Eosin Dye Removal from Aqueous Solution by ZnO Nanoparticles". Diyala Journal For Pure Science, 15(1), 54-75.

34. Fahdil, A., Dawood, A. N., & Olaiwy, A. (2018). Adsorption of Orange G Dye from Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide Nanoparticles. Journal of Biochemical Technology, 9(3), 31.

35- رغد ليث كامل .(2020)."ازالة صبغة الكونغو الاحمر والرادومين B من محاليلها المائية بطريقة الامتزاز والتجزئة الضوئية باستعمال المتراكب النانوي (اوكسيد الكرافين – اوكسيد المنغنيز)"رسالة ماجستير ،قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة ديالى .

36-Bello, O. S., Adegoke, K. A., Sarumi, O. O., & Lameed, O. S. (2019). Functionalized locust bean pod (Parkia biglobosa) activated carbon for Rhodamine B dye removal. Heliyon, 5(8), e02323.

37.Aslam, M. M., Hassan, I., Malik, M., & Matin, A. (2004). " Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material". Electron. J. Environ. Agric. Food Chem, 3(2),p 658-664.

38.Ponec V., Knor Z. and Gerny S., (1974) , " Adsorption of Solids"., 1st edition , Butter worth , London.

39.Atkins P. W., (2006), "Physical Chemistry", 8th edition, Oxford University Press, Oxford, pp857-866.

40.Levine Ira. N., (1988) , " Physical chemistry " ., 3rd edition , McGraw – HillBook cop., Singapore , p : 371- 374.

41.A. Maron Samuel and B. Land Jerom.(1974).Fundamental of physical chemistry‖, 1st edition, London, p 753.

42.Worch, E., (2012). "Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling". Walter de Gruyter. p. 1.

43.Webb, P. A. (2003). Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications.

44-Bolis, V. (2013). Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface,concepts and thermodynamics. In A. Auroux, ed. *Calorimetry and Thermal Methods*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, pp. 3-49.

45- Atkins, P., and Paula, J.D. (2006). *Physical Chemistry*. 8th ed. New York: W. H. Freeman and Company.

46- Silbey, R.J., Alberty, R.A., and Bawendi, M.G. (2005). *Physical chemistry*. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc.

47- فرح علي داود،(2015) "تحضير ودراسة طيفية وامتزاز لبعض ايونات العناصر الانتقالية لليكاندات مشتقة من السلفاميثاكسازول والليكندات المختلطة "،رسالة ماجستير ،كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم ،جامعة بغداد .

48. Pal, P., Banat, F., and AlShoaibi, A. (2013). Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit. Journal of Natural Gas Scienceand Engineering , 15 ,1 –21.

49. Hamissa, A. B., Brouers, F., Ncibi, M. C., and Seffen, M. (2013). Kinetic modeling study on methylene blue sorption onto Agave americana fibers: fractal kinetics and regeneration studies. *Separation Science and Technology*, *48*(18), pp2834-2842.

50-Kapoor K.L. , (1994) ," Physical chemistry "., macimillan India limited , India , pp : 449.

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

52.Ravi, V. P., Jasra, R. V., & Bhat, T. S. (1998). " Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K". Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 71(2),pp 173-179.

53.Kiselve A.V. and Khopia V.V., (1969) ," Influence of properties of adsorbentof the surface and bulk solution on adsorption from solution ", J. TransFarad.Soc.,p65. .

54. Kumar, S., Upadhyay, S. N., & Upadhya, Y. D. (1987). "Removal of phenols by adsorption on fly ash". Journal of Chemical Technology &Biotechnology,37(4),pp281-290.

55.Al-Hyali, E.A, S.A. Al-Dubuni and O.M. Ramadhan, (2015), "The effect of temperature, pH and concentration on the adsorptive properties of aromatic amines and their substituents", Accepted for Publication by the National Journal of Chemistry, Vol. 16. p68-79.

56. Ali, D.J. (2116). "Adsorption, desorption and theoretical study of propranolol hydrochloride on the surface of chitosan and cellulose di acetate ". M.Sc. thesis, College of Science, University of AlMustansiriyah, Iraq.

57.Ennas AbdUL - Hussein (2012), "Adsorption Studies of Certain Dyes on the Mineral Raw Materials from Aqueous Solution ". Master Thesis, University of Baghdad.

58.Cheng, Y.M., Jin, X.H., Gao, D., Xia, H.F. and Chen, J.H. (2013), "Thermodynamics and kinetics of lysozyme adsorption onto two kinds of

weak cation exchangers". Biotechnology and Bioprocess Engineering, 18 (5), pp: 950-955.

59.كاظم ، لقاء حسين .(2005). " امتزاز بعض الصبغات على سطح طين الكاؤولين العراقي الابيض" رسالة ماجستير ، جامعة الكوفة

60.Giles C.H, and Smith D., (1974), "A General Treatment An Classification Of The Solute Adsorption Isotherm ", Journal Colloid and Interface Science, 47(3), pp:755-765.

61.Brunauer S., (1974), "The Asorption of gases and Vapours", 1 ,PrincetonUniversity press, Princeton

62.Hashemian, S. & Salimi, M., (2012), "Nano composite a potential low cost adsorbent for removal of cyanine acid". Chemical Engineering Journal, p188, 57-63.

63.Haidari, A.M., Al-Taweel, S.S.J. & Jassim, L.S., (2013), " Wheat Chaff and Waste of Molasses Dates Production-New Surfaces for Removal of Biological Pollutants from Aqueous Solutions". Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 7(1),p 40.

64.Nagda,G. , Diwan, A. & Gholf,V., (2007), " Potential of tendu leaf refuse for phenol removal in aqueous systems",Applied Ecology and Environmental Research ,5(2) ,pp 1-9.

65.Chen , X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. Information, 6(1), p14.

66.Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. & Smith, D., (1960), "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms

and in measurement of specific surface areas of solids“. Journal of the Chemical Society (Resumed), pp3973-3993.

67.Ajifack, D. L., Ghogomu, J. N., Noufame, T. D., Ndi, J. N., & Ketcha, J. M. (2014). “Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from Theobroma cacoa“. British Journal of Applied Science & Technology, 4(36),pp 5021-5044.

68.Chidambaram, R. (2015). Isotherm modelling, kinetic study and optimization of batch parameters using response surface methodology for effective removal of Cr (VI) using fungal biomass. *PloS one*, *10*(3), e0116884.

69.Kalkan, E., Nadaroglu, H., Celebi, N., Celik, H., and Tasgin, E. (2015). Experimental Study to Remediate Acid Fuchsin Dye Using Laccase-Modified Zeolite from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, *24*(1).

70.Bohn.L.H.Mceneal ,L.B.O connor and A.George.(1979)."soil chemistry".John Wily and Son lnc , New yorkCh .6,p.185.

71.De Oliveira Sousa Neto, V., Melo, D.Q., de Oliveira, T.C., Nonato, R., Teixeira, P., Silva, M.A.A. & Nascimento, R.F.D., (2014), “Evaluation of new chemically modified coconut shell adsorbents with tannic acid for Cu (II) removal from wastewater“. Journal of Applied Polymer Science, 131(18),pp1-11.

72.activated carbon. Journal of Materials and Environmental Sciences Volume 9, Issue 4, PP 1110-1118.

73.Melo, D.Q., Neto, V.O., Oliveira, J.T., Barros, A.L., Gomes, E.C., Raulino, G.S., Longuinotti, E. & Nascimento, R.F., (2013), Adsorption

equilibria of Cu2+, Zn2+, and Cd2+ on EDTA-functionalized silica spheres. Journal of Chemical & Engineering Data, 58(3), pp798-806.

74.Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. & Dada, O., (2012), Langmuir, Freundlich , Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk. IOSR Journal of Applied Chemistry, 3(1),pp 38-45.

75.Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. & Dada, O., (2012), Langmuir, Freundlich , Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk. IOSR Journal of Applied Chemistry, 3(1),pp 38-45.

76.Ho, Y.S. (2015), Comment on "Genetic characterization, nickel tolerance, biosorption, kinetics, and uptake mechanism of a bacterium isolated from electroplating industrial effluent". Canadian JournalMicrobiology, 61 (11), pp: 881-882.

77.Jayakumar, R., Rajasimman, M., and Karthikeyan, C. (2015). Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu (II) from an aqueous solution using marine green algae: Halimeda gracilis. *Ecotoxicology and environmental safety, 121*,pp 199-210.

78.HU, F., WEI, L., ZHOU, Z., RAN, Y., LI, Z. & GAO, M. (2006), “Preparation of biocompatible magnetite nano crystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer“. Advanced Materials, 18, pp 2553-2556.

79.Norde, W., and Lyklema, J. (1979). Thermodynamics of protein adsorption. Theory with special reference to the adsorption of human

plasma albumin and bovine pancreas ribonuclease at polystyrene surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *71*(2),pp 350-366.

80.Gaikwad R. W., Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry (EJEAFChe), 3 (4), pp702-709, (2004).

81. Fahdil, A., Dawood, A. N., & Muhi, F. H. (2019). Kinetic and Thermodynamic Study on the Removal of Congo Red from the Aqueous Solution Using Graphene Oxide/Magnesium Oxide Nanocomposite. Journal of Biochemical Technology, 10(4), 1.

82.Schaefer, H. E. (2010). Nanoscience: the science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine. Springer Science & B.

83.Adams W. and Williams L., "Nanotechnology", McGraw-Hill companies (2007).

84.Mutlag,. R.H. (2014). *Characterizations of Nanostructure of Bucky Paper* .M.Sc. thesis, College of Science, University of Baghdad.

85.Sabri, B.A. (2017). *Investigation of Nano and Micro Alumina particles in Aluminum matrix by using Powder Metallurgy Technique*. M.Sc. thesis, College of Engineering, University of Al-Nahrain, Iraq.

86.Ahmed, A.J. (2012). *Synthesis and Characterization of Gold, Silver, Copper, and Platinum Nanoparticles by using Anodic Aluminum Oxide Template* . M.Sc. thesis, College of Science for Women, University of Baghdad, Iraq.

87.Lyon, D., and Hubler, A. (2013). *Gap size dependence of the dielectric strength in nano vacuum gaps.* IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 20(4), pp: 1467-1471.

88.Neutze, R., Wouts, R., Van der Spoel, D., Weckert, E., & Hajdu, J. (2000). Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses. *Nature*, *406*(6797),pp 752-757.

89. Ahimou, F., Denis, F. A., Touhami, A., & Dufrene, Y. F. (2002). Probing microbial cell surface charges by atomic force microscopy. Langmuir, 18(25),pp 9937-9941.

90.Amro, N. A., Kotra, L. P., Wadu-Mesthrige, K., Bulychev, A., Mobashery, S., & Liu, G. Y. (2000). High-resolution atomic force microscopy studies of the Escherichia coli outer membrane: structural basis for permeability. Langmuir, 16(6),pp 2789-2796.

91.B. M. Pradeep Kumar, Sriram Karikkat, R. Hari Krishna, T. H. Udayashankara, K. H. Shivaprasad, and B. M. Nagabhushana.

92.Hold, K. Johnson, W. and Ho, P.(2006). " Principles of physical biochemistry", 2 nd ed , Pearson Education, Inc.

93. Langford, J. I., and Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. Journal of Applied Crystallography, 11(2),pp 102-113.

94.Kaushik, A., Khan, R., Solanki, P. R., Pandey, P., Alam, J., Ahmad, S., and Malhotra, B. D. (2008). Iron oxide nanoparticles–chitosan composite based glucose biosensor. Biosensors and bioelectronics, 24(4), pp676-683.

95.Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2005). γ.Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. European journal of inorganic chemistry, 2005(17),pp 3393-3403.

96.Ambrosi, A., Chua, C. K., Khezri, B., Sofer, Z., Webster, R. D., and Pumera, M. (2012). Chemically reduced graphene contains inherent

metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite. Proceedings of the National Academy of Sciences, 109(32),pp 12899-12904.

97.GEIM, A. K. & novoselov, k. s., (2007), The rise of graphene. Journal of Nature materials, 6, pp183-191.

98.Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K. S., & Ravikumar, V. (2014). Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 121,pp 746-750.

99.Oku, T., Motoyoshi, R., Fujimoto, K., Akiyama, T., Jeyadevan, B., & Cuya, J. (2011). Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72(11), 1206-1211.

100.Yang, C., Su, X., Wang, J., Cao, X., Wang, S., & Zhang, L. (2013). Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of varied-shaped CuO nanoparticles and their gas sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical, 185,pp 159-165.

101.Kong, M., Zhang, W., Yang, Z., Weng, S., & Chen, Z. (2011). Facile synthesis of CuO hollow nanospheres assembled by nanoparticles and their electrochemical performance. Applied Surface Science, 258(4), pp1317-1321.

102.Sarafraz, M. M., & Hormozi, F. (2014). Scale formation and subcooled flow boiling heat transfer of CuO–water nanofluid inside the vertical annulus. Experimental Thermal and Fluid Science, 52,pp 205-214.

103.Kumar, R. V., Diamant, Y., & Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. Chemistry of Materials, 12(8),pp 2301-2305.

104.Song, Y. J., Yoo, C. Y., Hong, J. T., Kim, S. J., Son, S. U., & Jang, H. Y. (2008). Nanocrystalline copper oxide (II)-catalyzed alkyne-azide cycloadditions. Bulletin of the Korean Chemical Society, 29(8),pp 1561-1564.

105.LedoSuárez, A., Rodríguez Sánchez, L., Blanco, M. C., & López Quintela, M. A. (2006). Electrochemical synthesis and stabilization of cobalt nanoparticles. physica status solidi (a), 203(6),pp 1234-1240.

106.Lu, Z., Rong, K., Li, J., Yang, H., & Chen, R. (2013). Size-dependent antibacterial activities of silver nanoparticles against oral anaerobic pathogenic bacteria. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 24(6),pp 1465-1471.

107.Chattopadhyay, S., Dash, S. K., Tripathy, S., Das, B., Mandal, D., Pramanik, P., & Roy, S. (2015). Toxicity of cobalt oxide nanoparticles to normal cells; an in vitro and in vivo study. Chemico-biological interactions, 226,pp 58-71.

108.Albanese, A., Tang, P. S., & Chan, W. C. (2012). The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems. Annual review of biomedical engineering, 14,pp 1-16.

109.Papis, E., Rossi, F., Raspanti, M., Dalle-Donne, I., Colombo, G., Milzani, A., ... & Gornati, R. (2009). Engineered cobalt oxide nanoparticles readily enter cells. Toxicology letters, 189(3),pp 253-259.

110.Sinkó, K., Szabó, G., & Zrínyi, M. (2011). Liquid-phase synthesis of cobalt oxide nanoparticles. Journal of nanoscience and nanotechnology, 11(5),pp 4127-4135.

111.Zhu, Y., Yao, Y., Luo, Z., Pan, C., Yang, J., Fang, Y., ... & Guo, Y. (2020). Nanostructured MoO3 for Efficient Energy and Environmental Catalysis. Molecules, 25(1), 18.

112.عادل ضو مصباح الورفلي ، الهادي محمد صفار ، علي الجميعي ، "إزالة صبغة المثلين الأزرق "، كلية العلوم بابل العراق .قسم الكيمياء وبيولوجيا لجامعة المرقب ليبيا ص74.

113. Aliouche, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux.

114. Tafer, R. (2007). Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoique).

115.Nidheesh, P. V., Olvera-Vargas, H., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2017). Heterogeneous electro-Fenton process: principles and applications.In *Electro-Fenton Process* (pp. 85-110). Springer, Singapore.

116.Banerjee, S., Dubey, S., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., & Sharma, Y. C. (2019). Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 5339-5354.

117. Ganguly, A., & George, R. (2007). Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO_3 nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, *30*(2),pp 183-185.

118. Ethar ,N . Jawad & Karim , H . Hassan (2020) . Synthesis and Characterization of CoMo/γ.Al2O3Nano Catalyst Using Hybrid Copreciptation - Ultrasonic Impregnation Route. International Journal of

Advanced Science and Technology, Vol. 29, No.4, (2020), pp. 3111 – 3122.

119. Dawood, A. F., Atiya, G. A., & Abdulateef, D. A. (2019). Thermodynamic and Kinetic Study of the Eosin Dye Removal from Aqueous Solution by ZnO Nanoparticles. *Diyala Journal For Pure Science*, *15*(1).

120. Fahdil, A., Dawood, A. N., & Muhi, F. H. (2019). Kinetic and Thermodynamic Study on the Removal of Congo Red from the Aqueous Solution Using Graphene Oxide/Magnesium Oxide Nanocomposite. *Journal of Biochemical Technology*, *10*(4), 1.

121. Mekawy, M. M., Hassan, R. Y., Ramnani, P., Yu, X., & Mulchandani, A. (2018). Electrochemical detection of dihydronicotinamide adenine dinucleotide using Al_2O_3-GO nanocomposite modified electrode. *Arabian journal of chemistry*, *11*(6), pp 942-949.

122. El-Shafai, N. M., Ji, R., Abdelfatah, M., Hamada, M. A., Kandeal, A. W., El-Mehasseb, I. M., ... & Ismail, W. (2021). Investigation of a novel (GO@ CuO. γ-Al_2O_3) hybrid nanocomposite for solar energy applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *856*, 157463.

123.Banerjee, S., Dubey, S., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C. & Sharma, Y. C. (2019). Adsorption characteristics of alumina, nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. Arabian Journal of Chemistry, 12(8),pp 5339- 5354.

124.Vennela, A. B., Mangalaraj, D., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., & Hemalatha, K. V. (2019). Structural and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles prepared by sol-gel technique for photocatalytic application. Int. J. Electrochem. Sci, 14(4),pp 3535-3552.

125.Rakass, S., Oudghiri Hassani, H., Abboudi, M., Kooli, F., Mohmoud, A., Aljuhani, A., & Al Wadaani, F. (2018). Molybdenum trioxide: efficient nanosorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions.Molecules, 2(9),2295.

126. Azam, A., Ahmed, A. S., Oves, M., Khan, M. S., Habib, S. S., & Memic, A. (2012). Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. International journal of nanomedicine, 7, 6003.

127.Sudesh, K. (2013). N., Das, S., Bernhard, C., Varma, GD. *Supercond. Sci. Technol, 26*, 095008. 12. Rafi, M., Samiey, B., & Cheng, C.-H. (2018). Study of adsorption mechanism of congo red on graphene oxide/PAMAM nanocomposite. *Materials*, *11*(4), 496.

128.Chescoe, D., & Goodhew, P. J. (1990). "*The operation of transmission and scanning electron microscopes"*. New York: Oxford University Press.

129. Obodo, R. M., Nwanya, A. C., Arshad, M., Iroegbu, C., Ahmad, I. Osuji, R. U., ... & Ezema, F. I. (2020). Conjugated NiO-ZnO/GO,nanocomposite powder for applications in supercapacitor. electrodes material. *International Journal of Energy Research*, *44*(4), pp3192-3202.

130.Singh, J., Kaur, G., & Rawat, M. (2016). A brief review on synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its applications. *J. Bioelectron. Nanotechnol*, *1*(9).

131.Rasyid, R., Prihartantyo, A., Mahfud, M., & Roesyadi, A. (2015). Hydrocracking of Calophyllum inophyllum oil with non-sulfide CoMo catalysts. Bulletin of Chemical Reaction Engineering& catalysis,10(1),pp61-69.

132. Jbara, A. S., Othaman, Z., Ati, A. A., & Saeed, M. A. (2017). Characterization of γ-Al2O3 nanopowders synthesized by Co-precipitation method. Materials Chemistry and Physics, 188, 24-29.

133.Shinde, M., Qureshi, N., Rane, S., Mulik, U., & Amalnerkar, D. (2015). Synthesis of Cobalt Oxide Nanostructures by Microwave Assisted Solvothermal Technique Using Binary Solvent System. Physical Chemistry, 2(1).

134.Sen, S. K., Al Mortuza, A., Manir, M. S., Pervez, M. F., Hossain S. M. A. I., Alam, M. S., ... & Huda, A. U. (2020). Structural and optical properties of sol-gel synthesized h-MoO3 nanorods treated by gamma radiation. Nano Express, 1(2), 020026.

135.Ugwekar, R. P., & Lakhawat, G. P. (2014). Synthesis and characterization of nano-sized copper oxide by X-ray diffraction & scanning electron microscopy. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, *5*(2).

136.Gerani, K., Mortaheb, H. R., & Mokhtarani, B. (2017). Enhancement in performance of sulfonated PES cation-exchange membrane by introducing pristine and sulfonated graphene oxide nanosheets synthesized through hummers and staudenmaier methods. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *56*(5),pp 543-555.

137..Awad, S. A., Gheni, S. A., Abdullah, G. H., & Ahmed, S. M. R. (2020). Design and Evaluation of a Co–Mo-Supported Nano Alumina Ultradeep Hydrodesulfurization Catalyst for Production of Environmentally Friendly Diesel Fuel in a Trickle Bed Reactor ACS omega, 5(21),pp 12081-12089.

138.Bello, O. S., Lasisi, B. M., Adigun, O. J., & Ephraim, V. (2017). Scavenging Rhodamine B dye using Moringa oleifera seed pod. *Chemical Speciation & Bioavailability*, *29*(1), 120-134.

139. Kooh, M. R. R., Dahri, M. K., & Lim, L. B. (2016). The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using Casuarina equisetifolia needles as adsorbent. *Cogent environmental science*, *2*(1), 1140553

140.Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., and Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, *265*(1-3),pp 159-168.

141. Li W. and Aiqin W. (2008), "Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N, O-carboxymethyl-chitosan". Bioresource Technology, 99(5), pp: 1403-1408.

142.Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Bahrami, H. and Arami, M. (2011), "Dye Adsorption and Desorption Properties of Mentha pulegium in Single and Binary Systems". Journal of Applied Polymer Science, 122(3), pp: 1489-1499.

143. Mahmoud, M. A. (2015). Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nanopowder as adsorbent for Fe (III) from aqueous solution. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, *4*(2),pp 142-149.

144.Deo, N., & Ali, M. (1993). Dye adsorption by a new low cost material: Congo red-1. *Indian J. Environ. Prot*, *13*(7),pp 496-508.

145.Kalkan, E., Nadaroglu, H., Celebi, N., Celik, H., and Tasgin, E. (2015). Experimental Study to Remediate Acid Fuchsin Dye Using Laccase-Modified Zeolite from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, *24*(1).

146.Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies.

147.Amir, F., Dawood, Abd, A., Khudheir, A, and Marwa, I., Mubarak, (2017). Study Eosin Dye Adsorption on the Surface Waste of Molasses Dates Production. Diyala Journal for Pure Science, 13(1),pp 22-41.

148.Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, *3*(1),pp 38-45.

149.C. Mathivathana, V. Balasubramanian, K. Pandian. (2013). " The influence of the oxidizing agents on the rates of degradation of rose bengal using titanium oxide nanoparticles " Elixir Dye Chem. (56),pp13510-13518.

150.Saggioro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Maia, C. G., Ferreira, L. F. V., & Moreira, J. C. (2011). Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. *Molecules*, *16*(12),pp 10370-10386.

Abstract

The study included the following: -

1- Preparation of nano-alumina oxide, γ-Al2O_3, nano-cobalt oxide, Co_3O_4, nano-molybdenum oxide, MoO_3, nano-copper oxide, CuO, and nano-graphene oxide, GO.

2- Preparation of the nanocomposite (CoMo / γ-Al_2O_3) which consists of 3% by weight of (Co_3O_4), 15% weight of (MoO_3) and 82% weight of (γ. Al2O3).

3- Preparation of the nanocomposite (GO- γ-Al_2O_3) composition of 90.09% wt of γ-Al_2O_3 and 9.09 % wtofGO.

4- Preparation of the nanocomposite (GO-CuO-γ-Al2O3) consisting of 35.71% Wt of γ-Al2O3, 35.71% Wt of CuO and 28.57% Wt of GO.

These oxides and nanocomposites were diagnosed using (XRD, AFM, BET, FT-IR, SEM) techniques. The adsorption of rhodamineB from aqueous solutions be studied using these nanocoposites .The weight of the adsorbent surface,and the impact of the equilibrium time , The impact of pH, concentration, and the temperature on the adsorption process was investigated.The results showed that the best equilibrium time is (40 min) for the nanocomposites (CoMo/γ. Al_2O_3) and for the nanocomposites (GO- γ-Al_2O_3) is 60 min and for the (GO-CuO- γ-Al_2O_3) nanocomposite is (60 min. The best weight for dye removal for the CoMo/γAl_2O_3 nanocomposites is (0.25 g) and the weight is (0.15 g) for the GO- γ-Al_2O_3 nanocomposite. GO and (0.1 g) for the GO-CuO- γ-Al_2O_3 nanocomposite, and the best pH function for removing rhodamine B dye is (2) for the CoMo/γ-Al_2O_3 nanocomposite and (3) for the GO-γ-Al_2O_3 nanocomposite and the nanocomposite GO-CuO - γ -Al_2O_3. The adsorption kinetics were also studied by Applying models

pseudo- first and second order, The adsorption kinetics for the three surfaces achieved the pseudo second order, according to the data. The thermodynamic functions of adsorption were also studied. The values of ΔH were positive for the three nanocomposites,the adsorption proceses is endothermic ic, While the negative ΔG values showed that adsorption happened on its own, while the positive ΔS values indicated that the particles are not bound. The study included the application of Langmuir, Freundlich , Dubinin-Radushkevich and Temkin isothers models and enabled on the experimental data for dye adsorption under study. The study's findings revealed excellent linear correlations coefficients, The isotherm of Freundlich was the finest of them all. The S type's adsorption isotherms according to classification of Giles. The photo degradation of Rhodamine B dye was also studied in this study, and the optimal conditions for adsorption were fixed, including equilibrium time, acidity function, adsorbing surface weight, concentration, and after that the process of degradation in the lamp light existence and sunlight and in the existence of the nanocatalyst plus in the presence of oxygen with its absence as well. An investigation of the dye's decomposition in the existence of the nanocatalyst into dark and its absence, as the study showed that dye degradation takes occur In the existence of lamp light,and the existence of the nanocatalyst and oxygen is better than sunlight And it was observed that the best degradation takes place in the presence of the CoMo/γ Al2O3 nanocomposite., if the absorbance value was (0.2632) at the time (40min) and in the presence of the nanocomposite GO-CuO - γ-Al_2O_3 the absorbance value was (0.3211) at the time (60min), but in the case of the nanocomposite GO- γ-Al_2O_3 the absorbance value was (0.388). At the time (60min). It has been observed that when the lamp is bright and there is oxygen present, the dye dissolves easier than when there is no oxygen present, which indicates that the oxygen activates the above reactions. In addition, in the dark, examining the degradation of the dye without the presence of the nano-catalyst, the absorbance is constant and does not change over time, implying that the dye has not dissociated. The kinetics of light degradation were also investigated using fake first order and false second order circumstances. The study's findings revealed high correlation coefficients of pseudo first order, in other words, the dissociation of Rhodamine B dye follows the pseudo first order on the three surfaces.

Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Diyala
College of Science
Department of Chemistry

Adsorption and photodegradation of Rhodamine B dye on Nano Composites

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of science in Chemistry

By

Obaida Adnan Jwameer

B. Sc. in the Science Chemistry/ Diyala University 2012

Supervised by

Prof. Dr. Amir Fadhil Dawood

2021 A.D 1443 A.H