



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

قسم الكيمياء

## أزالة صبغتي السفرانين والفوشين القاعدية من محاليلها المائية بواسطة متراكبات نانوية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

**محمد علي عبد الخالق خليل رضا**

بكالوريوس في علوم الكيمياء

كلية العلوم - جامعة ديالى

(2014)

بإشراف

**أ. د. عامر فاضل داود**



2021 م

العراق

1443 هـ

# بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ  خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ 

اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ  الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ  عَلَّمَ الْإِنْسَانَ

مَا لَمْ يَعْلَمْ 

صدق الله العظيم

(سورة العلق: ١-٥)

# الاهداء

إلى أعز الناس وأقربهم الى قلبي (والدتي العزيزة) ،التي كانت عوناً وسنداً لي ،  
وكان لدعائها وتشجيعها عظيم الاثر في تحقيق جميع اهدافي وتوفيقني في هذه  
الحياة

إلى عائلتي وأحبتي جميعاً أزف لكم الاهداء حباً ورفعةً وكرامةً

إلى (اساتذتي واهل الفضل علي) الذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة

والتوجيه والارشاد

إلى كل هؤلاء أهديهم هذا العمل المتواضع ، سائلاً العلي القدير أن يمدنا بتوفيقه

وينفعنا به

محمد علي عبد الخالق خليل رضا

## الشكر والثناء

الشكر لله سبحانه وتعالى الذى وفقنا لاكمال هذه الرسالة، والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين وعلى آله وصحبه أجمعين .  
أتقدم بجزيل الشكر الى استاذي الفاضل الاستاذ الدكتور عامر فاضل داود النعيمي الذى تفضل مشكوراً بقبول الإشراف على هذه الرسالة وكان مثالا للأخلاق العالية والتواضع وسعة الصدر فلم ييخل بالإجابة عن أي سؤال في أي وقت رغم كثرة انشغالاته زودني بنصائحه وافدت من خبراته فأسال الله تبارك وتعالى أن يبارك له ويسهل له الصعاب ويحقق له جميع ما يتمنى ، واتقدم بجزيل الشكر وعظيم التقدير الى عمادة كلية العلوم والى رئيس قسم علوم الكيمياء الأستاذ الدكتور احمد نجم عبد والى جميع الأساتذة الذين لم ييخلوا باي معلومة وكان لهم عظيم الأثر في نفوسنا وتعلمنا منهم الكثير ( الغائب جسدا والحاضر روحا المرحوم الدكتور . فاضل ) ود. كريم ود. خالد ود. اريج ود. سحر . كما لا انسى ان اشكر اخواني الأساتذة الافاضل (الأستاذ زيد حميد والاستاذ عبيده عدنان والاستاذ سلام محمد والأستاذ نور صباح والدكتور عمر غازي والاستاذ فراس حسن). كما أتقدم بالشكر والتقدير لكل من ساهم ومد يد العون بشكل مباشر أو غير مباشر لإكمال هذه الرسالة.

محمد علي عبد الخالق خليل رضا

## اقرار المشرف

أقر بان إعداد هذه الرسالة الموسومة (أزالة صبغتي السفرانين والفوشين القاعدية من محاليلها المائية بواسطة متراكبات نانوية ) قد جرت تحت اشرافي في كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع :

الاسم :أ. د عامر فاضل داود

المرتبة العلمية : استاذ

التاريخ : / / 2021

اقرار رئيس قسم علوم الكيمياء المحترم

بناءا على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة .

التوقيع :

الاسم : أ. د. احمد نجم عبد

المرتبة العلمية : استاذ

التاريخ : / / 2021

## اقرار المقوم اللغوي

اقر ان هذه الرسالة الموسومة (أزالة صبغتي السفرانين والفوشين القاعدية من محاليلها المائية بواسطة متراكبات نانوية) التي قدمها طالب الماجستير (محمد علي عبد الخالق خليل رضا) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وصحح ما ورد فيها من اخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك اصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الامر بسلامة الاسلوب وصحة التعبير.

التوقيع :

الاسم : علي متعب جاسم

المرتبة العلمية : استاذ دكتور

التاريخ : / / 2021

## أقرار الخبير العلمي

أقر ان الرسالة الموسومة (أزالة صبغتي السفرانين والفوشين القاعدية من محاليلها المائية بواسطة متراكبات نانوية ) المقدمة من الطالب (محمد علي عبد الخالق خليل رضا) الى قسم الكيمياء قد تم مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك اصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع :

الاسم : حسين اسماعيل عبد الله

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد دكتور

التاريخ : / / 2021

## أقرار الخبير العلمي

أقر ان الرسالة الموسومة (أزالة صبغتي السفرانين والفوشين القاعدية من محاليلها المائية بواسطة متراكبات نانوية ) المقدمة من الطالب (محمد علي عبد الخالق خليل رضا) الى قسم الكيمياء قد تم مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك اصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع :

الاسم : احمد محمد عباس

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد دكتور

التاريخ : / / 2021



# الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير اوكسيدين نانويين الاول ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub> Anatase) تحديداً ، والتي اتصفت جسيماته النانوية المتحصل عليها من عملية التحضير بان لها شكلا كرويا. والثاني اوكسيد الكرافين النانوي (GO) اذ تم اتباع طريقة هيومر المعدلة في عملية تحضيره. وبعد ذلك تم تحضير المتراكبين النانويين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) اذ اُضيف 0.016g من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) المفعلة الى 0.75g من مادة ثنائي اوكسيد التيتانيوم بالنسبة للمترابك الاول والكمية نفسها لكن من مادة اوكسيد الكرافين للمترابك الثاني. وشخصت هذه الاكاسيد والمترابكات النانوية بعدة تقنيات لمعرفة المكونات والخواص المختلفة التي تميزت بها هذه السطوح المازة وشملت هذه التقنيات (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction, Atomic Force Microscope, Field Emission Scanning Electron Microscopy , Energy-dispersive X-ray spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller) استخدمت هذه المواد النانوية لدراسة امتزاز الصبغتين السامتين السفرانين والفوشين القاعدية من محاليلها المائية. اذ تم دراسة تأثير كل من زمن الاتزان ، ووزن السطح الماز، pH الوسط ، وتأثير التركيز الابتدائي ودرجة الحرارة على عملية الامتزاز. وأظهرت النتائج المتحصل عليها ان الزمن المثالي لامتزاز صبغة السفرانين على سطحي المتراكبين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) قد بلغ (30min) و(40min) للسطحين وعلى التوالي، في حين وجد ان الزمن الذي وصل فيه الامتزاز الى حالة الاتزان لصبغة فوشين القاعدية مع السطحين المازين والمذكورين انفا هو(40min) و(20min) وعلى التوالي. وان افضل وزن لإزالة صبغة السفرانين هو (0.1g) مع كلا السطحين المازين، اما الوزن المثالي لامتزاز صبغة فوشين القاعدية فوجد يساوي (0.07g) من المترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) و(0.1g) من المترابك الثاني (TiO<sub>2</sub>/GO). وان افضل pH لإزالة كلا الصبغتين السفرانين وفوشين القاعدية هي (pH=9) و(pH=6) وعلى التوالي. وتمت دراسة حركية الامتزاز ايضا بتطبيق نموذج المرتبتين الاولى والثانية الكاذبة وبينت النتائج ان عملية الامتزاز تتبع حركيا المرتبة الثانية الكاذبة ولكلا السطحين ومع كلتا الصبغتين. كما وتمت دراسة الدوال الترموديناميكية المختلفة للامتزاز فوجد ان قيم  $\Delta H$  سالبة للمترابك الاول ومع كلتا الصبغتين اي ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة ، في حين وجدت قيمة  $\Delta H$  موجبة اي التفاعل ماصة للحرارة مع المترابك الثاني بوجود السفرانين وسالبة مع فوشين القاعدية وان  $\Delta G^\circ$  ذات قيم سالبة ، اي أن عمليات الامتزاز تحدث بشكل تلقائي . اما قيم  $\Delta S^\circ$  السالبة فتشير الى ان الجزيئات اصبحت مقيدة. وتضمنت هذه الدراسة تطبيق اربعة نماذج ايزوثيرمية هي لانكمايرو فرنديش ودوبنن إضافة إلى تمكن، على النتائج العملية ولكلتا الصبغتين فكانت نتائج الدراسة اعطت علاقات خطية بمعاملات ارتباط جيدة ومنطبقة بشكل كبير مع ايزوثيرم فرنديش. وبالاعتماد على تصنيف جيلز وجد بأن ايزوثرمات الامتزاز هي من نوع S.

## قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I	الخلاصة	
II	قائمة المحتويات	
V	قائمة الأشكال	
IX	قائمة الجداول	
XIII	الرموز والمختصرات	
<b>الفصل الأول</b>		
1	المقدمة	1-1
2	المسح في الأدبيات	2-1
7	الهدف من الدراسة	3-1
<b>الفصل الثاني/ الجزء النظري</b>		
8	ظاهرة الامتزاز	1-2
9	انواع الامتزاز	2-2
9	الامتزاز الفيزيائي	1-2-2
10	الامتزاز الكيميائي	2-2-2
11	العوامل المؤثرة في الامتزاز	3-2
11	طبيعة السطح والمساحة السطحية	1-3-2
11	طبيعة المادة الممتزة	2-3-2
11	زمن التماس	3-3-2
11	تأثير الدالة الحامضية	4-3-3
12	تأثير درجة الحرارة	5-3-2
12	تأثير المذيب	6-3-2
12	تأثير حجم الجسيمات المازة	7-3-2
12	حجم مسامات المادة المازة	8-3-3
13	الاصباغ	4-2
13	تصنيف الاصباغ	1-4-2
15	صبغة السفرانين	2-4-2
16	صبغة فوشين القاعدية	3-4-2
17	ايزوثرمات الامتزاز	5-2
18	ايزوثيرم لانكماير	1-5-2
19	ايزوثيرم فريندلش	2-5-2
20	ايزوثيرم تيمكن	3-5-2
20	ايزوثيرم دوبنن	4-5-2
21	حركية الامتزاز	6-2
22	نموذج المرتبة الاولى - الكاذبة	1-6-2
22	نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة	2-6-2
23	ثرموداينمك الامتزاز	7-2
24	تكنولوجيا النانو	8-2
24	تصنيف المواد النانوية	1-8-2

25	ثنائي اوكسيد التيتانيوم	2-8-2
26	الكربون	3-8-2
26	الكرافيت	4-8-2
27	الكرافين	5-8-2
28	انابيب الكربون النانوية	6-8-2
29	اهم التقنيات المستخدمة في تشخيص المواد النانوية .	9-2
29	حيود الاشعة السينية	1-9-2
31	- مجهر القوة الذرية	2-9-2
32	مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح	3-9-2
<b>الفصل الثالث/ الجزء العملي</b>		
34	المواد وظرائق العمل	3
34	المواد الكيميائية	1-3
35	الاجهزة المستخدمة	2-3
36	الجزء العملي	3-3
36	تحضير الاكاسيد النانوية	4-3
36	تحضير ثنائي اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ Anatase )	1-4-3
37	تحضير اوكسيد الكرافين النانوي	2-4-3
38	تحضير المتراكبات	5-3
38	تفعيل السطح الكربوني	1-5-3
38	تحضير المتراكبين الاول ( $TiO_2/MWCNTs$ ) والثاني ( $TiO_2/GO$ )	2-5-3
38	تعيين منحنى المعايرة لصبغتي (Sfranine) و ( Basic fuchsine ) .	3-5-3
42	تحديد الظروف المثلى للامتزاز	6-3
42	زمن الاتزان	1-6-3
42	وزن السطح الماز	2-6-3
43	تأثير تركيز الممتز	3-6-3
43	تأثير الدالة الحامضية	4-6-3
43	تحديد شحنة السطح	5-6-3
44	تعيين ايزوثيرمات الامتزاز	6-6-3
44	حركات الامتزاز	7-6-3
<b>الفصل الرابع / النتائج والمناقشة</b>		
45	تشخيص السطوح المازة	4
45	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	1-4
45	طيف الاشعة تحت الحمراء لثنائي اوكسيد التيتانيوم المحضر	1-1-4
46	طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين المحضر	2-1-4
47	طيف الاشعة تحت الحمراء لانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران	3-1-4
48	طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك ( $TiO_2/MWCNT$ )	4-1-4
49	طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك ( $TiO_2/GO$ )	5-1-4
50	حيود الاشعة السينية	2-4
51	حيود الاشعة السينية لثنائي اوكسيد التيتانيوم	1-2-4

52	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين	2-2-4
53	حيود الاشعة السينية للمترابين (TiO <sub>2</sub> /MWCNT) و (TiO <sub>2</sub> /GO)	3-2-4
55	مجهر القوة الذرية	3-4
55	قياس مجهر القوة الذرية لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر	1-3-4
56	قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر.	2-3-4
57	قياس مجهر القوة الذرية للمادة النانوية (MWCNTs)	3-3-4
58	قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO <sub>2</sub> /MWCNT)	4-3-4
59	قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO <sub>2</sub> /GO)	5-3-4
61	مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح	4-4
61	قياس مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي (TiO <sub>2</sub> )	1-4-4
62	قياس مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح للمواد (GO) و (TiO <sub>2</sub> /GO)	2-4-4
63	قياس مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح للمواد (MWCNTs)(TiO <sub>2</sub> /MWCNT)	3-4-4
64	مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة فوق البنفسجية	5-4
65	تحليل المساحة السطحية	6-4
66	تحديد الظروف المثلى للامتزاز	7-4
66	زمن الاتزان للامتزاز	1-7-4
68	تأثير وزن السطح الماز	2-7-4
71	تأثير الدالة الحامضية	3-7-4
73	كفاءة الازالة	4-7-4
74	تأثير التركيز في عملية الامتزاز	5-7-4
75	تأثير شحنة السطح	6-7-4
77	تأثير درجة الحرارة	7-7-4
81	حساب الدوال الثيرموديناميكية لعملية الامتزاز	8-4
86	حركيات الامتزاز	9-4
96	ايزوثيرمات الامتزاز	10-4
113	الاستنتاجات	
114	التوصيات	
115	المصادر	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
	<b>الفصل الثاني/ الجزء النظري</b>	
9	ظاهرة الامتزاز	1-2
10	عملية انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة (1) الامتزاز الفيزيائي (2) الامتزاز الكيميائي (3) المنطقة الانتقالية.	2-2
14	التصنيف الاساسي للأصبغ .	3-2
17	تصنيف جيلز لأيزوثرمات الامتزاز المختلفة	4-2
18	الاصناف المختلفة للامتزاز حسب تصنيف B.E.T.	5-2
19	ايزوثيرم لانكماير وفي الحالتين غير الخطي (a) والخطي (b)	6-2
20	الرسم التوضيحي لمعادلة فريندلش الخطية	7-2
25	تصنيف المواد حسب ابعادها النانوي	8-2
26	(A)، (B)، (C) البنية ثلاثة الابعاد لأنواع الثلاثة من ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي	9-2
27	طول الاواصر بين ذرات الكربون والمسافة بين طبقات الكرافين في الكرافيت	10-2
28	(A) طبقة الكرافين المقشرة من الكرافيت و(B) الانواع المتأصلة منه	11-2
29	انابيب الكربون النانوية متعددة الاشكال	12-2
30	الية عمل جهاز حيود الاشعة السينية	13-2
31	جهاز حيود الاشعة السينية	14-2
32	الية عمل مجهر القوة الذرية	15-2
33	المظهر العام لمجهر الانبعاث الالكتروني الماسح	16-2
	<b>الفصل الثالث/الجزء العملي</b>	
37	مخطط عملية تحضير $TiO_2$ Anatase	1-3
39	طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة السفرائين عند $pH=7.1$	2-3
39	طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة فوشين القاعدية عند $pH=7.4$	3-3
40	طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة السفرائين عند $pH=9$	4-3
40	طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة فوشين القاعدية عند $pH=6$	5-4
41	معامل الامتصاصية لصبغة السفرائين عند ( $pH=7.1$ ) والمثالي عند ( $pH=9$ )	6-3
41	معامل الامتصاصية لصبغة فوشين القاعدية عند ( $pH=7.4$ ) والمثالي عند ( $pH=6$ )	7-3
	<b>الفصل الرابع/النتائج والمناقشة</b>	
46	طيف الاشعة تحت الحمراء لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي	1-4
47	طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر	2-4

48	طيف الاشعة تحت الحمراء لأنابيب الكربون النانوية (A غير المفعل) و(B المفعل)	3-4
49	طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك (TiO <sub>2</sub> /MWCNT)	4-4
50	طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك (TiO <sub>2</sub> /GO)	5-4
51	حيود الاشعة السينية لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر	6-4
52	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر	7-4
54	(A) و(B) قيم XRD للمترابكين (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs) و(TiO <sub>2</sub> /GO)	8-4
55	(A) و(B) قياس مجهر القوة الذرية لمادة TiO <sub>2</sub> النانوي	9-4
56	(A) (B) قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر	10-4
57	(A) (B) قياس مجهر القوة الذرية للمادة النانوية (MWCNTs)	11-4
58	(A) (B) قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO <sub>2</sub> /MWCNT)	12-4
59	(A) (B) قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO <sub>2</sub> /GO)	13-4
60	(A)،(B)،(C)،(D)،(E) توزيع الجسيمات النانوية للمواد والمترابكات.	14-4
61	(A) (B) صور لقياس FESEM لمادة (Anatase TiO <sub>2</sub> ) المحضرة	15-4
62	(A) (B) صور FESEM للأوكسيد النانوي (GO) ، (C) (D) تعود للمترابك (TiO <sub>2</sub> /GO)	16-4
63	(A) (B) صور FESEM لمادة (MWCNTs) ، (C) (D) تعود للمترابك (TiO <sub>2</sub> /MWCN)	17-4
64	(A) ،(B) ،(C) ،(D) تحليل (EDS) لكل من المواد النانوية والمترابكات	18-4
65	المساحة السطحية (BET) والتوزيع المسامي (BJH) للسطوح المحضرة	19-4
67	تأثير زمن الاتزان على إزالة صبغة السفرانين وعلى كلا السطحين المازين (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs) و(TiO <sub>2</sub> )	20-4
68	تأثير زمن الاتزان على إزالة صبغة فوشين القاعدية وعلى كلا السطحين المازين	21-4
69	تأثير الوزن على إزالة صبغة السفرانين وعلى كلا السطحين المازين	22-4
70	تأثير الوزن على إزالة صبغة فوشين القاعدية وعلى كلا السطحين المازين (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs) و(TiO <sub>2</sub> )	23-4
72	تأثير الدالة الحامضية (pH) على امتزاز صبغة السفرانين وعلى سطحي المترابكين	24-4
72	تأثير الدالة الحامضية (pH) على إمتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطحي المترابكين	25-4
73	نسب كفاءة ازالة الصبغتين باستعمال (Anatase TiO <sub>2</sub> ) لوحدة	26-4
73	نسب كفاءة ازالة الصبغتين باستعمال المترابكات المحضرة	27-4
74	تأثير التركيز على ازالة صبغة السفرانين وعلى كلا السطحين المازين	28-4

75	تأثير التركيز على ازالة صبغة فوشين القاعدية وعلى كلا السطحين المازين	29-4
76	شحنة السطح الصفيرية (pHpzc) للمتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	30-4
76	شحنة السطح الصفيرية (pHpzc) للمتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	31-4
77	تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة السفرائين من محلولها المائي وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs).	32-4
78	تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة السفرائين من محلولها المائي وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	33-4
79	تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة فوشين القاعدية من محلولها المائي وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs).	34-4
80	تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة فوشين القاعدية من محلولها المائي وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO).	35-4
82	علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	36-4
83	علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	37-4
84	علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	38-4
85	علاقة فانت-هوف لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	39-4
87	حركات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة السفرائين وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	40-4
87	حركات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة السفرائين وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	41-4
89	حركات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	42-4
89	حركات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs).	43-4
91	حركات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة السفرائين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO).	44-4
91	حركات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة السفرائين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	45-4
93	حركات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	46-4
93	حركات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	47-4
98	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	48-4

98	ايزوثيرم فريندلس لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	49-4
99	ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	50-4
99	ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	51-4
101	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	52-4
102	ايزوثيرم فريندلس لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	53-4
102	ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	54-3
103	ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	55-4
105	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	56-4
105	ايزوثيرم فريندلس لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	57-4
106	ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	58-4
106	ايزوثيرم تيمكن لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	59-4
108	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	60-4
109	ايزوثيرم فريندلس لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	61-4
109	ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	62-4
110	ايزوثيرم تيمكن لامتزاز صبغة (Basic Fuchsine) على سطح المترابك النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	63-4



قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	التسلسل
	<b>الفصل الثاني/ الجزء النظري</b>	
15	الخواص العامة لصبغة السفرائين	1-2
16	الخواص العامة لصبغة فوشين القاعدية .	2-2
	<b>الفصل الثالث/ الجزء العملي</b>	
34	المواد الكيميائية المستخدمة من حيث الشركة المنتجة ودرجة النقاوة .	1-3
35	الاجهزة المستعملة في البحث والشركة المصنعة واماكن التواجد .	2-3
	<b>الفصل الرابع /النتائج والمناقشة</b>	
51	قيم XRD التي تم الحصول عليها لمادة $TiO_2$	1-4
52	قيم XRD التي تم الحصول عليها لمادة GO	2-4
53	قيم XRD التي تم الحصول عليها للمترابك ( $TiO_2/MWCNTs$ )	3-4
53	قيم XRD التي تم الحصول عليها للمترابك ( $TiO_2/GO$ )	4-4
55	قيم ومعلومات AFM التي تم الحصول عليها لمادة $TiO_2$	5-4
56	قيم ومعلومات AFM التي تم الحصول عليها لمادة GO	6-4
57	قيم ومعلومات AFM التي تم الحصول عليها لمادة ( $MWCNTs$ )	7-4
58	قيم ومعلومات AFM التي تم الحصول عليها للمترابك ( $TiO_2/MWCNT$ )	8-4
59	قيم ومعلومات AFM التي تم الحصول عليها للمترابك ( $TiO_2/GO$ )	9-4
65	يبين اهم القيم والمعلومات BET,BJH التي تم الحصول عليها للمترابكين ( $TiO_2/MWCNT$ ) و( $TiO_2/GO$ )	10-4
66	تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة السفرائين وعلى سطحي المترابكين النانويين ( $TiO_2/MWCNTs$ ) و( $TiO_2/GO$ )	11-4
67	تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة فوشين القاعدية وعلى سطحي المترابكين النانويين ( $TiO_2/MWCNTs$ ) و( $TiO_2/GO$ )	12-4
69	تأثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة السفرائين على سطحي المترابكين الاول ( $TiO_2/MWCNTs$ )، والثاني ( $TiO_2/GO$ )	13-4
70	تأثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطحي المترابكين الاول ( $TiO_2/MWCNTs$ )، والثاني ( $TiO_2/GO$ )	14-4
71	تأثير الدالة الحامضية (pH) على امتزاز صبغتي السفرائين وفوشين القاعدية وعلى سطحي المترابكين الاول ( $TiO_2/MWCNTs$ )، والثاني ( $TiO_2/GO$ )	15-4
74	تأثير التركيز على عملية الامتزاز لصبغة السفرائين على سطحي المترابكين ( $TiO_2/MWCNTs$ ) و( $TiO_2/GO$ )	16-4
75	تأثير التركيز على عملية الامتزاز لصبغة فوشين القاعدية على سطحي المترابكين ( $TiO_2/MWCNTs$ ) و ( $TiO_2/GO$ )	17-4
77	تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة السفرائين على سطح المترابك النانوي ( $TiO_2/MWCNTs$ )	18-4

78	تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	19-4
89	تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> ).	20-4
80	تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO).	21-4
82	قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> ) عند درجات حرارية مختلفة	22-4
82	قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> ) وعند خمس درجات حرارية مختلفة	23-4
83	قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO) عند درجات حرارية مختلفة	24-4
83	قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO) وعند خمس درجات حرارية مختلفة	25-4
84	قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> ) عند درجات حرارية مختلفة	26-4
84	قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> ) وعند خمس درجات حرارية مختلفة	27-4
85	قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO) عند درجات حرارية مختلفة	28-4
85	قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO) وعند خمس درجات حرارية مختلفة	29-4
86	قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )	30-4
88	قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )	31-4
90	قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	32-4
92	قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	33-4
94	متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )	34-4
94	متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	35-4
95	متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )	36-4
95	متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	37-4

96	قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	38-4
97	قيم ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	39-4
97	قيم ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	40-4
97	قيم ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	41-4
100	قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	42-4
100	قيم ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	43-4
100	قيم ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	44-4
101	قيم ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	45-4
103	قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	46-4
104	قيم ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	47-4
104	قيم ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	48-4
104	قيم ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	49-4
107	قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	50-4
107	قيم ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	51-4
107	قيم ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	52-4
108	قيم ايزوثيرم تمكين لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO <sub>2</sub> /GO)	53-4
110	المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامتزاز صبغة السفرائين (Sfranine) على سطح المتراكب (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	54-4
111	المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامتزاز صبغة السفرائين (Sfranine) على سطح المتراكب (TiO <sub>2</sub> /GO)	55-4
111	المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامتزاز صبغة فوشين القاعدية (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	56-4

112	المتغيرات الازوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامتزاز صبغة فوشين القاعدية (Basic Fuchine) على سطح المتراكب (TiO <sub>2</sub> /GO)	57-4
-----	---	------

الرموز والمختصرات

الرمز	التعريف باللغة العربية	التعريف باللغة الانكليزية
AFM	مجهر القوة الذرية	Atomic force microscopy
A08	احد اصباغ الازو	Azo dye
AC	الكاربون المنشط	Activated carbon
BFU	صبغة فوشين القاعدية	Basic Fuchsin
BET	تحليل المساحة السطحية	Brunauer-Emmett-Teller Analysis
BR46	الصبغة القاعدية الحمراء	Basic red 46 dye
BJH	مقياس توزيع حجم المسام	Barrett-Joyner-Halenda
B.D.H	دار الدواء البريطانية	British Drug Houses
CNTs	انابيب الكاربون النانوية	Carbon nanotubes
CSC	قشور جوز الهند	Cocunut Shell
CAC	المتراكب كاربون-الومينا	Carbon-alumina composite
CR	صبغة الكونغو الحمراء	Congo red
DWCNTs	انابيب الكاربون النانوية ثنائية الجدران	Double-wall carbon nanotubes
DR23	الصبغة الحمراء المباشرة	Direct Red23
DB71	الصبغة الزرقاء المباشرة	Direct Blue 71
DCPS	بذور البابايا منزوعة الدهن	Defatted Carica papaya seeds
EDS	تحليل العناصر	Analysis of element
FWCNTs	انابيب الكاربون النانوية قليلة الجدران	Few-wall carbon nanotubes
FT-IR	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	Fourier - transform infrared spectroscopy
FESEM	مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح	Field emission scanning electron microscopy
GO	اوكسيد الكرافين	Graphene oxide
MWCNTS	انابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران	Multi-wall carbon nanotubes
MO	صبغة المثيل اورنج	Methyl orange
MB	صبغة المثيل الزرقاء	Methyl blue dye
Pzc	نقطة شحنة الصفر	Point zero charge
PFSC	قشور ثمرة النخيل	Palmyra Fruit Unit Shell
Ph	الدالة الحامضية	Acidic function or Medium acidity
Rpm	وحدة قياس سرعة الدوران	Revolution per minute
Ra	متوسط الخشونة	The Mean Roughness
Rku	حدة السطح	Surface Kurtosis
Rq	متوسط الجذر التربيعي	The Root Mean Square Roughness
SWCNTs	انابيب الكاربون النانوية احادية الجدران	Single-wall carbon nanotubes

Safranin-O	صبغة السفرانين	S-O
Superparamagnetic iron oxide nanoparticles	الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد المغنطيسي	SPION
Scanning electron microscope	المجهر الالكتروني الماسح	SEM
Transmission Electron Microscopy	المجهر الالكتروني النافذ	TEM
X-ray diffraction	حيود الاشعة السينية	XRD
The wavelength of Maximum	الطول الموجي الأعظم	$\lambda_{\max}$
Diffraction Angle	زاوية الحيود	$\theta$

# الفصل الأول

## المقدمة

## 1-1 المقدمة

## Introduction

اصبح الحصول على مياه الشرب العذبة يشكل تحديا كبيرا في معظم مناطق العالم من حيث توفر المياه وجودتها [1]. إن التلوث (pollution) بمختلف أنواعه والناجم من عمليات تصنيعية مختلفة مثل صناعة الورق، وعمليات الصباغة، والصناعات البتروكيميائية، والصناعة النسيجية، التي تطرح كميات كبيرة من الملوثات الى المسطحات المائية يسبب ضررا كبيرا لبيئتنا الطبيعية [2]. ان المركبات العضوية لاسيما الاصبغ تعد من الملوثات الاكثر استخداما وبشكل متكرر والتي يتم طرح كميات كبيرة منها الى البيئة المائية. اذ تعد خطرة وسامة و مسرطنة و تؤثر على صحة الانسان والنظام البيئي المائي [3]. في الوقت الحاضر فأناصبغ المتاحة تجاريا هي اكثر من (10,000) نوع واكثر من (700) الف طن يتم انتاجه سنويا. تصنف الاصبغ بشكل اساس بالاعتماد على البنية التركيبية كالأصبغ الحامضية، والقاعدية، والاصبغ المشتتة، واصبغ الأزو، والاصبغ المعتمدة على الانثراكوينون، اضافة الى اصبغ المركبات المعدنية [4-8]. وبسبب ما تشكله هذه الاصبغ من خطر متزايد على الحياة المائية وتأثيراتها السامة على الانسان لذا تم استخدام طرائق فيزيائية وكيميائية مثل الامتزاز (Adsorption)، التخثير (Coagulation)، الترشيح (Filtration)، والترسيب (precipitation)، اضافة الى طريقة الأكسدة الضوئية (Photo-Oxidation) لإزالة تلك الاصبغ [9]. ان اكثر المشاكل التي تواجه عملية ازالة تلك الاصبغ هو مرورها من خلال انظمة المعالجة التقليدية [10]. من بين الاساليب المختلفة لإزالة الاصبغ يعد الامتزاز هو الافضل من حيث الطاقة والتكلفة المتطلبة [11-12]. كان الكربون المنشط التجاري من اول المواد التي تم استعمالها في عمليات الإزالة لتلك الاصبغ ولكن بسبب التكلفة العالية وعمليات اعادة تنشيطه التي تحتاج الى تيار ضغط عال مما ادى الى ازدياد تكلفة التشغيل وهذا الامر قد دفع لإيجاد مواد بديلة تنسم بالكفاءة منخفضة التكلفة [13]. ومن تلك الدراسات في عام (1991) تم اكتشاف الأنابيب الكربونية المجوفة (CNTs) [14]، اذ أظهرت أنها تمتلك مساحة سطحية واسعة، وحجما صغيرا، اضافة الى امتلاكها استقرارا كيميائيا و حراريا جيدا مما يوفر لها امكانية مذهلة لامتزاز جزيئات الاصبغ [15]. وبناءً على ذلك تم تطوير الأنابيب الكربونية لامتزاز مجموعة واسعة من الاصبغ ومثال على ذلك الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs)، اذ اظهرت قدرات امتزاز واعدة جدا [16]. كما تم استعمال صفائح اوكسيد الكرافين (GO) النانوية اذ وجد أنها مادة عالية الكفاءة لإزالة الاصبغ لاحتوائها على مجموعات الاوكسجين الوظيفية مثل الايبوكسيدات، والكحولات، والحوامض الكربوكسيلية وبالتالي تتفاعل مع المجاميع الفعالة لتلك الملوثات ومن مميزاتا أنها تنشئت بسهولة في الماء [17]. ايضا تم استخدام (TiO<sub>2</sub>) في عملية إزالة الملوثات من مياه الصرف بما فيها الاصبغ. إذ أن هناك اتفاقا عاما بين الباحثين على أن هذه المادة النانوية هي الاكثر ملائمة لما تمتلكه من مميزات منها الاستقرار الكيميائي العالي وعدم السمية وتكلفه انتاجها المنخفضة [18].



## 2-1 الدراسات السابقة

## literature survey

لحل مشكلة تلوث المياه بفضلات المصانع وبخاصة الاصباغ الناتجة عن الصناعات النسيجية والبلاستيكية ، والحبر ، ومستحضرات التجميل يهتم الكثير من الباحثين بدراسة الامتزاز وهناك العديد من الدراسات بهذا الخصوص، ونوجز الحديثة منها:

**قام الباحث Deng في سنة (2013)** بدراسة لإزالة صبغتي الميثيلين الزرقاء والصبغة البرتقالية ، اضافة الى ايونات الكاديوم باستعمال المادة النانوية اوكسيد الكرافين الممغنط . اذ وجد ان اقصى سعة امتزاز تم الحصول عليها للصبغتين المذكورتين انفا هي  $64,23 \text{ mg.g}^{-1}$  وعلى التوالي . بينما كانت سعة الامتزاز تساوي  $20.85 \text{ mg.g}^{-1}$  بالنسبة لأيونات الكاديوم [19].

**قام الباحث Sahika Sena Bayazit في سنة (2014)** بدراسة امتزاز صبغة السفرانين (Safranin-O) على سطح المترابك النانوي (MWCNTs/SPION) من محلولها المائي. اذ تمت دراسة تأثير كل من زمن الاتزان ، والدلة الحامضية للمحلول ، ودرجة الحرارة ، وتأثير تركيز المحلول ايضا. كما درست كل من حركيات الامتزاز وايزوثرمات الامتزاز. وتم اجراء القياسات التشخيصية (SEM,X-RAY) للمترابك لمعرفة خواصه . كما وجد ان المترابك قد بلغت نسبة أزالته للصبغة (98%) ، بينما كانت نسبة الإزالة للصبغة بواسطة (SPION) لوحدة هي (14%) . وكلا المادتين المازة تتفق مع ايزوثيرم لانكماير (Langmuir isotherm)، ويتبعان حركيا المرتبة الثانية الكاذبة [20].

**قام الباحث M.Dutta :J.K. Basu في سنة (2014)** بدراسة امتزاز صبغة فوشين الحامضية (Acid fuchin) من محلولها المائي . وتمت عملية الامتزاز على سطح المترابك الحبيبي النانوي (Carbon-alumina composite) (CAC) . اذ وجد ان حركيات الامتزاز كانت تتبع المرتبة الثانية الكاذبة . اما البيانات التجريبية لايزوثرمات الامتزاز فكانت منطبقة مع نموذج لانكماير (Langmuir) بشكل كبير جدا [21].

**قام E.O.Oyelude في سنة (2015)** بدراسة لمعرفة كفاءة ازالة صبغة (Basic fuchsin) ، من محاليلها المائية باستخدام هريس الذرة المعدلة بحمض الهيدروكلوريك من خلال تجارب الامتزاز الدفعي . اذ وجد أن زمن الإزالة الامثل هو (30min) و ان الامتزاز يزداد بزيادة الزمن، وأن أفضل (pH) كانت بين (pH=4،pH=9) . كما لوحظ ان الامتزاز يقل مع زيادة كمية المادة المازة . اما حركيات الامتزاز فكانت مطابقة للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة ، بينما ايزوثرمات الامتزاز فكانت متفقة مع لانكماير وتمكن (Langmuir and Temkin) الى حد كبير [22].

**قام الباحث Manoj Kumar Sahu في سنة (2015)** بدراسة لتقييم كفاءة ازالة صبغة (Safranin-O) من محاليلها المائية باستخدام الطين الاحمر (Red mud) ، كمادة مازة . وتم اجراء تجارب الامتزاز الدفعي لفهم الظروف المثلى فيما يتعلق بالرقم الهيدروجيني للمحلول ، زمن التلامس ، وتركيز الصبغة الاولي . ولوحظ ان حركيات الامتزاز قد اتبعت المرتبة الثانية الكاذبة . اما ايزوثرمات الامتزاز فقد وجد انها منطبقة بشكل كبير مع ايزوثيرم لانكماير (Langmuir) [23].

قام الباحث **Mohammadine EI Haddad** في عام (2016) بدراسة امتزاز صبغة (Basic Fuchin) من محلولها المائي باستخدام قشور بلح البحر كمادة مازة ، ومعرفة الظروف المثلى من حامضية المحلول ، وكمية السطح الماز، وتركيز الصبغة ، والزمن المثالي . ودراسة البيانات وفق لانكماير (Langmir) ، وفرندلش (Freundlich) ، و دوبنين (Dubinine) ، فوجد ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة . والتفاعل تلقائي يتبع حركيات المرتبة الثانية الكاذبة واثار الى امكانية استخدام قشور بلح البحر كمادة مازة ممتازات لإزالة الاصبغ من المحاليل المائية [24].

قام الباحث **Veyis selen** في سنة (2016) بتحضير (MWCNT<sub>S</sub>) وأجريت قياسات (FT-IR) ، و نقطة الشحنة الصفرية (pH<sub>Zpc</sub>) و قياس المساحة السطحية (BET) ، اضافة الى قياس حيود الاشعة السينية (X-RAY) للتأكد من الحصول على الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران . اذ استعملت تلك الانابيب في عملية ازالة صبغة (MB) ، من محلولها المائي . كما درست العوامل التي تؤثر في عملية لامتزاز كالرقم الهيدروجيني ، والتركيز الابتدائي، ودرجة الحرارة . وان البيانات العملية بالنسبة الايزوثرمات الامتزاز منطبقة بشكل كبير مع ايزوثيرم لانكماير (Langmuir)، و حركيات الامتزاز فكانت تتبع المرتبة الثانية الكاذبة [25].

استطاع الباحث **Mahdi** في سنة (2016) من تحضير اوكسيدي المغنيسيوم والكرافين النانويين واستعمالهما في ازالة صبغة المثليين الازرق (MB) من محاليلها المائية . وتم تشخيص المركب باستخدام حيود الأشعة السينية ، والمجهر الالكتروني النافذ ، و طيف الأشعة تحت الحمراء . كما تم دراسة المتغيرات المختلفة منها الدالة الحامضية والتركيز الابتدائي، اذ تم مزج الأوكسدين بنسب مختلفة وهي كالاتي (5:1,1:1,1:5) على التوالي . وان ايزوثرمات الامتزاز قد انطبقت بشكل اكبر مع لانكماير (Langmuir) [26].

قام **Wajciech Konick** في سنة (2017) بدراسة لإزالة صبغتي (Azo) الأيونيتين وهما (A08) و (DR23) من محاليلهما المائية باستعمال اوكسيد الكرافين النانوي (GO) . ودرست خصائص هذه المادة بواسطة (F-TIR) ، (AFM) ، (XRD) وغيرها . وتمت في هذه الدراسة معرفة تأثير كل من التركيز الابتدائي ، ودرجة الحرارة ، وحامضية الوسط على عملية الامتزاز. اذ وجد انها تتبع ايزوثرمات الامتزاز من نوع (Langmuir) . أما حركيات الامتزاز فكانت متبعة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة. وبعد دراسة المتغيرات الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ, \Delta H, \Delta S^\circ$ ) وجد ان عملية الامتزاز تلقائية . وأن امتزاز (A08) على (GO) باعثة للحرارة (Exothermic)، بينما امتزاز (DR23) على نفس السطح هي عملية ماصة للحرارة (Endothermic) [27].

قام الباحث **M.Vasuki,T.Elamath** في سنة (2017) بدراسة استقصائية لمعرفة إمكانية إزالة صبغتي (Amaranth) و (Safranin) من محاليلهما المائية ، باستخدام الكربون المنشط (AC) . اذ تم الحصول عليه من قشور جوز الهند (CSC) (Cocunut Shell) ، وقشور فاكهة جوز النخيل (PFSC) (Palmyr Frute Unit Shell) . ووجدوا أن (CSC) هي أفضل من نظيرتها (PFSC) في امتزاز الصبغتين وان كلتا عمليتي الازالة تتبعان حركيات المرتبة الثانية الكاذبة [28].

قام الباحث **Nada Sadoon** في سنة (2017) من خلال دراسة امتزاز صبغة فوشين الحامضية (AFD) على مادة الزيولايت (Zeolite 5A) و باستعمال نظام الوجبة. وجد إن سعة الامتزاز تكون أفضل ما يمكن عند  $93.68 \text{ mg.g}^{-1}$ ، وأن البيانات العملية تنطبق مع (Langmuir)، بالنسبة الى ايزوثيرمات الامتزاز، أما حركيات الامتزاز فكانت من المرتبة الثانية الكاذبة وأن عملية الامتزاز هي ماصة للحرارة [29].

قام الباحث **Reza Fouladi Fard** في سنة (2018) ، بدراسة لتقييم كفاءة الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNT<sub>s</sub>) ، لإزالة صبغة (DB71) (Direct Blue 71) . إذ تم في هذه الدراسة دراسة تأثير كل من زمن التلامس، ودرجة الحرارة ، وكمية الممتز ، وتركيز الصبغة الاولي ، وبتابع اسلوب الدفعة . ووجد ان كفاءة الامتزاز تزداد بزيادة زمن التلامس وكمية السطح الماز ، ونقل بزيادة حامضية الوسط وتركيز الصبغة الاولي . وكانت النتائج التجريبية مطابقة لنموذج لانكماير (Langmuir) من حيث الايزوثيرمات، اما حركيا فكانت مطابقة للمرتبة الاولي الكاذبة . ووفقا للنتائج التي تم الحصول عليها ، أشاروا إلى أن الانابيب النانوية متعددة الجدران هي ممتازات فعالة جدا لإزالة الملوثات من مياه الصرف [30].

قام الباحث **Nirban Laskar** في سنة (2018) بدراسة لإزالة صبغة السفرانين (Safranin) ، من مياه الصرف باستعمال الخيزران (Bamboos) ، المعدل ببيكربونات الصوديوم . اذ تمت دراسة خصائص (Bamboo) المعدل ، بواسطة (SEM) فوجد ان مادة بيكربونات الصوديوم تعمل على احداث ثقب في المسام وبالتالي تعمل على زيادة المساحة السطحية من خلال زيادة تجويف المسام ، مما يؤدي للحصول على امتزاز اعلى . ان التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء للصبغة ، اظهر وجود مجاميع الهيدروكسيل والكربوكسيل والتي تساعد بشكل كبير على امتزاز الصبغة [31].

قام الباحث **Bilal** في سنة (2018) بدراسة لمعرفة اي الطرائق افضل في عمليات الامتزاز لإزالة صبغة (Safranin-O) من محلولها المائي ، من خلال المقارنة باستخدام طريقة الوجبة (Batch)، ونظام العمود المستمر (Continuous Colum Systems) بواسطة رغوة البولي يوريثان (Polyurethane-ty). إذ تم دراسة الزمن المثالي ، و تركيز المحلول الابتدائي ، و pH المحلول ، اضافة الى درجة الحرارة وتأثيرها على عملية الامتزاز. اما في نظام العمود ، فتم دراسة معدل تدفق المحلول و تأثير تركيز الصبغة الاولي . وجد ان نسبة الامتزاز هي (99-95 %) بنظام الوجبة و (99-93%) لنظام العمود . كما وجد ان ايزو ثرمات الامتزاز تتبع نموذج (Langmuir) ، واما حركيات الامتزاز فكانت من المرتبة الثانية الكاذبة . وان التفاعل تلقائي ماص للحرارة [32].

قام الباحث **Hamidreza sadegh** في سنة (2019) بدراسة لمعرفة كفاءة الانابيب النانوية المتعددة الجدران ذات مجموعة الامين (MWCNT-NH<sub>2</sub>) في إزالة صبغة (MO) من محاليلها المائية . اذ اظهرت الانابيب كفاءة امتزاز عالية  $96\% \text{ mg.g}^{-1}$  . وكانت متفقه وبشكل كبير مع ايزو ثرمات لانكماير (Langmuir) . وانها تتبع حركيات المرتبة الثانية الكاذبة . ومن ثم اثبات ان المادة النانوية (MWCNT-NH<sub>2</sub>) هي مادة مازة جيدة و مرشحة بشكل كبير للامتزاز و ازالة الملوثات من البيئة المائية [33].

قام الباحث **Seyed Masoud Seyed Arabi** ، في سنة (2019) بتحضير ودراسة جسيمات اوكسيد الخارصين النانوية (ZnO) ، والمحملة على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs)، اذ استعملت لإزالة صبغة الكونغو الحمراء (CR) ، بعد أن اجريت عدة قياسات لها للتأكد من مورفولوجية السطح . كما قام بدراسة تأثير درجة الحرارة ، زمن التلامس ، وكمية الجرعة . إذ تم الحصول على نسبة إزالة عالية بلغت (99.8%). وان عملية الامتزاز قد اتبعت حركيا المرتبة الثانية الكاذبة . وأخيرا أشاروا إلى أن مادة أوكسيد الخارصين والمحملة على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (ZnO/MWCNTs) ، هي مادة واعدة وصديقة للبيئة وفعالة لمعالجة بعض ملوثات مياه الصرف الصحي [34].

قام الباحث **Marwa EI-AZAY** في سنة (2019) بدراسة لمعرفة قابلية ازالة صبغة فوشين القاعدية (Basic Fuchin) ، من مياه الصرف (Wast water) باستعمال قشور جوز الفستق . اذ تم تحقيق ازالة للصبغة بنسبة (99%) عند (pH=12) ، وتركيز (250 ppm) لمدة (20min) . اما ايزوثيرمات الامتزاز تتفق مع (Langmuir) و (Dubinin) ، ويتبع التفاعل حركيا المرتبة الثانية الكاذبة [35].

قام الباحث **Wojciech Konicki** في سنة (2019) بدراسة لإمتزاز الصبغة القاعدية الحمراء (BR46) ، التي تعد من الصبغات الكاتيونية ، على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والمعدلة (MWCNT-MOD) ، بحمض النتريك المركز بوجود الحديد النانوي كمحفز تم اكسدة تلك الانابيب النانوية الكربونية . كما تم اجراء القياسات المختلفة للتأكد من عملية التحضير. ودرست العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز كالتركيز الابتدائي ، وحامضية المحلول ، ودرجة الحرارة . إذ وجد أن حركيات الامتزاز تتبع المرتبة الثانية الكاذبة . وأن ايزوثيرمات الامتزاز كانت منطبقة مع لانكماير (Langmuir) بشكل كبير. وأشارت المتغيرات الديناميكية الحرارية الى ان عملية الامتزاز للصبغة كانت ماصة للحرارة وتلقائية بطبيعتها [36].

قام الباحث **Noha Almoisheer** ، في سنة (2019) بتحضير واستخدام المترابك القائم على الكربون النانوي وهو (GO/SiO<sub>2</sub>/SWCNT) ، لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء (CR) من مياه الصرف الصناعية . وتم تشخيص السطوح بواسطة قياس (XRD) ، (FESEM) ، (EDX) . وكانت عملية الامتزاز تلقائية بطبيعتها ، ذات حركيات امتزاز متبعة المرتبة الثانية الكاذبة [37].

قام الباحث **Tansir Ahamad** ، في سنة (2019) بتحضير الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران والمحتوية على مجموعة الامين (NH<sub>2</sub>-MWCNTs) ، عن طريق التعديل الكيميائي لسطح الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران الاعتيادية. كما تم دمج الجسيمات النانوية المغناطيسية (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ، مع تلك الانابيب ذات مجموعة الامين . وتمت استخدامها لإزالة صبغة الميثيلين الزرقاء السامة (MB) من الوسط المائي . اذ تم دراسة تأثير الأس الهيدروجيني ، و زمن التلامس ، ودرجة الحرارة على عملية الامتزاز للصبغة . اظهرت حركيات الامتزاز انها من المرتبة الثانية الكاذبة . وان طبيعة عملية الامتزاز للصبغة كانت تلقائية باعثة للحرارة (Exothermic) . وتم تطبيق ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) و فريندلش (Frendlich) . كما ووجدوا ان قدرة امتزاز (NH<sub>2</sub>-MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) بعد ست مرات من استعمال نفس المترابك هي (80%) وبالتالي اشاروا الى امكانية استخدام هذه المادة لعدد كبير من المرات مما جعلها صديقة للبيئة [38].

قام الباحث **P.P. Rath** في سنة (2019) من تخليق ( $TiO_2$ ) بطريقة الترسيب المشترك (Co-Perception) ، واستعمال هذه المادة النانوية كسطح ماز لإزالة صبغة الكونغو الحمراء (CR) من محلولها المائي . اذ تمت دراسة الايزوثيرمات وفقا لانكماير (Langmuir) ، وفريندلش (Freundlich) . ووجد أن عملية الامتزاز قد اتبعت المرتبة الثانية الكاذبة [39].

قام الباحث **Mostf R.Abukhadra** في سنة (2020) بتحضير صفائح البنتونيت المقشرة والممزوجة بألياف النانو سيليلوز (EXB/CF) كمركب حيوي متقدم من خصائصه الجيدة له القابلية على إزالة أنواع مختلفة من الملوثات سواء كانت ايونات أو اصباغ أو عناصر من محاليلها المائية ومنها (Phosphate,  $Cd^{+2}$ , Safranine) . إذ حقق هذا المتراب قدرات امتزاز واعدة . وإن عمليات الامتزاز لتلك الملوثات الثلاثة اتبعت نموذج (Freundlich) ، وأما حركياتها فكانت من المرتبة الاولى الكاذبة . في حين وجد ان التفاعل تلقائي و باعث للحرارة (Exothermic) مما يشير الى امكانية استخدام هذا المتراب في عملية ازالة الملوثات [40].

قام الباحث **AISsatou Alioune Gaye** في سنة (2020) بدراسة لمعرفة إمكانية إزالة الصبغتين (MB) و (BF) بالامتزاز من محاليلها المائية ، وباستعمال بذور البيايا منزوعة الدهن (DCPS) وبطريقة الدفعة. إذ تم تحديد الزمن المثالي فوجد (180) min بالنسبة لصبغة (MB) (150) min لصبغة (BF) . كما حدد نقطة الشحنة الصفرية للسطح الماز (Point Zero Charge) ، فكانت مساوية الى (6.4) . وإن كفاءة الازالة للصبغة تزداد عندما تكون قيمة ل pH بين (2-3) للمحلول . كما لوحظ ان عملية الازالة تزداد بزيادة كمية الجرعة . وكلا عمليتي الامتزاز تتبع حركيات المرتبة الثانية الكاذبة . كما اتفقت عملية ازالة صبغة (BF) مع ايزوثيرمات فريندلش (Freundlich) ، في حين كانت عملية الازالة لصبغة (MB) متبعية موديل تيمكين (Temkin modele) [41].

قام الباحث **Wahiba.Bessashia** في سنة (2020) باستعمال قشور البيض (Egg shell membrane) (ESM) منخفضة التكلفة لإزالة صبغة (BF) من محاليلها المائية . إذ جرت الدراسة باستخدام طريقة الدفعة عند (293K) . وأكد قياس (XRD) الطبيعية غير المتبلورة (ESM) ، في الوقت نفسه اثبت قياس (FT-IR) وجود مجاميع وظيفية مثل ( $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $SH^-$ ,  $OH^-$ ) . كما اكد (SEM) بنيتها المجهرية الليفية . وافضل عملية ازالة حصلت عند (pH=6) وبتركيز (250 ppm) ، وان الامتزاز قد اتبع حركات المرتبة الثانية الكاذبة . اما الاكثر تطابقا من حيث الايزوثيرمات فكان مع (Freundlich) . وان ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) تبين ان امتزاز صبغة (BF) على (ESM) هو (Exothermic) [42].

## The Aim of the present study

## 3-1 الهدف من الدراسة الحالية

إن إزالة الملوثات المختلفة من مياه الفضلات الصناعية ولاسيما الاصباغ ومنها صبغتا السفرايين (Safranin) وفوشين القاعدية (Basic fushin) من المهام الاساسية والضرورية التي يعمل الباحثون لإيجاد طرائق مختلفة للتخلص منها بتكلفة أقل وكفاءة عالية ، إذ يعد الامتزاز واحدا من تلك الاساليب وهو ما تم اتباعه في هذه الدراسة ، ويمكن إيجاز ابرز محاورها بما يأتي:

1- إزالة كلا الصبغتين (Safranin) و(Basic fushin) من محاليلهما المائية باستخدام متراكبات نانوية صديقة للبيئة .

2- تحضير المتراكب النانويين الاول (TiO<sub>2</sub>/GO) ، وبوجود (MWCNTs) كمادة جاهزة تم تحضير المتراكب الثاني (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) لمعرفة كفاءة مادة (TiO<sub>2</sub>) في عملية الازالة لكلا الصبغتين قبل وبعد عملية الاضافة .

3- دراسة الظروف المثلى لامتزاز صبغة (Safranin) و(Basic fushin) على السطوح النانوية المحضرة (TiO<sub>2</sub>/GO) و(TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) والتي تشمل وزن السطح الماز، زمن الاتزان، الدالة الحامضية ، التركيز، ودرجة الحرارة .

4- دراسة حركية التفاعل بتطبيق نموذج المرتبتين الاولى والثانية الكاذبة وايجاد قيمة طاقة التنشيط وثابت السرعة لعملية الامتزاز لكل سطح ومع كل صبغة من الصبغتين المذكورتين انفا .

5- حساب قيم المتغيرات الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H$ ،  $\Delta S^\circ$ ).

# الفصل الثاني

## الجزء النظري

## 1-2- الامتزاز

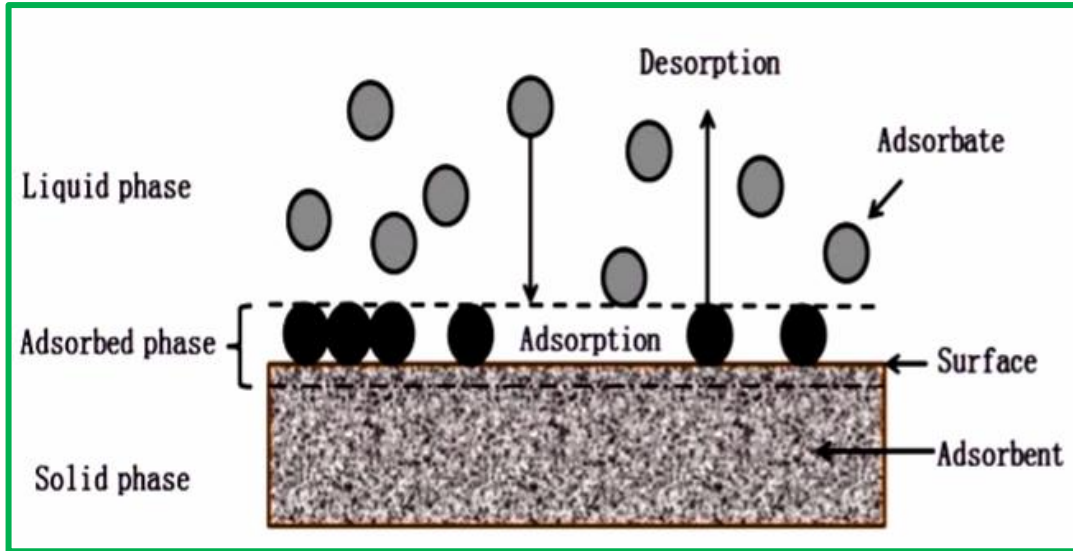
## Adsorption

هي ظاهرة ناتجة عن الترابط بين جزيئات او ايونات او ذرات المادة الممتزة (Adsorbate) والسطح المسامي الماز (Adsorbent) ، وتعتمد كفاءة الامتزاز على العلاقة بين حجم المادة الممتزة والمساحة السطحية لذلك السطح الذي تحدث عليها تلك العملية [43]. وقد لوحظ امتلاك بعض المواد صفات تؤهلها للاستعمال في عملية الامتزاز، اذ تعد الانابيب النانوية الكربونية (CNT) مواد مازة ذات سطح مميز يتألف من حلقات سداسيه عندما تكون ذرات الكربون المكونة له في تهجين (SP<sup>2</sup>) [44]. فان المساحة السطحية و التي تزيد عن (200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) وبوجود ارتباطات تأصيرية من نوع باي أتاح لقوى فاندر فالس أن تلعب أدوارا مهمة في خلق مواقع فعالة ذات قابلية للامتزاز مع المكونات المختلفة [45-46]. من المواد النانوية الاخرى عالية الكفاءة في عمليه الامتزاز ايضا هي صفائح الكرافين (GO) والمكونة من طبقات احاديه من ذرات الكاربون مرتبة في بنية قرص العسل ذات تهجين (SP<sup>2</sup> - SP<sup>3</sup>) لما تمتلكه من مجاميع فعالة والتي تتحد مع المجاميع الفعالة للملوثات [17]. أما العملية التي يحدث فيها انفصال المادة الممتزة من السطح الماز فتدعى بالابتزاز (Desorption) ويتطلب ذلك ارجاع الطاقة التي تحررت الى النظام . ويلاحظ حدوث تغير في قيمة الطاقة الحرة (ΔG°) للسطح الذي تحدث عليه عملية الامتزاز مصحوبه بنقصان في كمية العشوائية (ΔS°) . إذ أن الجزيئات الممتزة اصبحت مقيدة بشكل كبير بالسطح الماز، اي انها فقدت بعض من درجات حريرتها ، مما يشير الى التناقص في كمية الطاقة الحرة اضافة الى التناقص في المحتوى الحراري ايضا (Heat content ΔH°) ، وحسب العلاقة التالية [47]:

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

لا تعتمد عملية الامتزاز على طبيعة الطور الذي تحدث فيه لكل من الماز والممتز فقد يحدث إمتزاز في طور(صلب- سائل ) أو ( صلب - غاز )، وقد يحدث إمتزاز أحادي جزيئية (Unimolecular Adsorption) اي يقتصر على تكوين طبقة جزيئية واحدة على سطح المادة التي حدثت عليها عملية الامتزاز ، وإذا حدثت وتمت عملية الامتزاز على عدة طبقات جزيئية على السطح الماز عند اذ يدعى بالامتزاز متعدد الجزيئات ( Multimolecular Adsorption ) ، كما في الشكل (1-2) [48].





شكل (1-2) ظاهرة الامتزاز.

## Types of Adsorption

## 2-2- أنواع الامتزاز

إن عملية الارتباط بين السطح الماز وجزيئات أو أيونات أو ذرات المادة الممتزة تعتمد على القوة الناشئة بينهما، وعليه يمكن تصنيف الامتزاز الى نوعين اساسين [49-52]:

### Physisorption

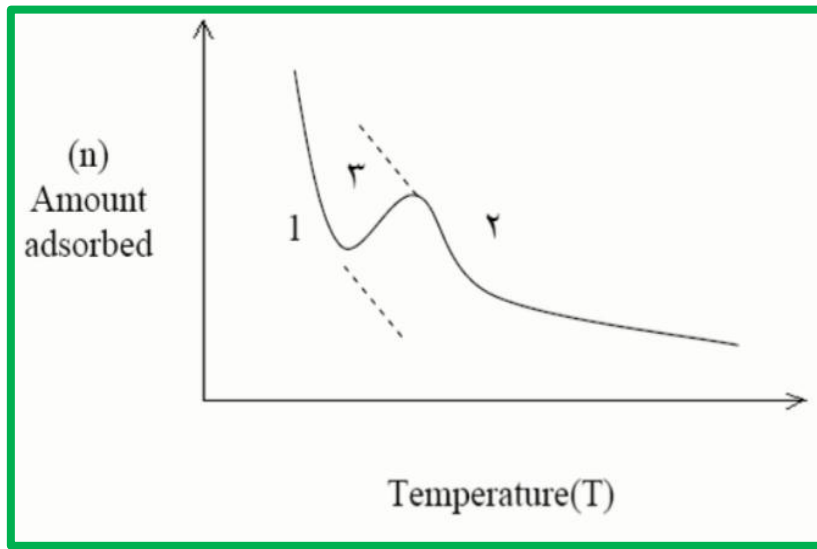
### 2-2-1- الامتزاز الفيزيائي

إن قوى التجاذب الطبيعية أو ما تعرف بقوى (Vander walls force) ، هي المسؤولة بشكل مباشر عن هذا النوع من الامتزاز . إذ أن الطاقة المطلوبة لهذا الصنف من الامتزاز والتي تعمل على ربط جزيئات المادة الممتزة بالسطح المسامي الماز تكون قليلة ومتوفرة في درجات الحرارة الاعتيادية وتبلغ قيمة تلك الطاقة حوالي ( $40 \text{ K}_J.\text{mole}^{-1}$ ) . وما يميز هذا النوع هو عدم الانتقائية اتجاه نوع واحد من المواد الممتزة ، إضافة الى إمكانية حدوثه في درجات حرارية منخفضة وفي الظروف الاعتيادية أي انه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط . كما أن الجزيئات الممتزة على السطح سواء كانت مكونة من طبقة واحدة أو عدة طبقات يمكن أن تنفصل بسهولة من تلك السطوح المازة .

### 2-2-2- الامتزاز الكيميائي

### Chemisorption

ان هذا النوع من الامتزاز الذي ينشأ بين السطوح الصلبة المازة وجزئيات او ايونات او ذرات المواد الممتزة يكون انتقائي إلى درجة كبيرة جدا ، إذ أن في المحلول نفسه قد تمتز بعض المواد في حين لا تعاني مواد اخرى عملية امتزاز وتحت الظروف نفسها ولذلك السطح الماز نفسه. ونتيجة لهذه الميزة فإنه لا يَكون سوى طبقة واحدة على السطح المسامي . وبالتالي فإن كمية الطاقة التي يحتاجها لتكوين الروابط الكيميائية تزيد عن  $(80 \text{ KJ.mole}^{-1})$  ، ويعد هذا النوع من الامتزاز الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي. إذ أنه يحتاج الى طاقة تنشيط لكي يحدث ، وكما مبين في الشكل (2-2).



شكل (2-2) عملية انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة  
(1) الامتزاز الفيزيائي (2) الامتزاز الكيميائي (3) المنطقة الانتقالية.

**Factors affecting on adsorption****3-2 العوامل المؤثرة في الامتزاز**

هنالك العديد من العوامل التي تؤثر بشكل كبير على عملية الامتزاز منها:

**1-3-2 طبيعة السطح والمساحة السطحية****The adsorbent Surface nature and surface area**

إن ما تمتلكه المادة المازة من خصائص لها دور كبير في عملية الامتزاز مثل التركيب الكيميائي ، والبعد بين المسامات ، إضافة إلى التوزيع النموذجي للشحنات على السطح [53-54]. إذ أن الأبعاد بين مسامات المادة المازة له تأثير كبير على عملية الامتزاز [55]. فأن زيادة المساحة السطحية يؤدي إلى زيادة عدد المواقع الفعالة التي تحدث عليها عملية الامتزاز، وهذا سوف يؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز. إن الامتزاز يتأثر بشكل كبير بقطبية السطح و توزيع الشحنة عليه . كذلك وجد أن لوزن المادة المازة تأثيرا كبيرا على عمليات الامتزاز نتيجة لزيادة عدد المواقع الفعالة التي تحدث عليها تلك العملية ، وبالتالي فإن المواد عالية المسامية ذات المساحة السطحية الكبيرة تعمل سطوح مازة مثالية [56].

**2-3-2 طبيعة المادة الممتزة****The adsorbate nature**

إن الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة الممتزة تؤثر بشكل كبير على سرعة وسعة عملية الامتزاز. لذلك فمن المؤكد أن كمية الامتزاز سوف تزداد مع زيادة الوزن الجزيئي للمادة المذابة. لوحظ أن مدى الامتزاز يعتمد على طبيعة المادة الممتزة (Adsorbate)، وحجم الجسيمات المازة (Adsorbed molecule)، إضافة إلى القطبية وعدد المجاميع الفعالة التي تمتلكها تلك المواد الممتزة والتي تعطي القابلية لتلك الجزيئات لكي تمتاز على السطح الماز [57].

**Contact time****3-3-2 زمن التماس**

كلما زاد الزمن الذي تكون فيه المادة المازة (Adsorbent) في تماس مع المادة الممتزة (Adsorbate) فأن سعة الامتزاز سوف تكون بشكل اكبر [58].

**The pH effect****4-3-2- تأثير الدالة الحامضية**

الدالة الحامضية للمحلول لها تأثير كبير جدا على عملية الامتزاز ، نتيجة لتأثيرها المباشر على توزيع شحنات السطح للمادة المازة (Adsorbent) ، كذلك فإن الدالة الحامضية للمحلول عندما تتغير تؤثر بشكل مباشر على سعة عملية الامتزاز من خلال تأثيرها على المادة الممتزة ، والحالة الكيميائية للمادة المازة ، إضافة إلى تأثيرها في المذيب نفسه . إن هذا التأثير تمت ملاحظته من خلال التنافس الحاصل على ايونات ( $H^+$  ,  $OH^-$ ) والتداخلات التي تحصل بين سطح المادة المازة والمادة الممتزة والمذيب . بالتالي ونتيجة لتلك التداخلات فأن كفاءة عملية الامتزاز سوف تزداد او تقل او تبقى في حالة ثابتة بالاعتماد على المجموعات الفعالة للمادة الممتزة (Adsorbate) [58-59].

## 5-3-2 تأثير درجة الحرارة

## Temperature effect

تعد الحرارة من العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز، فأن الامتزاز ذو طبيعة باعثة للحرارة (Exothermic). بالتالي فأن دراسة تأثير هذا العامل والتي تعتمد عليه تفاعلات الامتزاز بشكل كبير سوف تعطي معلومات عن التغير في الأنتالبي والأنثروبي أثناء عملية الامتزاز . إن التناقص في درجة الحرارة يؤدي الى زياده الامتزاز. ومن جهة اخرى قد تكون الزيادة في الامتزاز مصاحبه للزيادة في درجة الحرارة فيسمى (Endothermic) وهذا يعود الى زيادة قابلية اختراق الجزيئات الممتزة للسطح المسامي الماز [59-58].

## 6-3-2 تأثير المذيب

## The effect of solvent

يلعب المذيب دورا أساسا في التأثير على عملية الامتزاز، وذلك من خلال حصول عملية التداخل بين المذاب والمذيب في المحلول. أذ لوحظ ان المواد ذات القابلية الضعيفة الذوبان هي اكثر قابلية للامتزاز . كما قد تحصل تداخلات بين المذيب والسطح الماز ويعتمد بطبيعة الحال على التراكيب الكيميائية الخاصة بهما . وان هنالك امكانيه لبعض المذيبات للتداخل حتى مع المادة المذابة في الطبقة الممتزة [60].

## 7-3-2 تأثير حجم الجسيمات المازة

## Effect of particle size of the Adsorbent

لوحظ أن عملية الامتزاز بواسطة السطوح المازة المكونة من جسيمات ذات حجم صغير تكون فعالة وكفوة بشكل أكبر من تلك السطور التي تكون فيها حجم الجسيمات المازة أكبر، لان عملية تغلغل الجزيئات الممتزة يكون بشكل اسهل كلما صغر حجم الجسيمات المكونة لتلك السطوح التي تحدث عليها عمليات الامتزاز، نتيجة لزياده المساحة السطحية للسطح الماز والمعرضة لتلك العملية [62-61].

## 8-3-2 حجم مسامات المادة المازة

## Pore size effect

يتأثر الامتزاز بشكل كبير بحجم مسامات المادة المازة ، فكلما كانت أكبر أصبحت أكثر كفاءة في عملية الامتزاز للمواد ذات الحجم الجزيئي الكبير. إذ أن المسامات الصغيرة تكون ذات قابلية امتزاز أضعف من نظيرتها [63].

## 4-2 الاصباغ

## Dyes

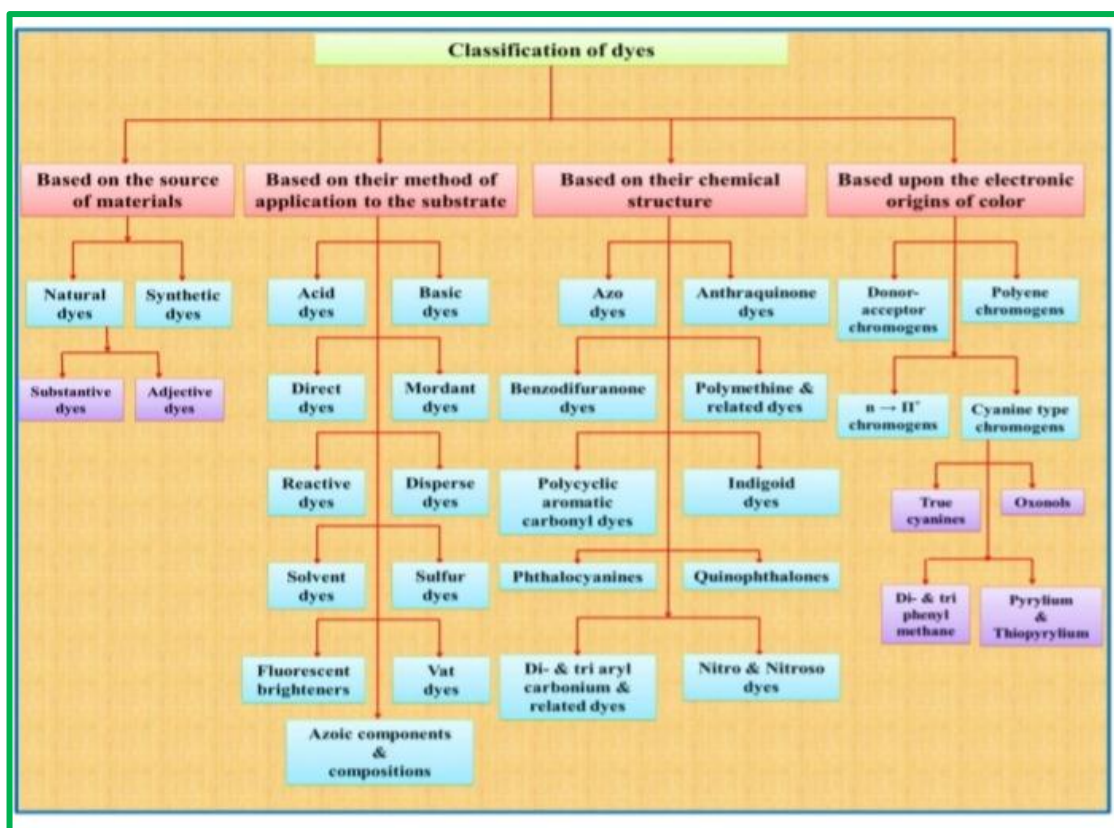
استعملت الاصباغ ذات المصادر الطبيعية منذ القدم والتي هي المصدر الاساس لإنتاج الاصباغ في عمليات الصباغة والطلاءات المختلفة ، ولكن في الوقت الحالي فإن اغلب الاصباغ المستخدمة هي من مصادر غير طبيعية ، وانما صناعية وتستعمل بكثرة في الصناعات النسيجية، والورقية، وفي صناعة الجلود ايضا ، لإكسابها الوانا زاهية [64].

وقد عرفت على انها مواد ملونة للأجسام والسطوح لاسيما الانسجة ، إذ أن بعض الاصباغ لا يمكن ان تزول بسهولة بالغسل ، او الضوء ، وكذلك الاوكسجين حتى مع وجود الحوامض او القواعد لشدة ثبوتيتها وعدم تأثرها بطبيعة الوسط . وأن المجاميع الوظيفية الكروموفورية (Chromophorse) الحاملة للون هي المسؤولة عن جعل تلك المركبات ملونة. في حين أن هنالك مجموعات اخرى وظيفتها زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة الكروموفورية ، وتسمى بالمجاميع الاوكسوكرومية من صفاتها انها مجاميع دافعة تعمل على زيادة الالفة والارتباط بين جزيئات الاصباغ والمواد. كما انها المسؤولة ايضا عن اعطاء الجزيئات الصفة القاعدية او الحامضية [65-66].

## 1-4-2- تصنيف الاصباغ

## Classification of dyes

بالإمكان تصنيف الاصباغ بالاعتماد على تركيبها ، أو مجموعتها الكروموفورية ، أو شحنة الايون الخاصة بها عندما تذوب في الوسط المائي . وبما أن لشحنة الايون دورا مؤثرا وكبيرا في عملية الامتزاز لذلك تصنف الاصباغ بالاعتماد على الشحنة إلى صنفين رئيسيين من الأصباغ الاول اصباغ ايونية (Ionic dyes) ، والثاني يمثل الاصباغ لا ايونية (Nan ionic dyes) . وتقسم الاصباغ الايونية الى اصباغ كاتيونية (Cationic dyes) والتي يطلق عليها ايضا بالأصباغ القاعدية لامتلاكها ايونات موجبة إن ما يميز هذا النوع من الاصباغ الايونية هو قابليتها للذوبان في الماء مما يجعلها تعطي محاليل ملونة حتى في حالة التراكيز المنخفضة من الصبغة. ومن امثلتها الاصباغ التي هي قيد الدراسة ، صبغة فوشين القاعدية (Basic Fushine) [42]، وصبغة السفرائين (Safranine) [67]. اما الاصباغ الانيونية (Anionic dyes) ، والتي تكون محتوية على ايونات سالبة نتيجة للوجود الفائض من ايونات (-OH) عند اذابتها في الماء . وأن الشكل (2-3) يبين بوضوح التصنيف الاساس للأصباغ بالاعتماد على مصدر تلك الاصباغ، وتركيبها الكيميائي، وطريقة الاستعمال [68].



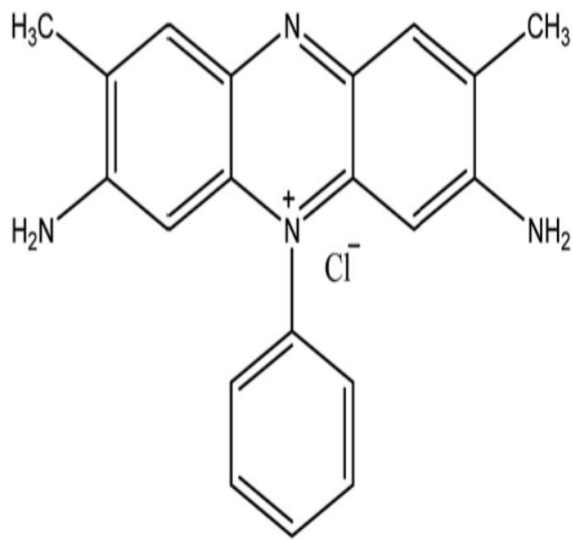
شكل (2-3) التصنيف الاساس للأصباغ .

2-4-2- صبغة السفرائين

Safranine dye

تعد هذه الصبغة من الصبغات القاعدية التي تتحد مع الجذور الحامضية وتحتوي على مجاميع الكيلية وامينية ، وكما هو واضح من صيغتها التركيبية . وبإمكان هذه الصبغة ان تصبغ جميع الانسجة النباتية كالأوعية الخشبية و الكنين والسوبرين لذا فأنها تميل لصبغة الالياف الطبيعية. ولها تطبيقات واسعة في مجال صبغة القطن والصوف والحريير والجلود والورق [69]. كما انها تصبغ الانسجة الحيوانية اذ بمقدورها أن تصبغ الالياف والحيوانات وحيدة الخلية. لكن لهذه الصبغة اثار ضارة على البيئة والانسان إذ أن تلوث المياه بها يؤدي الى التهاب ملتحمة وقرنية العين وتهيج الجهاز التنفسي والجلد ومن الناحية الهيكلية فأنها الاكثر استقرارا وبالتالي يصعب تفككها [70-71]. وكما مبين في الجدول (1-2) .

جدول (1-2) الخواص العامة لصبغة السفرائين [72][23]

Specification Sheet	Formula	Structure dye
Molecular formula	$C_{20}H_{19}N_4Cl$	
Molecular Weight	$350.85 \text{ g.mol}^{-1}$	
$\lambda_{max}$	520 nm	
Class	Basic dye	
Color	Scarlet red	
Solubility	Water	
Toxicity	Toxic and carcinogenic	
IUPAC name	3,7-Diamino-2,8-dimethyl- 5-phenylphenazinium chloride .	

3-4-2-صبغة فوشين

Basic fuchsin

هي من الصبغات القاعدية التي تكون على شكل معقد ثلاثي لصبغة فينيل ميثان الحمراء (red phenylmethan dye) [74-73]. والتي يتم استخدامها في العديد من التطبيقات على سبيل المثال وليس الحصر استعمالها في عمليا تصبغ الانسجة الخاصة بالمواد البيولوجية والانسجة العضلية وكذلك صبغة بيولوجية للنواة بالإضافة الى تتبع ابروتينات معينة وعمليات التلوين للقطن والورق والجلود والياف اكريليك الصناعية (Orlon) [75]. نظرا لسميتها، وتأثيراته المسببة للسرطان، وضعف عمليات التحلل البيولوجي ، فإن ازالة (BF) من مياه الصرف اصبح امرا ضروريا قبل تصريفها إلى الاوساط المائية الطبيعية [24]. وكما مبين في الجدول (2-2) .

جدول (2-2) الخواص العامة لصبغة فوشين القاعدية [24] [75-73].

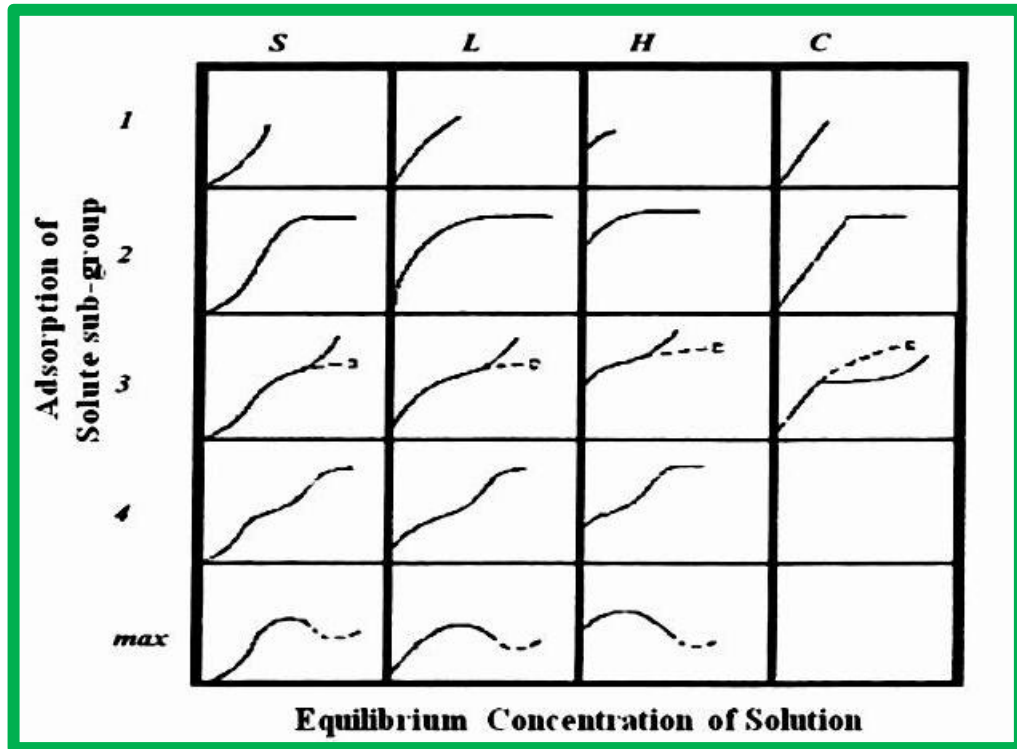
Specification Sheet	Formula	Structure dye
Molecular formula	$C_{20}H_{20}N_3Cl$	
Molecular Weight	$337.85 \text{ g.mol}^{-1}$	
$\lambda_{max}$	546 nm	
Class	Basic dye	
Color	Red	
Solubility	Water	
Toxicity	Toxic and carcinogenic	
IUPAC name	4-[(4-Aminophenyl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene)methyl]aniline hydrochloride .	



## Adsorption Isotherm

## 5-2 ايزوثرمات الامتزاز

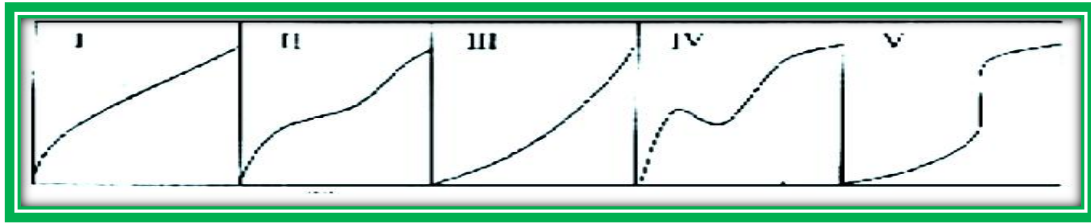
ان ايزوثيرمات الامتزاز هي منحنيات تبين العلاقة بين كمية المادة الممتزة ، و تركيز المادة التي حدثت عليها عملية الامتزاز عند الاتزان بثبوت درجة الحرارة [76]. ويمكن ايضا دراسة التداخل بين المادة الممتزة والسطح الماز وبالتالي معرفة التركيب الخاص بالمادة الممتزة وعدد الطبقات وبالتالي فهم ميكانيكية الامتزاز . تم تصنيف الأشكال المتعددة الايزوثرمات الامتزاز من قبل (Giles) ، واعطى الرموز التالية (S,L,H,C)، كما في الشكل (4-2) [77]:



شكل (4-2) تصنيف جيلز لأيزوثيرمات الامتزاز المختلفة .

وإن الفائدة الفعلية لهذا التقسيم هو معرفة نوع التفاعل ، ووضعية الدقائق التي أمتزت على السطح ، وكذلك نوع الامتزاز إذ يبين الشكل (S-Curves) بأن الجزيئات الممتزة سوف تتجه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز ، أما الشكل (L- Curves) فيشير الى ايزوثرمات لانكماير، ويحدث هذا النوع من الامتزاز عندما تكون قوى التجاذب بين جزيئات المادة الممتزة ضعيفة ، إذ أن إتجاه الجزيئات الممتزة يكون بشكل أفقي على السطح الماز، في حين أشار المنحني (H - curves) ، إلى إمتزاز الجزيئات العملاقة مثل البوليمرات ، وكذلك هو مختص بالمحاليل منخفضة التركيز ، وأخيرا فإن المنحني (C - Curves) فيشير إلى وجود حاجز ثابت بين السطح الماز والمحلول من جهة والسطح والمادة الممتزة من جهة اخرى ، ويمكن التنبؤ من خلاله باحتمالية حدوث امتزاز كيميائي [78-79].

كما قسمت ايزوثرمات الامتزاز إلى خمسة أصناف رئيسية من قبل (Brunauer) [80]، وهي مبينة في الشكل (5-2). إذ أن المنحني الاول يندرج تحت نوع (L) حسب تصنيف (Giles)، في حين أن الصنف الثاني نحصل عليه في حالة الامتزاز متعدد الطبقات وهذا ما نلاحظه في امتزاز الغازات إذ يشير إلى مالا نهاية وهذا ما تم توقعه من قبل B.E.T (برونر، ايميت، تيلر) أما الصنف الثالث فتمت ملاحظته عند حصول تشابه بين الطبقة الثانية والطبقة الاولى. كما امتاز الصنف الرابع انه مشابه للأول ولكنه مكون من حدين من المادة الممتزة بدل الحد الواحد. اخيرا الصنف الخامس هو حالة وسطية بين الاول والثاني. وتجدر الإشارة إلى ان الامتزاز الكيميائي يحدث ضمن الصنف الاول في حين ان الامتزاز الفيزيائي يمكن ان يتصف بأحد الاصناف المتبقية.



شكل (5-2) الاصناف المختلفة للامتزاز حسب تصنيف B.E.T.

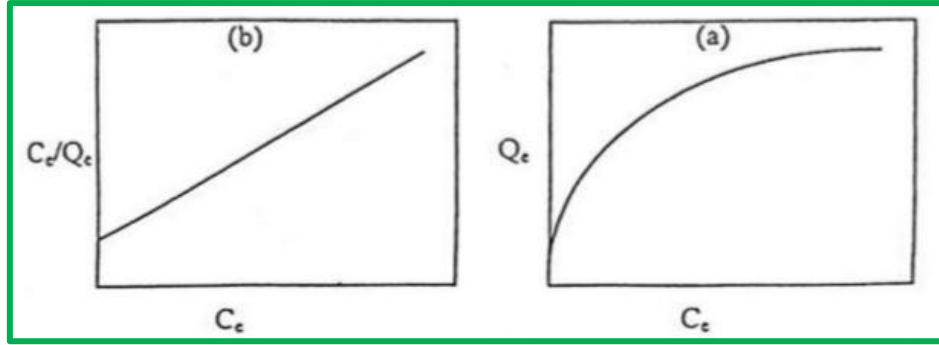
## Langmuir Isotherm

## 1-5-2- ايزوثيرم لانكماير

جرى في عام (1916) مناقشة معادلة الامتزاز من قبل لانكماير. وأن النموذج المقدم يفترض بان الجزيئات يحصل لها امتزاز وعلى عدد ثابت ومحدود من المواقع الفعالة وتكون تلك المواقع متكافئة بالطاقة، إذ أن كل موقع فعال يرتبط مع جزيئة واحده فقط، وأن تلك الجزيئات الممتزة من قبل السطح لا تتدخل فيما بينها ولا مع تلك المتواجدة في المحلول وبالتالي فان طبقة احادية فقط سوف تتشكل على ذلك السطح الماز. كما اشار الى انه عملية الامتزاز سوف تكون في البداية سريعة و تصل الى مرحلة ثم تعود الى الاستقرار نتيجة لانشغال السريع للمواقع الفعالة التي تكون كثيره في البداية وبعدها يحدث التنافس مع المواقع الاخرى. العلاقة (2-2) والتي تشير الى علاقة لانكماير الخطية [81-82].

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

إذ أن  $C_e$  و  $q_e$  يمثلان تركيز المادة المذابة، وكمية المادة الممتزة عند زمن الاتزان وعلى التوالي بوحدة (ppm) للأول و ( $mg \cdot g^{-1}$ ) للثاني، بينما  $q_{\max}$  تمثل اقصى سعة امتزاز للطبقة الاحادية،  $K_L$  هو ثابت علاقة لانكماير، وعند رسم  $(C_e/q_e)$  مقابل  $C_e$  فإن الميل سوف يكون  $(1/q_{\max})$  وان التقاطع هو  $(1/q_{\max} \cdot K_L)$  كما هو موضح في الشكل (6-2) و  $a$  و  $b$  يمثلان الشكلين غير الخطي و الخطي لأيزوثرمات لانكماير وعلى التوالي.



شكل (6-2) ايزوثيرم لانكماير وفي الحالتين غير الخطي (a) والخطي (b) [83].

وبالإمكان استخدام عوامل الفصل الثابتة أو ما تعرف بعوامل التوازن لتشخيص ايزوثيرم لانكماير وحسب العلاقة التالية [84]:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (3-2)$$

ويمثل  $R_L$  ثابت فصل لانكماير،  $C_0$  التركيز الاولي للصبغة،  $K_L$  ثابت لانكماير الخاص .

### Fruendlich Isotherm

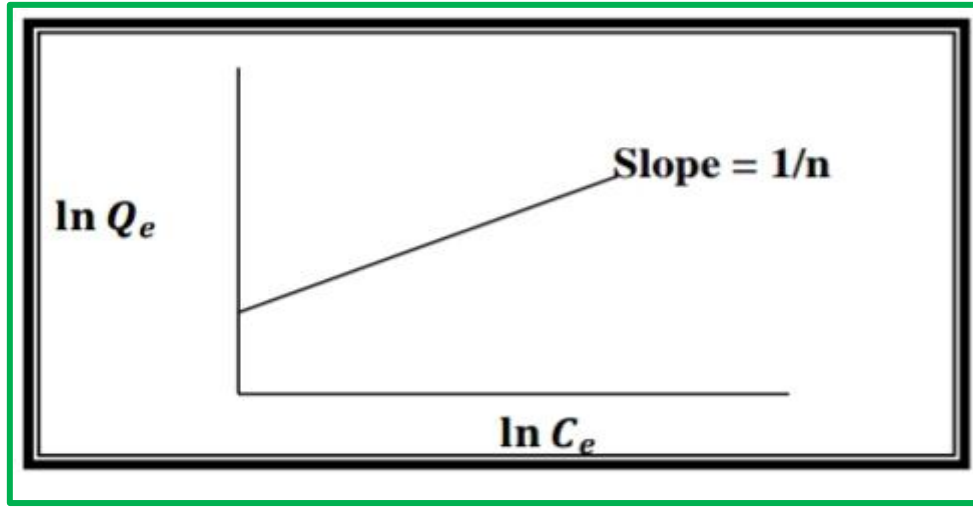
### 2-5-2- ايزوثيرم فريندلش

يعد من أهم الايزوثيرمات المستخدمة بكفاءة لدراسة الامتزاز من المحلول، ولنظام لا يعد مثاليا . وينص هذا الموديل ،على أن عملية الامتزاز للمواد تجري على السطوح غير المتجانسة (Hetro-surface) ، وأن مواقع الامتزاز التي يمتلكها السطح الماز تكون مختلفة في الفتها للمواد الممتزة من موقع فعال الى اخر . كما ان هذا النوع من ايزوثيرمات الامتزاز يكون متعدد الطبقات وليس احادي الطبقة، نتيجة لاختلاف مواقع الامتزاز من حيث مستويات طاقتها ، ويتم التعبير رياضيا عن علاقة فريندلش الخطية بالشكل التالي [85].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4-2)$$

وأن  $q_e$  تمثل كمية الممتز من المادة لغرام واحد من السطح الماز وعند الاتزان ، اما  $C_e$  فتشير إلى تركيز المادة الممتزة وعند الاتزان ايضا . في حين  $K_F$  ،  $n$  هي ثوابت فريندلش. إذ أن قيمة  $K_F$  تعتمد على درجة الحرارة والطبيعة الخاصة بكل من الماز والممتز معا .  $n$  عندما تكون ذات قيمة اكبر من الواحد، هذا يعني ان كل من الطاقة الرابطة وكثافة السطح فيهما زيادة ، واما اذا كانت قيمة  $n$  اقل من الواحد فهذا يدل على انه الطاقة الرابطة مع كثافة السطح فيهما نقصان ، في حين اذا كانت قيمة  $n$  مساوية للواحد فهذا يشير إلى أنه جميع مواقع السطح عند المستوى نفسه من حيث الطاقة [86].

وعند الرسم بيانياً بين  $(\ln Q_e)$  مقابل  $(\ln C_e)$  فأنا نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $\frac{1}{n}$  ، وتقاطع مع المحور الصادي  $(\ln K_F)$  ، وكما في الشكل (7-2) .



شكل (7-2) معادلة فريندلش الخطية [87].

### Temkin Isotherm

### 3-5-2- ايزوثيرم تيمكن

يفترض هذا النوع من الايزوثيرمات ، ان هنالك عوامل غير مباشرة تؤثر على عملية الامتزاز . إذ أن عملية التداخل بين السطح الماز والمادة الممتزة تؤثر بشكل كبير على حرارة الامتزاز ، فكلما زادت التغطية قلت حرارة الامتزاز وبشكل خطي ولجميع تلك الطبقات ، والعلاقة الرياضية الخطية التي تعبر عن معادلة تيمكن كالآتي [88].

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (5-2)$$

اذ ان  $q_e$  تمثل الكمية الممتزة من المادة عند الاتزان بوحدة  $(\text{mg.g}^{-1})$  ،  $B_T$  هو الثابت الخاص بتمكن ويعبر عنه بوحدة  $(\text{J.mol}^{-1})$  بينما  $C_e$  هو تركيز المذاب عند الاتزان ووحدة  $(\text{ppm})$  ،  $K_T$  يشير الى ثابت قوى الارتباط عند التوازن، ويعبر عن وحدته  $(\text{L.g}^{-1})$  ، وعند رسم العلاقة بيانياً بين  $q_e$  مقابل  $\ln C_e$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $B_T$  وتقاطع يساوي  $\ln K_T$ .

### 4-5-2- ايزوثيرم دوبنين Dubinin- Kaganer-Radushkevich Isotherm

يتم من خلال معادلة دوبنين تحديد مدى طاقة الامتزاز والتي تعطي معلومات عن الآلية التي تتم بها عملية الامتزاز ، أي هل الترابط بين الماز والممتز ايونيا ،او فيزيائياً او كيميائياً ، وهو أكثر شمولية من سابقاته من الايزوثيرمات ، لاسيما لانكماير وفريندلش . ويتم التعبير عن معادلة دوبنين الخطية رياضياً كما يلي [89]:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (6-2)$$

$q_{\max}$  السعة القصوى للامتزاز ويعبر عنها بوحدة  $(\text{mg.g}^{-1})$ ،  $\beta$  يمثل الثابت الخاص بطاقة الامتزاز ويتم التعبير عنه بوحدة  $(\text{mol}^2/\text{K}_J^2)$ ،  $\varepsilon^2$  (Polanyi-potential) وهو يتعلق بتركيز التوازن بشكل مباشر ويعبر عنه رياضياً كما يأتي :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7-2)$$

إذ أن  $R$  ذا القيمة  $(8.314 \text{ J.mol.K}^{-1})$ ، يمثل الثابت العام للغازات.

أما الطاقة اللازمة لحدوث الامتزاز  $E$ ، يعبر عنها رياضياً كالآتي :

$$E = 1/(2\beta)^{0.5} \quad (8-2)$$

والتي من خلالها يتم تحديد طبيعة الترابط بين السطح الماز والممتز. فإن قيمة الطاقة الناتجة من هذه المعادلة إذا كانت ادنى من  $(8\text{K}_J.\text{mol}^{-1})$ ، فإن القوى الفيزيائية هي المؤثرة في عملية الترابط، وإذا كانت بين  $(16-8\text{K}_J.\text{mol}^{-1})$  فإن التبادل الأيوني هو الذي يسيطر على عملية الامتزاز فعلياً، في حين إذا حصلنا على قيمة لطاقة الارتباط أكبر من  $(16\text{K}_J.\text{mol}^{-1})$ ، فهذا يؤكد أن الجزيئات في حالة انتشار [22].

## Adsorption Kinetic

## 6-2 حركية الامتزاز

إن مصطلح حركية الامتزاز يطلق على السرعة التي تسحب بها الجزيئات الممتزة من المحلول واتحادها بالسطح الماز، بعد التغلب على تلك القوى التي تعيق عملية الامتزاز سواء كانت تلك القوى بين الجزيئات المراد امتزازها أو ضمن الجزيئات نفسها. كما أن لحركية الامتزاز أهمية بالغة، إذ أنها تحدد المدة الزمنية المطلوبة لحدوث الامتزاز، ووصول عملية الامتزاز إلى حالة ثابتة، أي يتوقف بعدها الامتزاز نتيجة لوصوله لحالة الاتزان، وهناك عوامل كثيرة تعتمد عليها حركية الامتزاز، من ضمنها تركيز المادة الممتزة، عدد المواقع الفعالة للسطح الماز، والعامل المساعد، وأخيراً درجة الحرارة للنظام [90]، [42]. ولوصف الآلية التي يتم من خلالها التحكم في عملية الامتزاز، والقيام باختبار البيانات التجريبية، فإن هنالك العديد من النماذج الحركية التي تصف ذلك منها.

### Pseudo – First Order Model

### 1-6-2 نموذج المرتبة الاولى – الكاذبة

إن معادلة المرتبة الاولى والتي وجدت من قبل العالم Lagergren في عام (1898) لامتماز المواد الذائبة في المحلول على سطح الفحم (Charcoal) ، تستخدم لوصف حركية الامتماز وعلى نطاق واسع جدا . وكانت كفاءة عملية الامتماز لنظام (سائل – صلب ) والتي وصفتها هذه المعادلة تعتمد على قدرة السطح الصلب الماز. يفترض هذا النموذج الحركي بان التغير في معدل الامتماز للمادة الذائبة في السائل مع الوقت يتناسب بشكل طردي مع الفرق في تركيز التوازن و مقدار كمية المادة الممتزة مع مرور الوقت وتسمى معادلة (Lagergren) الحركية، بمعادلة المرتبة الاولى – الكاذبة [91]. والتي تمر بمرحلتين لحين وصول الأمتزاز الى حالة الاتزان، الاولى سريع جدا فلا يمكن تتبع او دراسة المركب ، كما لا يمكن حساب طاقة التنشيط منها ، والثانية هي البطيئة التي تسبق حالة الاتزان .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (9-2)$$

وتمثل  $q_e$  و  $q_t$  الكميات الممتزة بوحدة ( $mg.g^{-1}$ ) عند التوازن وعند الزمن  $t$ ، على التوالي ، بينما  $K_1$  يشير الى ثابت معدل المرتبة الاولى – الكاذبة لعملية الامتماز بوحدة ( $min^{-1}$ ). وعند القيام برسم  $\ln(q_e - q_t)$  مقابل الزمن  $t$  سوف نحصل على خطا مستقيما يمثل تلك الحركية للمرتبة الاولى ، ومن خلال الميل نحصل بشكل مباشر على قيمة ( $-K_1$ )، كما ونحصل على قيمة  $\ln q_e$  من التقاطع مع المحور الصادي.

### Pseudo –Second Order Model

### 2-6-2 نموذج المرتبة الثانية - الكاذبة

بالإمكان أن نصف حركية الامتماز ومن خلال نموذج المرتبة الثانية – الكاذبة بالمعادلة الاتية [92].

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10-2)$$

$K_2$  يمثل ثابت معدل التوازن لعملية امتزاز من المرتبة الثانية-الكاذبة وحدته ( $g.gm^{-1}.min^{-1}$ ). ويتم الحصول على قيم الدوال ( $K_2 , q_e$ ) بشكل مباشر من الميل والتقاطع عند الرسم بين  $t/qt$  مقابل الزمن  $t$  .

$$K_2 = \frac{(\text{Slope})^2}{\text{Intercept}}$$

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

7-2- ثرموداينمك الامتزاز

Thermodynamic Adsorption

إن الدراسة الثرموديناميكية لعملية الامتزاز تعطي فكرة عامة عن الدوال الثرموديناميكية المختلفة مثل المحتوى الحراري ( $\Delta H^\circ$ )، وعشوائية ( $\Delta S^\circ$ ) وتلقائية النظام ( $\Delta G^\circ$ )، إذ تتم الدراسة عند درجات حرارية مختلفة . وبما انه عملية الامتزاز تتصف بالتلقائية ، لذلك فإن عملية الامتزاز سوف تكون مصحوبة بنقصان بالطاقة الحرة للسطح الماز والذي تحدث عليه تلك العملية . وبالتالي فإن الجزيئات الممتزة سوف تصبح مقيدة بشكل كبير نتيجة لفقدانها بعض من درجات حريرتها بفعل الامتزاز، مما ينتج عنه نقصان في عشوائية النظام او ما يعرف بالانتروبي . وحسب معادلة كبس (Gibbs)، فإن النقصان في الطاقة الحرة ، والانتروبي في ان واحد يرافقه نقصان في قيمة المحتوى الحراري او ما يعرف بالأنثالبي اي انها سوف تكون ذات قيمة سالبة [93]. وتجدر الاشارة الى ان اغلب عمليات الامتزاز تكون باعثة للحرارة ( Exothermic process) وعلى الرغم من ذلك توجد هنالك بعضا من عمليات الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic process) [94]. وباستعمال معادلة فانت هوف يمكن حساب قيمة انثالبي الامتزاز من خلال الرسم بين ( $\ln K_C$ ) تقابل مقلوب درجة الحرارة  $\frac{1}{T}$  ومن قيمة الميل (Slope) يتم معرفة قيمة  $\Delta H$ ، كما يمكن حساب قيمة العشوائية للنظام ( $\Delta S^\circ$ ) إذ انها تقابل القطع (Intercept) وحسب العلاقة الخطية التالية [95]:

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11-2)$$

$$\ln K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (12-2)$$

اذ ان :

$K =$  ثابت الاتزان

$q_e =$  تركيز الطور الصلب عند اتزان النظام (mg/g)

$C_e =$  التركيز للمحلول عند الاتزان (mg/L)

$T =$  درجة الحرارة بالكلفن .

$R =$  يشير الى الثابت العام للغازات . ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

اما الطاقة الحرة لكبس ( $\Delta G^\circ$ ) فيمكن حسابها من المعادلة التالية .

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_C \quad (13-2)$$

## 8-2- تكنولوجيا النانو

## Nanotechnology

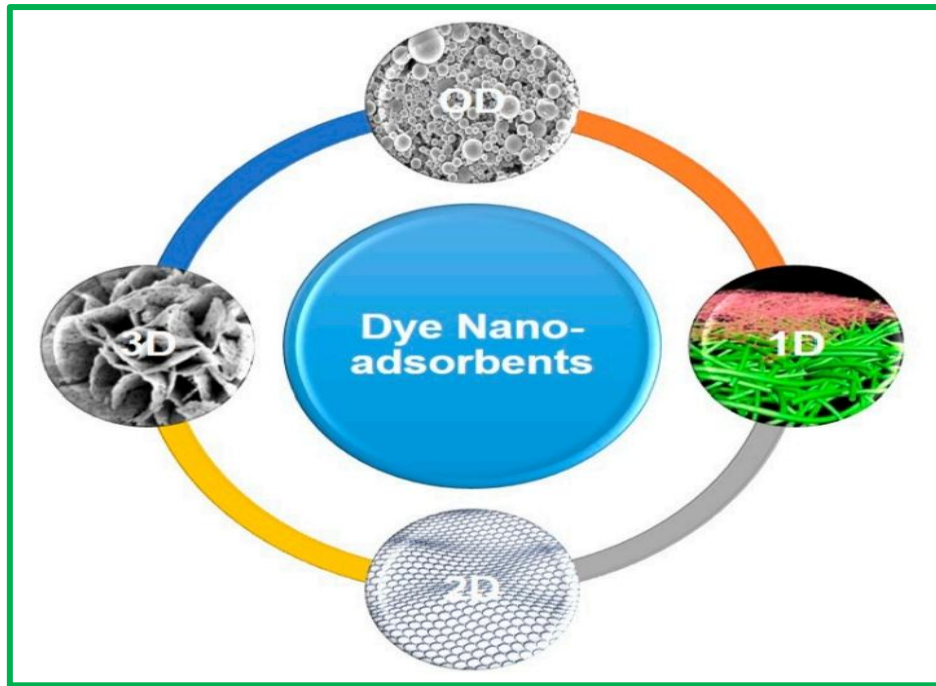
تتحكم هذه التقنية وبشكل دقيق بإنتاج المواد بين nm (1-100). تعد هذه التقنية مجالاً متعدد التخصصات يجمع بين العلم والتكنولوجيا بهدف تطوير مواد جديدة ومحسنة ذات خواص كيميائية وفيزيائية مميزة [96]. إن المواد في المقياس النانوي تمتلك خصائص فريدة مقارنة مع نفس المواد في أبعاد أكبر [97]. وتم تحسين الخصائص النهائية للجسيمات النانوية من خلال اختيار طريقة التحضير المناسب الذي انعكس بشكل واضح على الخواص الكيميائية والفيزيائية لاسيما (المساحة السطحية والقطر النانوي). إذ إن اختيار طريقة ما يعتمد على سهولة مرحلة التحضير، وقصر وقتها، وعدم حاجتها إلى درجات حراره مرتفعة [98].

## 1-8-2- تصنيف المواد النانوية

## Nanomaterial Classification

هي تلك المواد التي تمتلك على الأقل بعداً نانويًا واحد بين nm (1-100)، نتيجة لذلك فإن المواد النانوية لها أبعاد مختلفة في نطاق النانومتر. وفيما يتعلق بإزالة الأصباغ هنالك مجموعة واسعة ومتنوعة من المميزات النانوية بأشكال وأبعاد مختلفة. إذ تعد المواد النانوية المازة (0D) مميزات نانوية أبعادها أقل من nm (100) وتتنتمي مجموعة واسعة من الجسيمات النانوية إلى هذه الفئة، وتعد مواد مازة جيدة لإزالة الأصباغ، لما تمتلكه من حجم صغير، ومساحة سطحية واسعة يجعلها ترتبط مع المواقع الفعالة للصبغة ومن الناحية الحركية فإن عملية الامتزاز تكون سريعة. كما يمكن تجديد فعالية تلك السطوح المازة بسهولة. بينما تكون المواد النانوية (1D) ذات بعدين خارجيين أحدهما على الأقل يكون بمقياس النانو وتظم الألياف النانوية، الأنابيب النانوية، القضبان النانوية. كما اندرجت كل من الأسلاك النانوية، والصفائح النانوية، والأغشية النانوية، والطلاءات النانوية، ضمن المواد ذات البعدين (2D). وأخيراً تعد تجمعات المواد ذات البنية النانوية والتي لا تمتلك بعد خارجي بمقياس نانوي مثل (Nanocomposites) مواد نانوية زهرية (Nanoflowers) ثلاثية الأبعاد (3D) والتي تعد ذات مسامية عالية وبسبب هذه الخواص الفريدة فإنها تمتلك إمكانية جيدة في إزالة الأصباغ من محاليلها المائية [99]. والشكل (8-2) يوضح تلك الأشكال المختلفة من المواد النانوية المعتمدة على البعد النانوي [100-102].



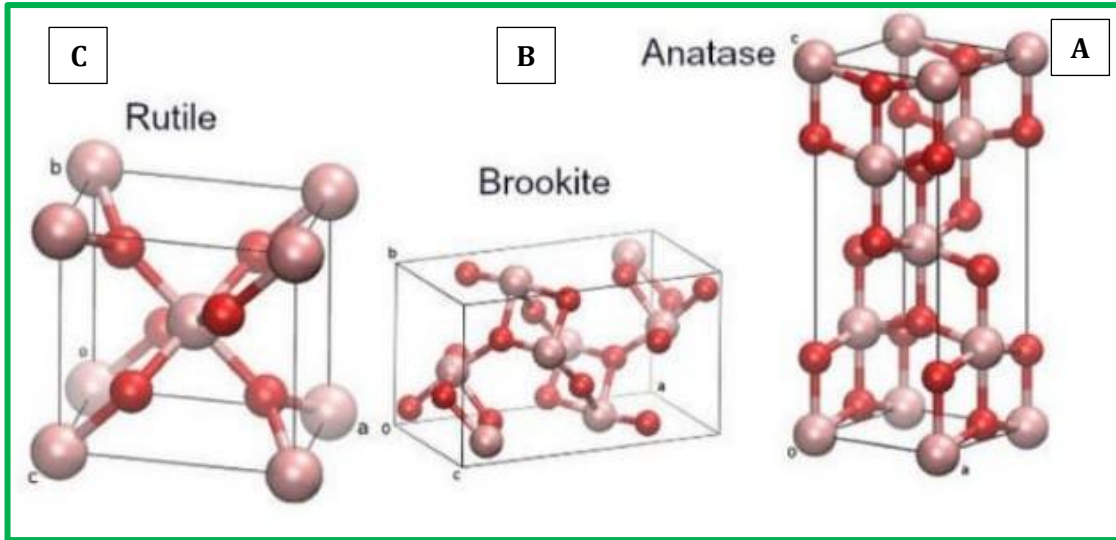


شكل (8-2) تصنيف المواد حسب ابعادها النانوي .

## 2-8-2 ثنائي اوكسيد التيتانيوم

## Titanium dioxide

أهتم الباحثون بثنائي اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) خلال العقود الاربعة الماضية لما يمتلكه من مميزات مكنت من استخدامه في تنقية المياه وازالة الملوثات ومن هذه المميزات ، عدم سميته ، واستقراره العالي ، ومتاح بسهولة ، ورخص ثمنه ، [106-103]. إذ أن لهذا الاوكسيد المعروف بأسم تيتانيا (Titania) ، تطبيقات اخرى، ومنها استعماله كملونات طعام (Food coloring) ، وفي مستحضرات التجميل (Cosmetic) ، ومعاجين الاسنان (Toothpastes) ، والبوليمرات ومركبات اخرى نحتاج فيها الى ان تكون ملونة بالون الابيض، وهو على ثلاثة انواع هي (Anatase) ، (Rutile) ، (Brookite) كما هو موضح في الشكل (9-2) ، وتتصف جسيماته بحجمها الصغير جدا ، ومساحتها السطحية الواسعة [109-107]. ويحضر هذا الاوكسيد النانوي بطرق مختلفة منها ، طريقة السول-جل (Sol-Gel Method) ، وطريقة الحل الحراري بالماء (Hydrothermal Method) ، او بمذيب ذو درجة غليان مرتفعة (Solvothormal Method) [110].



شكل ( 9-2 ) (A)،( B)،( C) البنية ثلاثة الابعاد للأنواع الثلاثة من ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي.

## Carbon

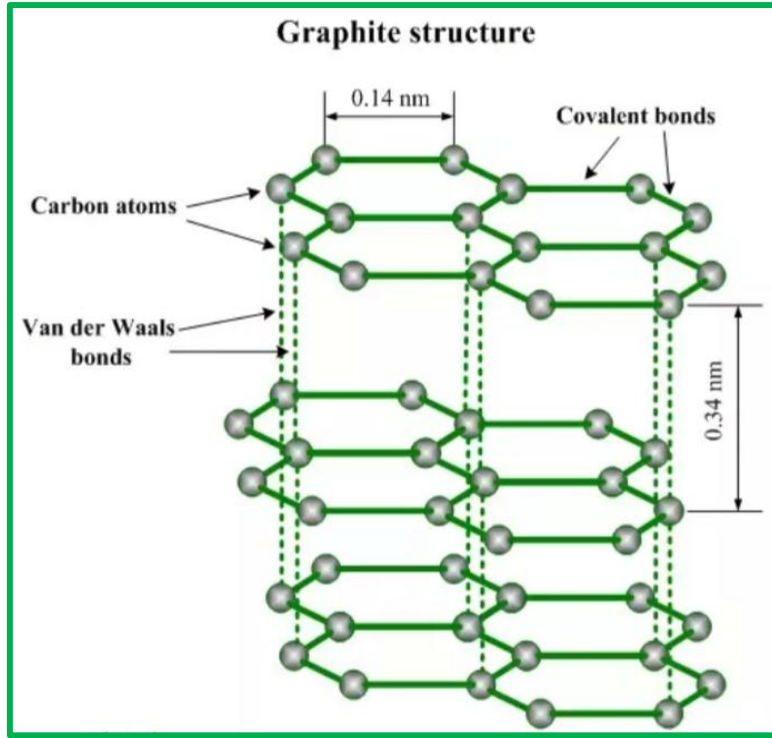
### 3-8-2 الكربون

تشير الأدبيات إلى أن الكربون هو العنصر الأكثر أهمية ودراسة في عصر النانو [111]. وان من المهم النظر إلى التراكيب الافتراضية المختلفة للعنصر الأكثر جدلا ، وهو الكربون. إذ أن الماس والكرافيت عرفا منذ الاف السنين [112]، لكن في العقود القليلة الماضية ، تم اختراع متأصلات ، وبأشكال مختلفة من الكربون ، بما في ذلك ،الكرافين ، والفولورين ، اضافة الى انابيب الكربون النانوية [113-114].

## Graphite

### 4-8-2 الكرافيت

يعد من صور الكربون ، التي تكون ذراتها ذات تهجين ( $SP^2$ ). إذ أن في المستوى الواحد كل ذرة ترتبط بثلاث ذرات اخرى . ينتج عن هذا الشكل من الارتباط حلقات سداسية تشكل طبقات مستوية من الناحية النظرية ، تعرف الطبقة الواحدة منها بورقة الكرافين (Graphene) ، العديد من تلك الطبقات الكرافينية ، والمتراصة فوق بعضها البعض ترتبط من خلال قوى ضعيفة تعرف بقوى فان دير فالس والتي تسمح بانفصال تلك الطبقات الكرافينية بسهولة ، كما تجعلها منزلقة فوق بعضها البعض وهذا ما يعطيه الملمس الدهني الناعم للتركيب الكرافيتي [115]. وتبلغ المسافة بين تلك الطبقات حوالي nm (0.34) وضمن الطبقة الواحدة فإن المسافة بين ذرات الكربون المكونة لها هي nm (0.14) كما في الشكل (2-10) [116].

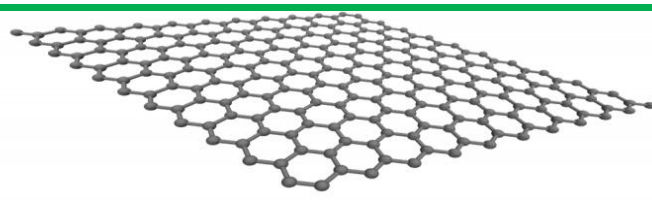
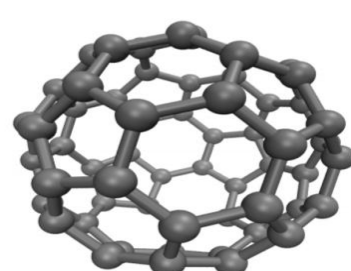
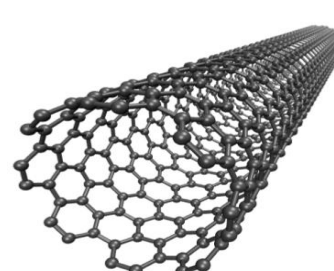
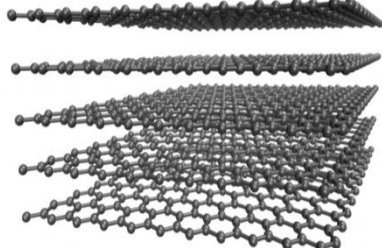


شكل (10-2) طول الاواصر بين ذرات الكربون والمسافة بين طبقات الكرافين في الكرافيت .

## Graphen

### 5-8-2 الكرافين

شهد عام (2004) عزل أول طبقة كرافين واحدة من الكرافيت من قبل كل من (Ander Geim و Kostya Novoselov)، من جامعة مانشستر [117]. يعد الكرافين هو الهيكل الاساس فعند لف لوحة الكرافين (2D) المبينة في الشكل (11-3)(A) بالإمكان تشكيل انبوب نانوي كاربوني احادي البعد (1D)، او على شكل كرة كاملة كالفوليرين (0D)، كما تشكل الطبقات متكدسة فوق بعضها البعض بما يعرف بالكرافيت ثلاثية الابعاد (3D)، كما في الشكل (B) والذي يبين تلك الاشكال الثلاثة المتكونة [118-121].

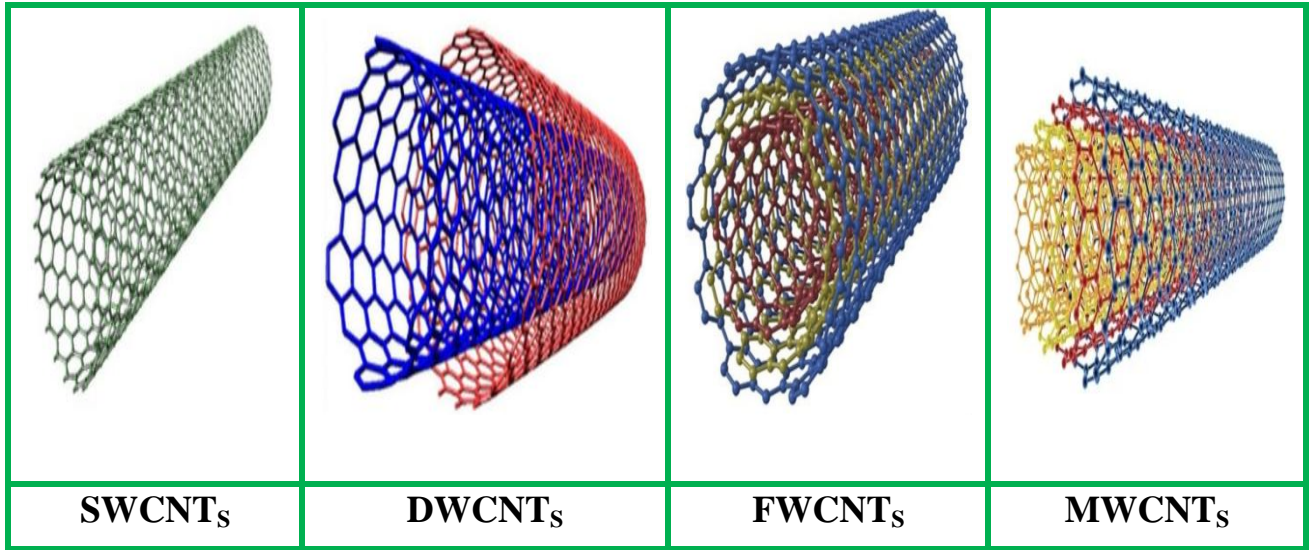
A	2D  Graphene		
B	0D  Fullerene	1D  Carbon Nanotube	3D  Graphite

شكل (11-2) (A) طبقة الكرافين المقشرة من الكرافيت و(B) الانواع المتأصلة منه.

### Carbon nanotubes

### 6-8-2 أنابيب الكربون النانوية

تعد الانابيب النانوية الكربونية من المواد المهمة والتي اشتقت من تكنولوجيا النانو. إذ ترتبط ذرات الكربون مع بعضها البعض عن طريق تكوين تهجين ( $SP^2$ ) مكونة مادة احادية البعد في تركيب كرافيني. ان الانابيب النانوية الكربونية لها نوعين اساسيين من التركيب النوع الاول هي انابيب نانوية كربونية أحادية الجدران (SWCNTs) والتي لوحظ انها مكونة من طبقة أحادية مفردة من ذرات الكربون في مستوى الكرافين الاسطواني [122]. أما النوع الثاني فهو أنابيب نانوية كربونية متعددة الجدران Multi-walled Carbon Nanotube (MWCNTs) والتي تكون مؤلفة من طبقات عديدة من صفائح الكرافين في تركيب اسطواني أيضا. توجد أصناف جديده من الانابيب النانوية الكربونية (CNT)، ومنها الانابيب النانوية الكربونية قليلة الجدران ، Few-Walled Carbon Nanotubes (FWCNTs)، و (MWCNTs) وتتألف من (2-6) طبقات من الصفائح الكرافينية والتي تمتلك هيكلًا مشابهًا للأنابيب أحادية الجدران ، أي يمكن اعتبارها بنية وسطية بين الانابيب النانوية المفردة وتلك المتعددة الجدران . يبلغ قطر الانابيب النانوية الكربونية حوالي 1 nm (1) بالنسبة للأنابيب أحادية الجدران بينما متعددة الجدران قد يصل قطرها النانوي إلى 10 nm (10). بينما قطر تلك الانابيب ذات الجدران القليلة قد يصل من 4-7 nm (7-4) ضمن المقياس النانومتري [123-124]. وكما مبين في الشكل (2-12) .



شكل (2-12) انابيب الكربون النانوية متعددة الاشكال .

## 9-2- أهم التقنيات المستخدمة في تشخيص المواد النانوية .

### Technologies used

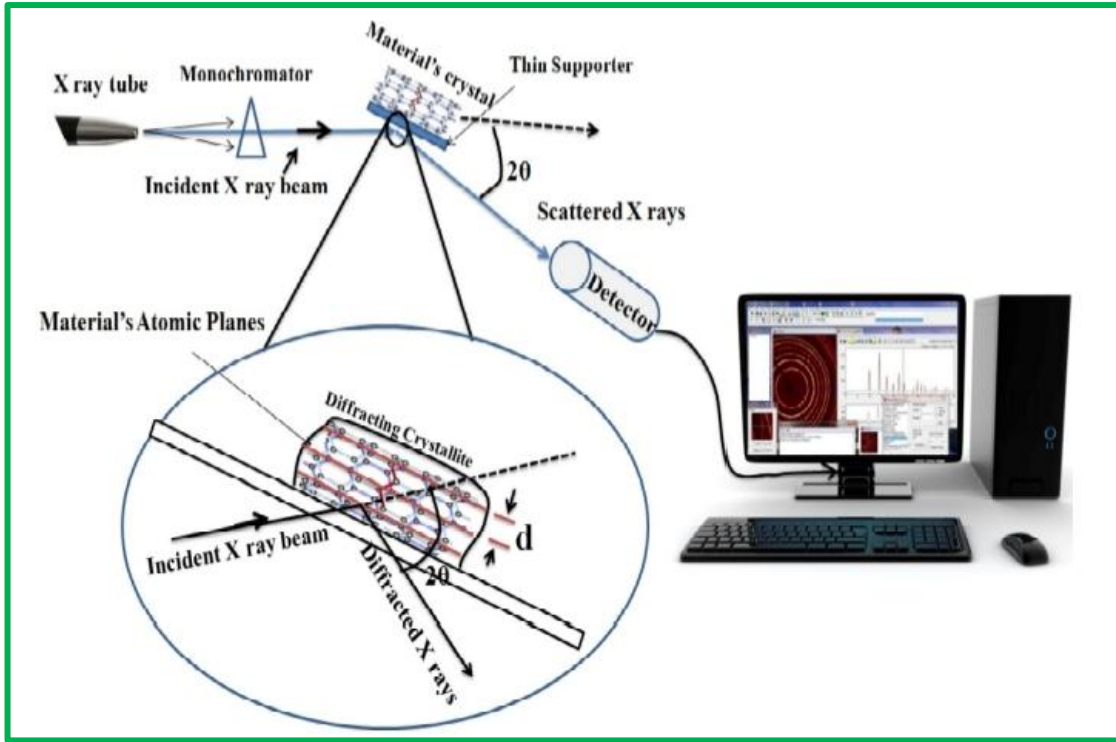
#### X-Ray Diffraction (XRD)

#### 1-9-2- حيود الأشعة السينية

يعد جهاز قياس حيود الأشعة السينية من التقنيات الشائعة الاستعمال ، لدراسة البنية البلورية والجزئية [125]. ويعتمد في عمله على التداخل البناء بين الأشعة السينية أحادية الطول الموجي والعينة البلورية . اذ ينتج عنه اشعة مشتتة وافضل العلاقات الرياضية التي وضعت لتوصيف الية القياس هي قانون براغ المعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$d = n\lambda / 2\sin \theta$$

$n$  تشير إلى عدد التكاملات ،  $\lambda$  تمثل الطول الموجي المستخدم ،  $d$  المسافة بين المستويات المتساوية في البلورة ،  $\theta$  تمثل قيمة زاوية التشتيت كما في الشكل (2-13) [126].



الشكل (13-2) آلية عمل جهاز حيود الأشعة السينية .

عندما يتم مسح العينة على مدى من الزوايا ( $2\theta$ ) ، يتم تحديد كل الاتجاهات الممكنة للشبكة البلورية والمسؤول عن التوجيه العشوائي للإشعاع الكهرومغناطيسي احادي الطول الموجي. اذ يتم تحويل البيكات الناتجة من انحراف الأشعة السينية الى ابعاد (d - Spacing) وأن لكل مركب هنالك إبعاد داخلية للشبكة البلورية خاصة به وبالتالي يمكن تحديد هوية المركب بالمقارنة مع (d – Spacing) قياسية ، كما مبين في الشكل (13-2) [127-128].



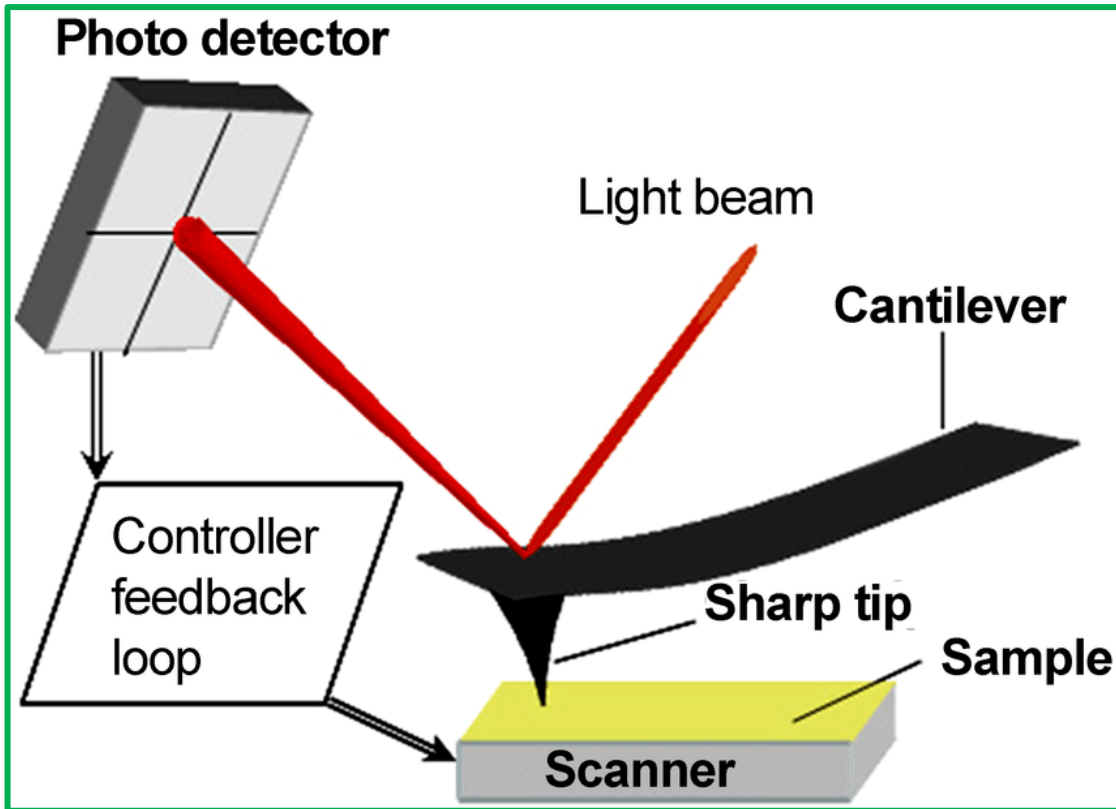


شكل (2-14) جهاز حيود الاشعة السينية .

### Atomic Force Macroscope (AFM)

### 2-9-2- مجهر القوة الذرية

يعد مجهر القوة الذرية من انواع المجاهر المسحية ذات قدرات تحليلية عالية جدا والتي تصل الى اجزاء من النانومتر، وتم استخدام هذه التقنية الفعالة لغرض تشخيص العينات التي تم تحضيرها و معرفة حجم الدقائق النانوية بشكل عالي الدقة واعطاء صور له سطح العينات ذات البعد النانوية وتتم عملية التصوير بشكل ثلاثي الابعاد (3D) ، اذ تعد الإبرة ذات الابعاد الميكروية من اهم مكونات والتي تكون مثبتة على حامل وتوجه بشكل عمودي على السطح الذي يتم فحصه . وتجري عملية مسح للعين ذهابا وايابا ولمرات عديدة للحصول على صور واضحة لتلك التضاريس وعن طريق انعكاس الشعاع اليزري الساقط على الإبرة او الحامل الى ما يدعى بمستقبل الشعاع والذي يكون متصل بالجهاز فيتم رسم تلك التضاريس المورفولوجية تبعا لتلك الحركات الانعكاسية والشكل (2-15) يوضح الفكرة العامة لمبدأ عمل الجهاز [129-130].



شكل (2-15) آلية عمل مجهر القوة الذرية .

### 3-9-2- مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح

#### Field Emission Scanning Electron Microscopy

إن المظهر العام للمجهر الالكتروني الماسح والمبين في الشكل (2-16) والذي يمكن من خلاله تعيين وتحليل خواص اسطح العينات السميكة و الرقيقة منها ، ومعرف شكلها وتحديد مقاييس ابعادها الخارجية. وتعتمد الية انتاج الصور على الالكترونات بدلا عن الضوء. إذ يقوم مصدر توليد الالكترونات (Electron gun) بأطلاق سيل من الالكترونات يتم تركيزها في نقطة لا يتجاوز قطرها بضع نانومترات باستعمال عدستي تركيز (First and Second Condensor Lenses) و بعد ذلك تجري عملية المسح للعيينة من جميع الاتجاهات ويتم القيام بذلك من خلال ملفات التوجيه المتواجد في العدسة الشبئية، إذ يقوم سيل من الالكترونات بضرب العينة في كل نقطة فنحصل على عدة انبعاثات معتمده على طبيعة تلك المادة ، [131-132].





شكل (2-16) المظهر العام لمجهر الانبعاث الالكتروني الماسح .

# الفصل الثالث

## الجزء العملي

Materials and work methods

3-المواد وطرائق العمل

Chemicals materials

1-3 المواد الكيميائية

المواد الكيميائية التي تم استخدامها في هذه الدراسة مبيته في الجدول (1-3)

جدول (1-3) المواد الكيميائية المستخدمة من حيث الشركة المنتجة ودرجة النقاوة .

NO	Name	Formula	Purity%	Origin
1	Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	CDH
2	Sodium nitrate	NaNO <sub>3</sub>	98	BDH
3	Graphite		93	CDH
4	Potassium permanganate	KMnO <sub>4</sub>	99	ALPHA CHEMIKA
5	Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	SDFCL
6	Hydrochloric acid	HCl	93	CDH
7	Titanium tetrachloride	TiCl <sub>4</sub>	99	FISHER
8	Sodium hydroxide	NaOH	99	ALPHA CHEMIKA
9	Ammonium hydroxide solution	NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	95	BDH
10	Eethanol (Absolute)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	HAMAN KIMIA
11	Multi-Walled Carbon Nanotube	MWCNTs	99	USA-CHEAP TUBES
12	Basic FuShin dye	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl	99	HIMEDIA
13	Safranine dye	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> Cl	98	HIMEDIA

Instruments Used

2-3 الاجهزة المستخدمة

لقد تم استعمال العديد من الاجهزة المختبرية في البحث الحالي وهي مدرجة في الجدول (2-3)

الجدول (2-3) الاجهزة المستعملة في البحث والشركة المصنعة وأماكن التواجد .

NO	Instrument	Details and Origin	Location
1	Electric Balance	ACS 120-40 (Germany)	جامعة ديالى/كلية العلوم/ قسم علوم الكيمياء/ مختبر الدراسات العليا
2	pH Meter	pH Meter7110 (Germany)	
3	Oven	Oven BINDER (Germany)	
4	Hot plate stirrer	LMS-100 (KOREA)	
5	Shaker water bath	BS-11,230 VAC-50Hz, (KOREA)	
6	Ultrasonic	405 power (China)	
7	Electric furnace	ISO.OA,50160HZ, (Germany)	
8	Centrifuge	Z200A,6000rpm, (KOREA)	
9	UV-Visible Double beam	V-650 (Japan)	
10	FT-IR spectrophotometer	8400s, Shimadzu (Japan)	
11	X-ray Diffraction	XRD-6000CU KA , Shimadzu (Japan)	مختبر الابحاث المركزي جامعة مشهد – ايران
12	Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)	MIRA3 ( TESCAN-Czech)	
13	Energy dispersion X-ray (EDX)	MIRA3 ( TESCAN-Czech)	
14	Atomic force microscopy (AFM)	AA300	
15	BET surface area analyzer	K-VO27 (Korea)	

## Experimental part

## 3-3 الجزء العملي

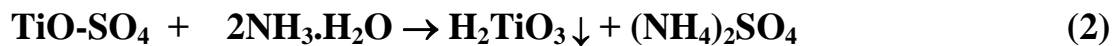
تضمن الجزء العملي الخطوات التالية اولا تحضير وتشخيص المواد النانوية ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub> Anatase)، واوكسيد الكرافين النانوي (GO) ، ومن ثم تحضير المترابكين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO).

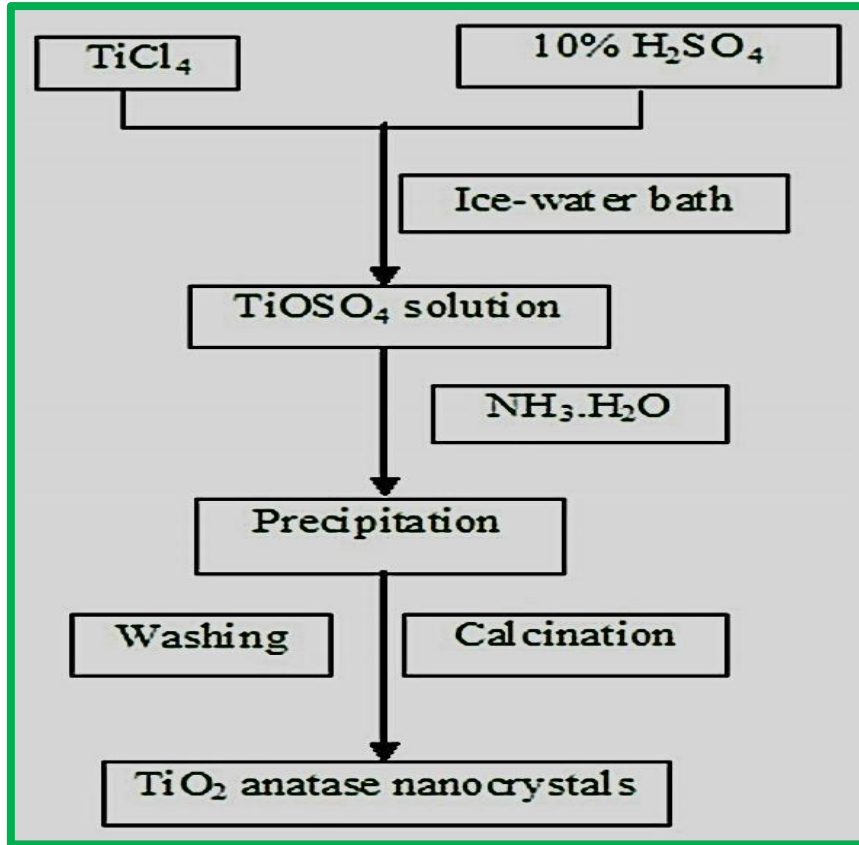
أما الجزء الثاني فقد اشتمل على دراسة الظروف المثلى لامتزاز صبغتي السفراينين (Sfranine) وفوشين القاعدية (Basic Fuchsin)، من حيث زمن الاتزان ، وكمية المادة المازة اللازمة لوصول الامتزاز الى حالة الاتزان ، وتأثير كل من الدالة الحامضية ، ودرجة الحرارة ، وتركيز المادة الممتزة . كما تم دراسة ايزوثرمات الامتزاز وحركياته اضافة الى المتغيرات الترموديناميكية المختلفة .

## 4-3 تحضير الاكاسيد النانوية

1-4-3 تحضير ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub> Anatase)Preparation of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanocrystals

تم تحضير ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي (TiO<sub>2</sub>) من خلال استعمال مادة رباعي كلوريد التيتانيوم (TiCl<sub>4</sub>) بصفتها اساسا في عملية التحضير وأن خطوات التحضير موضحة في الشكل (1-3). في البداية تم اضافة 1ml من مادة رباعي كلوريد التيتانيوم وببطء شديد الى 10ml من محلول حامض الكبريتيك وبتركيز (10%) وعند درجة حرارة (0°C) في حمام ثلجي . اثناء عملية الإضافة نلاحظ تصاعد ابخرة بيضاء ناتجة عن التحلل المائي لمادة رباعي كلوريد التيتانيوم . ومع التحريك المستمر وبعد مرور نصف ساعة نلاحظ تكون محلول رمادي سرعان ما يختفي بعد رفع درجة الحرارة الى ما فوق (60°C) إذ نحصل على محلول صاف . وبعد ساعة من التحريك تمت إضافة (NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) للمحلول قطرة قطرة مع استمرار عملية التحريك لحين الوصول الى الرقم الهيدروجيني (pH=7) للمحلول . ثم ترك المحلول لمدة (12h) لكي يتبلور . بعد ذلك تم ترشيح وغسل الراسب عدة مرات باستعمال الماء منزوع الايونات ، ثم جفف عند درجة (40°C) في مجفف كهربائي ، وبعد عملية التجفيف تم حرق الراسب لمدة ساعتين عند (400°C) إذ حصلنا على مادة بيضاء مائلة للون الاصفر . وتوضح عملية التحضير حسب المعادلات الاتية [133]:



الشكل (1-3) مخطط عملية تحضير  $\text{TiO}_2$  Anatase

## 2-4-3 تحضير أكسيد الكرافين النانوي

## Preparation of graphene oxide nanoparticles

باستخدام طريقة (Hummer) المعدلة تم تحضير أكسيد الكرافين النانوي [134]. إذ تمت إضافة 2 g من نترات الصوديوم وبشكل تدريجي لمدة 20 min إلى بيكر سعة 1000 ml يحتوي على 50 ml من حامض الكبريتيك المركز ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ، وفي حمام ثلجي وعنده درجة حرارة  $0^\circ\text{C}$  مع التحريك المستمر . بعد ذلك تم إضافة 2g من مسحوق الكرافين وبشكل تدريجي أيضا مع استمرار عملية التحريك . ثم اضيف 6g من برمنغنات البوتاسيوم ( $\text{KMnO}_4$ ) ، ببطء وترك المحلول على التحريك لمدة 2h . وبعد اتمام وقت التحريك تمت إضافة 100ml من الماء منزوع الايونات بشكل تدريجي مع رفع درجة الحرارة إلى  $98^\circ\text{C}$  لمدة 30min . بعدها اضيف 100ml اخرى من الماء ، ولمده 30min أيضا . بعد ذلك تم إضافة 300ml من الماء منزوع الايونات ولمدة 15min مع التحريك المستمر، اذ تغير لون الخليط من اللون الاخضر الى اللون البني وهو دلالة على تكون اوكسيد الكرافين النانوي. بعد ذلك اضيف 20ml، من بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 30% بشكل بطيء اذ نلاحظ تحول لون الخليط الى اللون الاصفر . واخيرا تم ترشيح المحلول وغسلة بحامض الهيدركلوريك بنسبة 5% ولعدة مرات باستعمال الماء منزوع الايونات ثم جفف الاوكسيد في فرن كهربائي عند  $70^\circ\text{C}$  .

## Synthesis of composites

## 5-3 تحضير المتراكبات

## 3- 5- 1 تفعيل السطح الكربوني

تم تفعيل السطح الكربوني وذلك من خلال معاملة أنابيب الكربون النانوية (125)mg مع مزيج (50)ml من بيروكسيد الهيدروجين و محلول الامونيا المركز بنسبة (1: 1) على التوالي [135]، مع التحريك المستمر لمدة نصف ساعة يتبعها التسخين بدرجة (50°C) لمدة ساعتين مع إضافة كمية من الماء المقطر خلال فترة التحريك بحيث لا يقل حجم الماء في البيكر عن (100)ml بعد ذلك تم الترشيح والتجفيف عند (60°C) لمدة ثلاث ساعات .

3- 5- 2 تحضير المتراكبين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) .Syntheses of (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) And (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

تم أخذ بيكرين يحتوي كل منهما على (0.75) g من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) الذي تم تحضيره ، و اضيف لكل منها (50)ml من الايثانول . اجري تشتيت للمحلول باستعمال جهاز الموجات فوق الصوتية ولمدة (30)min. ثم بعد ذلك أضيف للبيكر الاول (0.016)g من (MWCNTs) ،المفعل في الخطوة السابقة ، ونفس الوزن من اوكسيد الكرافين النانوي (GO) في البيكر الثاني مع استمرار عملية المزج باستعمال جهاز الموجات فوق الصوتية و لمدة (30)min ايضا . بعدها تم تجفيف المتراكبين عند (90°C) لمدة (24h).

## 3-5-3 تعيين منحنى المعايرة لصبغتي (Sfranine) و (Basic fuchsine) .

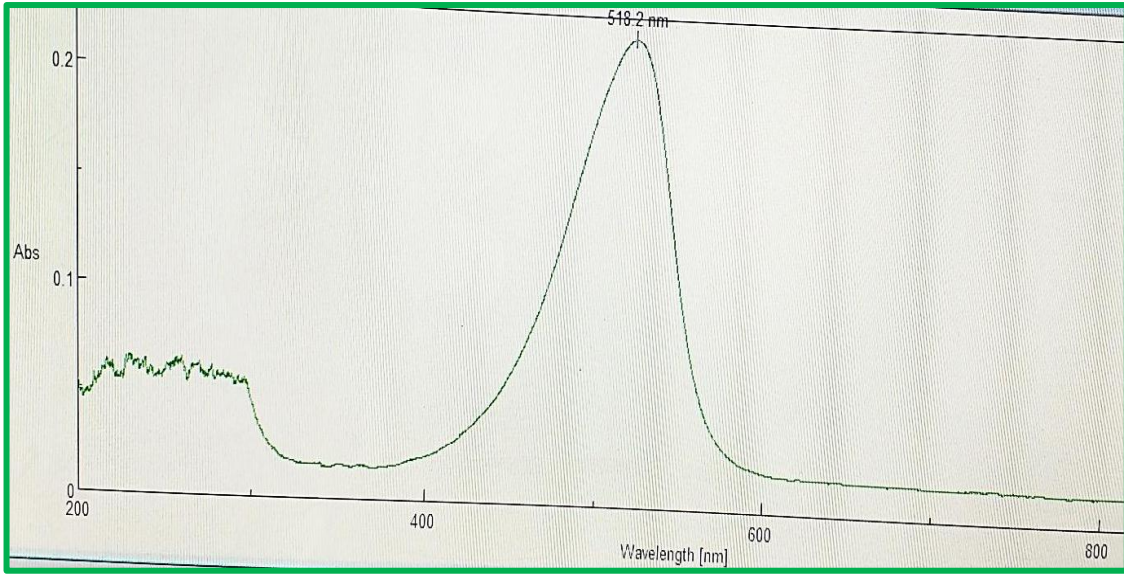
تم تحضير محلولي الصبغتين السفرانين وفوشين القاعدية بتركيز (1000) ppm وبشكل منفصل . وذلك من خلال إذابة (0.1)g من الصبغة المعنية في (100) ml من الماء منزوع الايونات . ومن هذا المحلول حضرت سلسلة من المحاليل بتراكيز مختلفة ، وذلك بأخذ الحجم المناسب من المحلول و تخفيفه بالماء اللأيوني وباستعمال جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-VIS Spectrophotometer) ، ضمن المدى (200 - 800) nm ) وباستخدام خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي (1) cm . تم تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) وعند الدالة الحامضية لكل محلول والتي كانت تساوي (pH=7.1) لصبغة السفرانين و (pH=7.4) لفوشين القاعدية. إذ تبين أن الطول الموجي ( $\lambda_{max}$ ) هو (518.2)nm, (545.2) للصبغتين على التوالي و كما هو موضح في الشكلين (3-3, 2-3) . وتمت اعادة نفس الخطوات السابقة بعد أن تم تحديد الدالة الحامضية المثالية والتي كانت تساوي (pH=9) للسفرانين و (pH=6) لصبغة فوشين القاعدية لكل سطح مع كل صبغ فوجد أعظم طول موجي للصبغتين هو (546,518.8) nm على التوالي وكما في الشكلين (3-3, 4-3) بعد ذلك تم قياس امتصاصية هذه المحاليل عند نفس الاطوال الموجية لهاتين الصبغتين باستخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية . ثم رسمت الامتصاصية مقابل التركيز لاستخراج معامل الامتصاصية المولاري ، كما في الشكلين (3-6)،(3-7) وحسب قانون لامبرت بير الموضح في المعادلة الأتية (3-4):

$$A = \epsilon bc$$

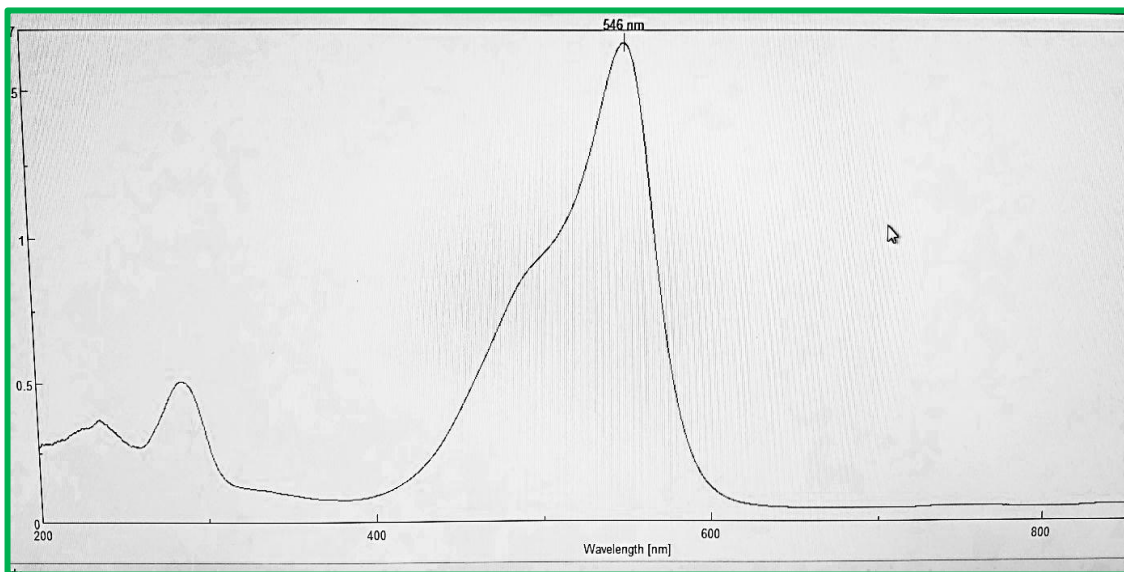
(1-3)

اذ ان:

A: الامتصاصية  
 b : سمك الخلية  
 ε: معامل الامتصاصية المولاري  
 C: التركيز .



شكل (2-3) طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة السفرانين عند pH=7.1

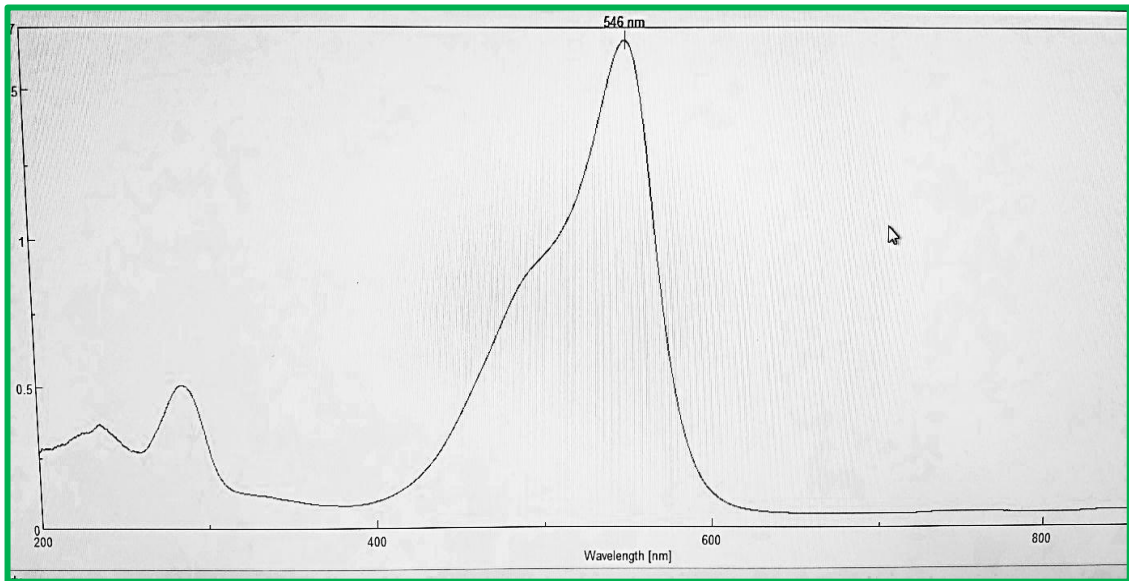


شكل (3-3) طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة فوشين القاعدية عند pH=7.4

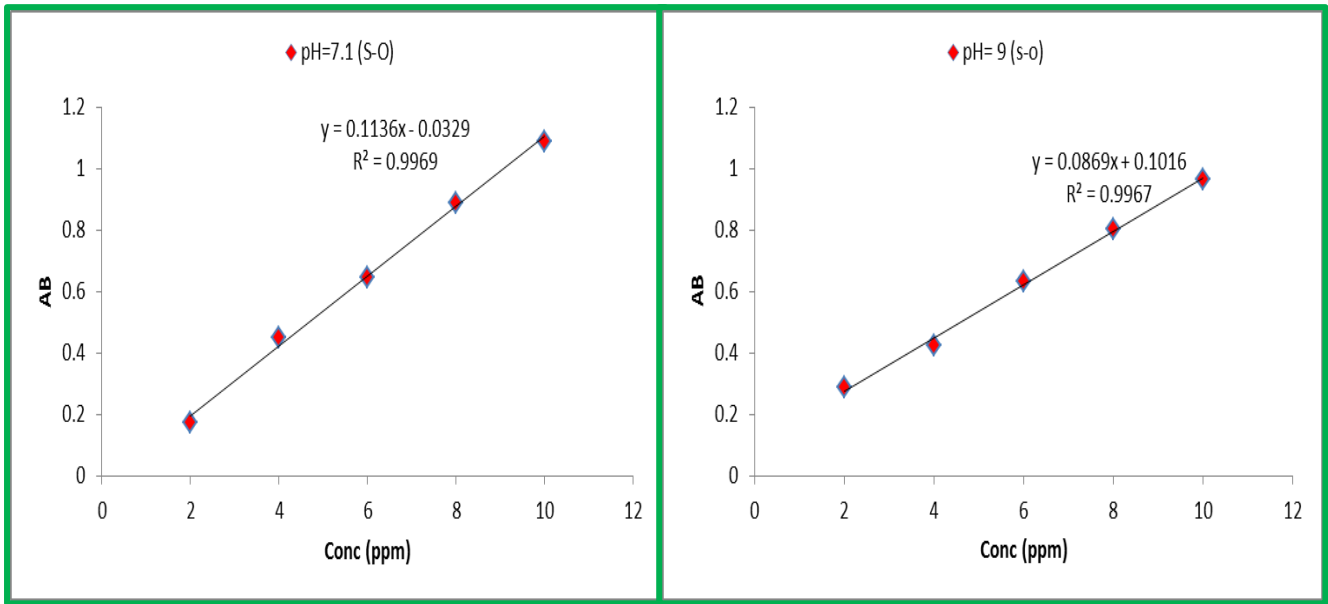




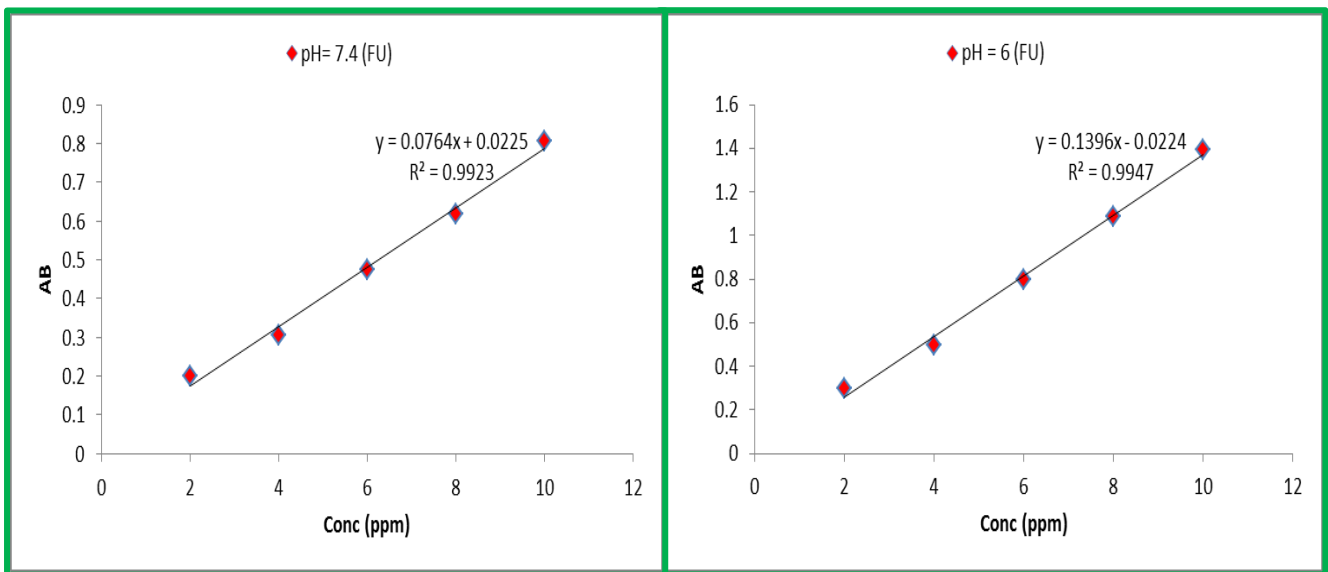
شكل (4-3) طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة السفراين عند pH=9



شكل (5-3) طيف امتصاص الاشعة (UV-VIS) لصبغة فوشين القاعدية عند pH=6



شكل (6-3) منحنى المعايرة لصبغة السفرانين عند (pH=7.1) والمثالي عند (pH=9)



شكل (7-3) منحنى المعايرة لصبغة فوشين القاعدية عند (pH=7.4) والمثالي عند (pH=6)

## 6-3 تحديد الظروف المثلى للامتزاز.

**Determin the optimum conditions for adsorption****Equilibrium Time****1-6-3 زمن الاتزان**

لمعرفة الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم اخذ عشر قناني حجمية سعة 50ml تحتوي على حجوم متساوية من صبغة السفرايين (safranin) وبتركيز 10 ppm . وضع وزن 0.02 g من السطح الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) في كل قنينة من القناني الخمسة الاولى ، والوزن نفسه من السطح الثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) في القناني الخمسة المتبقية. ثم وضعت القناني في حمام مائي مزود بهزاز و بدرجة حرارة (25°C) . بعد ذلك تم سحب القناني وكلتا السطحين في أزمان مختلفة (10,20,30,40,50) min . ووضعت تلك المحاليل في جهاز الطرد المركزي وبعد ذلك تم قياس الامتصاصية لها عند الطول الموجي الاعظم لصبغة السفرايين 518.2 nm ( ) . أظهرت النتائج أن الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان باستعمال السطح الاول 30 min ، واما السطح الثاني عند 40 min . كما تم اتباع الخطوات نفسها السابقة لتحديد زمن الاتزان لصبغة فوشين القاعدية وعلى نفس السطوح المشار إليها انفا ، وعند الطول الموجي الخاص بها 545.2 nm . إذ وجد أن زمن الاتزان للسطح الاول 40 min ، بينما كان 20 min بوجود السطح الثاني [24].

**Adsorbent Weight****2-6-3 وزن السطح الماز**

تم تحديد كمية الجرعة للسطحين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) ، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) من خلال أخذ سلسلة من الاوزان من 0.01-0.12 g . ووضعت هذه الاوزان في قناني سعة 50ml تحتوي كل منها على 30 ml من صبغة السفرايين وبتركيز 10 ppm ، وفي الوقت نفسه تم استعمال نفس الاوزان من السطوح المذكورة مع نفس الحجوم لكن مع صبغة فوشين القاعدية (BF) . ثم وضعت تلك القناني في حمام مائي مزود بهزاز عند درجة (25°C) ويترك لحين الوصول إلى زمن الاتزان ولكل سطح مع كلا الصبغتين ومن ثم توضع المحاليل في جهاز الطرد المركزي لمدة 5 min وبسرعة 3500 rpm . وبعد ذلك قيست الامتصاصية لتلك المحاليل وللصبغتين كليهما حسب أطوالهما الموجية باستخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية . وجد أن كمية المادة المازة المثالية للسطحين الاول والثاني هي متساوية وقيمتها 0.1 g مع صبغة السفرايين . بينما وجد ان الاوزان المثلى للسطوح المشار إليها انفا عندما تكون في حالة تماس مع صبغة فوشين القاعدية (BF) هي 0.1, 0.07 g على التوالي لكل السطحين الاول والثاني وعند زمن الاتزان الخاص بكل سطح مع هذه الصبغة [24].

## Adsorbent Concentration effect

## 3-6-3 تأثير تركيز الممتز

تم تحضير تراكيز مختلفة من صبغتي السفرائين (S-O) وفوشين القاعدية (BF) ذات مدى (10-50) ppm. وأخذ من كل تركيز (30) ml ولكل صبغة على حده ووضع في قناني سعة كل منها (50) ml ، وأضيف لكل قنينة (0.1) g من السطح الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) ، ونفس الوزن من السطح والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) وبشكل منفصل مع صبغة السفرائين . كما أجري نفس الخطوة وبوزن (0.07) g من السطح الاول و (0.1) g من السطح الثاني مع صبغة فوشين القاعدية. ووضعت تلك القناني في حمام مائي مسيطر على درجة حرارة عند (25°C) ذو هزاز وبسرعة ثابتة وتركت المحاليل لحين الوصول الى زمن الاتزان ولكلا السطحين ومع كلا الصبغتين. وبعد اجراء عمليات الفصل ، قيست الامتصاصية عند الأطوال الموجية الخاصة بكل صبغة . فوجد أن افضل إزالة تحدث عند تركيز (10) ppm ولكلتا الصبغتين ومع كلا السطحين المازين [26-25][30].

## Effect of pH

## 4-6-3 تأثير الدالة الحامضية

بعد أن تم تثبيت جميع الظروف من حرارة و تركيز تم اخذ وزن (0.1) g من كلا السطحين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) ، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) بشكل منفصل. ثم اضيفت تلك الاوزان إلى (30) ml وبتركيز (10) ppm من صبغة السفرائين في قناني حجمية سعة (50) ml وعند قيم دوال حامضية مختلفة (12,9,7,6,3) وان هذه الدوال الحامضية تم تنظيمها باستخدام محلول (NaOH) و (HCl) بتركيز (0.1)M. كما أجريت نفس الخطوات السابقة وبوزن (0.07)g و (0.1) g من السطحين وعلى التوالي مع صبغة فوشين القاعدين بعد ذلك وضعت القناني في حمام مائي يحتوي على جهاز هزاز عند درجة حراره (25°C) وتركها لحين الوصول الى زمن الاتزان ولكل صبغة من الصبغتين المشار اليهما انفا . ثم وضعت تلك المحاليل في جهاز الطرد المركزي لمدة (5) min ، ثم رشحت وقيست الامتصاصية لها بجهاز المطيافية للأشعة (فوق البنفسجية- المرئية) ، وعند الطول الموجي المحدد لكل صبغة . فكانت افضل دالة حامضية هي (pH=9) للمتراكبين الاول والثاني مع صبغة السفرائين . بينما كانت افضل دالة حامضية للسطوح المشار اليها هي (pH=6) بوجود صبغة فوشين القاعدية (BF) [22][42].

## Determination of pH point Zero charge

## 5-6-3 تحديد شحنة السطح

إن سطح المادة المازة وعند رقم هيدروجيني معين قد يكون موجب أو سالب أو متعادل الشحنة لتحديد نقطة الشحنة الصفريية (pHpzc) تم تحضير محلول كلوريد الصوديوم بتركيز (0.1) M وأخذ منه (50) ml ووضعت في قناني حجمية وتم تنظيم الدالة الحامضية عند قيم مختلفة (12,10,8,6,4,2). اذ أضيف (0.1) g من كلا السطحين المازين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) وبشكل منفصل الى تلك القناني الحجمية بعد ذلك وضعت في حمام مائي مزود بهزاز بسرعة ثابتة لمدة (24h) . وقيست درجة الحامضية للمحلول بعد تلك الفترة الزمنية ومن ثم رسم بيانيا بين قيم الدوال الحامضية الابتدائية (pH initial) والنهائية (pH final-pH initial) لتحديد نقطة التقاطع بين القيمتين [136].

## 6-6-3 تعيين ايزوثيرمات الامتزاز

**Determination of Adsorption Isotherms**

تم تحضير خمسة محاليل مخففة بتركيز مختلفة وهي (10-50) ppm في قناني حجمية سعة (100) ml ولكلا الصبغتين السفرانين و فوشين القاعدية ، ثم سحب (30) ml من كل تركيز من تلك التركيزات المختلفة ووضعت في قناني سعة (50) ml وأضيف لها الاوزان المثلى بشكل منفصل من كل سطح ولكلا الصبغتين. ووضعت تلك القناني في حمام مائي مزود بهزاز ذي سرعة ثابتة ومسيطر على درجة حرارة . وبعد الوصول الى زمن الاتزان لكل السطح مع كلا الصبغتين اجريت عملية الفصل ثم قيست تراكيز المحاليل المتبقية بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية . تلا ذلك تحديد تركيز المحلول عند الاتزان  $C_e$  (ppm). ومن تطبيق المعادلة (2-3) تم حساب كمية المادة الممتزة  $Q_e$  (mg/g) وحسب العلاقة التالية [40-41]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_{solution}}{M_{Adsorbent}} \quad (2 - 3)$$

اذ ان :

- $Q_e$  = كمية المادة التي تم امتزازها (mg/g).
- $C_e$  = التركيز المتبقي عند زمن الاتزان للمادة (ppm).
- $V_{sol}$  = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L).
- $C_0$  = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ppm)
- $M$  = وزن السطح الماز (g) .

**Adsorption Kinetic**

## 7-6-3 حركيات الامتزاز

تم متابعة حركيات الامتزاز لصبغتي السفرانين (S-O) و فوشين القاعدية (BF) على سطوح المتراكبات النانوية . اذ تم اخذ (0.1) g لكل من السطحين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) ، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) وتضاف الى قناني سعة (50mL) محتوية على (30ml) من صبغة السفرانين معلومة التركيز (10) ppm وبشكل منفصل لكل سطح . كما اخذ (0.1 , 0.07) g من السطحين الاول والثاني وعلى التوالي ، وأضيفت الى نفس الحجم السابقة ولكن مع صبغة فوشين القاعدية وبنفس التركيز وبشكل منفصل ايضا لكل سطح . بعدها تم وضع تلك القناني في حمام مائي مزود بهزاز ذي سرعة ثابتة و اخذت العينات عند فترات زمنية مختلفة لغاية (30)min لسطح المتراكب الاول و (40) min للمتراكب الثاني بالنسبة لصبغة السفرانين . أما صبغة فوشين القاعدية تم سحب العينات لغاية (40) min بوجود المتراكب النانوي الاول و (20) min بوجود المتراكب الثاني . وعن طريق اجراء قياسات الامتصاصية للعينات بعد عمليات الفصل امكن تحديد رتبة التفاعل بين السطح الماز و الممتز . وتم ذلك من خلال تطبيق معادلة المرتبة الاولى (2-9) والمرتبة الثانية (2-10) الكاذبة . اذ تم متابعة الحركيات عند درجات حرارية مختلفة هي (25,30,35,40,45) °C [20-21].

# الفصل الرابع النتائج والمناقشة

#### Diagnosics of adsorbent surfaces

#### 4- تشخيص السطوح المازة

يشتمل هذا الفصل على دراسة وتشخيص الاكاسيد النانوية والسطوح المحضرة قيد الدراسة و بتقنيات مختلفة (BET, EDX, FESEM, AFM, XRD, FT-IR) ، والتي اجريت بواسطتها عملية الامتزاز لمعرفة كفاءتها في ازالة صبغتي السفرائين وفوشين القاعديتين من محاليلها المائية. وتم معرفة تأثير كل من زمن الاتزان ، ووزن السطح الماز و pH المحلول ، تأثير التغير في التركيز ودرجة الحرارة على عملية الامتزاز، ودراسة حركية الامتزاز وفق معادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة، وايزوثرمات الامتزاز وفق (لانكماير، فريندلش ، دوبنين ، تمكين). إضافة إلى حساب قيم الدوال الثرموديناميكية المختلفة .

#### 4- 1 مطيافية الاشعة تحت الحمراء

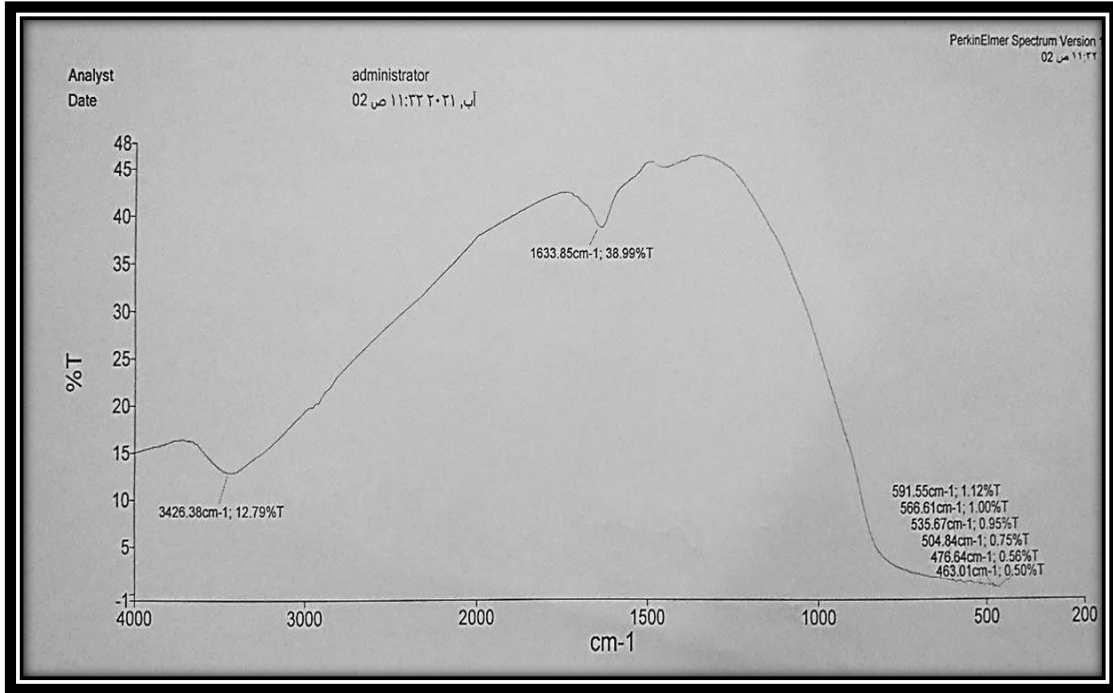
#### Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

لتشخيص المجاميع الوظيفية للأكاسيد والمترابكات المحضرة ، تم استخدام جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء ضمن المدى من  $400\text{ cm}^{-1}$  الى  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4-1-1 طيف الاشعة تحت الحمراء لثنائي اوكسيد التيتانيوم المحضر

#### Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (TiO<sub>2</sub>)

يبين الشكل (1-4) احتواء الجسيمات النانوية المحضرة (TiO<sub>2</sub>) على مجموعات هيدروكسيل اذ أن القمة الواسعة عند  $3426.38\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود للأهتزازات المطية المتماثلة وغير المتماثلة لمجموعة الهيدروكسيل (Ti-OH) [137]. كما تشير القمة عند  $1633.85\text{ cm}^{-1}$  الى اهتزازات الانحناء لمجموعة (-OH) والتي تعود لجزيئات الماء الممتصة ، لذلك فإن القمتين السابقتين تشيران الى حالة الامتصاص الفيزيائي والكيميائي [138]. ان القمة الواسعة او النطاق العريض من الطيف ضمن المدى  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  تشير الى حالة مط مجموعة الهيدروكسيل [139]. كما تم ملاحظة ان هنالك حزمة واسعة من  $800-400\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود الى مط الاصرة (Ti-O) و (Ti-O-Ti) الجسرية [140]. وحسب الطيف القياسي للاوكسيد (TiO<sub>2</sub>) النانوي فإن ظهور القمة عند  $463.01\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود الى اهتزاز (Ti-O) في (TiO<sub>2</sub>) تدل دلالة قاطعة على انها تعود الى (Anatase titania) أي ان الاوكسيد الفلزي (TiO<sub>2</sub>) قد تكون بعد الحرق [141-142].



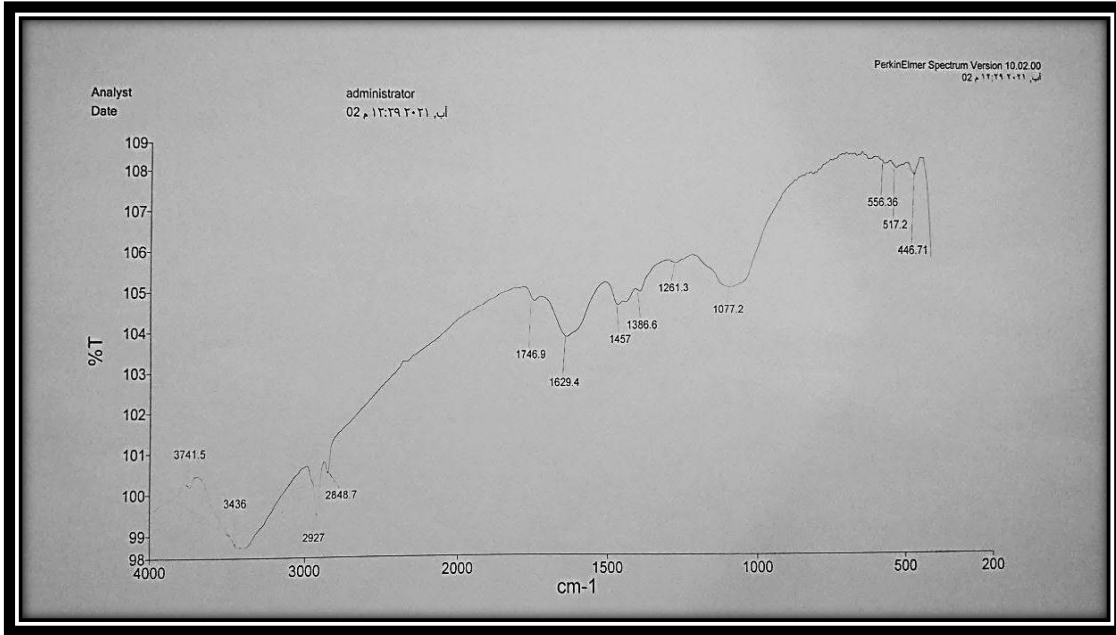
شكل (1-4) طيف الاشعة تحت الحمراء لثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي.

#### 2-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين المحضر

### Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (GO)

يبين الشكل (2-4) الطيف الخاص بأوكسيد الكرافين المحضر إذ أن هنالك حزمة واسعة ظهرت في منطقة الترددات العالية عند  $3436 \text{ cm}^{-1}$  والتي تعود الى مط الاصرة (OH-) وهذا يدل على وجود مجموعة الهيدروكسيل في اوكسيد الكرافين المحضر. كما ظهرت حزمتين الاولى عند  $2927 \text{ cm}^{-1}$  والثانية  $2848.7 \text{ cm}^{-1}$  التين تعودان الى اصرت (C-H). وان الحزمة التي ظهرت عند  $1746.9 \text{ cm}^{-1}$  تعود لمجموعة (C=O) الكاربوكسيلية. ويلاحظ أن هنالك قمة بارزة ظهرت عند  $1629 \text{ cm}^{-1}$  والتي تعود للاهتزازات المطية لمجموعة (C=C). بينما تعود الحزمتين  $1386.6 \text{ cm}^{-1}$  و  $1457 \text{ cm}^{-1}$  تعود للاهتزازات المطية المتماثلة وغير المتماثلة لمجموعة (C-OH). ايضا تم ملاحظة حزمة مط الاصرة (C-O-C) عند  $1261.3 \text{ cm}^{-1}$ ، كما نتج عن حالة الاهتزاز لمجموعة (C-O) حزمة عند  $1077.2 \text{ cm}^{-1}$  [144-143].



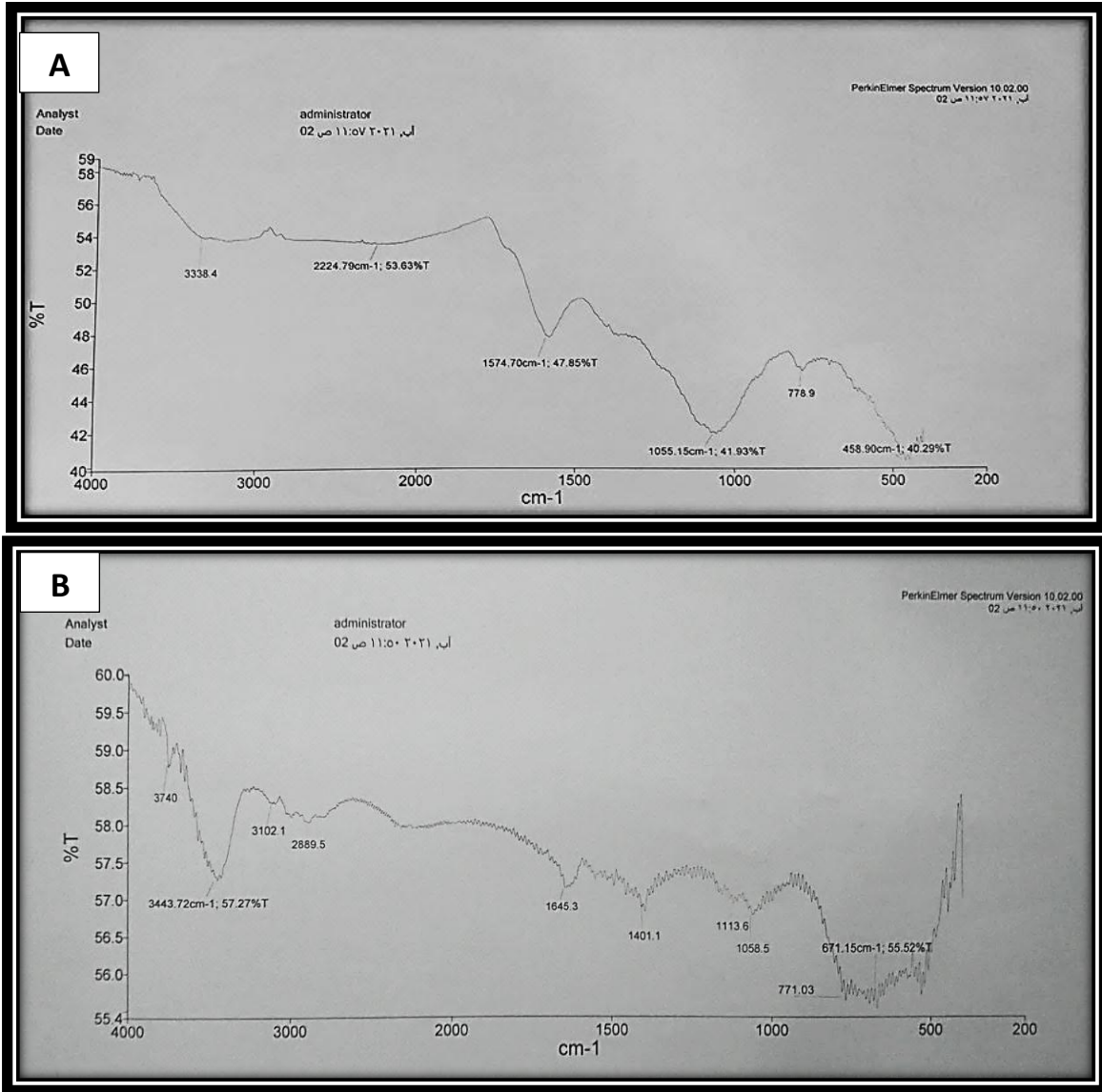


شكل (2-4) طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر.

### 3-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران

#### Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (MWCNT<sub>s</sub>)

يبين الشكل (A 3-4) ظهور عدد من الحزم الضعيفة الشدة الاولى عند  $3338 \text{ cm}^{-1}$  والتي تعود إلى مجاميع (-OH)، بينما الثانية والثالثة تعود لمجموعة (C-H) واللتيين ظهرتا عند  $2991.8 \text{ cm}^{-1}$  و  $2800 \text{ cm}^{-1}$  واخيرا الحزمة ضعيفة الشدة التي ظهرت عند  $1574.70 \text{ cm}^{-1}$  والتي تعود إلى مجموعة الكربونيل المرتبطة بسطح الانابيب الكربونية النانوية متعددة الجدران (MWCNT<sub>s</sub>). وبعد إجراء عملية التفعيل كما في الشكل (B 3-4) يلاحظ ظهور الحزم نفسها السابقة وبشدة اعلى واكثر وضوحا الاولى عند  $3443.72 \text{ cm}^{-1}$  والثانية عند  $1645.3 \text{ cm}^{-1}$  والتان تتفقان مع مجاميع (-OH)، ومط الاصرة (C=O) على التوالي اذا تعود المجموعة الاخيرة الى مجاميع الكربوكسيل المرتبطة بأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران. كما ظهرت حزمة أخرى تعود إلى اهتزاز مط الاصرة (C=C) عند  $1401.1 \text{ cm}^{-1}$  تنتمي للتركيب الداخلي للحلقات الاروماتية المكونة للأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران. وللدلالة على حصول عملية التفعيل والاكسدة التامة هو ظهور حزمة واضحة عند  $1645.3 \text{ cm}^{-1}$  تعود لمط الاصرة (C=O) لمجموعة الكربونيل، إضافة إلى الحزمة الاساسية والتي ظهرت عند  $3443.72 \text{ cm}^{-1}$  [147-145]. إذ نلاحظ وبعد المعالجة ان الشدة قد زادت بكل وضوح وهذا يشير إلى نجاح عملية التفعيل لسطح (MWCNT<sub>s</sub>) بأستعمال بيروكسيد الهيدروجين والامونيا. إن مجاميع الكربوكسيل تحتوي على مجموعتين وظيفيتين فعاليتين لهن القابلية على تكوين روابط هيدروجينية هما (OH, C=O) وكلما زاد وقت التفعيل نلاحظ هنالك زيادة في تلك المجاميع الفعالة مصحوبة بنقصان في شدة قمتي (CH<sub>2</sub>) والتي غالبا ما تضرع عند  $2991.8 \text{ cm}^{-1}$  و  $2853 \text{ cm}^{-1}$  والتي تسهل الارتباط مع مجاميع الهيدروكسيل والكربوكسيل مع زيادة وقت التفعيل اي كلما قلت أصبحت المجاميع الفعالة اكثر.

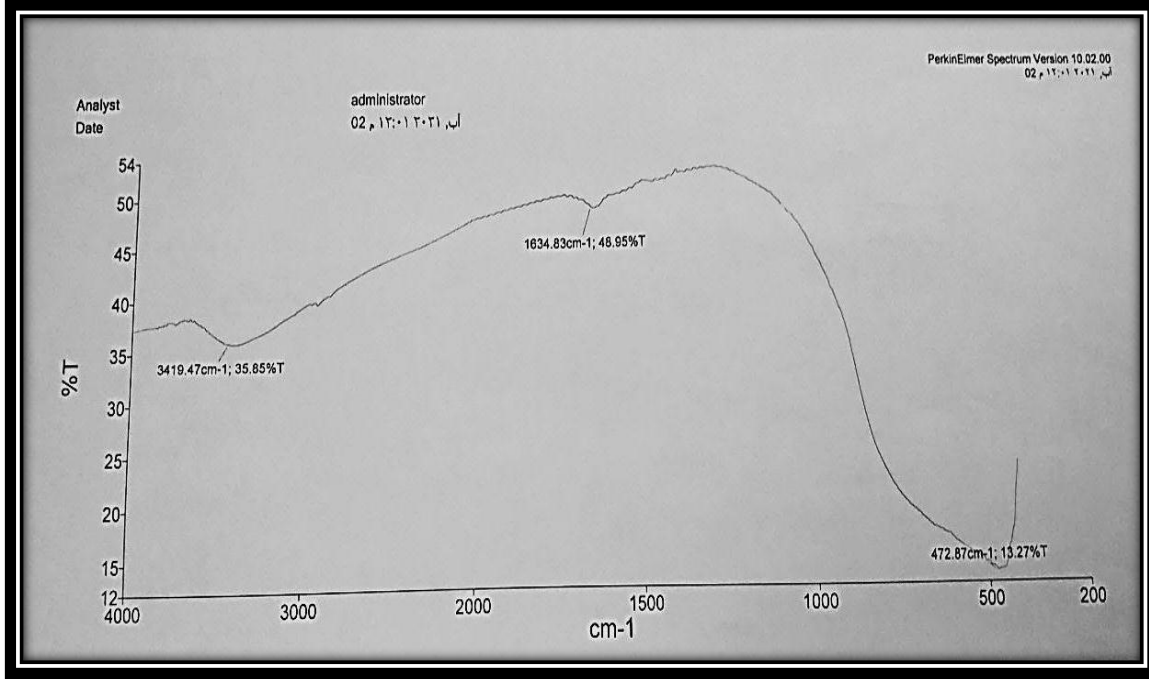


شكل (3-4) طيف الاشعة تحت الحمراء لأنابيب الكربون (A غير المفعّل) و(B المفعّل) .

#### 4-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNT).

#### Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (TiO<sub>2</sub>/MWCNT)

يبين الشكل (4-4) ظهور الحزم الاساسية لثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر (Anatase) وهي  $3419.47\text{ cm}^{-1}$  و  $1634.83\text{ cm}^{-1}$  و  $472.87\text{ cm}^{-1}$  [148]. إذ لوحظ إن الحزمة الواسعة عند  $3419.47\text{ cm}^{-1}$  في منطقة الترددات العالية قد ظهرت عند تردد ادنى لنفس المجموعة في كلا مكوني المترابك الاول يعود الى مجاميع الهيدروكسيل (Ti-OH) المتواجدة في الاوكسيد النانوي (TiO<sub>2</sub>) والذي ظهر عند  $3426.38\text{ cm}^{-1}$  والثاني يعود لمجموعة (OH) المرتبطة بسطوح انابيب الكربون النانوية المتعددة الجدران (MWCNTs) والتي ظهرت عند  $3443.72\text{ cm}^{-1}$  وهذا ناتج عن التداخل بين تلك المجاميع الفعالة مما ازاح ذلك التردد إلى قيم أدنى وهذا دلالة على امتزاج ثنائي أوكسيد التيتانيوم مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران.

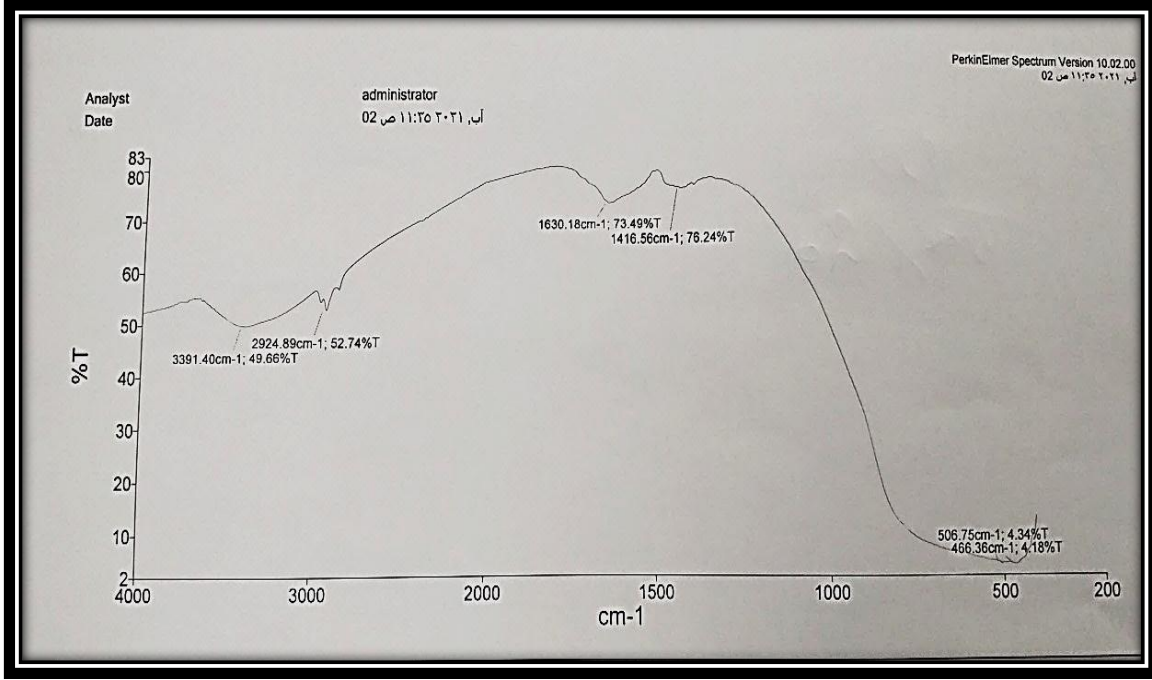


شكل (4-4) طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNT) .

#### 4- 1- 5 طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO)

#### Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (TiO<sub>2</sub>/GO)

يبين الشكل (4-5) ظهور الحزم الاساسية لثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر (Anatase) وهي  $3391.40 \text{ cm}^{-1}$  و  $1630.18 \text{ cm}^{-1}$  و  $466.36 \text{ cm}^{-1}$  [142]. كما يلاحظ أن الحزمة التي ظهرت في منطقة الترددات العالية عند  $3391 \text{ cm}^{-1}$  هي حزمة عريضة وواسعة بشكل أكبر مما تمت ملاحظه في المنطقة نفسها ولكلا الاوكسيدين النانويين المحضرين وسبب ذلك يعود الى التداخل الحاصل بين الاهتزازات المطية المتماثلة وغير المتماثلة لمجاميع (Ti-OH) مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في اوكسيد الكرافين النانوي. فكلما زادت تلك المجاميع أصبحت الحزمة أكثر اتساعا ويحدث العكس عند نقصان تلك المجاميع [149]. وأيضا يلاحظ ظهور قمتين عند  $2924.89 \text{ cm}^{-1}$  و  $2800 \text{ cm}^{-1}$  والتين تعودان إلى أوكسيد الكرافين. وهذا يدل على أن المترابك مكونا من كلا الاوكسيدين النانويين. إن المنطقة  $800-400 \text{ cm}^{-1}$  تعود للاهتزازات المطية والانحنائية لمجموعة (Ti-O-Ti) و (Ti-O) والتي ظهرت عند  $506.75 \text{ cm}^{-1}$  [150] اضافة الى (Ti-O-C) [151-152].



شكل (5-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO) .

### X-ray Diffraction

### 2-4 حيود الأشعة السينية

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لتحديد الشكل البلوري للدقائق النانوية المحضرة بالاعتماد على معاملات ميلر، وكذلك حساب الحجم الدائقي للمواد النانوية باستخدام علاقة ديبيي شرر الموضحة ادناه [125-128]:

$$D_{\text{crystallite size}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1-3)$$

اذ ان :

**D** : حجم الدقيقة النانوية .

**K** : عامل الشكل (Shape Factor) ، ويعتمد على شكل المادة .

$\lambda$  : يشير الى الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة على البلورة ويكون بحدود 0.154 nm .

$\beta$  : معدل منتصف الارتفاع الكلي للحزمة .

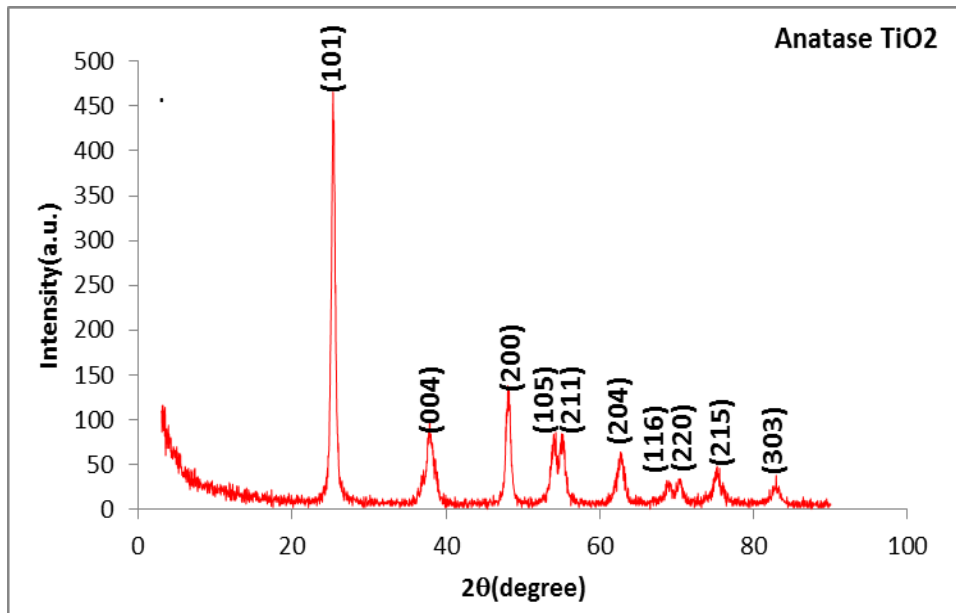
$\theta$  : زاوية حيود الشعاع .

#### 1-2-4 حيود الاشعة السينية لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) X-ray Diffraction Of

يبين الشكل (4-6) أهم القمم الأساسية التي تؤكد حصولنا على ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) النانوي من نوع (Anatase Phase) تحديداً [148]، [153]. والتي تتفق مع البطاقة (JCPDS-ICDD card:21-1227). إذ تم الحصول على القمم (Peaks) المختلفة و الخاصة بهذا الاوكسيد النانوي عند الزوايا (2θ) الخاصة بكل واحدة منها والواضحة في الشكل أدناه. (82.97°، 75.3°، 70.27°، 69.38°، 62.81°، 55.22°، 54.06°، 48.12°، 37.95°، 25.40°) وأن تلك القمم تتفق مع المعاملات الآتية (211)، (105)، (200)، (004)، (101) (204)، (116)، (220)، (215)، (303) على التوالي. إذ أن هذه النتائج المتحصل عليها مطابقة للأدبيات السابقة [154]. وبتطبيق علاقة ديبيي شرر (Debye-Scherrer) وجد ان معدل الحجم البلوري (Average crystallite size) يساوي (15.65) nm كما في الجدول (4-1).

جدول (4-1) اهم القيم التي تم الحصول عليها .

2θ	FWHM	d-Spacing (Å)	COSθ	D. crystallite size.(nm)
25.40	0.588	3.50	0.990	15.65
48.12	0.747	1.88	0.481	
37.95	0.712	2.36	0.992	



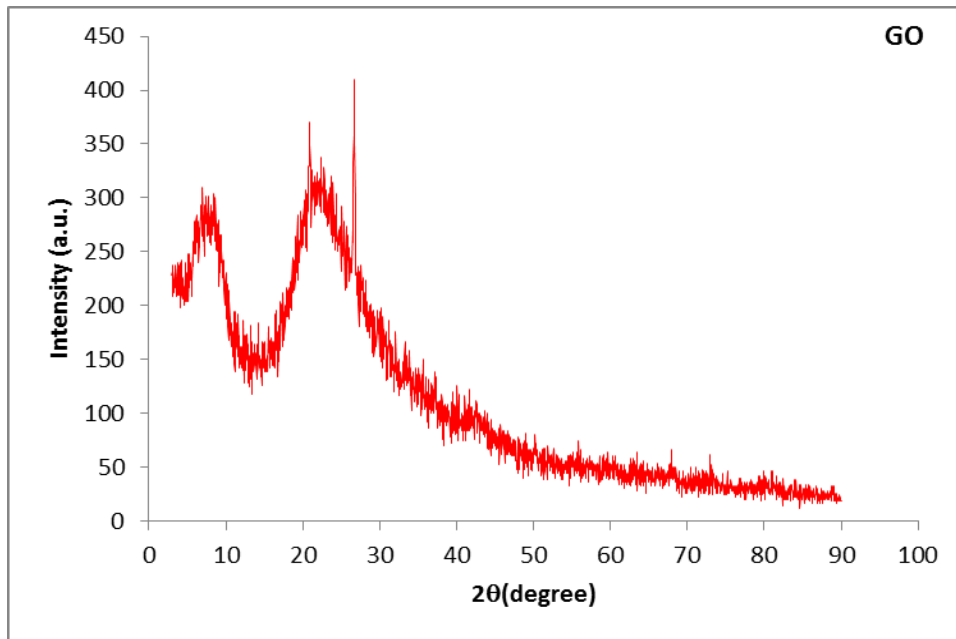
شكل (4-6) حيود الاشعة السينية لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر.

**2-2-4 حيود الأشعة السينية لأوكسيد الكرافين X-ray Diffraction Of (GO)**

يبين الشكل (7-4) القمم الأساسية لمنحنيات حيود الأشعة السينية (XRD) الخاصة بأوكسيد الكرافين النانوي (GO) المحضر. إذ نلاحظ ظهور قمتين واضحتين الأولى عند الزاوية  $(2\theta=26.81^\circ)$  إذ أن المستوى البلوري الذي تعود إليه هذه القمة أي (معامل ملر) يساوي (002)، والثانية عند الزاوية  $(2\theta=8.877^\circ)$  وقيمة معامل ملر الذي تعود إليه يساوي (011). إضافة إلى القمتين السابقتين ظهرت قمة صغيرة عند  $(2\theta=43.63^\circ)$  تعود الأوكسيد الكرافين والتي تشير إلى أن عملية الأكسدة للكرافايت (Graphaite) قد تمت بنجاح وتم الحصول على أوكسيد الكرافين النانوي. كما تم حساب معدل الحجم البلوري من خلال تطبيق معادلة ديبيي شرر إذ وجد أنه يساوي 8.247 nm كما في الجدول (2-4) [134][155-157].

جدول (2-4) أهم القيم التي تم الحصول عليها .

2θ	FWHM	d-Spacing (Å°)	COSθ	D <sub>crystallite size</sub> .(nm)
26.81	1.331	3.32	0.666	8.247
8.87	1.120	7.45	0.941	



شكل (7-4) حيود الأشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر.

3-2-4 حيود الاشعة السينية للمترابكين (TiO<sub>2</sub>/MWCNT) و (TiO<sub>2</sub>/GO)

X-ray Diffraction Of (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) and (TiO<sub>2</sub>/GO)

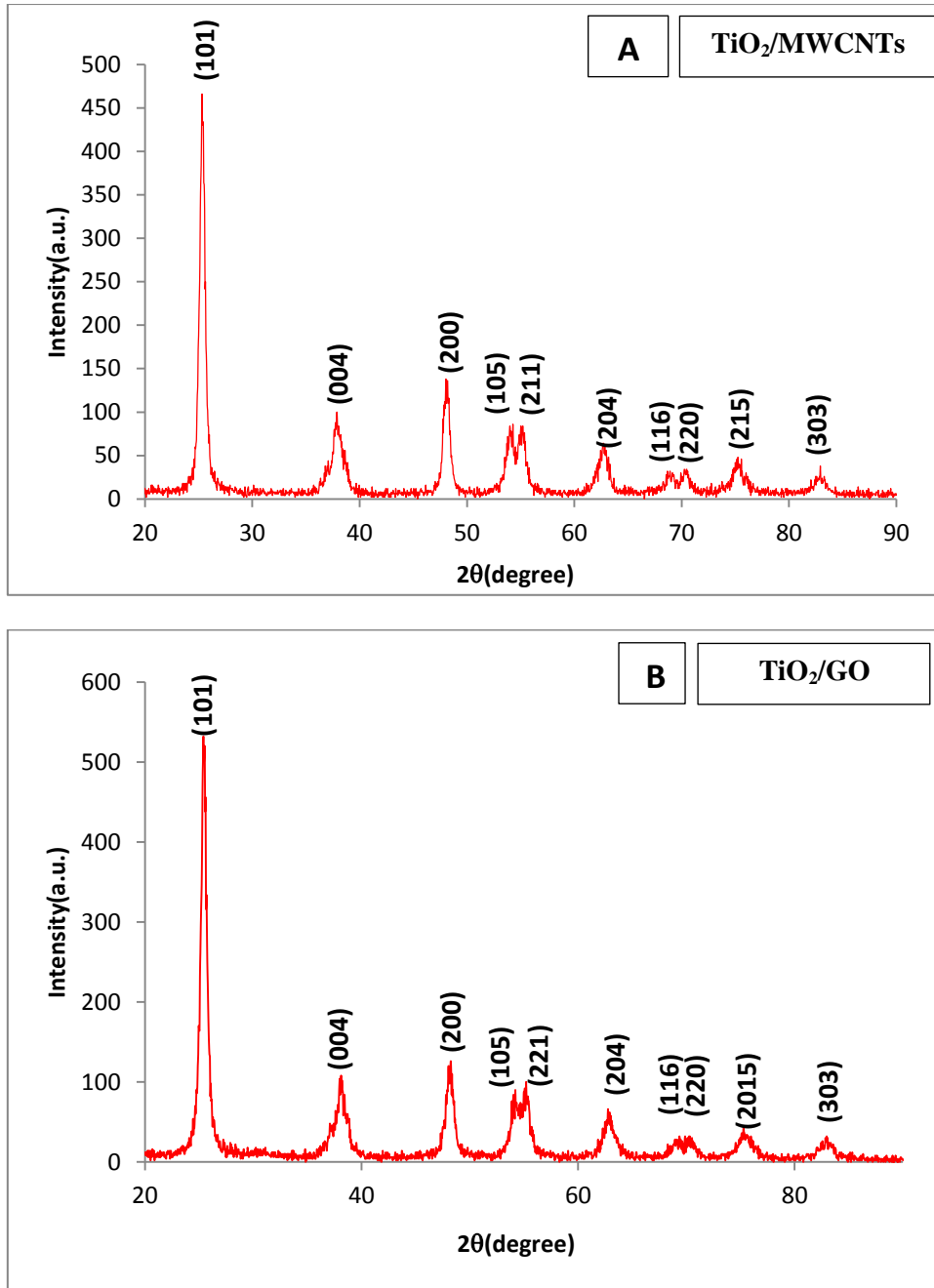
يبين الشكل (8-4) (A) و (B) القمم الاساسية التي تم الحصول عليها لقياس حيود الاشعة السينية (XRD) للعينات المقاسة ولكلا المترابكين الأول (TiO<sub>2</sub>/MWCNT) [158] والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) [159] وبشكل منفصل ، إذ اتضح ان القمم البارزة تعود لثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي (TiO<sub>2</sub>) من نوع (Anatase) [160-161]، والذي يشكل النسبة الاكبر من المترابكين مع عدم ملاحظة ظهور اي من القمم تشير إلى المواد النانوية الاخرى التي يتكون منها كلا المترابكين وهي الانابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs) في المترابك الاول، واكسيد الكرافين في المترابك الثاني (GO) بسبب النسبة القليلة منهما والداخلية في تكوين المترابكين، لكن حصل هنالك تغيير فقط في قيمة الزوايا، وهذا مشابه لما أشار إليه باحثون في دراسة سابقه [144]. لكن ما تمت ملاحظته هو أن هنالك تغيرا في معدل الحجم البلوري وكما هو مبين في الجدولين (3-4) و(4-4) الذين يشيران لتك القيم التي تم الحصول عليها ولكلا المترابكين الاول والثاني وعلى التوالي . إذ أن معدل الحجم البلوري قد تناقص ولكلا المترابكين عما كان عليه سابقا، ولكن بشكل أكبر للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO) . وهذا يدل على زيادة المساحة السطحية ومن ثم زيادة الكفاءة في عملية الامتزاز.

جدول (3-4) اهم القيم التي تم الحصول عليها .

A				
2θ	FWHM	d-Spacing (Å°)	COSθ	D <sub>crystallite size</sub> •(nm)
25.52	0.633	3.487	0.981	15.19 (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)
48.21	0.720	1.885	0.518	
38.05	0.703	2.362	0.984	

جدول (4-4) اهم القيم التي تم الحصول عليها .

B				
2θ	FWHM	d-Spacing (Å°)	COSθ	D <sub>crystallite size</sub> •(nm)
25.37	0.613	3.50	0.992	14.90 (TiO <sub>2</sub> /GO)
48.08	0.734	1.89	0.462	
37.95	0.970	2.36	0.992	



شكل (8-4) (A) و (B) XRD للمترابيين ( $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ ) و ( $\text{TiO}_2/\text{GO}$ ).



Atomic Force Microscopy (AFM)

3-4 مجهر القوة الذرية

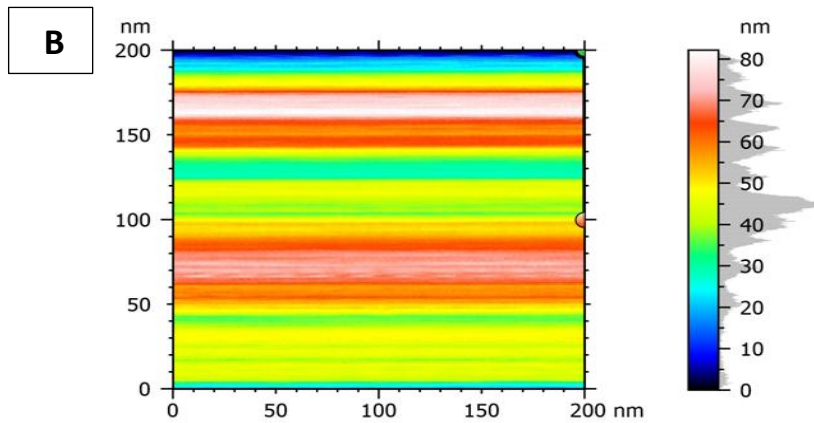
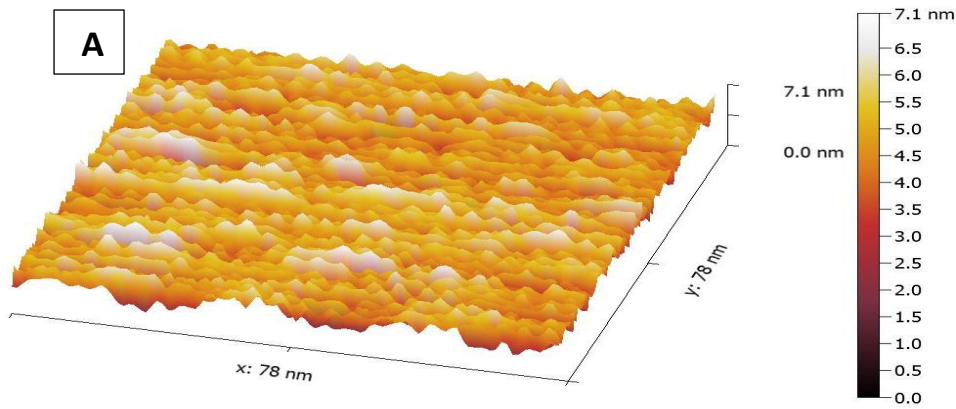
يعد قياس مجهر القوة الذرية من المقاييس المعتبرة لتشخيص المواد النانوية [129].

1-3-4 قياس مجهر القوة الذرية لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر

Measure Atomic Force Microscopy of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

جدول (5-4) اهم القيم والمعلومات التي تم الحصول عليها .

Amplitude Factors	
1- Mean height (Sa)	13.00 nm
2- Root mean square height (Sq)	16.03 nm
3- Surface skewness (SsK)	-0.2838
4- Surface kurtosis (SKu)	2.913
5- Maximum peak height (Sp)	33.04 nm
6- Maximum pit height (Sv)	49.07 nm
7- Maximum height (Sz)	82.11 nm
8- Developed interfacial area ratio (Sdr)	159.07%



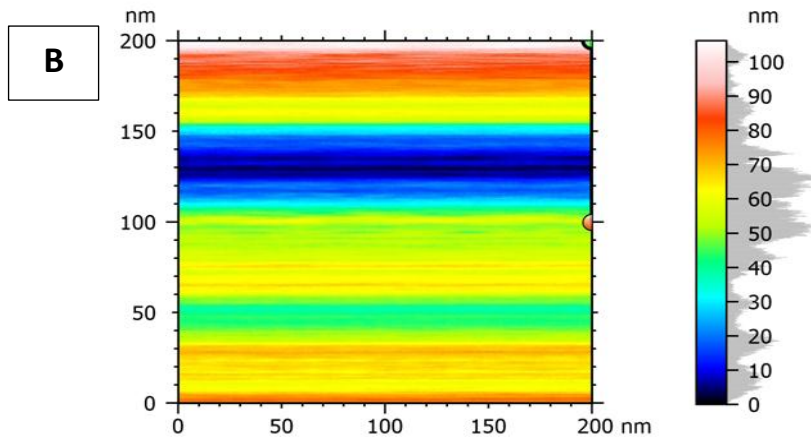
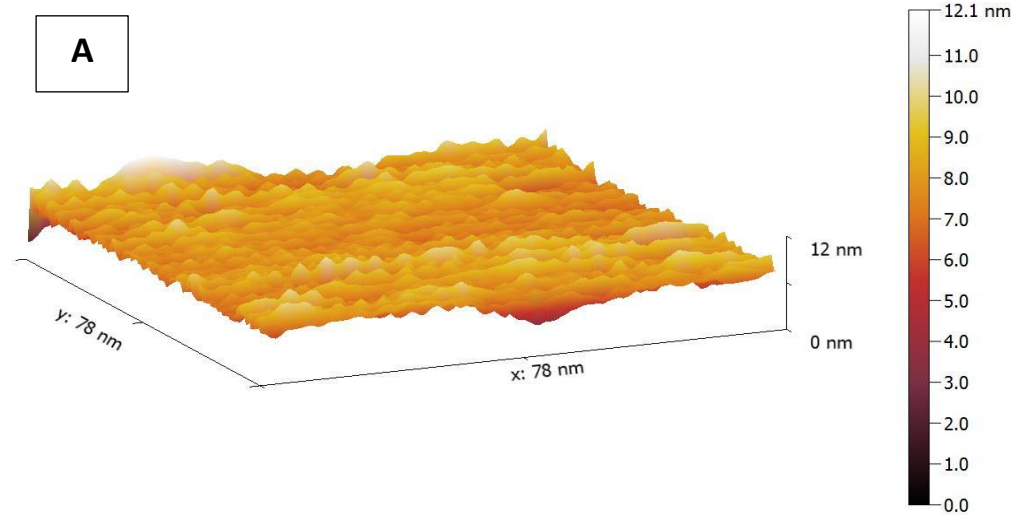
شكل (9-4) (A) و (B) قياس مجهر القوة الذرية لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي.

2-3-4 قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر.

Measure Atomic Force Microscopy of GO Nanoparticles

جدول (6-4) اهم القيم والمعلومات التي تم الحصول عليها.

Amplitude Factors	
1- Mean height (Sa)	18.21 nm
2- Root mean square height (Sq)	23.26 nm
3- Surface skewness (SsK)	- 0.35
4- Surface kurtosis (SKu)	2.639
5- Maximum peak height (Sp)	53.92 nm
6- Maximum pit height (Sv)	52.19 nm
7- Maximum height (Sz)	106.1 nm
8- Developed interfacial area ratio (Sdr)	200.6 %



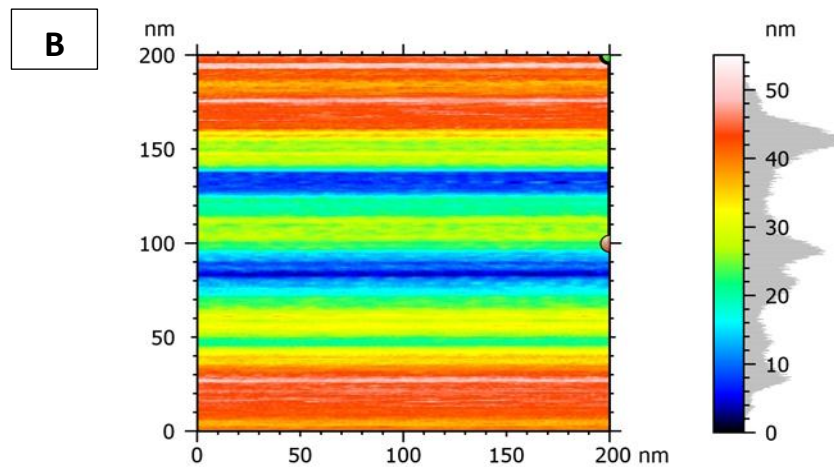
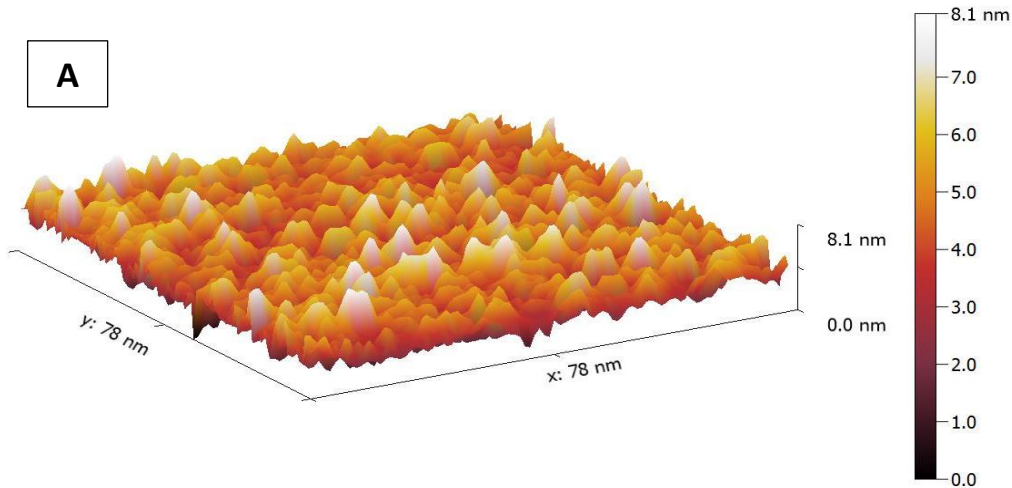
شكل (10-4) (A) (B) قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد الكرافين النانوي المحضر .

3-3-4 قياس مجهر القوة الذرية للمادة النانوية (MWCNTs).

Measure Atomic Force Microscopy of MWCNTs Nanoparticles

جدول (7-4) اهم القيم والمعلومات التي تم الحصول عليها .

Amplitude Factors	
1- Mean height (Sa)	10.54 nm
2- Root mean square height (Sq)	12.28 nm
3- Surface skewness (SsK)	- 0.2967
4- Surface kurtosis (SKu)	1.981 nm
5- Maximum peak height (Sp)	25.34 nm
6- Maximum pit height (Sv)	29.70 nm
7- Maximum height (Sz)	55.04 nm
8- Developed interfacial area ratio (Sdr)	159.5 %



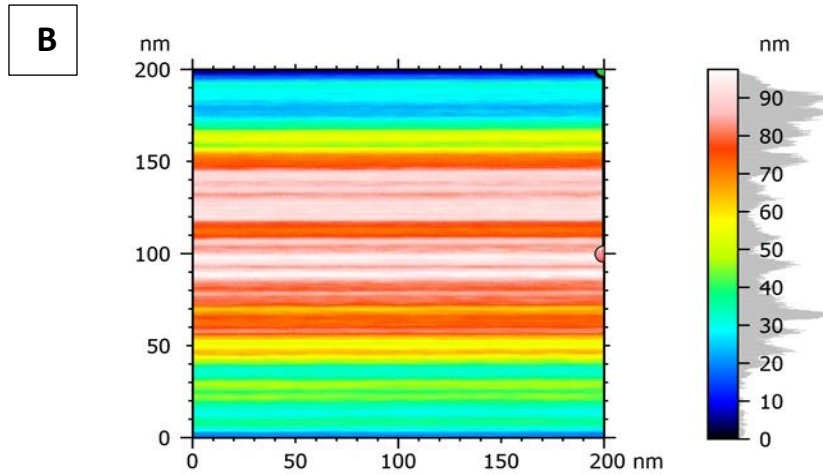
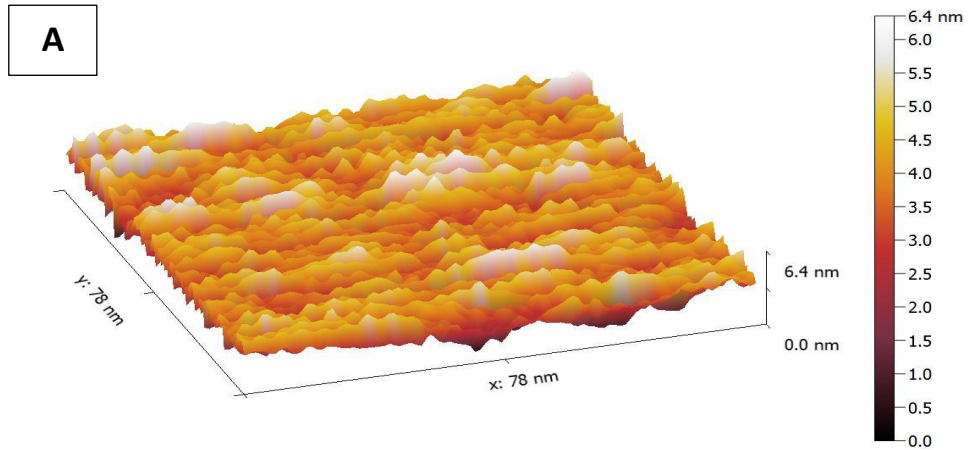
شكل (11-4) (A) (B) قياس مجهر القوة الذرية للمادة النانوية (MWCNTs) .

4-3-4 قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNT)

Measure Atomic Force Microscopy of (TiO<sub>2</sub>/MWCNT) Nanoparticles.

جدول (8-4) أهم القيم والمعلومات التي تم الحصول عليها .

Amplitude Factors	
1- Mean height (Sa)	22.62 nm
2- Root mean square height (Sq)	24.92 nm
3- Surface skewness (SsK)	-0.2496
4- Surface kurtosis (SKu)	1.668
5- Maximum peak height (Sp)	37.98 nm
6- Maximum pit height (Sv)	59.44 nm
7- Maximum height (Sz)	97.41 nm
8- Developed interfacial area ratio (Sdr)	210.3 %



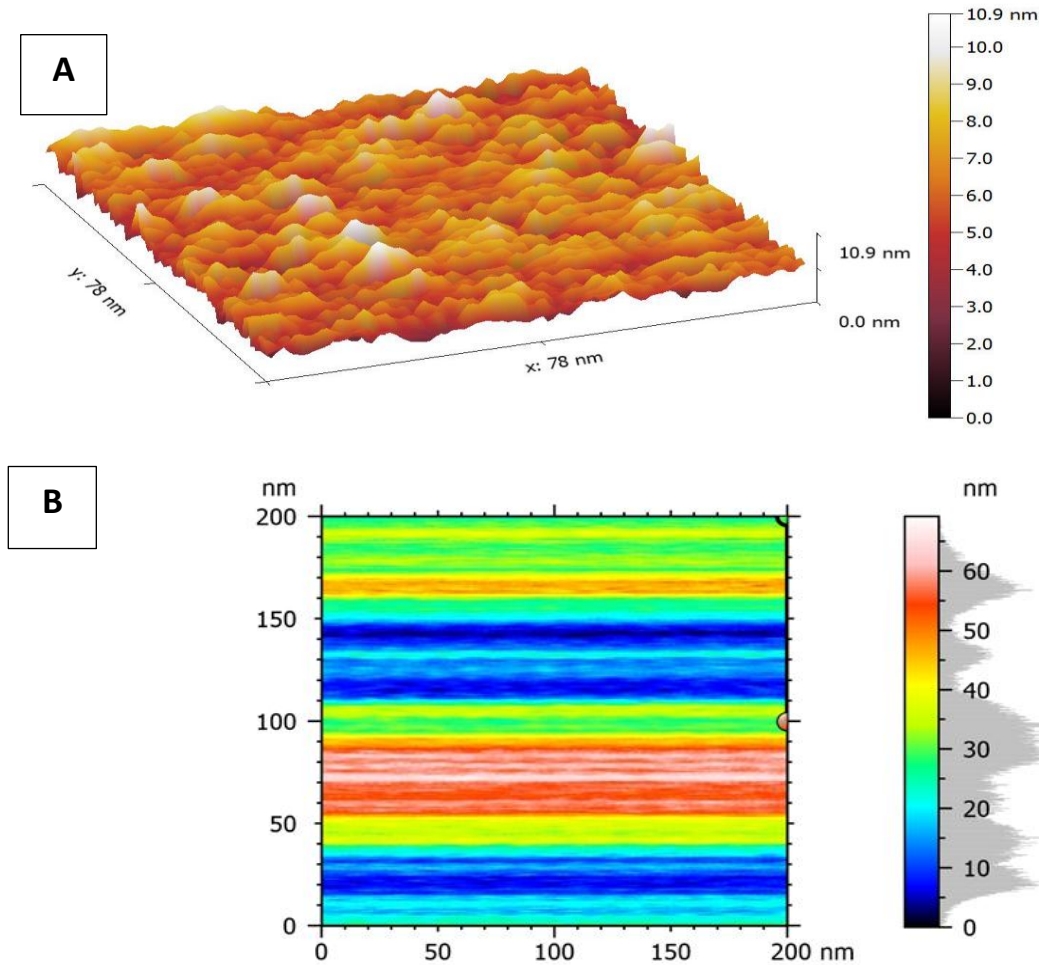
شكل (12-4) (A) (B) قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNT)

5-3-4 قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO)

Measure Atomic Force Microscopy of (TiO<sub>2</sub>/GO) Nanoparticles.

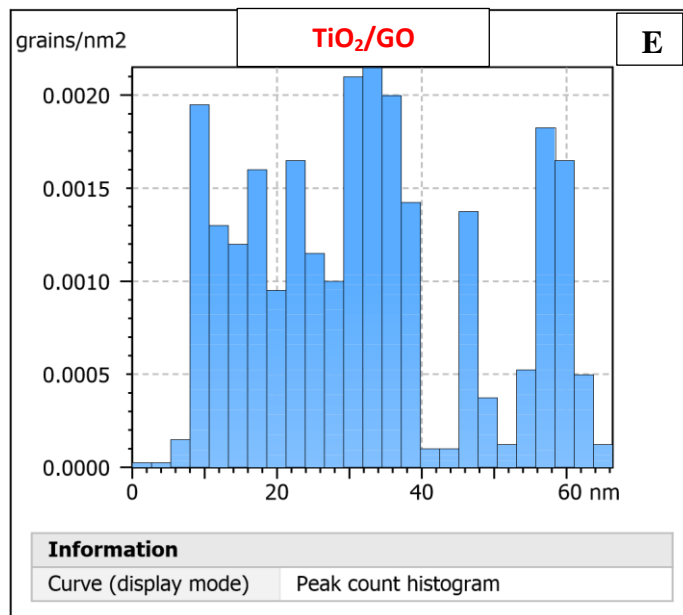
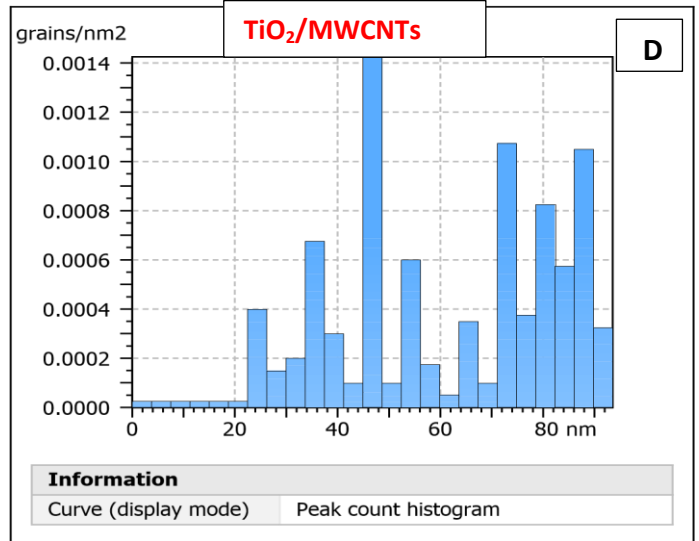
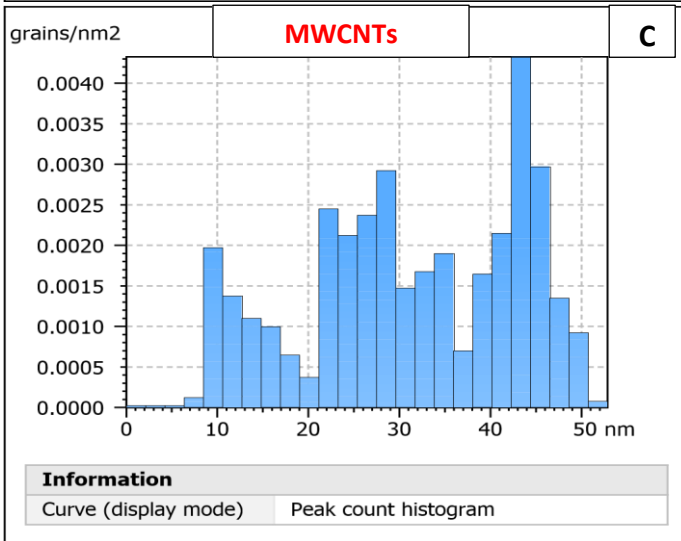
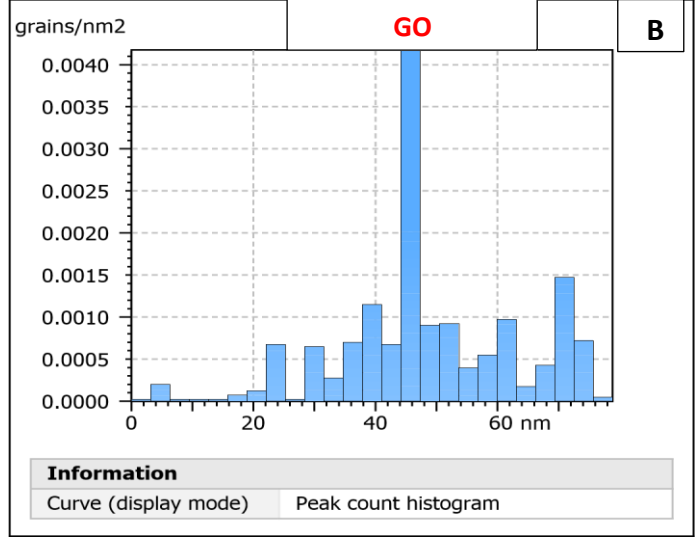
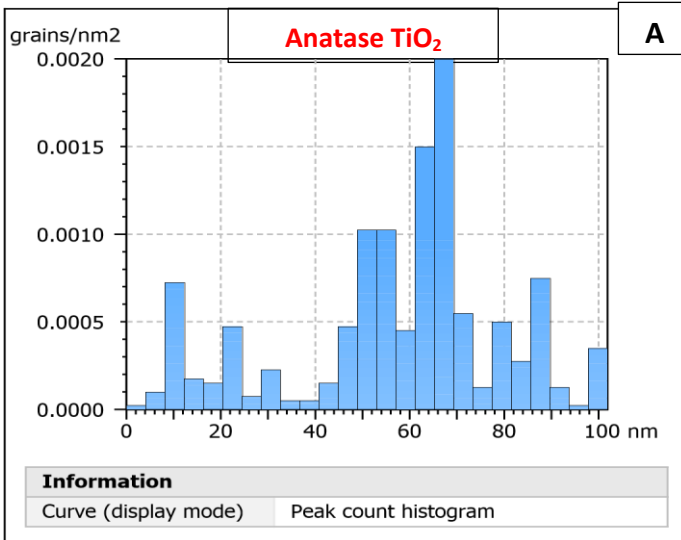
جدول (9-4) اهم القيم والمعلومات التي تم الحصول عليها .

Amplitude Factors	
1- Mean height (Sa)	13.57 nm
2- Root mean square height (Sq)	16.54 nm
3- Surface skewness (SsK)	0.3791
4- Surface kurtosis (SKu)	2.142
5- Maximum peak height (Sp)	39.32 nm
6- Maximum pit height (Sv)	29.82 nm
7- Maximum height (Sz)	69.14 nm
8- Developed interfacial area ratio (Sdr)	225.0 %



شكل (13-4) (A) (B) قياس مجهر القوة الذرية للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO).





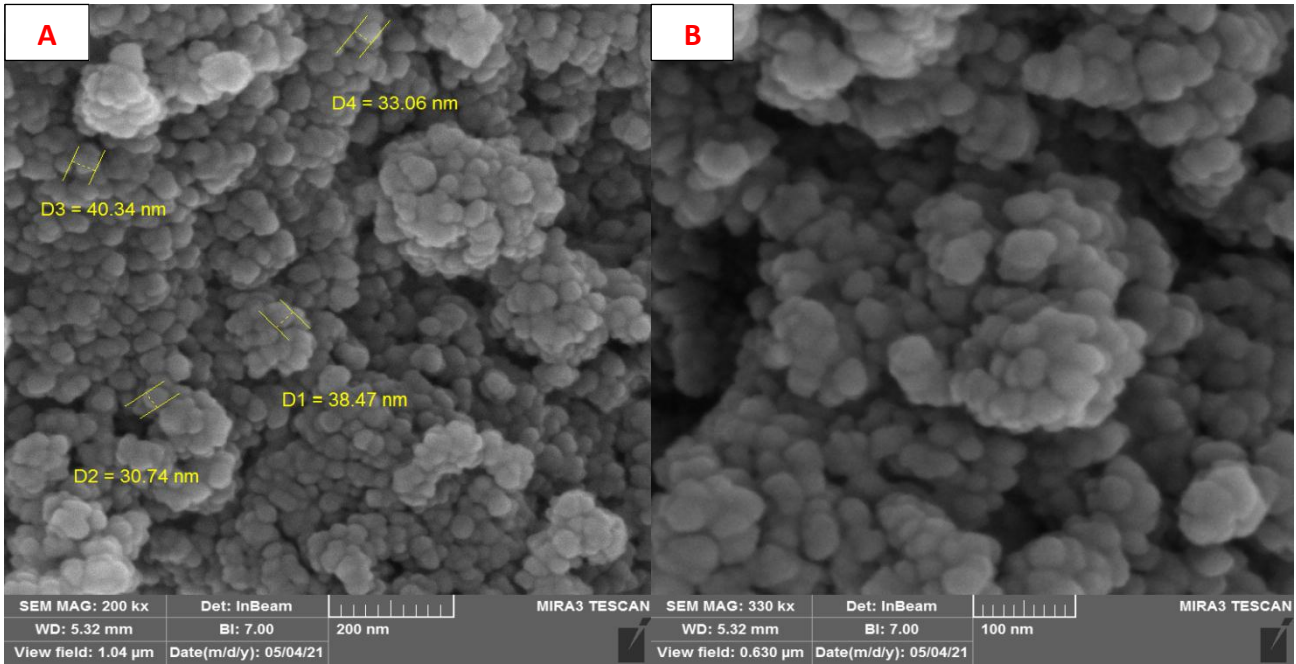
شكل (14-4) (A)، (B)، (C)، (D)، (E) توزيع الجسيمات النانوية للمواد والمترابكات.

## 4-4 مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح

## Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

1-4-4 قياس مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي ( $\text{TiO}_2$ )Measure(FESEM) for Anatase ( $\text{TiO}_2$ )

يبين الشكل (4-15) (A) (B) صوراً لقياس FESEM التي تم الحصول عليها لجسيمات الاوكسيد ( $\text{TiO}_2$  Anatase) المحضرة . إذ وُجد أن الجسيمات لها اشكالاً كروية (Spherical Shapes) [162]. وإن اختلاف الحجم النانوي يعود الى اختلاف النسب بين المذاب والمذيب اذ يتم السيطرة على التنوي (Nucleation) من خلال التحكم في هاتين النسبتين فكلما زادت نسبة المذاب الى المذيب كلما حصل هنالك زيادة في حجم الجسيمات النانوية، وان افضل المذيبات المستعملة هو الماء [163-165] وان اصغر قطر نانوي تم الحصول عليه هو ( $D_2=30.74 \text{ nm}$ ) .

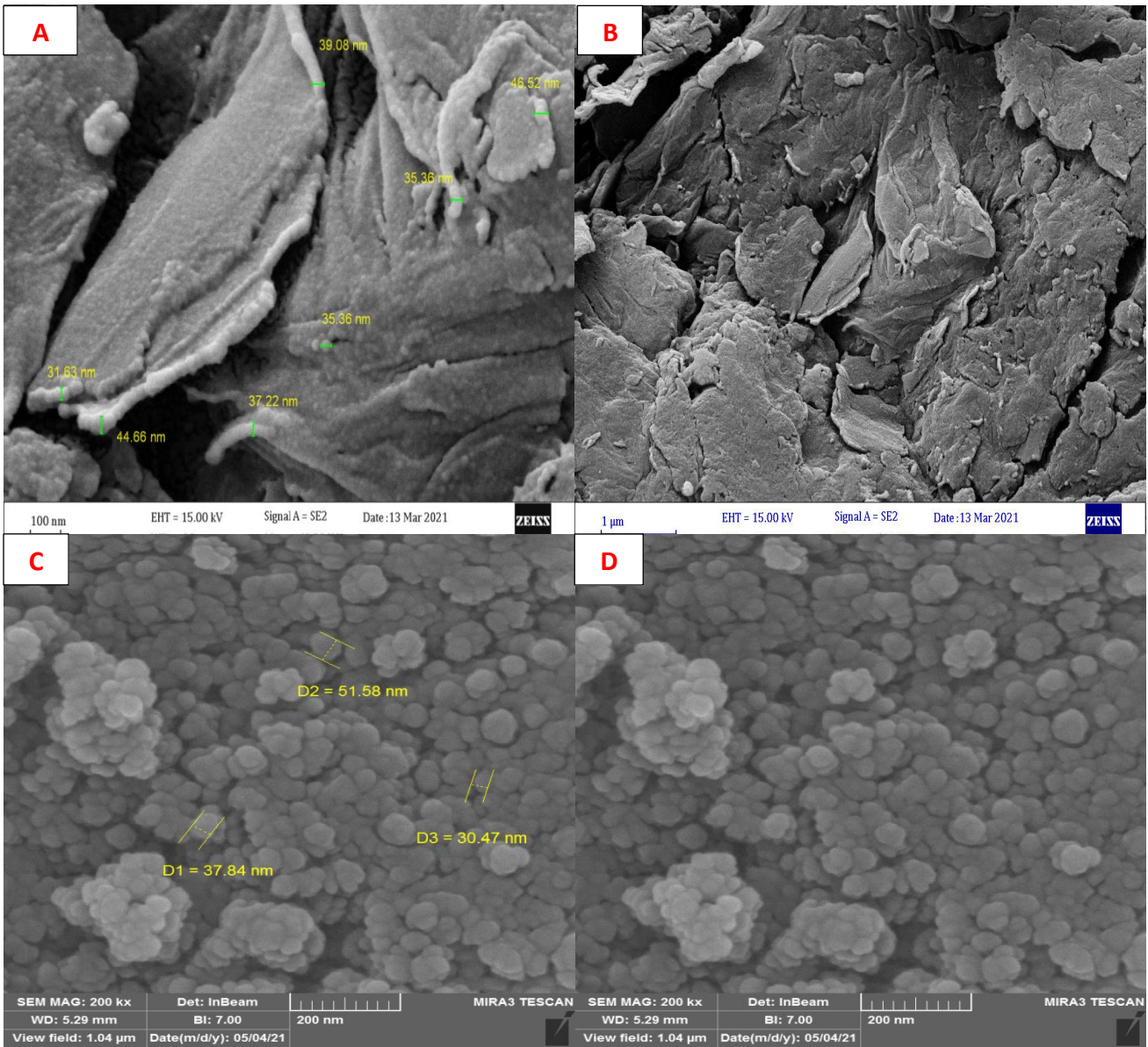


شكل (4-15) (A) (B) صور لقياس FESEM لمادة ( $\text{TiO}_2$  Anatase) المحضرة .

2-4-4 قياس مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح للمواد (GO) و (TiO<sub>2</sub>/GO).

Measure(FESEM) for (GO) And (TiO<sub>2</sub>/GO).

يبين الشكل (16-4) (A) (B) صوراً لقياس FESEM المتحصل عليها لمادة اوكسيد الكرافين النانوي المحضر والتي تظهر بكل وضوح ان تلك المادة مؤلفة من طبقات مفصولة فوق بعضها البعض، [167-166]. وأن الصورتين (C)،(D)، تعودان للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO) ولا تظهران صفائح اوكسيد الكرافين بشكل واضح لكون ما تم استعماله في عملية تحضير المترابك من اوكسيد الكرافين النانوي هو نسبة قليلة جدا بالمقارنة مع كمية (TiO<sub>2</sub>) النانوي، [168] واصغر قطر نانوي لأوكسيد الكرافين وجد (D=31.63) nm وللمترابك وجد (D3=30.47 nm).



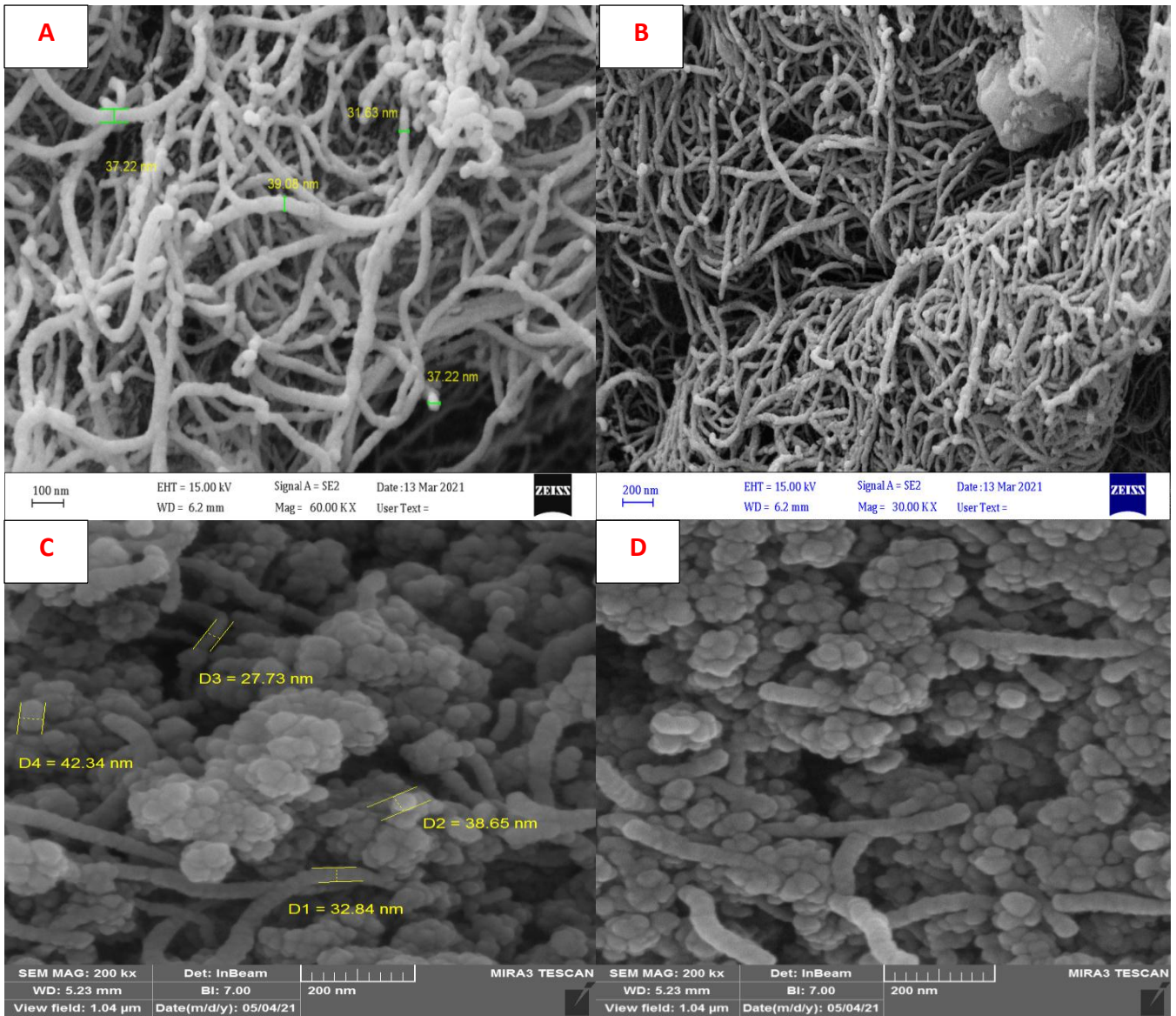
شكل (16-4) (A) (B) صور FESEM للأوكسيد النانوي (GO)، بينما (C) (D) تعود للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO).



3-4-4 قياس مجهر الانبعاث الالكتروني الماسح (MWCNTs) و (TiO<sub>2</sub>/MWCNT)

Measure(FESEM) for (MWCNTs) And (TiO<sub>2</sub>/MWCNT)

يبين الشكل (17-4) صوراً FESEM المتحصل عليها لكل من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) التي يظهر شكلها الانبوبي بشكل واضح في الصورتين (A)،(B)، والمتراكب (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) [171-169]. وان الصورتين (C)،(D) تظهران مادة اوكسيد التيتانيوم وهي ذات النسبة الأكبر ومع ذلك تظهر الانابيب النانوية الكربونية بشكل واضح على الرغم من الكمية القليلة جدا منها والمستعملة في عملية تحضير المتراكب. وان اصغر الاقطار النانوية التي تم الحصول عليها هي (D=27.73 و D=31.63) nm لأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران وللمترابك وعلى التوالي.

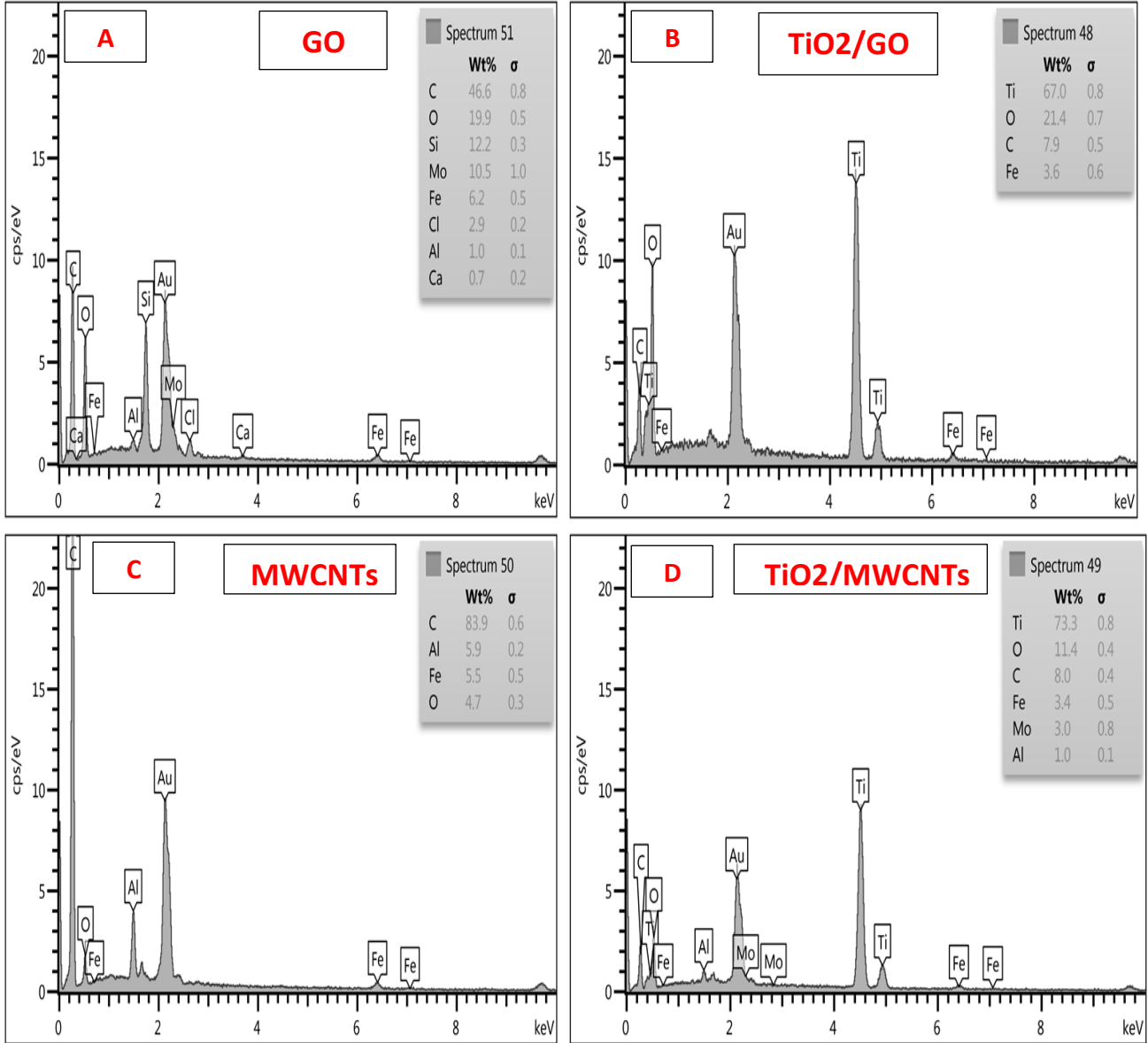


شكل (17-4) (A) (B) صور FESEM لمادة (MWCNTs)، بينما (C) (D) تعود للمترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCN)

5-4 مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة فوق البنفسجية

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

إن نتائج تحليل (EDX) أوضحت نسب العناصر الداخلة في تركيب المواد النانوي وكذلك نسبة توأجدها في المتراكبات المحضرة ، وكما في الشكل (18-4).



شكل (18-4) (A)، (B)، (C)، (D) تحليل (EDX) لكل من المواد النانوية والمتراكبات .

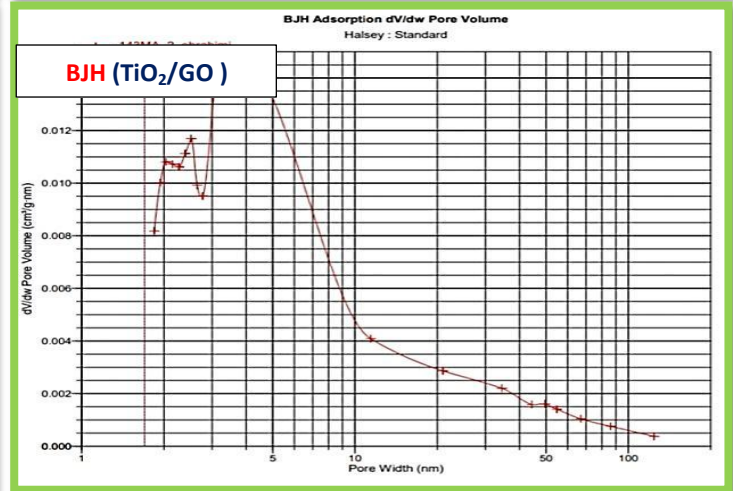
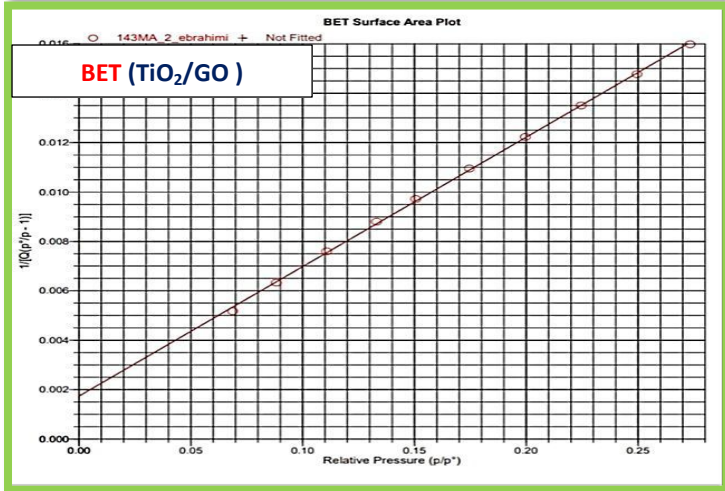
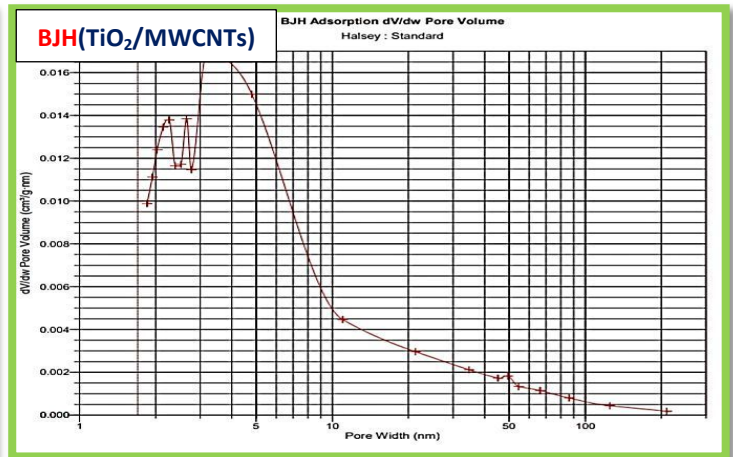
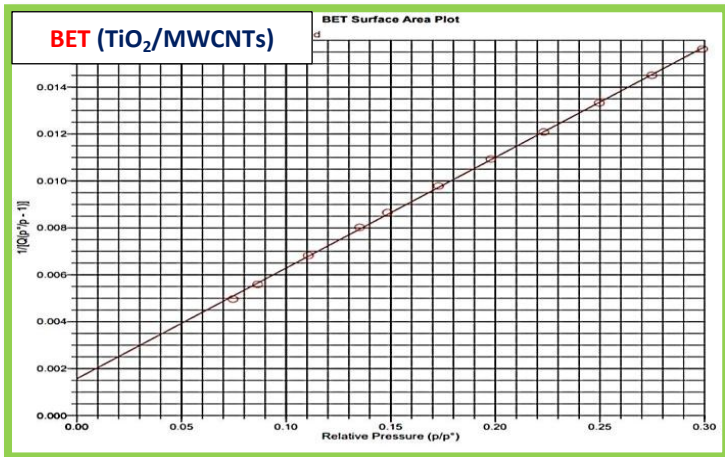
Surfase area analysis (BET,BJH)

6-4 تحليل المساحة السطحية

تقنية (BET) تستعمل للتعرف على المساحة السطحية والحجم المسامي من خلال ايزوثيرمات (الامتزاز – الابتزاز). اما (BJH) فهي تقنية مرافقة لقياس المساحة السطحية تفيد بمعرفة القطر المسامي والتوزيع المسامي للجسيمات المكونة للمتراكبات المحضرة [173-172]. والجدول (10-4) يضم القيم المتحصل عليها، كما يشير الشكل (19-4) الى المساحة السطحية والتوزيع المسامي للسطوح المازة.

جدول (10-4) القيم والمعلومات التي تم الحصول عليها .

Amplitude Factors	(TiO <sub>2</sub> /GO)	(TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)
Total Surface Area (BET).	80.39 m <sup>2</sup> /g	89.30 m <sup>2</sup> /g
Adsorption average pore diameter.	8.610 nm	8.278 nm
Total pore volume of pores.	0.195 cm <sup>3</sup> /g	0.184 cm <sup>3</sup> /g
Average Particle Size.	74.63 nm	67.188 nm
BJH. Adsorption average pore width.	8.911 nm	9.499 nm



شكل (19-4) يبين المساحة السطحية (BET) والتوزيع المسامي (BJH) للسطوح المحضرة

Optimum Condition of Adsorption

7-4 تحديد الظروف المثلى للامتزاز

Equilibrium Time of Adsorption

1-7-4 زمن الاتزان للامتزاز

تمت دراسة تأثير زمن الاتزان لعملية الامتزاز للصبغتين السفرائين وفوشين القاعدية على سطحي المتراكبين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>) ، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO). والجدولين الاول (11-4) يبين أن أعلى نسبة إزالة لصبغة السفرائين على سطحي المتراكبين النانويين الاول عند (30) min ، والثاني وجد عند (40) min. اما الجدول الثاني (4-12) يبين ان اعلى نسبة ازالة لصبغة فوشين حصل عند (40) min و (20) min للسطحين الاول والثاني وعلى التوالي. والشكلين (4-20)، (4-21) يبينان النتائج العملية بيانيا وللصبغتين المذكوتين انفا وعلى التوالي ، ومن ملاحظة الاشكال يتبين ان نسبة الازالة تزداد في البداية نتيجة لعدم انشغال المواقع الفعالة للسطح الماز وكثرة عددها مع وجود تركيز عالي من جزيئات الصبغة لحين الوصول الى زمن الاتزان الخاص بكل صبغة مع السطح المحدد تبدأ نسبة الازالة بالانخفاض التدريجي نتيجة لانشغال المواقع الفعالة للسطح وبالتالي هذه الازمان تم اعتمادها في بقية التجارب . ويمكن حساب النسبة المئوية للإزالة حسب العلاقة الآتية .

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2 - 4)$$

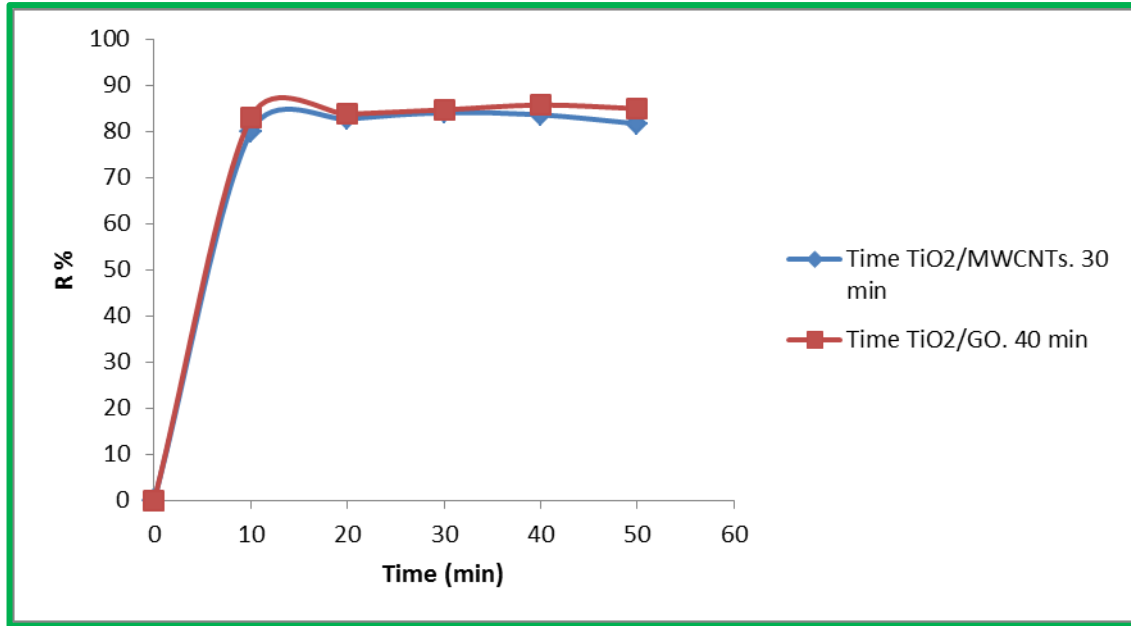
%R : النسبة المئوية للإزالة .

C<sub>0</sub> : التركيز الابتدائي (ppm) .

C<sub>e</sub> : التركيز النهائي (ppm) .

جدول (11-4) تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة السفرائين وعلى سطحي المتراكبين النانويين (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>) و (TiO<sub>2</sub>/GO) .

Time(min)	(TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>s</sub> )		(TiO <sub>2</sub> /GO)	
	C <sub>e</sub> (ppm)	R %	C <sub>e</sub> (ppm)	R %
0	10	0	10	0
10	2.00	79.91	1.70	82.98
20	1.73	82.65	1.62	83.72
30	1.59	84.02	1.53	84.67
40	1.64	83.59	1.42	85.70
50	1.83	81.63	1.50	84.93

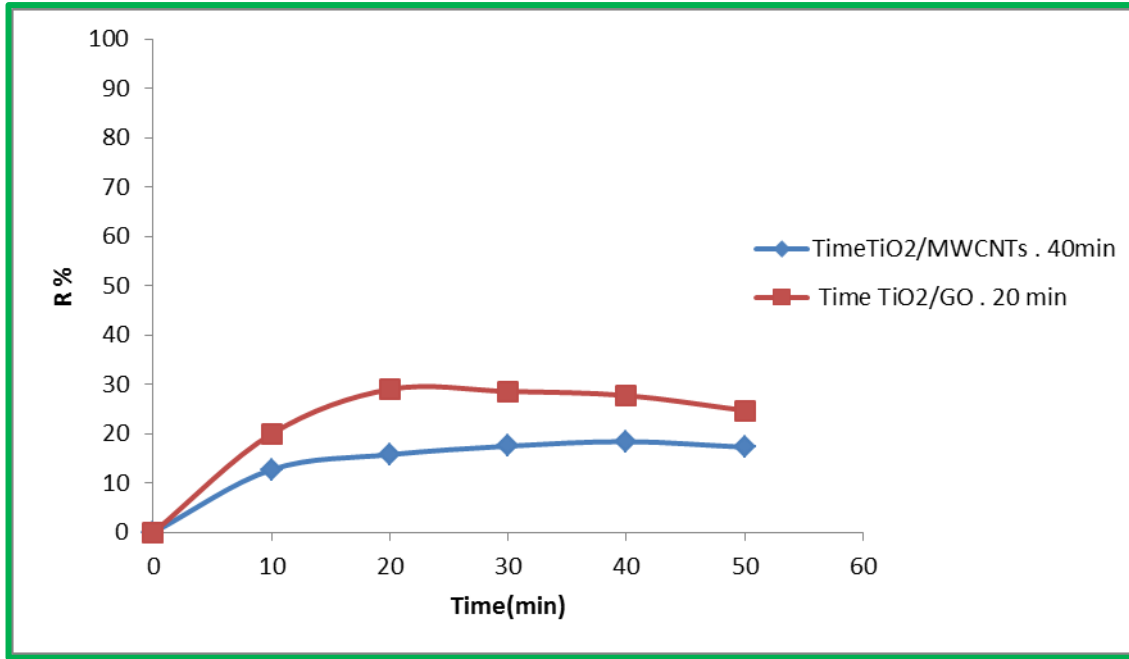


شكل (4-20) تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة السفرايين وعلى كلا السطحين المازين .

جدول (4-12) تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة فوشين القاعدية وعلى سطحي المتراكبين النانويين (TiO<sub>2</sub>/GO) (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>).

Time(min)	(TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )		(TiO <sub>2</sub> /GO)	
	C <sub>e</sub> (ppm)	R %	C <sub>e</sub> (ppm)	R %
0	10	0	10	0
10	8.72	12.72	8.00	19.98
20	8.42	15.77	7.09	29.00
30	8.25	17.50	7.14	28.58
40	8.15	18.40	7.22	27.76
50	8.27	17.29	7.52	24.71





شكل (4-21) تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة فوشين القاعدية وعلى كلا السطحين المازين .

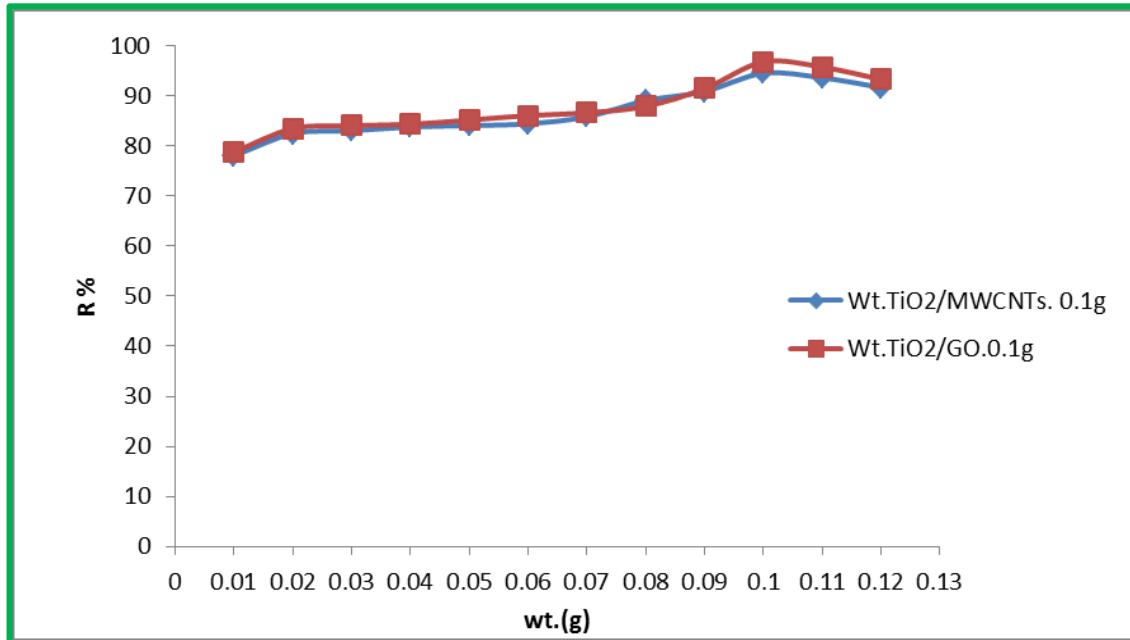
#### Effect Adsorbent Wight

#### 2-7 4 تأثير وزن السطح الماز

لقد تمت دراسة تأثير وزن السطح الماز على كفاءة الازالة لصبغتي السفرانين وفوشين القاعدية من محاليلهما المائية. إذ أن النتائج الموضحة في الجدولين (4-13) ، (4-14) والشكلين (4-22) ، (4-23) تبين أن نسبة ازالة الصبغة تمر بمرحلتين مع زيادة جرعة الماز الاولى وتزداد بشكل طردي لحين الوصول إلى الاوزان المشار إليها في الاشكال آنفة الذكر ،بعد ذلك تبدأ المرحلة الثانية الانخفاض التدريجي مع زيادة نسبة الجرعة ، ويعود السبب في ذلك إلى أن المواقع الفعالة غير مشغولة وكثيرة العدد وتزداد بزيادة الجرعة لحين الوصول الى مرحلة التشبع وتبدأ نسبة الإزالة بالانخفاض نتيجة لزيادة عدد المواقع الفعالة بشكل أكثر مما هو مطلوب ومن ثم سوف تعمل هذه الزيادة على عدم استخدام هذه المواقع النشطة بشكل فعال وتقليل فعالية وكفاءة المواقع الفعالة الأخرى . وتم ملاحظته ذلك عمليا من خلال انخفاض نسبة الازالة . وهذا مشابه لما اشار اليه مجموعة من الباحثين في دراسات سابقة [174-175]. نتيجة لذلك تم اجراء الاختبارات الاتية بكمية مازة ثابتة وهي الكمية المثالية المبينة في الجداول (4-13) (4-14) الخاصة بكل صبغة ومع كلا السطحين.

جدول (4-13) تأثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة السفرانين على سطحي المترابين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO).

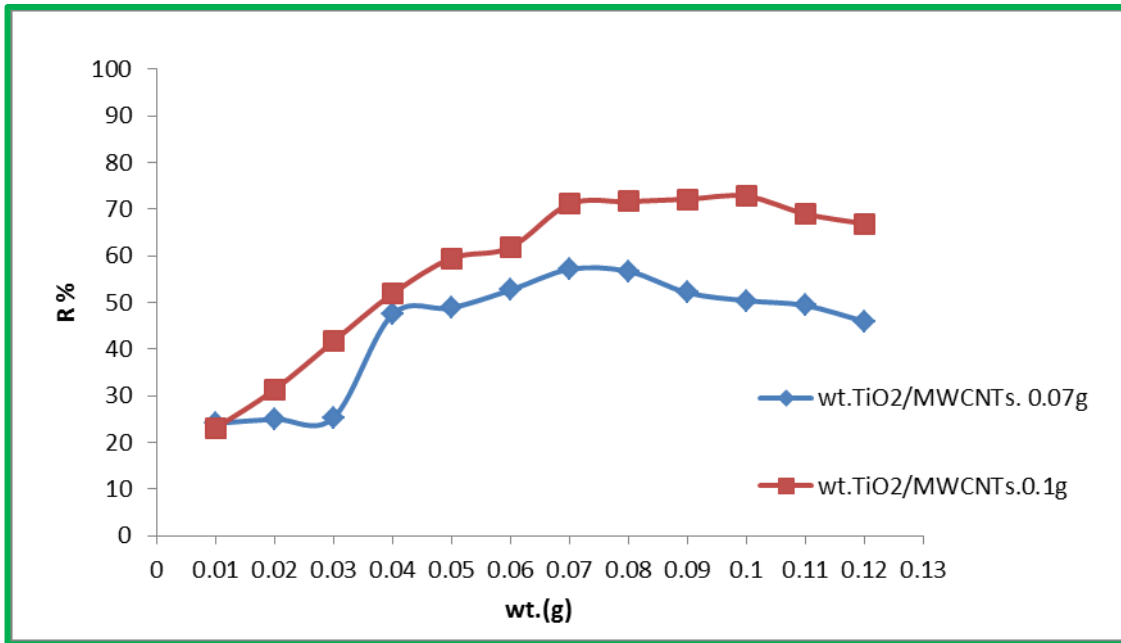
Wt	C <sub>o</sub> (ppm)	(TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)		(TiO <sub>2</sub> /GO)	
		C <sub>e</sub> (ppm)	%R	C <sub>e</sub> (ppm)	%R
0.01	10	2.19	78.02	2.12	78.76
0.02	10	1.75	82.43	1.65	83.46
0.03	10	1.69	83.02	1.59	84.03
0.04	10	1.62	83.75	1.56	84.30
0.05	10	1.59	84.06	1.48	85.15
0.06	10	1.56	84.39	1.39	86.04
0.07	10	1.41	85.81	1.33	86.61
0.08	10	1.09	89.02	1.21	87.89
0.09	10	0.91	90.85	0.85	91.42
0.1	10	0.55	94.49	0.32	96.76
0.11	10	0.63	93.60	0.42	95.73
0.12	10	0.83	91.65	0.67	93.26



شكل (4-22) تأثير الوزن على ازالة صبغة السفرانين وعلى كلا السطحين المازين .

جدول (4-14) تأثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطحي المتراكبين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO).

Wt	C <sub>o</sub> (ppm)	(TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )		(TiO <sub>2</sub> /GO)	
		C <sub>e</sub> (ppm)	%R	C <sub>e</sub> (ppm)	%R
0.01	10	7.59	24.08	7.69	23.03
0.02	10	7.50	25.00	6.87	31.28
0.03	10	7.47	25.26	5.83	41.62
0.04	10	5.26	47.38	4.81	51.83
0.05	10	5.11	48.82	4.05	59.42
0.06	10	4.73	52.61	3.82	61.78
0.07	10	4.29	57.06	2.89	71.07
0.08	10	4.33	56.67	2.84	71.59
0.09	10	4.79	52.09	2.78	72.12
0.1	10	4.96	50.39	2.72	72.77
0.11	10	5.06	49.34	3.10	68.97
0.12	10	5.40	45.94	3.31	66.88



شكل (4-23) تأثير الوزن على ازالة صبغة فوشين القاعدية وعلى كلا السطحين المازين .



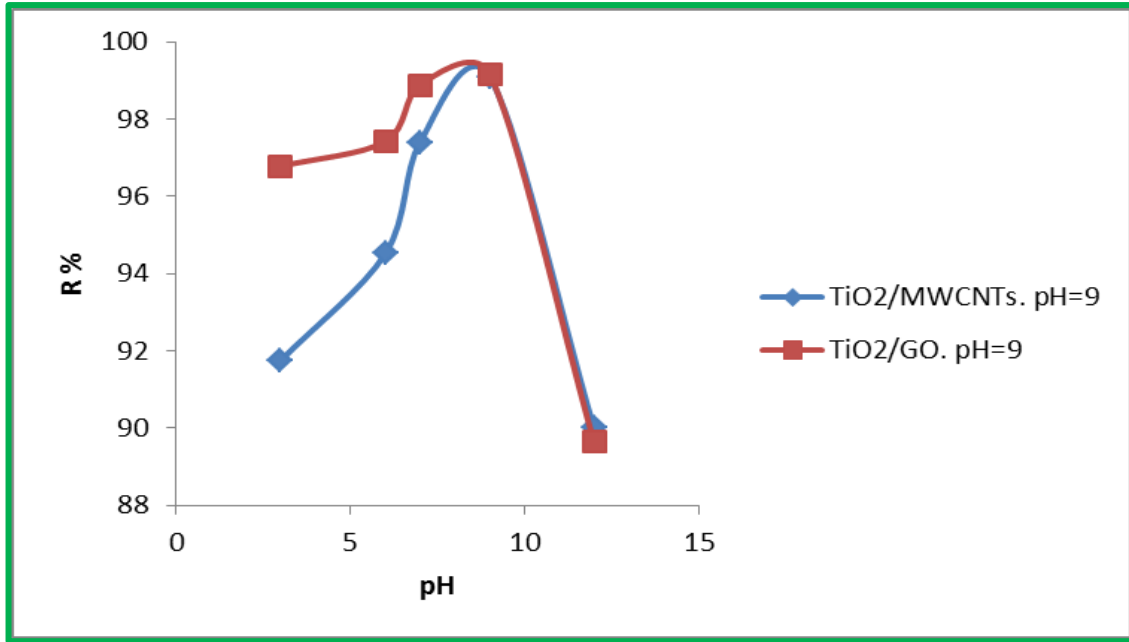
3-7-4 تأثير الدالة الحامضية

Effect OF pH

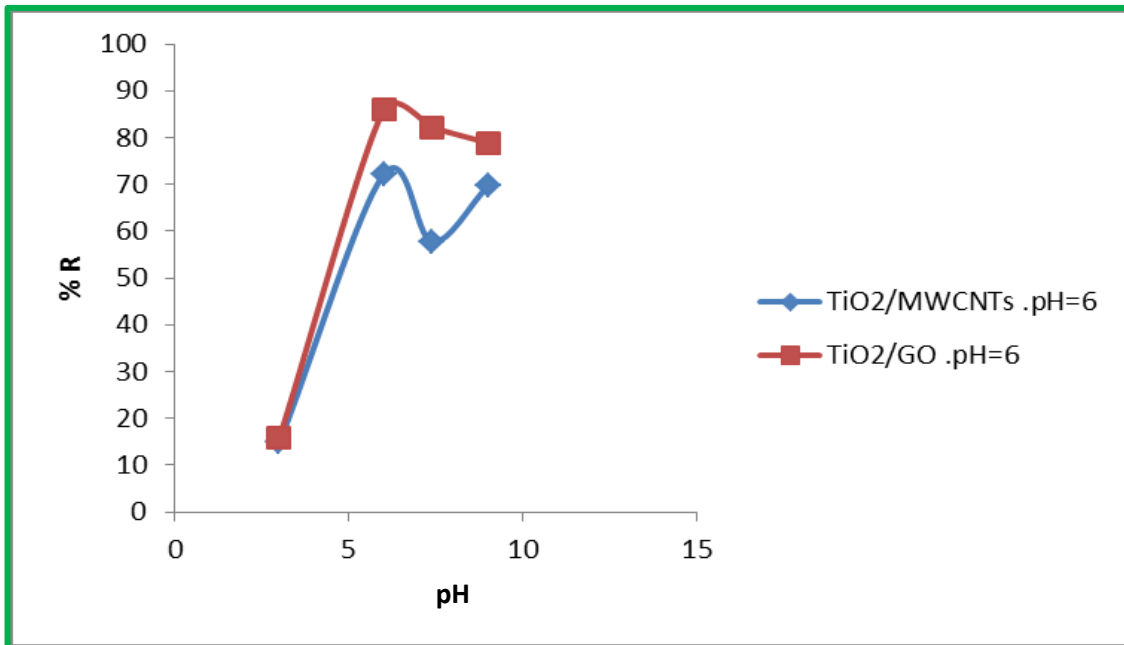
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز لصبغتي السفرانين وفوشين القاعدية وعلى سطحي المتراكبين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>) ، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) ، بتغيير الدالة الحامضية ضمن المدى (3-12) بالنسبة لصبغة السفرانين ، في حين لصبغة فوشين أجريت دراسة تأثير الدالة ضمن المدى (3-9) وتركيز (10) ppm لكلا الصبغتين وعند درجة حرارة 25°C . إذ أجريت التجارب عند أوزان وأزمان الاتزان الخاصة بكل صبغة وبشكل منفصل مع كل سطح من السطوح المشار اليها انفا . و النتائج المتحصل عليها والموضحة في الجدول (A15-4) والشكل(4-24) تشير إلى تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز لصبغة السفرانين إذ وجد أن أعلى إزالة للصبغة من محلولها المائي قد حصلت عند (pH=9)، وهذا ما تمت الإشارة إليه في ادبيات صبغة السفرانين ومن ثم سوف يعمل على زيادة الامتزاز بسبب زيادة ايونات الهيدروكسيل السالبة والتي تفضلها الصبغات الأيونية الموجبة [20][32]. كما يشير الجدول (B15-4) والشكل (4-25) الى نتائج تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطحي المتراكبين ، اذ تبين ان اعلى نسبة ازالة للصبغة قد حصل عند (pH=6) . و اشار مجموعة من الباحثين ايضا الى ان افضل عملية ازالة لهذه الصبغة قد حصل بين (pH=4-pH=9) [176][22]. وسبب النزول بعد ذلك في نسبة الازالة هو تكدس الشحنات السالبة مما يجعلها تتنافر.

جدول (4-15) تأثير الدالة الحامضية (pH) على امتزاز صبغتي السفرانين وفوشين القاعدية وعلى سطحي المتراكبين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO) .

pH	C <sub>0</sub> (ppm)	A Safranin				pH	B Fuchsin			
		(TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )		(TiO <sub>2</sub> /GO)			(TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>S</sub> )		(TiO <sub>2</sub> /GO)	
		C <sub>e</sub> (ppm)	%R	C <sub>e</sub> (ppm)	%R		C <sub>e</sub> (ppm)	%R	C <sub>e</sub> (ppm)	%R
3	10	0.82	91.75	0.32	96.77	3	8.52	14.79	8.41	15.83
6	10	0.54	94.51	0.25	97.42	6	2.78	72.12	1.40	85.99
7	10	0.26	97.39	0.11	98.88	7.4	4.22	57.72	1.78	82.19
9	10	0.09	99.08	0.08	99.16	9	3.03	69.63	2.10	78.92
12	10	1	89.99	1.03	89.63					



شكل (24-4) تأثير الدالة الحامضية (pH) على امتزاز صبغة السفراينين وعلى سطحي المتراكبين .

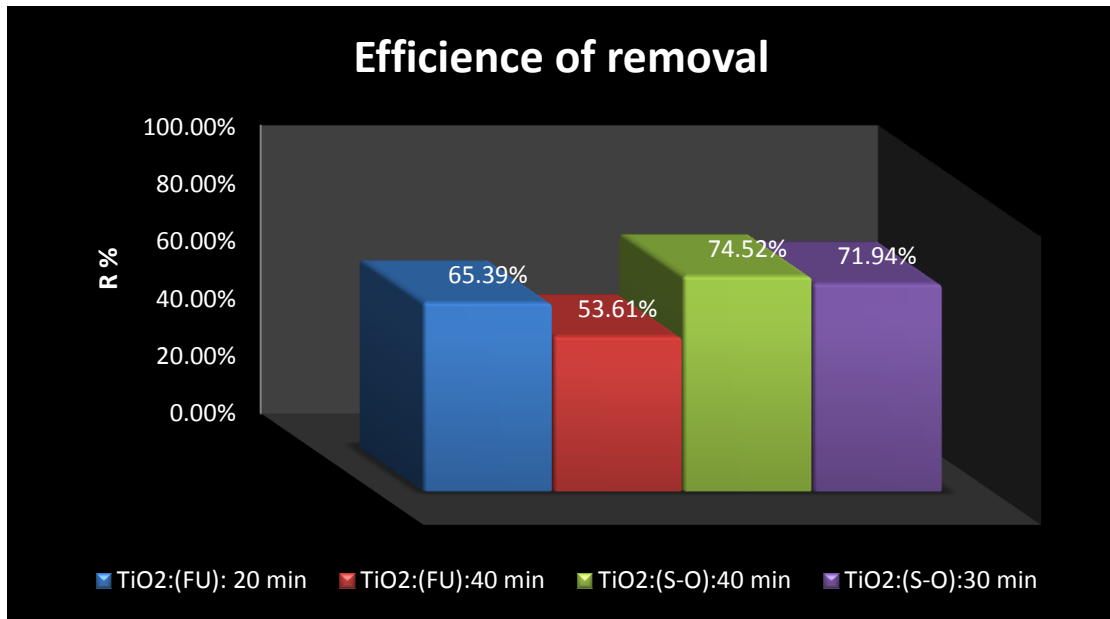


شكل (25-4) تأثير الدالة الحامضية (pH) على امتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطحي المتراكبين .

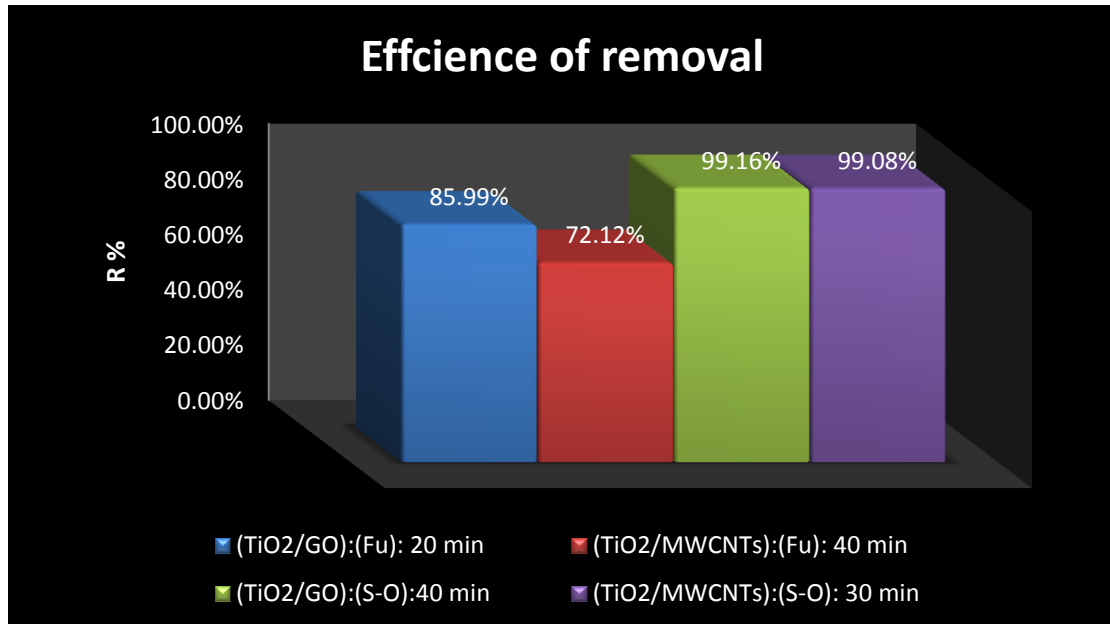
4-7-4 كفاءة الازالة

Efficiency of removal

يبين الشكلان (26-4)،(27-4) مقارنة توضيحية لكفاءة ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي (TiO<sub>2</sub> Anatase) المحضر في عملية ازالة الصبغتين (S-O,FU) من محاليلهما المائية قبل وبعد اضافة المواد المحسنة وعند (pH) المثالي والخاص بكل صبغة. إذ عملت تلك المواد وهي (MWCNTs)و(GO) على زيادة نسبة الازالة وبشكل ملحوظ مما يؤكد فعاليتها في زيادة كفاءة الازالة ، وانها حققت الغاية المرجوة من اضافتها إذ بلغت أعلى نسبة ازالة حوالي (99.16%) لصبغة السفرانين بوجود (TiO<sub>2</sub>/GO) . في حين كانت تساوي (74.52%) مع نفس الصبغة وعند نفس الظروف.



شكل (26-4) نسب كفاءة ازالة الصبغتين باستعمال (Anatase TiO<sub>2</sub>) لوحدة .



شكل (27-4) نسب كفاءة ازالة الصبغتين باستعمال المترابكات المحضرة .

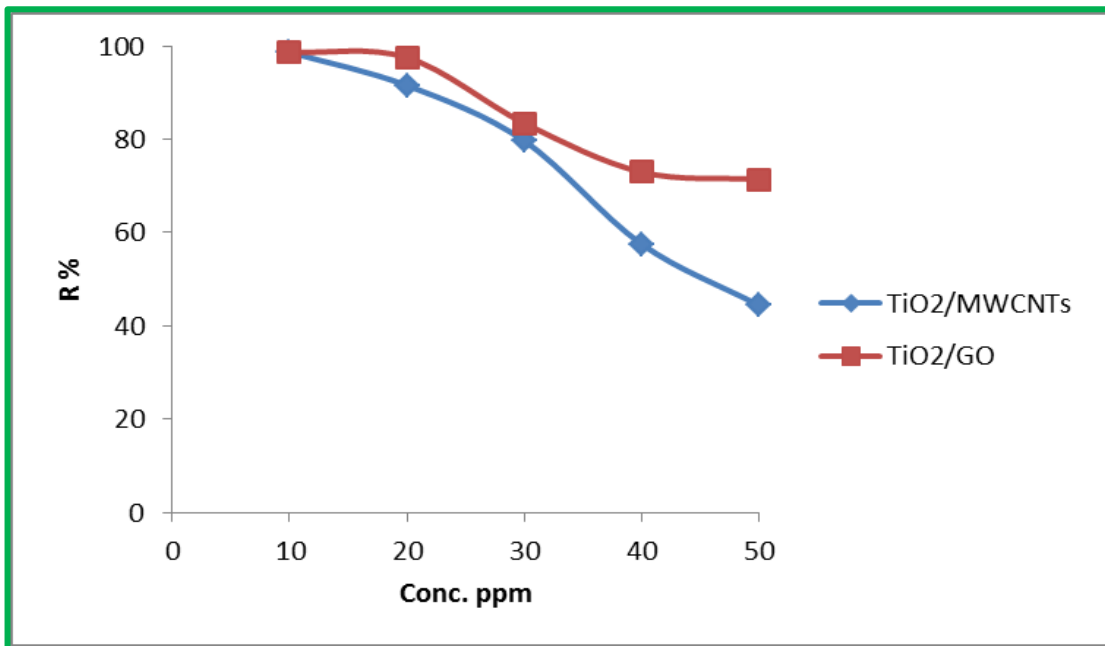
5-7-4 تأثير التركيز على عملية الامتزاز

**Effect of Concentration on Adsorption**

إن النتائج الموضحة في الجدول (4-16) والشكل (4-28) تشير إلى تأثير التركيز على عملية الامتزاز لصبغة السفرانين من محلولها المائي . بينما يشير الجدول (4-17) والشكل (4-29) إلى تأثير التركيز على عملية الازالة لصبغة فوشين القاعدية من محلولها المائي أيضا. إذ تبين أنه من بين سلسلة التراكيز التي حضرت (10-50) ppm ، أن أفضل عملية إزالة ولكلنا الصبغتين وعلى كلا السطحين كانت عند تركيز (10ppm) .

جدول(4-16) تأثير التركيز على عملية الامتزاز لصبغة السفرانين على سطحي المتراكبين (TiO<sub>2</sub>/GO) و (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>) .

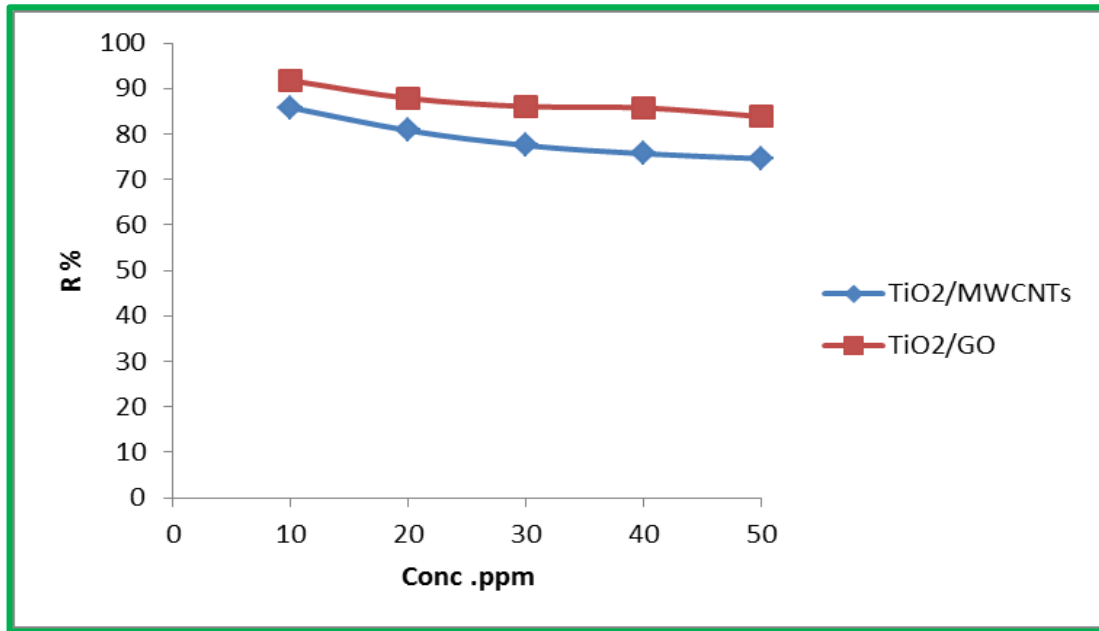
C <sub>o</sub> (ppm)	(TiO <sub>2</sub> /MWCNT <sub>s</sub> )		(TiO <sub>2</sub> /GO)	
	C <sub>e</sub> (ppm)	%R	C <sub>e</sub> (ppm)	%R
10	0.13	98.65	0.13	98.70
20	0.84	91.54	0.24	97.52
30	2.03	79.65	1.65	83.46
40	4.24	57.54	2.70	72.96
50	5.55	44.44	2.86	71.39



شكل (4-28) تأثير التركيز على ازالة صبغة السفرانين وعلى كلا السطحين المازين .

جدول (4-17) تأثير التركيز على عملية الامتزاز لصبغة فوشين القاعدية على سطحي المتراكبين  $(\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_s)$  و  $(\text{TiO}_2/\text{GO})$ .

$C_0$ (ppm)	$(\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_s)$		$(\text{TiO}_2/\text{GO})$	
	$C_e$ (ppm)	%R	$C_e$ (ppm)	%R
10	1.41	85.81	0.82	91.76
20	3.84	80.76	2.42	87.85
30	6.75	77.48	4.17	86.07
40	9.72	75.68	5.68	85.78
50	12.70	74.59	8.08	83.83

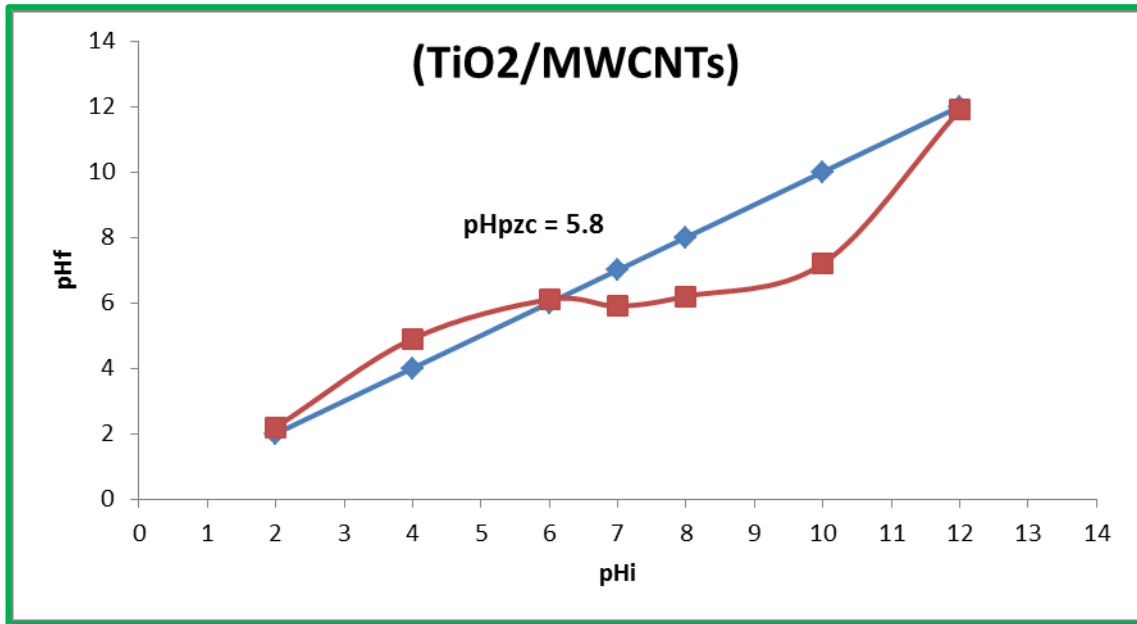


شكل (4-29) تأثير التركيز على ازالة صبغة فوشين القاعدية وعلى كلا السطحين المازين .

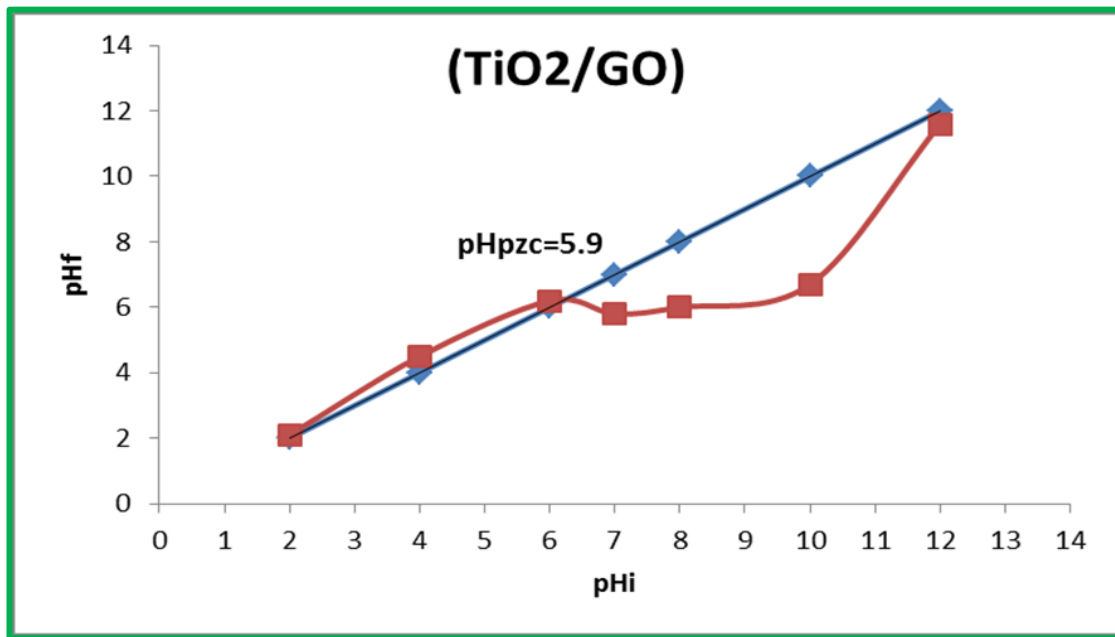
#### Effect of pH point zero charge

#### 6-7-4 تأثير شحنة السطح

تم تحديد نقطة الشحنة الصفرية ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) للسطوح المحضرة . إذ وجد أن قيمتها للمتراكب النانوي  $(\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_s)$  هي (5.8) ، بينما للمتراكب  $(\text{TiO}_2/\text{GO})$  وجد أنها تساوي (5.9) . وكما مبين في الاشكال (4-30) و(4-31) . وتعد ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) من الخواص المهمة لمعرفة شحنة السطح الماز ، فاذا كانت ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ) يكون السطح الماز موجب الشحنة ، واذا كانت ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ) فإن السطح سالب الشحنة . لذلك نستنتج بان السطوح المازة قيد الدراسة سالبة الشحنة وهي المفضلة بالنسبة لها كذا نوع من الاصباغ الموجبة [42].



شكل (4-30) شحنة السطح الصفيرية (pHpzc) للمترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs).



شكل (4-31) شحنة السطح الصفيرية (pHpzc) للمترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

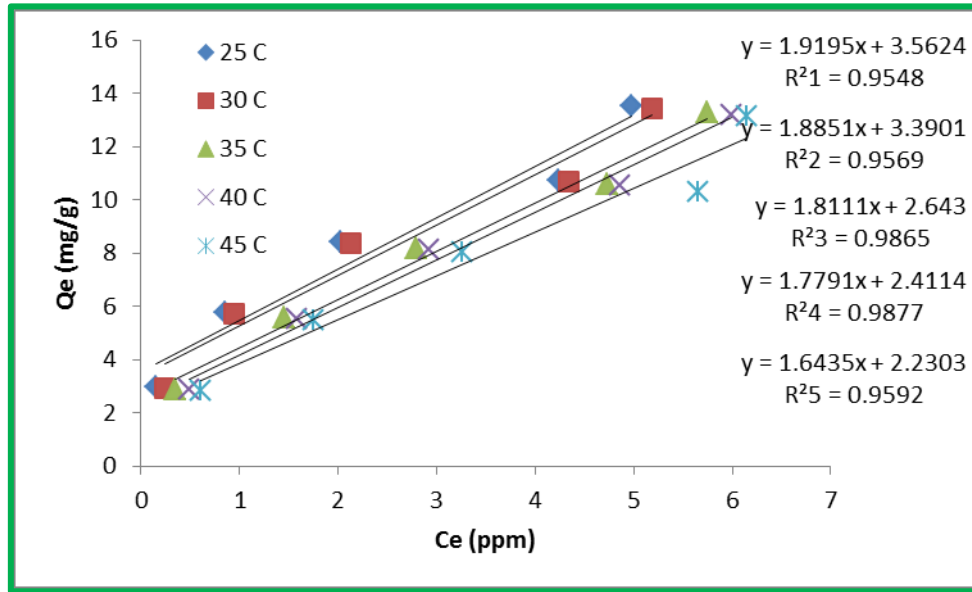
7-7-4 تأثير درجة الحرارة

Effect of temperature

لقد تمت دراسة تأثير تغيير درجة الحرارة على عملية الامتزاز لصبغتي السفرائين وفوشين القاعدية في مدى حراري (25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C)، وعلى كلا السطحين النانويين الاول (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO)، وبشكل منفصل مع كل صبغة من الصبغتين وعلى مدى من التراكيز (10-50) ppm. أن النتائج الموضحة في الجدولين (4-18)، (4-19) والشكلين (4-32)، (4-33) تبين تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز لصبغة السفرائين وعلى كلا السطحين على التوالي. كما يبين الجدولين (4-20)، (4-21) والشكلين (4-34)، (4-35) تأثير تغيير درجة الحرارة على عملية الامتزاز لصبغة فوشين القاعدية على كلا السطحين.

جدول (4-18) تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة السفرائين على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>).

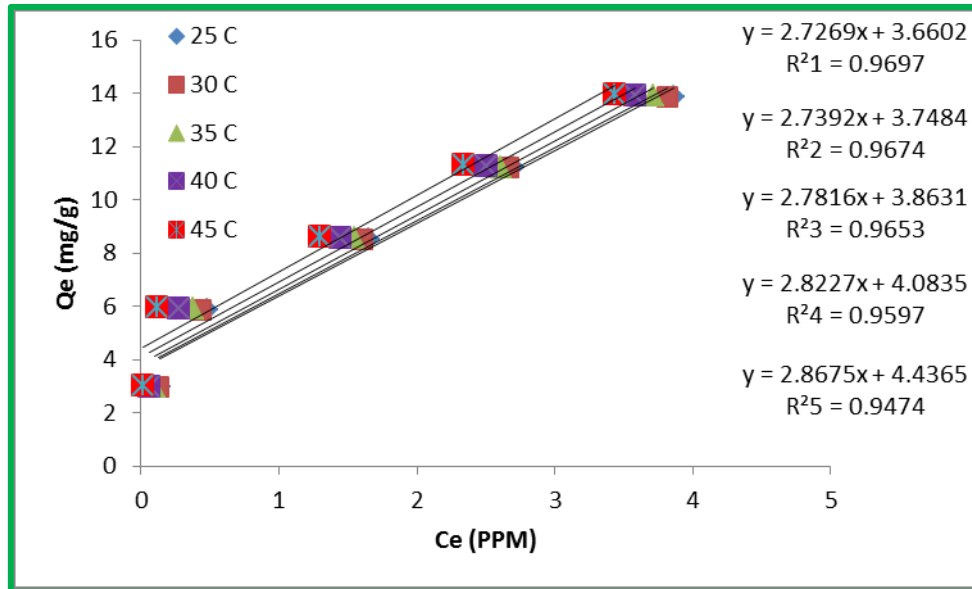
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	0.15	2.95	0.24	2.92	0.34	2.89	0.48	2.85	0.60	2.81
20	0.84	5.74	0.94	5.71	1.44	5.56	1.57	5.52	1.74	5.47
30	2.02	8.39	2.12	8.36	2.79	8.16	2.92	8.12	3.26	8.02
40	4.24	10.72	4.33	10.69	4.72	10.58	4.86	10.54	5.65	10.30
50	4.98	13.50	5.19	13.44	5.74	13.27	5.99	13.20	6.14	13.15



شكل (4-32) تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة السفرائين من محلولها المائي وعلى سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>).

جدول (19-4) تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة السفرائين على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	0.13	2.95	0.12	2.96	0.09	2.97	0.05	2.98	0.01	2.99
20	0.47	5.85	0.43	5.86	0.37	5.88	0.27	5.91	0.11	5.96
30	1.64	8.50	1.60	8.51	1.54	8.53	1.44	8.56	1.29	8.61
40	2.70	11.18	2.66	11.20	2.60	11.21	2.50	11.24	2.34	11.29
50	3.85	13.84	3.81	13.85	3.71	13.88	3.58	13.92	3.43	13.97

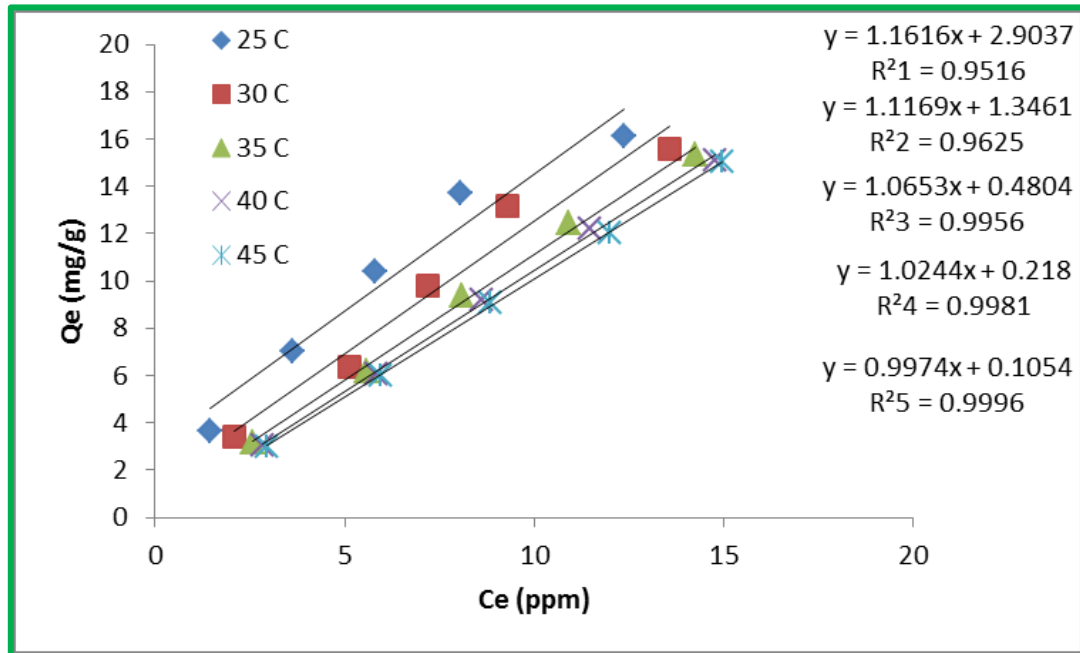


شكل (33-4) تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة السفرائين من محلولها المائي وعلى سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).



جدول (20-4) تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي  $(\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_s)$ .

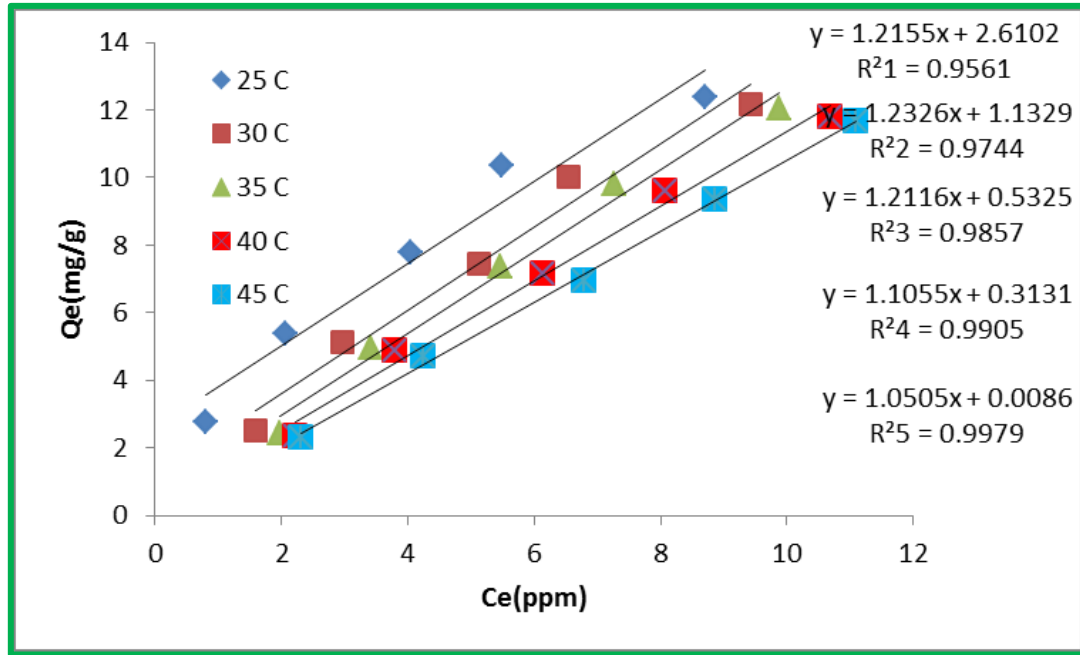
C <sub>0</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	1.45	3.66	2.08	3.39	2.58	3.17	2.84	3.06	2.95	3.01
20	3.63	7.01	5.10	6.38	5.59	6.17	5.82	6.07	5.95	6.01
30	5.78	10.3	7.18	9.77	8.10	9.38	8.61	9.16	8.83	9.07
40	8.04	13.6	9.27	13.1	10.8	12.4	11.4	12.2	11.9	12.00
50	12.3	16.1	13.5	15.6	14.2	15.3	14.7	15.1	14.9	15.01



شكل (34-4) تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة فوشين القاعدية من محلولها المائي وعلى سطح المتراكب النانوي  $(\text{TiO}_2/\text{MWCNT}_s)$ .

جدول (21-4) تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

C <sub>i</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	0.80	2.75	1.59	2.52	1.96	2.40	2.21	2.33	2.29	2.31
20	2.05	5.38	2.96	5.11	3.42	4.97	3.78	4.86	4.24	4.72
30	4.03	7.79	5.12	7.46	5.46	7.36	6.14	7.15	6.79	6.96
40	5.49	10.35	6.54	10.03	7.27	9.81	8.07	9.57	8.85	9.34
50	8.69	12.39	9.43	12.16	9.87	12.03	10.68	11.79	11.08	11.67



شكل (35-4) تأثير تغيير درجة الحرارة على ازالة صبغة فوشين القاعدية من محلولها المائي وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

إن النتائج العملية التي تم الحصول عليها والمثبتة في الجدولين (4-18)، (4-19) والأشكال (4-32)، (4-33)، والتي تبين تأثير التغيير في درجة الحرارة على سعة الامتزاز لصبغة السفرانين وعلى السطحين الأول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)، والثاني (TiO<sub>2</sub>/GO)، إذ تبين النتائج انه بوجود السطح الأول فأن سعة الامتزاز سوف تقل مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا ايضا ما تم ملاحظته مع صبغة فوشين القاعدية المثبتة نتائجها في الجدولين (4-20)، (4-21) والموضحة بيانيا في الشكلين (4-34)، (4-35) ومن الطبيعي ان اغلب عمليات الامتزاز تفضل درجات الحرارة المنخفضة، اي ان التفاعل باعث للحرارة. ولكن بوجود صبغة السفرانين مع السطح الماز الثاني لوحظ ان سعة الامتزاز قد زادت مع زيادة درجة الحرارة، ويعود السبب في ذلك ان بعض انواع جزيئات الاصبغ الممتازة تكون اكثر تماسكا وكبيرة الحجم بالمقارنة مع قابلية وسعة مسام السطح الماز وبالتالي تحتاج الى حرارة اعلى لزيادة الطاقة الحركية لها.

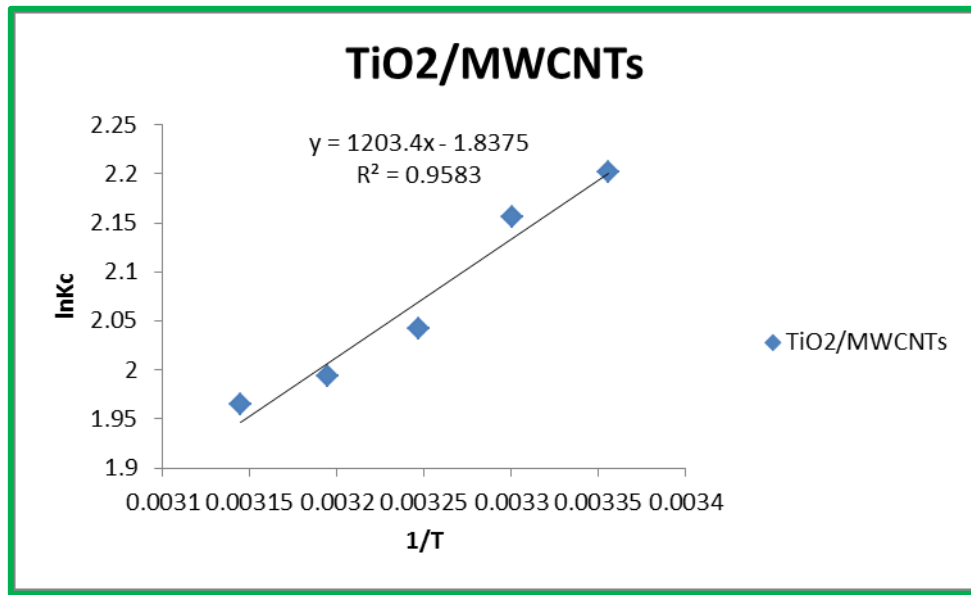
#### 8-4 حساب الدوال الترموديناميكية لعمليات امتزاز

### Thermodynamic functions Calculation for Adsorption

تعد قيم الدوال الترموديناميكية مهمة جدا لتفسير الكثير من التفاعلات ومن ضمنها عملية الامتزاز. إذ ان هذه المتغيرات تعطي وصفا دقيقا لاتجاه سير هذه العملية وطبيعة الترابطات الحاصلة بين المادة الممتزة والسطح المسامي الماز وطبيعة القوى المسيطرة على عملية الامتزاز. كما تصف طبيعة انتظام الجزيئات في الأنظمة المختلفة والناجمة عن التداخلات الجزيئية بجميع انواعها. فقيمة المحتوى الحراري او ما يعرف بالانثالبي ( $\Delta H^\circ$ )، تمثل مقياسا مباشرا لقوى التداخل بين جزيئات المادة الممتزة والسطح المسامي الماز. كما تم حساب قيمة الانثالبي من معادلة فانن هوف، ومن خلال رسم العلاقة بين  $\ln K_c$  ومقلوب درجة الحرارة ( $\frac{1}{T}$ ) نحصل من الميل على قيمة المحتوى الحراري ( $\Delta H^\circ$ )، كما في الجدول (4-22) والشكل (4-36) إذ يلاحظ في الجدول (4-23) ان التغير في الانثالبي سالب اي ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة لصبغة السفرانين على سطح المتراكب الأول (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)، في حين الجدول (4-24) والشكل (4-37) يبينان ان التغير في الانثالبي ( $\Delta H$ ) موجب اي ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة لصبغة السفرانين على سطح المتراكب الثاني (TiO<sub>2</sub>/GO)، والقيم موضحة في الجدول (4-25). وتشير الجداول (4-26)، (4-27) و(4-28) و(4-29) والشكلين (4-38)، (4-39) الى ان التغير في قيمة الانثالبي الامتزاز صبغة فوشين القاعدية هي سالبة مع السطحين الأول والثاني من السطوح المشار اليها وعلى التوالي، اي ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة.

جدول (4-22) قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة السفرانين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>) عند درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	T(°C)	T(K)	1/T	K <sub>L</sub>	LnK <sub>C</sub>
50ppm	25	298	0.003356	2.711	2.201
	30	303	0.0033	2.589	2.155
	35	308	0.003247	2.311	2.041
	40	313	0.003195	2.202	1.993
	45	318	0.003145	2.141	1.965



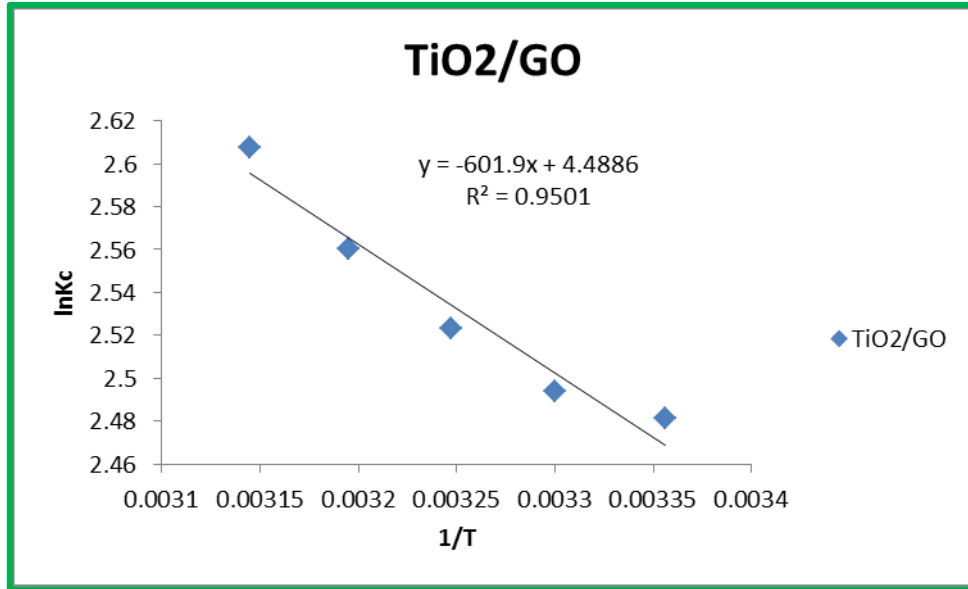
شكل (4-36) علاقة فان-هوف لامتزاز صبغة السفرانين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>) .

جدول (4-23) قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة السفرانين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>) وعند خمس درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	Thermodynamic Function	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
50 ppm	$\Delta G^\circ \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-5.453	-5.429	-5.228	-5.188	-5.196
	$\Delta H \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-10.005				
	$\Delta S^\circ \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	- 0.0152	- 0.0151	- 0.0155	- 0.0153	- 0.0151

جدول (24-4) قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة السفرانين على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) عند درجات حرارية مختلفة .

C <sub>e</sub>	T(°C)	T(K)	1/T	K <sub>L</sub>	LnK <sub>C</sub>
50ppm	25	298	0.003356	3.587	2.481
	30	303	0.0033	3.632	2.493
	35	308	0.003247	3.740	2.523
	40	313	0.003195	3.881	2.560
	45	318	0.003145	4.069	2.607



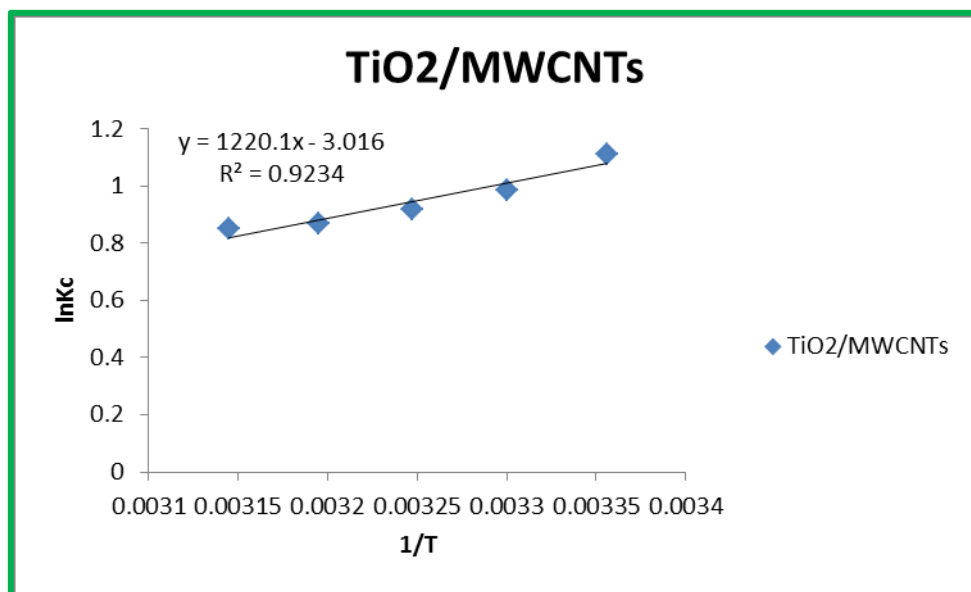
شكل (37-4) علاقة فان-هوف لامتزاز صبغة السفرانين على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) .

جدول (25-4) قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة السفرانين على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) وعند خمس درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	Thermodynamic Function	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
50 ppm	$\Delta G^\circ$ K <sub>J</sub> .mol <sup>-1</sup>	-6.147	-6.282	-6.461	-6.662	-6.894
	$\Delta H$ K <sub>J</sub> .mol <sup>-1</sup>	5.004				
	$\Delta S^\circ$ K <sub>J</sub> .mol <sup>-1</sup>	0.03742	0.03724	0.03722	0.03727	0.03741

جدول (26-4) قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) عند درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	T(°C)	T(K)	1/T	K <sub>L</sub>	lnK <sub>C</sub>
50ppm	25	298	0.003356	1.303	1.112
	30	303	0.0033	1.148	0.985
	35	308	0.003247	1.075	0.920
	40	313	0.003195	1.022	0.869
	45	318	0.003145	1.003	0.850



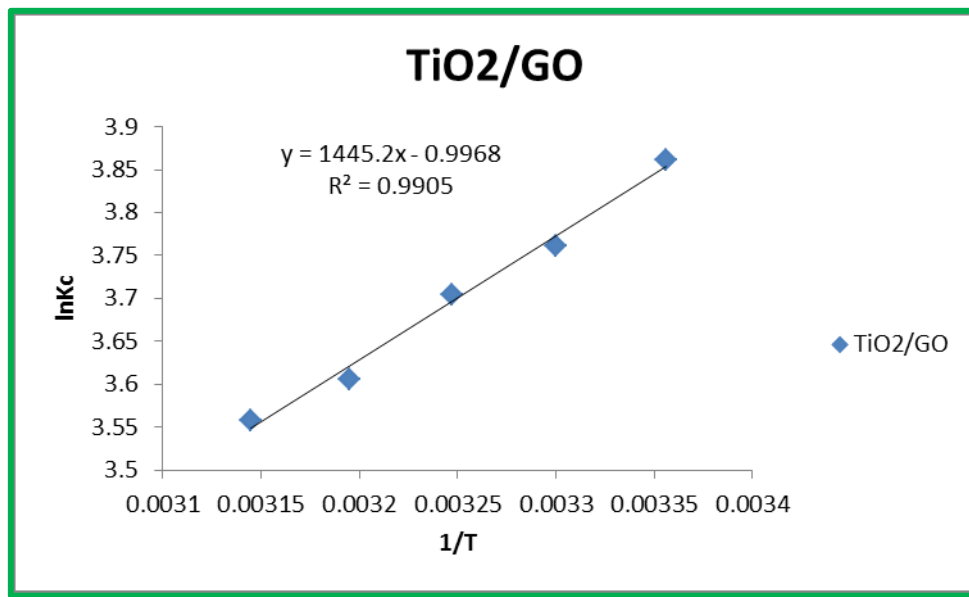
الشكل (38-4) علاقة فان-هوف لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) .

الجدول (27-4) قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) وعند خمس درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	Thermodynamic Function	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
50 ppm	$\Delta G^\circ \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-2.756	-2.482	-2.355	-2.263	-2.249
	$\Delta H \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-10.1439				
	$\Delta S^\circ \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-0.0247	-0.0252	-0.0252	-0.0251	-0.0248

جدول (28-4) قيم ثابت الاتزان K لعملية امتزاز صبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) عند درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	T(°C)	T(K)	1/T	K <sub>L</sub>	lnK <sub>C</sub>
50ppm	25	298	0.003356	1.424	3.860
	30	303	0.0033	1.289	3.761
	35	308	0.003247	1.218	3.704
	40	313	0.003195	1.104	3.605
	45	318	0.003145	1.052	3.557



شكل (39-4) علاقة فان-ت-هوف لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) .

جدول (29-4) قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) وعند خمس درجات حرارية مختلفة .

C <sub>o</sub>	Thermodynamic Function	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
50 ppm	$\Delta G^\circ \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-9.565	-9.474	-9.485	-9.383	-9.406
	$\Delta H \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-12.0154				
	$\Delta S^\circ \text{ K}_J.\text{mol}^{-1}$	-0.0082	-0.0083	-0.0082	-0.0084	-0.0082

Adsorption Kinetic

9-4 حركيات الامتزاز

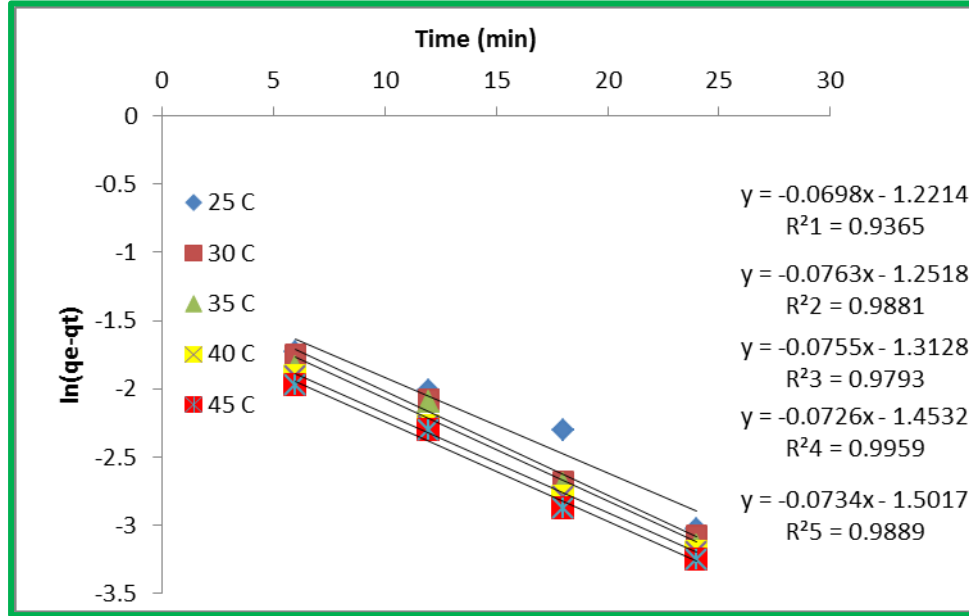
إن الدراسة الحركية لامتزاز الصبغتين (S-O) و(FU) وعلى سطوح المتراكبات النانوية المحضرة (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) و(TiO<sub>2</sub>/GO) تم باستخدام طريقة الوجبة (Batch method) وعند تركيز ثابت (10ppm). إذا ان الدراسة قد اجريت في مدى من الدرجات الحرارية °C (45,40,35,30,25) كما تم تطبيق معادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة على هذه الدراسة الحركية.

جدول ( 4-30) قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة السفرايين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs).

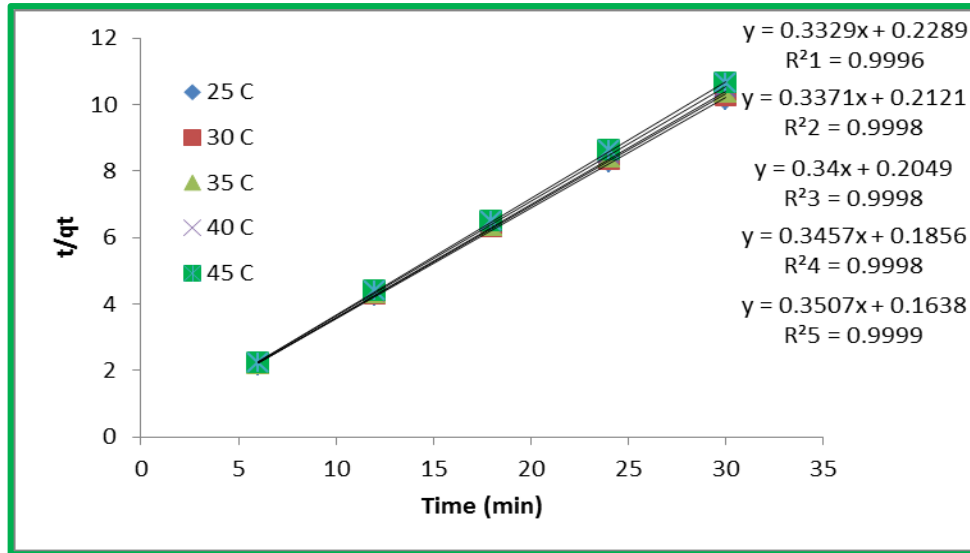
T=25°C				
Time	C <sub>e</sub> (ppm)	q <sub>t</sub>	Ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/ q <sub>t</sub>
6	0.734	2.779	-1.731	2.158
12	0.590	2.822	-2.010	4.250
18	0.477	2.856	-2.301	6.300
24	0.304	2.908	-3.029	8.251
30	0.143	2.956	0	10.14
T=30°C				
6	0.841	2.747	-1.748	2.183
12	0.677	2.796	-2.079	4.290
18	0.489	2.853	-2.683	6.308
24	0.415	2.875	-3.073	8.346
30	0.261	2.921	0	10.26
T=35°C				
6	0.866	2.740	-1.840	2.189
12	0.746	2.775	-2.090	4.322
18	0.562	2.831	-2.693	6.357
24	0.479	2.856	-3.151	8.403
30	0.337	2.898	0	10.34
T=40°C				
6	0.971	2.708	-1.912	2.215
12	0.821	2.753	-2.274	4.358
18	0.683	2.794	-2.789	6.440
24	0.615	2.815	-3.192	8.524
30	0.478	2.856	0	10.50
T=45°C				



6	1.037	2.688	-1.977	2.231
12	0.910	2.726	-2.301	4.400
18	0.764	2.770	-2.877	6.496
24	0.705	2.788	-3.252	8.607
30	0.611	2.816	0	10.65



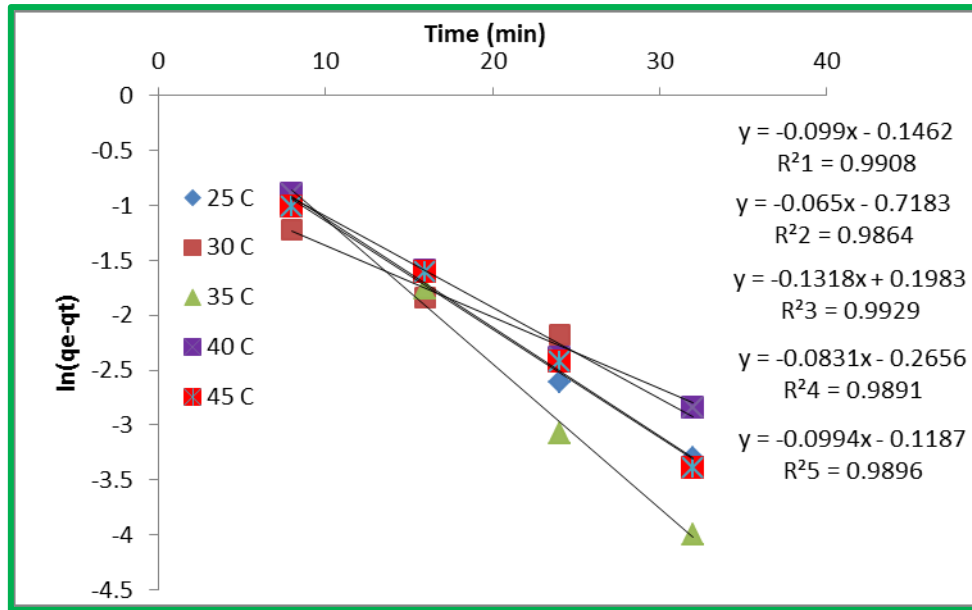
شكل (40-4) حركيات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة السفرانين وعلى سطح المترابك النانوي ( $TiO_2/MWCNTs$ )



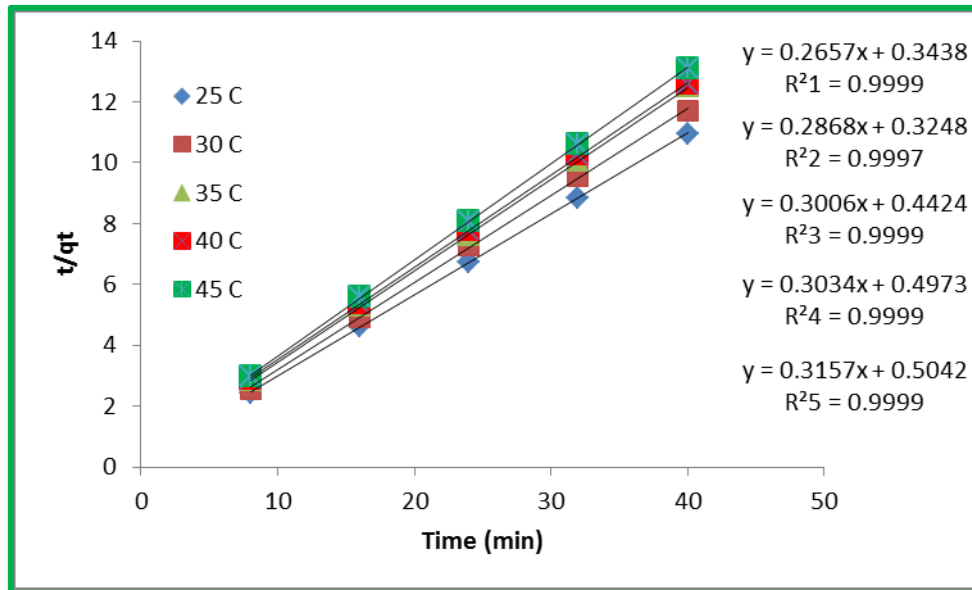
شكل (41-4) حركيات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة السفرانين وعلى سطح المترابك النانوي ( $TiO_2/MWCNTs$ )

جدول ( 4-31) قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتماز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) .

T=25°C				
Time	C <sub>e</sub> (ppm)	q <sub>t</sub>	Ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/ q <sub>t</sub>
8	2.342	3.281	-0.998	2.437
16	1.955	3.447	-1.596	4.640
24	1.654	3.576	-2.608	6.710
32	1.568	3.613	-3.301	8.855
40	1.482	3.650	0	10.95
T=30°C				
8	2.729	3.116	-1.221	2.567
16	2.414	3.251	-1.834	4.921
24	2.306	3.297	-2.175	7.278
32	2.177	3.352	-2.841	9.545
40	2.041	3.410	0	11.72
T=35°C				
8	3.459	2.802	- 0.918	2.854
16	2.929	3.030	- 1.760	5.280
24	2.636	3.155	- 3.078	7.604
32	2.571	3.183	3.994	10.05
40	2.528	3.202	0	12.49
T=40°C				
6	3.545	2.766	- 0.888	2.892
12	3.058	2.974	-1.596	5.378
18	2.800	3.085	-2.384	7.778
24	2.722	3.119	2.841	10.25
30	2.585	3.177	0	12.58
T=45°C				
6	3.732	2.686	- 1.006	2.978
12	3.345	2.852	- 1.611	5.610
18	3.087	2.962	- 2.418	8.101
24	2.958	3.017	- 3.388	10.60
30	2.879	3.051	0	13.10



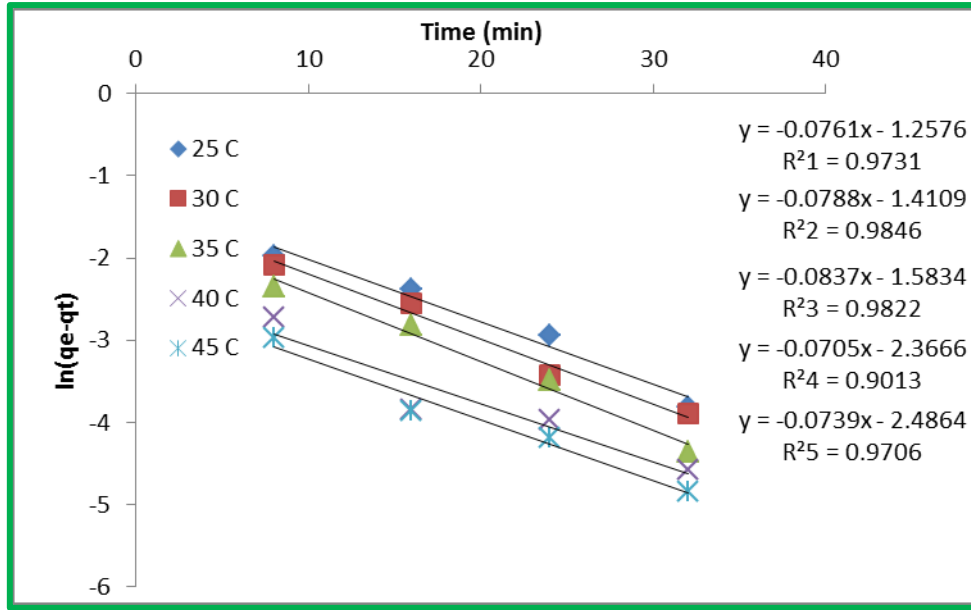
شكل (4-42) حركيات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs).



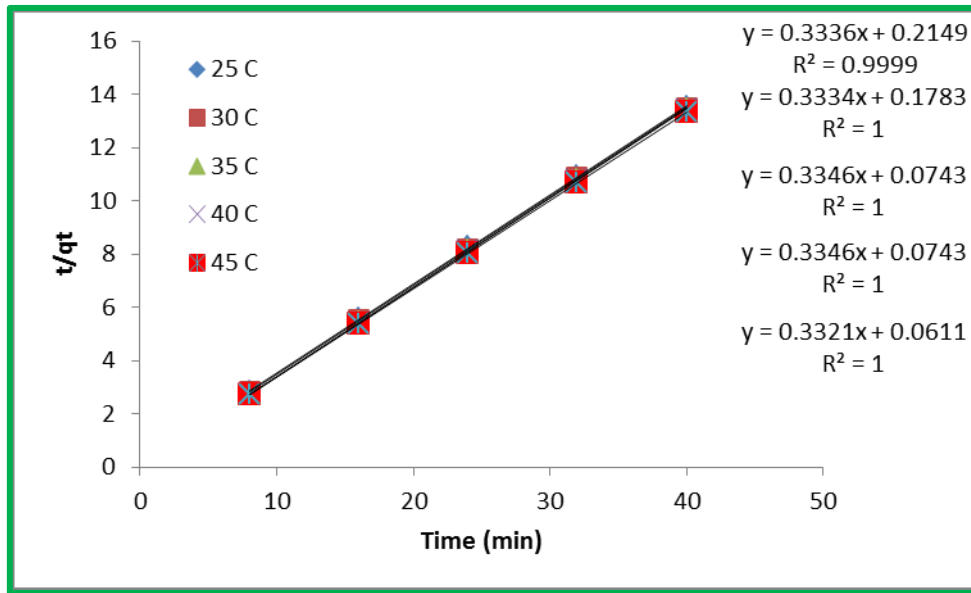
شكل (4-43) حركيات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs).

جدول ( 4-32 ) قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة السفرانين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

T=25°C				
Time	C <sub>e</sub> (ppm)	q <sub>t</sub>	Ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/ q <sub>t</sub>
8	0.606	2.818	-1.969	2.838
16	0.447	2.865	-2.387	5.583
24	0.316	2.905	-2.947	8.261
32	0.215	2.935	-3.812	10.90
40	0.141	2.957	0	13.52
T=30°C				
8	0.532	2.840	-2.082	2.816
16	0.377	2.886	-2.550	5.542
24	0.226	2.931	-3.417	8.185
32	0.185	2.944	-3.893	10.86
40	0.117	2.964	0	13.49
T=35°C				
8	0.424	2.872	-2.354	2.784
16	0.307	2.907	-2.818	5.502
24	0.209	2.937	-3.493	8.171
32	0.150	2.954	-4.360	10.82
40	0.108	2.967	0	13.47
T=40°C				
8	0.300	2.909	-2.729	2.749
16	0.154	2.953	-3.844	5.416
24	0.146	2.956	-3.963	8.118
32	0.117	2.964	-4.570	10.79
40	0.082	2.975	0	13.44
T=45°C				
8	0.170	2.948	2.974	2.712
16	0.070	2.978	3.860	5.371
24	0.050	2.984	4.187	8.040
32	0.026	2.992	4.835	10.69
40	0	3	0	13.33



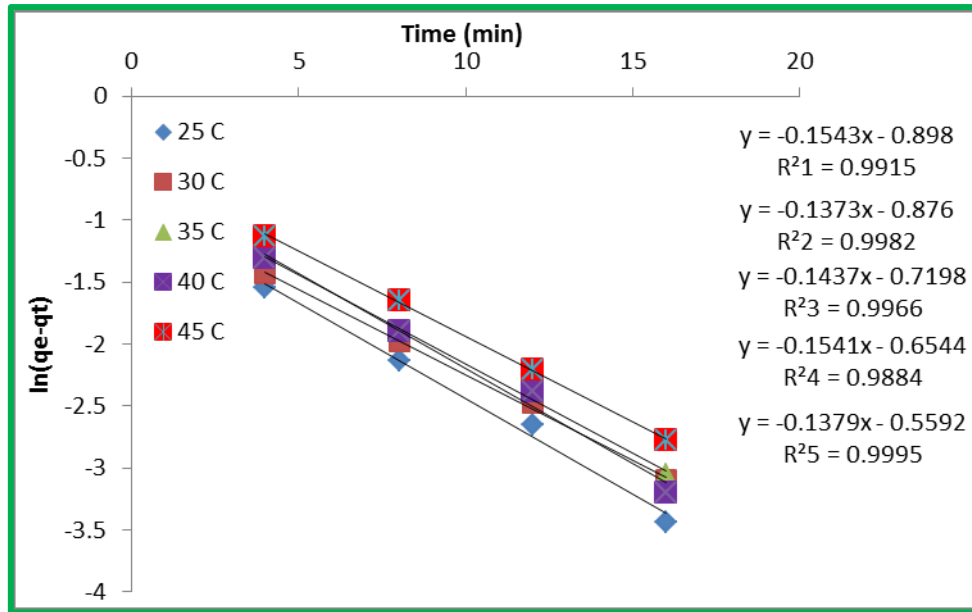
شكل (44-4) حركيات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة السفرانين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).



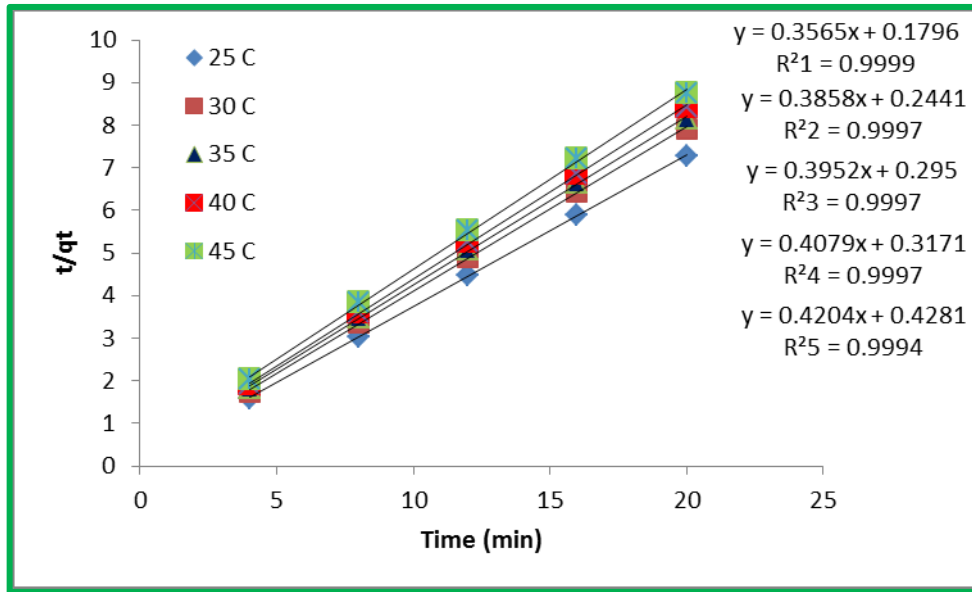
شكل (45-4) حركيات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة السفرانين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

جدول ( 4-33 ) قيم معادلات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتماز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) .

T=25°C				
Time	C <sub>e</sub> (ppm)	q <sub>t</sub>	Ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/ q <sub>t</sub>
4	1.554	2.533	- 1.547	1.578
8	1.239	2.628	- 2.135	3.043
12	1.081	2.675	- 2.646	4.485
16	0.952	2.714	- 3.434	5.894
20	0.845	2.746	0	7.282
T=30°C				
4	2.371	2.288	- 1.433	1.747
8	2.034	2.389	- 1.983	3.347
12	1.855	2.443	- 2.479	4.911
16	1.726	2.482	- 3.098	6.446
20	1.575	2.527	0	7.913
T=35°C				
4	2.729	2.181	- 1.298	1.833
8	2.320	2.303	- 1.894	3.472
12	2.127	2.361	- 2.381	5.080
16	1.977	2.406	- 3.051	6.647
20	1.819	2.454	0	8.149
T=40°C				
4	2.994	2.101	- 1.306	1.903
8	2.593	2.222	- 1.894	3.600
12	2.399	2.280	- 2.381	5.262
16	2.227	2.331	- 3.198	6.862
20	2.091	2.372	0	8.429
T=45°C				
4	3.474	1.957	- 1.125	2.043
8	3.037	2.088	- 1.642	3.829
12	2.757	2.172	- 2.210	5.523
16	2.600	2.219	- 2.775	7.207
20	2.392	2.282	0	8.763



شكل (46-4) حركيات المرتبة الاولى الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).



شكل (47-4) حركيات المرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز صبغة فوشين القاعدية وعلى سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

جدول (34-4) متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتماز صبغة السفراين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>S</sub>) .

C <sub>o</sub>	T(°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		K <sub>1</sub> Min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>
10 ppm	25	0.069	0.294	0.936	0.484	3.003	0.999
	30	0.076	0.285	0.988	0.535	2.966	0.999
	35	0.075	0.269	0.979	0.564	2.941	0.999
	40	0.072	0.233	0.995	0.643	2.892	0.999
	45	0.073	0.222	0.988	0.750	2.851	0.999

جدول (35-4) متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتماز صبغة السفراين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) .

C <sub>o</sub>	T(°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		K <sub>1</sub> Min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>
10 ppm	25	0.076	0.284	0.973	0.517	2.997	0.999
	30	0.078	0.243	0.984	0.623	2.999	1
	35	0.083	0.205	0.982	1.506	2.988	1
	40	0.070	0.093	0.901	1.506	2.988	1
	45	0.073	0.083	0.970	1.805	3.011	1



جدول (36-4) متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNT<sub>s</sub>).

C <sub>0</sub>	T(°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		K <sub>1</sub> Min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>
10 ppm	25	0.099	0.863	0.990	0.2053	3.763	0.999
	30	0.065	0.487	0.986	0.2532	3.486	0.999
	35	0.131	1.219	0.992	0.2042	3.326	0.999
	40	0.083	0.766	0.989	0.1851	3.295	0.999
	45	0.099	0.888	0.989	0.1976	3.167	0.999

جدول (37-4) متغيرات المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO).

C <sub>0</sub>	T(°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		K <sub>1</sub> Min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	R <sup>2</sup>
10 ppm	25	0.154	0.407	0.991	0.707	2.805	0.999
	30	0.137	0.416	0.998	0.609	2.592	0.999
	35	0.143	0.486	0.996	0.529	2.530	0.999
	40	0.154	0.519	0.988	0.524	2.451	0.999
	45	0.137	0.571	0.999	0.412	2.378	0.999

Isotherms of Adsorption

10- 4 ايزوثيرمات الامتزاز

إن النتائج المتحصل عليها من ايزوثيرمات الامتزاز المختلفة (لانكماير، فرندلش، دوينن، تمكن) ذات فائدة كبيرة . إذ انها توضح الالية التي تتوزع فيها الجزيئات بين الطور السائل والصلب عندما يصل الامتزاز الى مرحلة الاتزان . ان دراسة ايزوثيرمات عملية الامتزاز للصبغتين السفرائين (S-O) وفوشين القاعدية (BF) تمت بأخذ تراكيز من (10ppm-50ppm)، ودرجات حرارية ضمن المدى °C (45,40,35,30,25). اذا تم تثبيت حامضية المحلول عند (pH=9) بالنسبة لصبغة السفرائين و (pH=6) بالنسبة لصبغة فوشين القاعدية وان الجداول التالية (38-4)، (39-4)، (40-4)، (41-4)، (48-4)، (49-4)، (50-4)، (51-4) تمثل ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة السفرائين على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) ، وتشير الجداول التالية (42-4)، (43-4)، (44-4)، (45-4) و الاشكال (52-4)، (53-4)، (54-4)، (55-4) الى القيم المتحصل عليها لنفس ايزوثيرمات ولنفس الصبغة ولكن على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) وهي على الترتيب التالي (لانكماير، فرندلش، دوينن، تمكن). اما الجداول التالية (46-4)، (47-4)، (48-4)، (49-4) والاشكال (56-4)، (57-4)، (58-4)، (59-4) تعود لايزوثيرمات امتزاز صبغة فوشين القاعدية على سطح المتراكب (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs). والجداول (50-4)، (51-4)، (52-4)، (53-4) والاشكال (60-4)، (61-4)، (62-4)، (63-4) تشير إلى ايزوثيرمات الامتزاز الخاصة بصبغة فوشين (FU) على السطح النانوي الماز (TiO<sub>2</sub>/GO) .

جدول (38-4) قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$
10	0.150	0.051	0.245	0.083	0.349	0.120	0.484	0.169	0.606	0.215
20	0.848	0.147	0.942	0.164	1.445	0.259	1.579	0.285	1.747	0.319
30	2.028	0.241	2.123	0.253	2.790	0.341	2.925	0.360	3.264	0.407
40	4.240	0.395	4.334	0.405	4.727	0.446	4.861	0.461	5.653	0.548
50	4.981	0.368	5.191	0.386	5.743	0.432	5.993	0.453	6.143	0.466

جدول (39-4) قيم ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

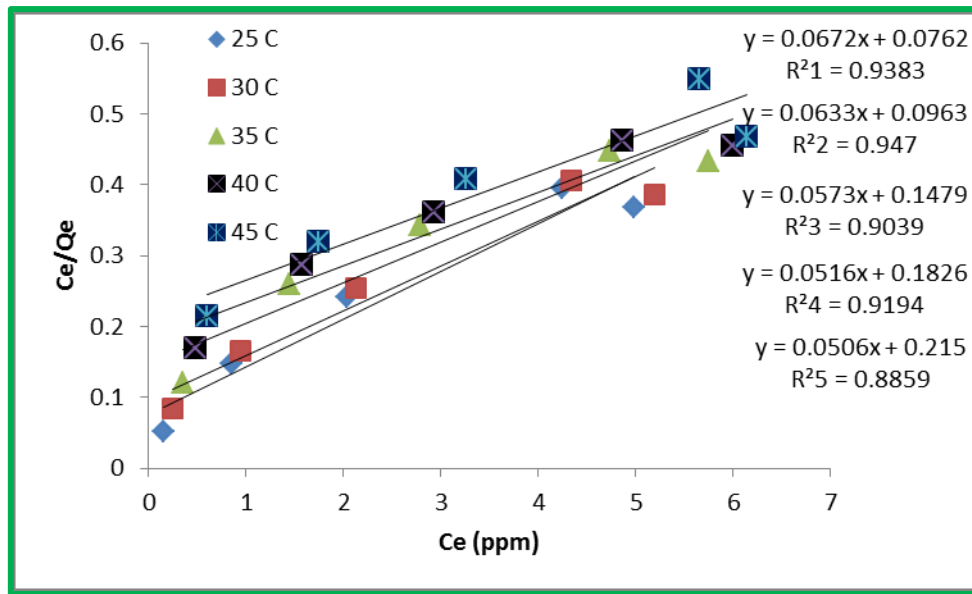
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	-1.892	1.083	-1.406	1.073	-1.050	1.063	-0.724	1.048	-0.500	1.036
20	-0.164	1.748	-0.059	1.743	0.368	1.716	0.457	1.709	0.558	1.700
30	0.707	2.127	0.752	2.123	1.026	2.099	1.073	2.094	1.183	2.082
40	1.444	2.372	1.466	2.370	1.553	2.359	1.581	2.355	1.732	2.332
50	1.605	2.603	1.646	2.598	1.748	2.586	1.790	2.580	1.815	2.576

جدول (40-4) قيم ايزوثيرم دوينن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

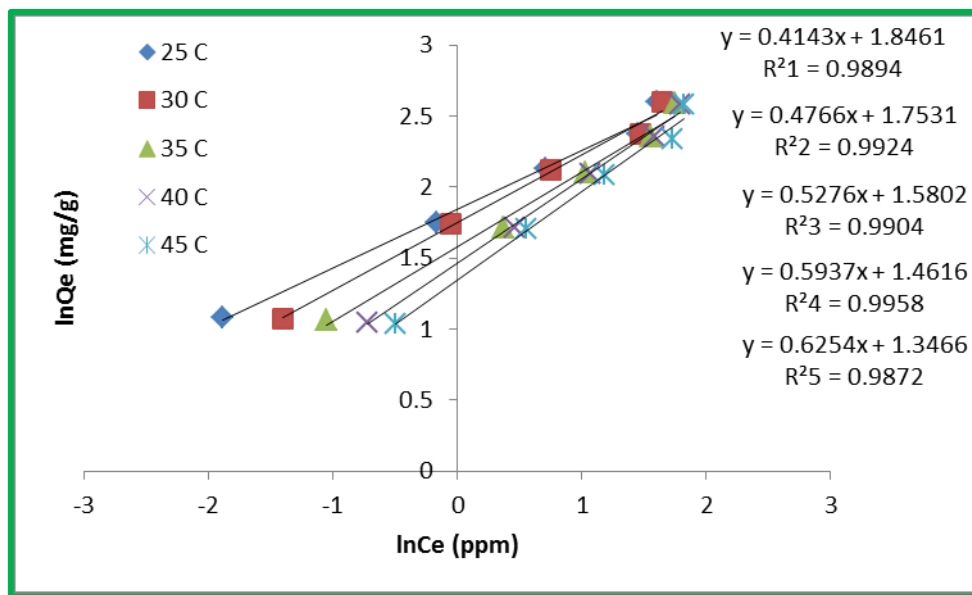
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	25.359	1.083	16.763	1.073	11.955	1.063	8.491	1.048	6.633	1.036
20	3.724	1.748	3.319	1.743	1.813	1.716	1.628	1.709	1.430	1.700
30	0.985	2.127	0.945	2.123	0.615	2.099	0.585	2.094	0.499	2.082
40	0.275	2.372	0.273	2.370	0.241	2.359	0.236	2.355	0.185	2.332
50	0.205	2.603	0.196	2.598	0.168	2.586	0.161	2.580	0.158	2.576

جدول (41-4) قيم ايزوثيرم تمکن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

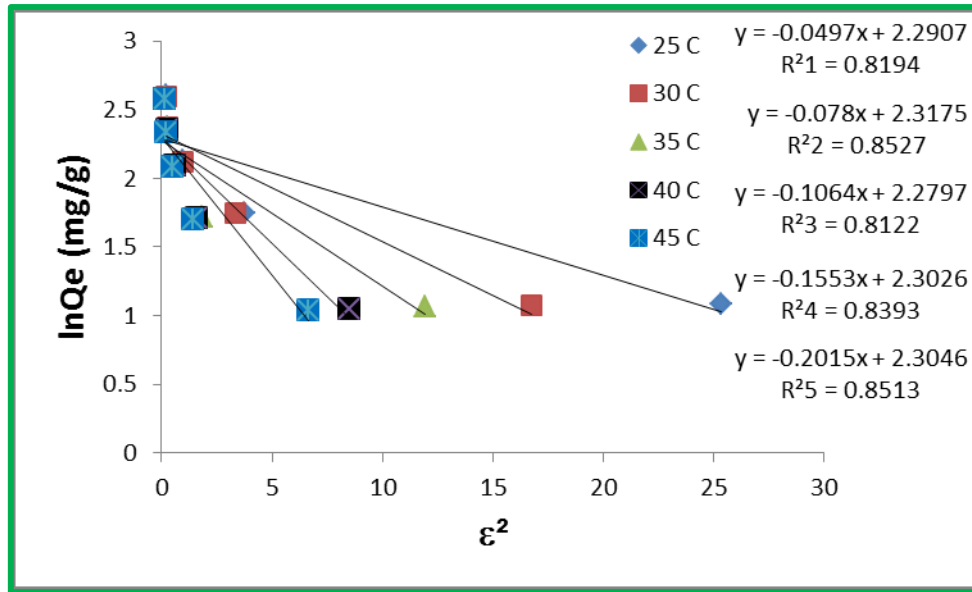
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	-1.892	2.954	-1.406	2.926	-1.050	2.895	-0.724	2.854	-0.500	2.818
20	-0.164	5.745	-0.059	5.717	0.368	5.566	0.457	5.526	0.558	5.475
30	0.707	8.391	0.752	8.363	1.026	8.162	1.073	8.122	1.183	8.020
40	1.444	10.72	1.466	10.699	1.553	10.58	1.581	10.54	1.732	10.30
50	1.605	13.50	1.646	13.442	1.748	13.27	1.790	13.20	1.815	13.15



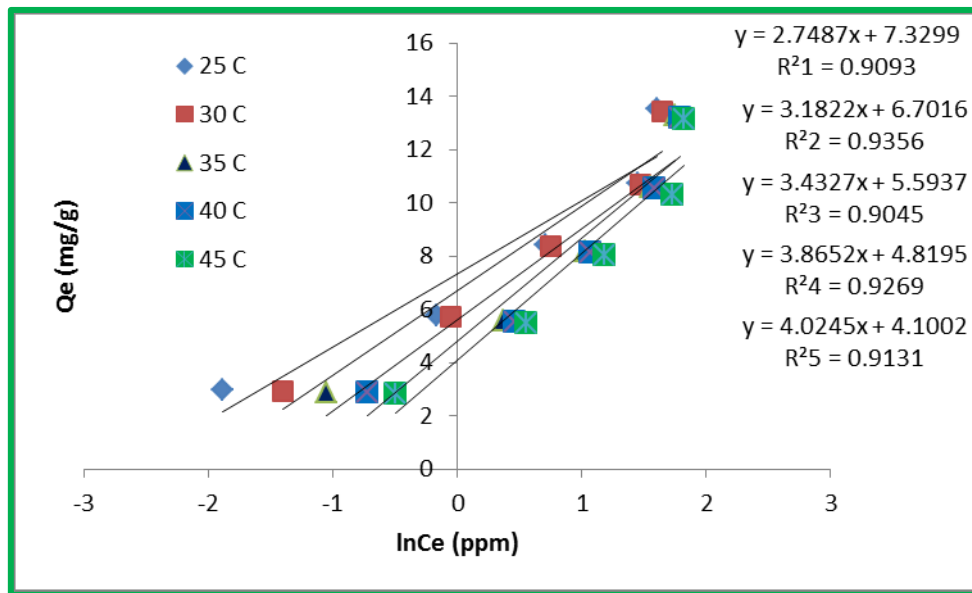
شكل (48-4) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)



شكل (49-4) ايزوثيرم فريندليش لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)



شكل (4-50) ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)



شكل (4-51) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

جدول (42-4) قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$
10	0.136	0.046	0.123	0.041	0.097	0.032	0.058	0.019	0.013	0.004
20	0.477	0.081	0.436	0.074	0.375	0.063	0.272	0.046	0.119	0.020
30	1.646	0.193	1.605	0.188	1.545	0.181	1.448	0.169	1.296	0.150
40	2.700	0.241	2.660	0.237	2.604	0.232	2.505	0.222	2.340	0.207
50	3.858	0.278	3.814	0.275	3.712	0.267	3.586	0.257	3.432	0.245

جدول (43-4) قيم ايزوثيرم فريندلس لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

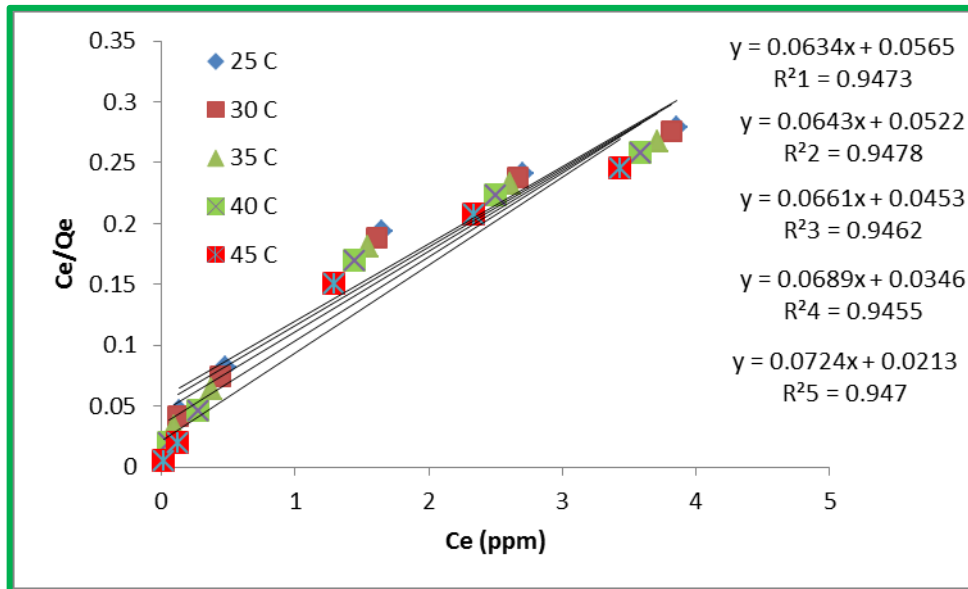
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	-1.98	1.084	-2.09	1.086	-2.32	1.088	-2.83	1.092	-4.28	1.097
20	-0.73	1.767	-0.82	1.769	-0.98	1.772	-1.29	1.778	-2.12	1.785
30	0.498	2.140	0.473	2.142	0.435	2.144	0.370	2.147	0.259	2.153
40	0.993	2.414	0.978	2.416	0.957	2.417	0.918	2.420	0.850	2.424
50	1.350	2.627	1.338	2.628	1.311	2.630	1.277	2.633	1.233	2.636

جدول (44-4) قيم ايزوثيرم دوينن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

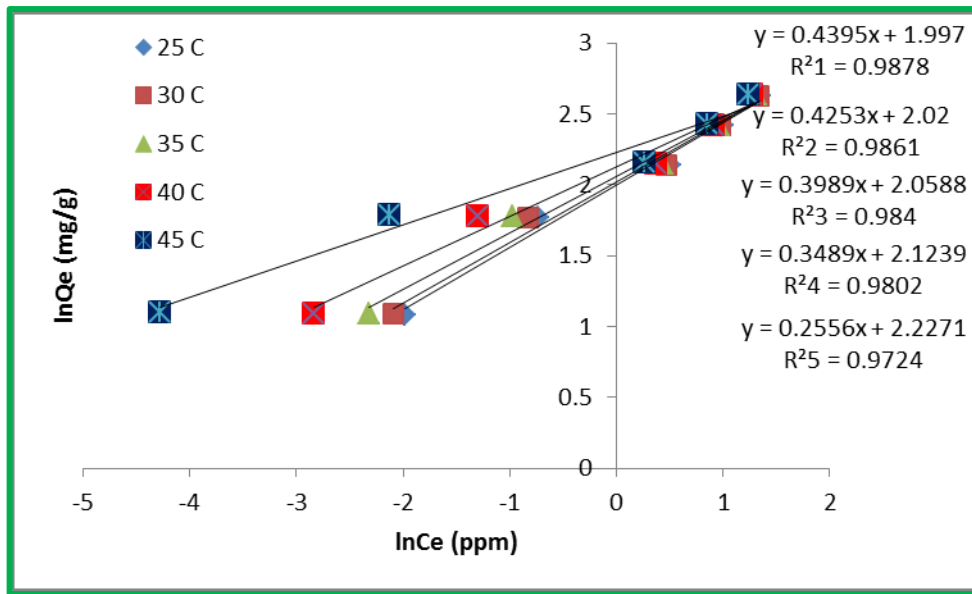
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	27.498	1.084	31.01	1.086	38.33	1.088	56.659	1.092	129.01	1.097
20	7.830	1.767	9.013	1.769	11.06	1.772	16.069	1.778	34.947	1.785
30	1.382	2.140	1.488	2.142	1.632	2.144	1.865	2.147	2.283	2.153
40	0.609	2.414	0.646	2.416	0.692	2.417	0.763	2.420	0.884	2.424
50	0.326	2.627	0.343	2.628	0.373	2.630	0.409	2.633	0.456	2.636

جدول (45-4) قيم ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

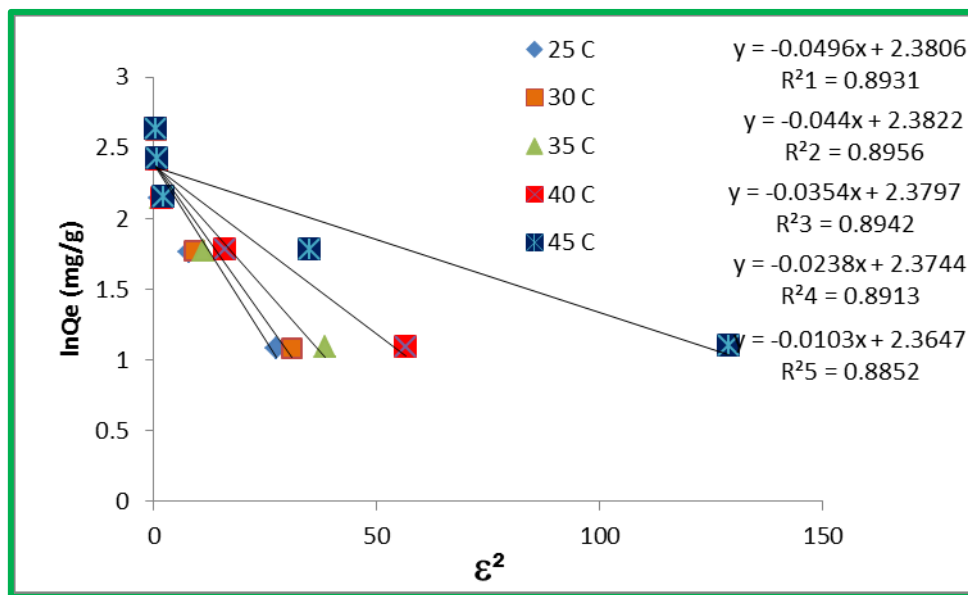
C <sub>0</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	-1.98	2.958	-2.09	2.963	-2.32	2.970	-2.83	2.982	-4.28	2.995
20	-0.73	5.856	-0.82	5.869	-0.98	5.887	-1.29	5.918	-2.12	5.964
30	0.498	8.505	0.473	8.518	0.435	8.536	0.370	8.565	0.259	8.610
40	0.993	11.189	0.978	11.201	0.957	11.218	0.918	11.248	0.850	11.297
50	1.350	13.842	1.338	13.855	1.311	13.886	1.277	13.923	1.233	13.970



شكل (52-4) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

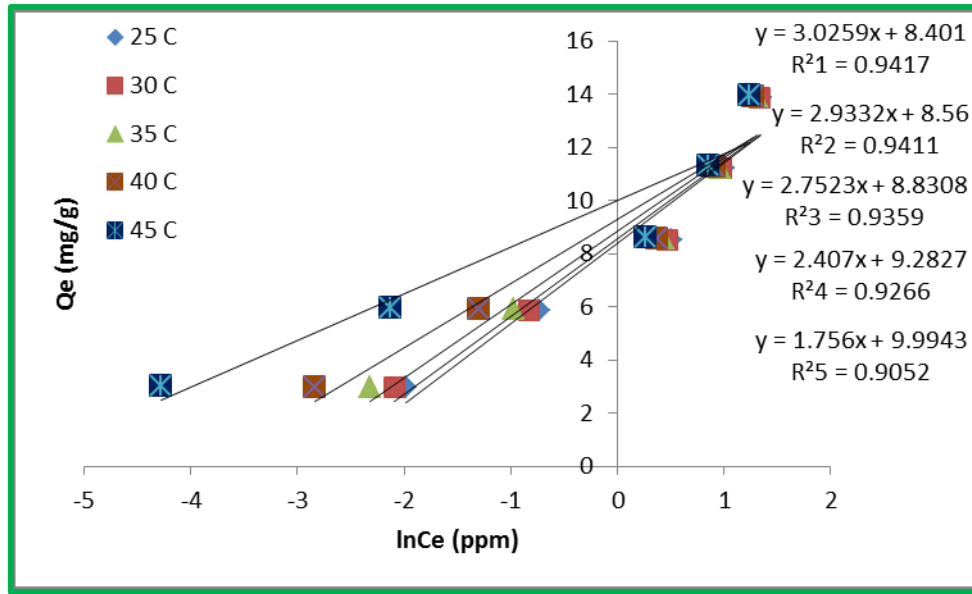


شكل (4-53) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)



شكل (4-54) ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)





شكل (4-55) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Sfranine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

جدول (4-46) قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

C <sub>0</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$
10	1.454	0.397	2.084	0.614	2.585	0.813	2.843	0.927	2.958	0.980
20	3.638	0.518	5.107	0.800	5.594	0.906	5.823	0.958	5.959	0.990
30	5.787	0.557	7.184	0.734	8.101	0.863	8.610	0.939	8.832	0.973
40	8.044	0.587	9.276	0.704	10.89	0.873	11.45	0.936	11.99	0.999
50	12.37	0.767	13.58	0.870	14.24	0.929	14.76	0.977	14.96	0.996

جدول (47-4) قيم ايزوثيرم فريندليش لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

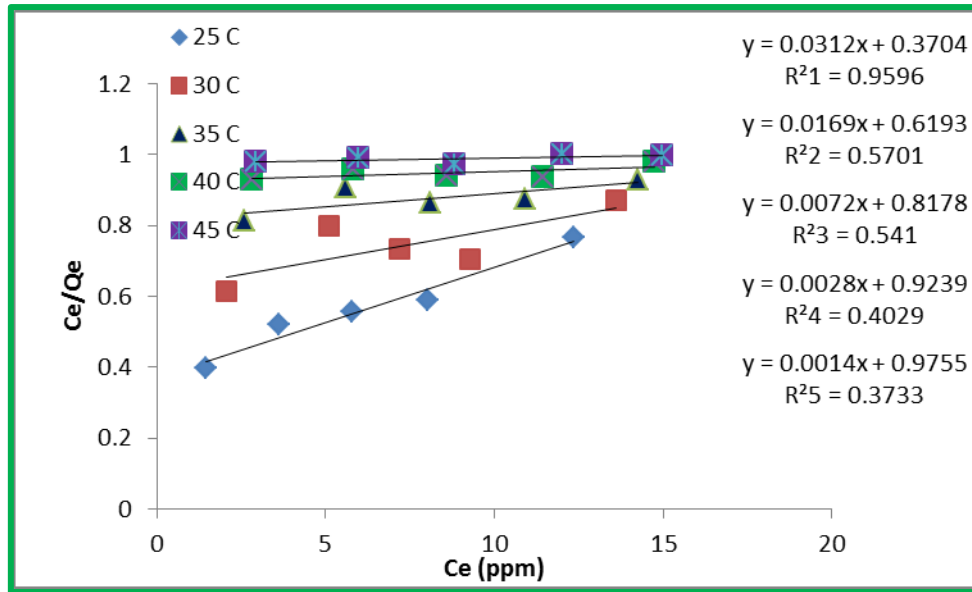
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	0.374	1.298	0.734	1.221	0.949	1.156	1.044	1.120	1.084	1.104
20	1.291	1.947	1.630	1.853	1.721	1.820	1.761	1.804	1.784	1.794
30	1.755	2.339	1.971	2.280	2.091	2.239	2.152	2.215	2.178	2.205
40	2.084	2.617	2.227	2.577	2.388	2.523	2.438	2.504	2.484	2.484
50	2.515	2.780	2.609	2.747	2.656	2.729	2.692	2.714	2.705	2.709

جدول (48-4) قيم ايزوثيرم دوينن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

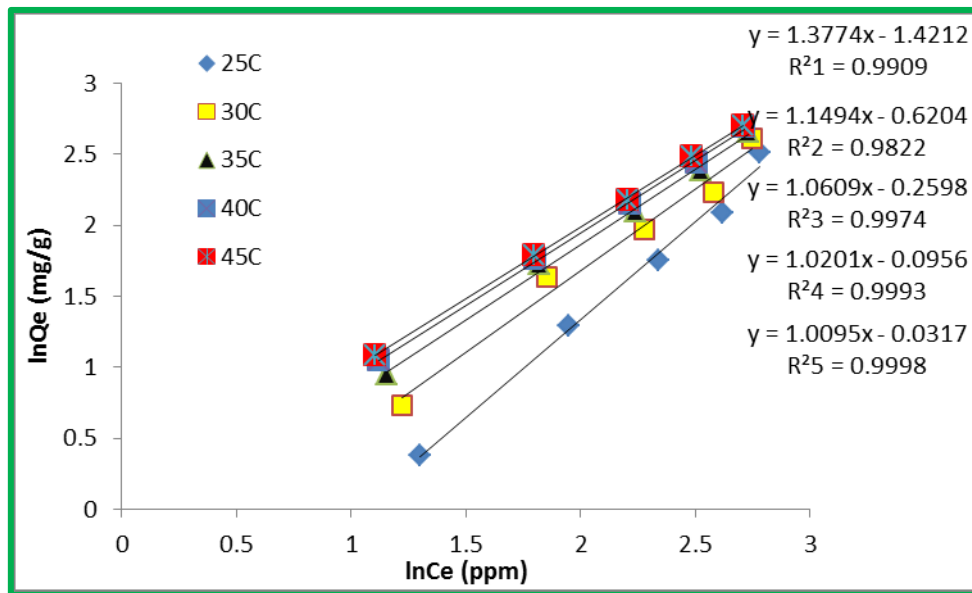
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	1.681	1.298	0.974	1.221	0.700	1.156	0.614	1.120	0.592	1.104
20	0.361	1.947	0.202	1.853	0.177	1.820	0.170	1.804	0.168	1.794
30	0.155	2.339	0.107	2.280	0.088	2.239	0.081	2.215	0.080	2.205
40	0.084	2.617	0.066	2.577	0.050	2.523	0.047	2.504	0.044	2.484
50	0.037	2.780	0.031	2.747	0.030	2.729	0.029	2.714	0.028	2.709

جدول (49-4) قيم ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

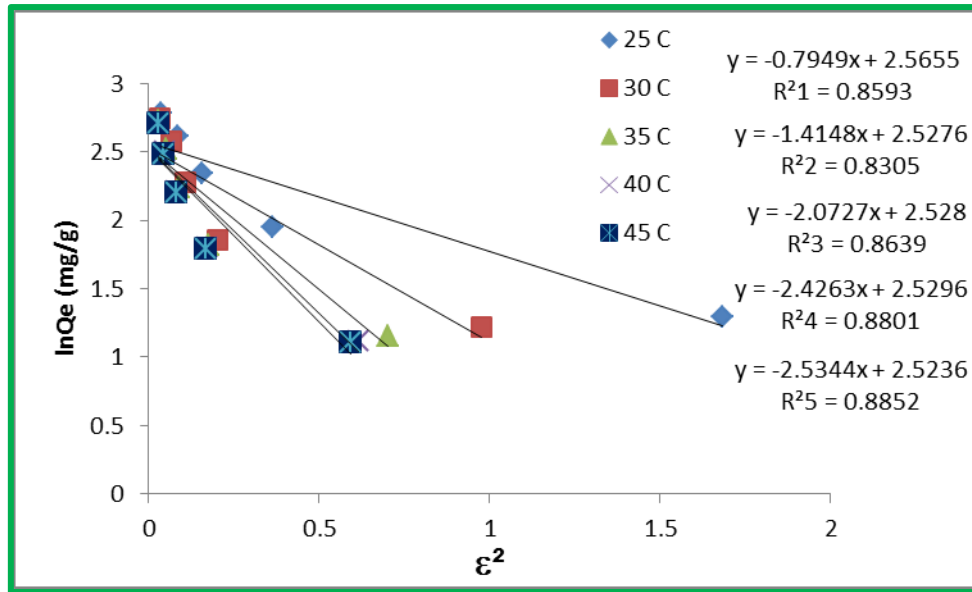
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	0.374	3.662	0.734	3.392	0.950	3.177	1.045	3.066	1.084	3.017
20	1.291	7.011	1.630	6.382	1.721	6.173	1.761	6.075	1.785	6.017
30	1.755	10.37	1.971	9.777	2.092	9.384	2.152	9.167	2.178	9.071
40	2.084	13.69	2.227	13.16	2.388	12.47	2.438	12.23	2.484	12.00
50	2.515	16.12	2.609	15.60	2.656	15.32	2.692	15.10	2.705	15.01



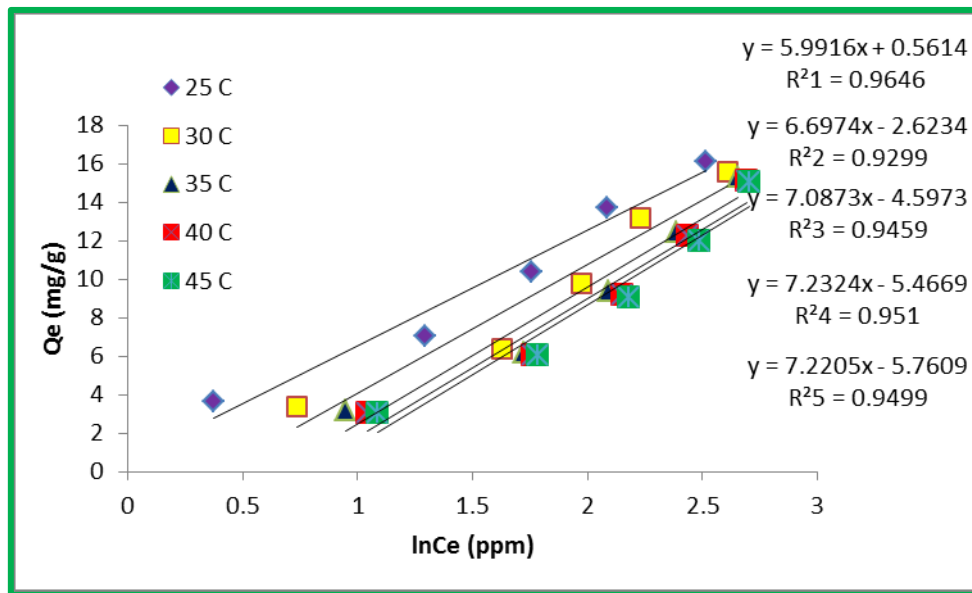
شكل (4-56) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي ( $TiO_2/MWCNTs$ )



شكل (4-57) ايزوثيرم فريندلس لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي ( $TiO_2/MWCNTs$ )



شكل (58-4) ايزوثيرم دوبنن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)



شكل (59-4) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

جدول (4-50) قيم ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$	C <sub>e</sub> ppm	$\frac{C_e}{Q_e}$
10	0.802	0.290	1.597	0.633	1.969	0.817	2.213	0.947	2.299	0.995
20	2.055	0.381	2.965	0.580	3.424	0.688	3.789	0.779	4.247	0.898
30	4.032	0.517	5.128	0.687	5.465	0.742	6.146	0.858	6.797	0.976
40	5.494	0.530	6.540	0.651	7.270	0.740	8.073	0.842	8.853	0.947
50	8.696	0.701	9.434	0.775	9.878	0.820	10.68	0.905	11.08	0.949

جدول (4-51) قيم ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

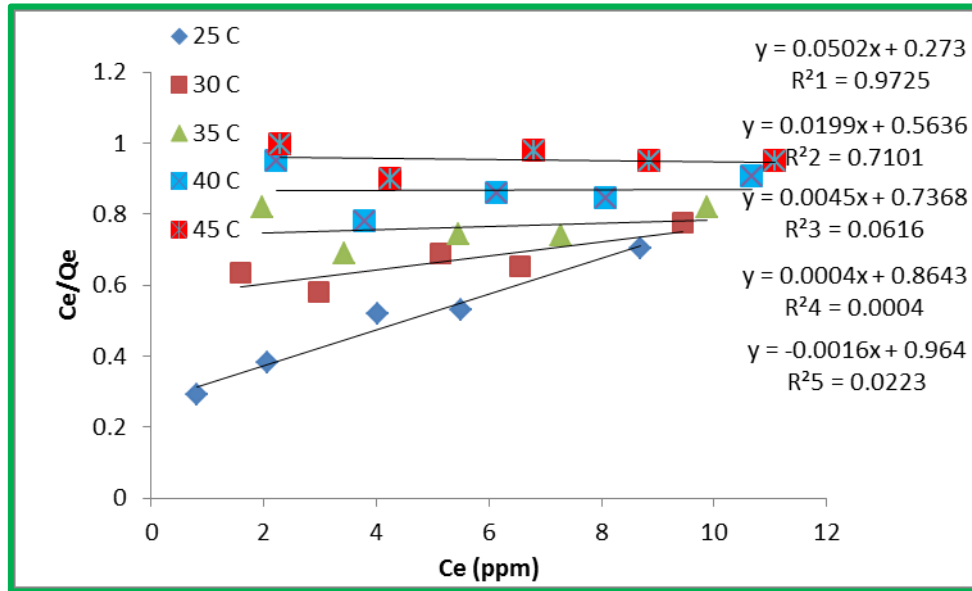
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	-0.095	1.003	0.468	0.924	0.677	0.879	0.794	0.848	1.316	0.631
20	0.720	1.683	1.086	1.631	1.230	1.603	1.332	1.581	1.446	1.553
30	1.394	2.052	1.634	2.009	1.698	1.996	1.815	1.967	1.916	1.940
40	1.703	2.337	1.877	2.306	1.983	2.284	2.088	2.259	2.180	2.234
50	2.162	2.516	2.244	2.498	2.290	2.487	2.368	2.467	2.405	2.457

جدول (4-52) قيم ايزوثيرم دوينن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المتراكب النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

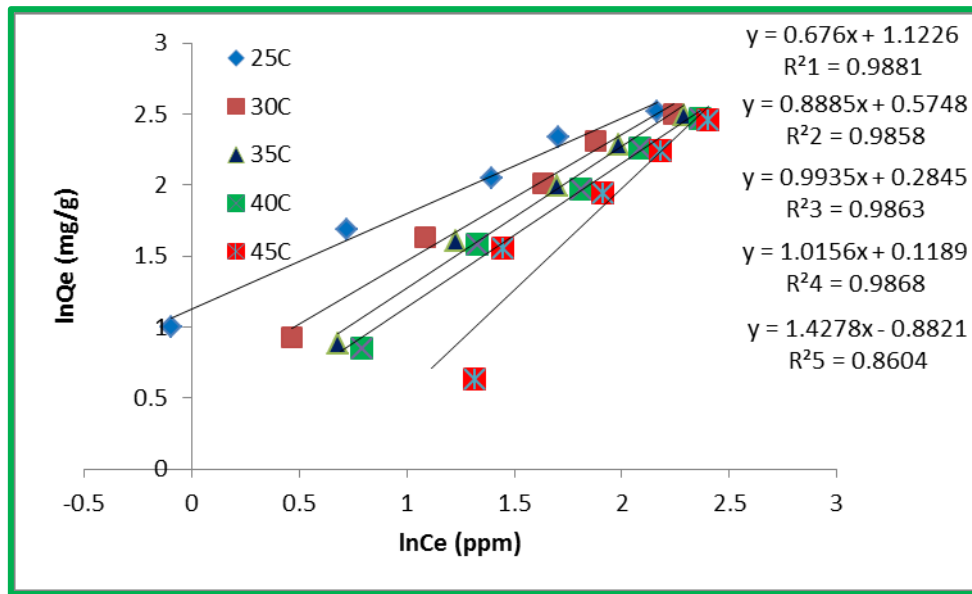
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g	(ε) <sup>2</sup>	lnQ <sub>e</sub> mg/g
10	30.97	1.003	16.77	0.924	14.90	0.879	14.27	0.848	14.39	0.63
20	13.56	1.683	11.34	1.631	10.94	1.603	10.81	1.581	10.66	1.55
30	9.559	2.052	9.061	2.009	9.176	1.996	9.154	1.967	9.197	1.94
40	8.576	2.337	8.435	2.306	8.485	2.284	8.553	2.259	8.658	2.23
50	7.631	2.516	7.762	2.498	7.952	2.487	8.099	2.467	8.307	2.45

جدول (53-4) قيم ايزوثيرم تميكن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

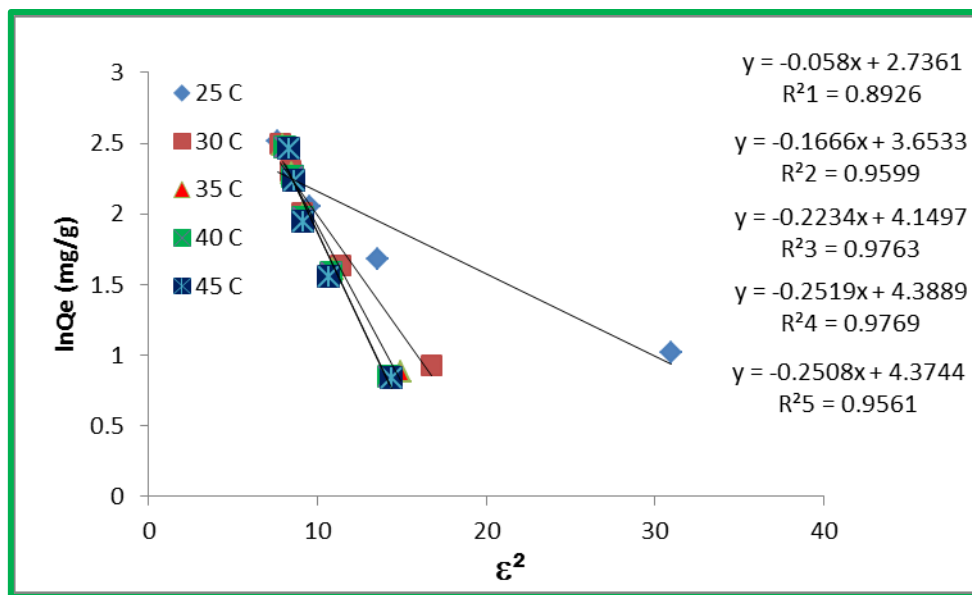
C <sub>o</sub> ppm	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g	lnC <sub>e</sub> ppm	Q <sub>e</sub> mg/g
10	-0.22	2.759	0.468	2.520	0.677	2.409	0.794	2.335	0.832	2.310
20	0.720	5.383	1.087	5.110	1.230	4.972	1.332	4.863	1.446	4.725
30	1.394	7.790	1.634	7.461	1.698	7.360	1.815	7.156	1.916	6.960
40	1.703	10.351	1.877	10.037	1.983	9.818	2.088	9.578	2.180	9.343
50	2.162	12.391	2.244	12.169	2.290	12.036	2.368	11.795	2.405	11.673



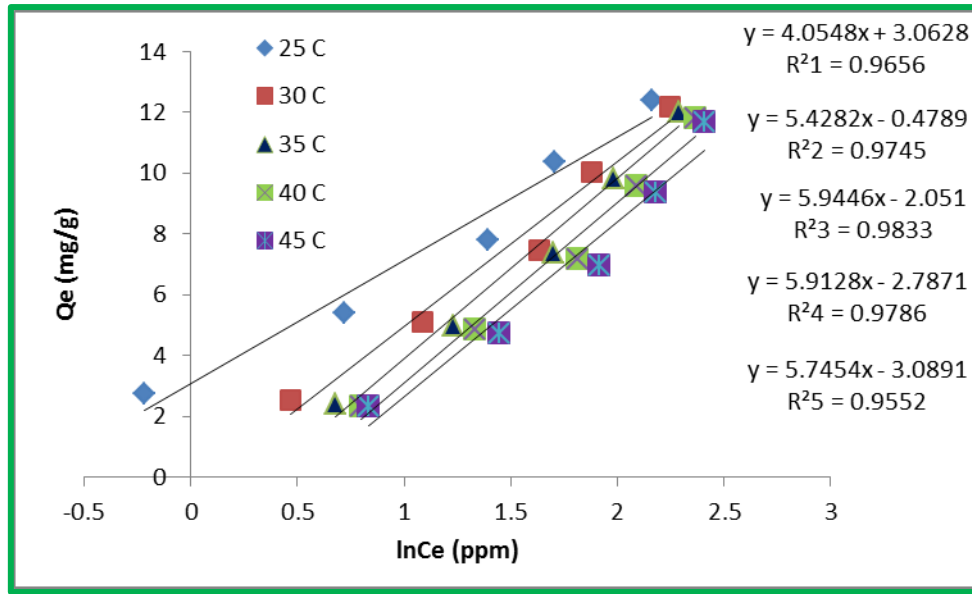
شكل (60-4) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)



شكل (61-4) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)



شكل (62-4) ايزوثيرم دوينن لامتزاز صبغة (Basic Fuch sine) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)



شكل (4-63) ايزوثيرم تيمكين لامتماز صبغة (Basic Fuchsin) على سطح المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO)

جدول (4-54) المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامتماز صبغة السفرانين (Sfranine) على سطح المترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

Langmuir					Freundlich		
T°C	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>
25	0.881	0.938	14.88	0.101	0.989	0.414	6.335
30	0.657	0.947	15.79	0.132	0.992	0.476	5.772
35	0.387	0.903	17.45	0.205	0.990	0.527	4.855
40	0.282	0.919	19.37	0.261	0.995	0.593	4.312
45	0.235	0.885	19.76	0.298	0.987	0.625	3.844
DKR					Temkin		
R <sup>2</sup>	E	Q <sub>max</sub>	β	R <sup>2</sup>	B <sub>T</sub>	K <sub>T</sub>	
0.819	3.163	9.881	0.049	0.909	2.748	1525.2	
0.852	2.531	10.15	0.078	0.935	3.182	813.7	
0.812	2.167	9.773	0.106	0.904	3.432	268.7	
0.839	1.794	10.00	0.155	0.926	3.865	123.9	
0.851	1.575	10.02	0.201	0.913	4.024	60.3	



جدول (4-55) المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامنتراز صبغة السفرانين (Sfranine) على سطح المتراكب (TiO<sub>2</sub>/GO)

Langmuir					Freundlich		
T°C	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>
25	1.12	0.947	15.77	0.081	0.987	0.439	7.36
30	1.23	0.947	15.55	0.075	0.986	0.425	7.53
35	1.45	0.946	15.12	0.064	0.984	0.398	7.83
40	1.99	0.945	14.51	0.047	0.980	0.348	8.36
45	3.39	0.944	13.81	0.024	0.972	0.255	9.27
DKR					Temkin		
R <sup>2</sup>	E	Q <sub>max</sub>	β	R <sup>2</sup>	B <sub>T</sub>	K <sub>T</sub>	
0.893	3.175	10.81	0.049	0.941	3.025	4451.5	
0.895	3.370	10.82	0.044	0.941	2.933	5218.6	
0.894	3.758	10.80	0.035	0.935	2.752	6841.7	
0.891	4.583	10.74	0.023	0.926	2.407	10750.4	
0.885	6.967	10.64	0.01	0.905	1.756	21901.2	

جدول (4-56) المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامنتراز صبغة فوشين القاعدية (Basic Fuchine) على سطح المتراكب (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs)

Langmuir					Freundlich		
T°C	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>
25	0.084	0.959	32.05	0.543	0.990	1.377	0.241
30	0.027	0.570	59.17	0.649	0.982	1.149	0.537
35	0.008	0.541	138.88	0.806	0.997	1.061	0.771
40	0.003	0.402	357.14	0.892	0.999	1.020	0.908
45	0.001	0.373	714.28	0.952	0.999	1.010	0.968
DKR					Temkin		
R <sup>2</sup>	E	Q <sub>max</sub>	β	R <sup>2</sup>	B <sub>T</sub>	K <sub>T</sub>	
0.859	0.793	13.007	0.794	0.964	5.991	1.753	
0.830	0.594	12.523	1.414	0.929	6.697	0.072	
0.863	0.491	12.528	2.072	0.945	7.087	0.01	
0.880	0.453	12.548	2.426	0.951	7.232	0.004	
0.885	0.444	12.473	2.534	0.949	7.220	0.003	

جدول (4-57) المتغيرات الايزوثيرمية لكل من لانكماير، فريندلش، دوبنن ، تيمكن ، لامتراز صبغة فوشين القاعدية (Basic Fuchine) على سطح المترابك (TiO<sub>2</sub>/GO)

Langmuir					Freundlich		
T°C	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>
25	1.838	0.972	1.992	0.051	0.988	0.676	3.072
30	0.035	0.710	50.25	0.739	0.985	0.888	1.776
35	0.006	0.061	222.2	0.942	0.986	0.993	1.329
40	0.0004	0.0004	2500	0.995	0.986	1.015	1.126
45	-0.001	0.022	-625	1.016	0.860	1.427	2.415
DKR					Temkin		
R <sup>2</sup>	E	Q <sub>max</sub>	β	R <sup>2</sup>	B <sub>T</sub>	K <sub>T</sub>	
0.892	2.936	15.426	0.058	0.965	4.054	21.38	
0.959	1.732	38.601	0.166	0.974	5.428	0.619	
0.976	1.496	63.414	0.223	0.983	5.944	0.128	
0.976	1.408	80.551	0.251	0.978	5.912	0.061	
0.956	1.411	79.392	0.250	0.955	5.745	0.045	

إن أهم ما تم استنتاجه بالاعتماد على النتائج العملية للدراسة يمكن ايجازه بالاتي :

1- إن عملية امتزاز الصبغتين السفرائين وفوشين القاعدية على السطوح النانوية المحضرة قد وصلت الى حالة الاتزان عند (30) min للمترابك (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) و (40) min للمترابك (TiO<sub>2</sub>/GO) مع صبغة السفرائين ، بينما كانت مع صبغة فوشين القاعدية (40) min و (20) min لكلا السطحين وعلى التوالي .

2- وجد أن تركيز (10) ppm هو التركيز الامثل والذي تم عنده تحقيق اعلى ازالة للصبغتين .

3- تم الحصول على اعلى ازالة للصبغتين السفرائين وفوشين القاعدية عند الدوال الحامضية (pH=6) و (pH=9) .

4 - وجد ان ايزوثيرم فريندلش هو الاكثر انطباقا من بين بقية الايزوثيرمات الاخرى عند تطبيقه على عمليتي امتزاز الصبغتين المذكورتين انفا .

5- بينت قيم الدوال الترموديناميكية ان عملية الامتزاز لكلا الصبغتين وعلى كلا السطحين المازين تحدث بشكل تلقائي ، وانها باعثة للحرارة لصبغة فوشين القاعدية مع كلا السطحين المازين. كما ان صبغة السفرائين وبوجود المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) تكون باعثة للحرارة ، لكن مع وجود المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/GO) وجد انها ماصة للحرارة .

6- كفاءة الازالة لصبغة السفرائين بوجود المترابك النانوي (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) قد بلغت (99.08%) . بينما وجد انها تساوي (99.16%) بوجود المترابك (TiO<sub>2</sub>/GO) .

7- النسب القليلة جدا من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) و اوكسيد الكرافين النانوي (GO) كفيلة برفع نسبة الكفاءة الى مستويات قياسية جيدة عند مزجها بسطوح مازة غير مثالية او ضعيفة القابلية على عملية الامتزاز .

8- للحصول على الحجم النانوي المرغوب فيه يفضل تحضير (TiO<sub>2</sub> Anatase) في الوسط المائي كمذيب لما يمتلكه من ثابت عزل جيد وبالتالي يمنع تكثف الجزيئات فوق بعضها البعض .

9- في عملية تحضير (GO) يفضل ان يعطى الوقت الكافي عند مزج مادة الكرافيت النانوي مع حامض الكبريتيك المركز لكي تكون عملية التقشير وتهيئة السطح جيدة للأكسدة .

1- نظرا للزيادة الملحوظة في مستويات التلوث البيئي وعلى وجه الخصوص تلوث مصادر المياه العذبة اضافة الى البحار والبحيرات بالفضلات الصناعية والمحتوية على الاصباغ السامة والمسرطنة لذلك من المفيد اجراء دراسات واسعة ومتعددة على هذه السطوح المازة والمحضرة واستعمالها في ازالة ملوثات اخرى من مياه الصرف الصحي ، نظرا لعدم سميتها وسهولة تحضيرها .

2- بالإمكان استعمال هذه الاكاسيد والمتراكبات في عملية ازالة اصباغ اخرى اضافة الى امكانية استعمال اوكسيد التيتانيوم النانوي المحضر من نوع (Anatase) في عمليات التفكك الضوئي للأصباغ المختلفة.

3- للحصول على ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي (TiO<sub>2</sub> Anatase) بالشكل الكروي وحجم الجسيمات صغير جدا وذو كفاءة عالية يجب ايلاء درجة حرارة التحضير والحرق اضافة الى الدالة الحامضية للوسط اهمية كبيرة لما تمتلكه هذه العوامل من تأثير مباشر على عملية تحضير هذه المادة بالحجم والشكل المطلوبين .

4- اذا ما دعت الحاجة الى تحضير ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي بطرائق اخرى وبالإمكان لتلك الطرائق استعمال مذيبات مختلفة ، فأن الماء هو المذيب الاسلم والافضل والاكثر توفرا وعدم الضرر البيئي اضافة الى امتلاكه وسط متعادل .

5- استخدام نسب مختلفة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) في عملية رفع كفاءة الازالة للسطوح النانوية المازة والتي تكون ذات كفاءة محدودة ، نظرا لما تمتلكه من مساحة سطحية واسعة وطبقات متعددة ذات مجاميع فعالة لعا القابلية على الاتحاد مع ملوثات الماء المختلفة.

6 – العمل في دراسات قادمة على تحضير انابيب الكربون النانوية من مصادر طبيعية ومتوفرة محليا ورخيصة الثمن واستعمالها في عملية الامتزاز وفي تطبيقات اخرى .

7- يفضل في دراسات قادمة ان تدرس عملية الامتزاز لتلك الاصباغ ضمن مدى من الدرجات الحرارية هو °C (60,50,40,30,20,10) .

# المصادر

## References

- [1] Azizullah, A., Water pollution in Pakistan and its impact on public health—a review. *Environment international*, 2011. **37**(2): pp. (479-497).
- [2] Kim, K.-H. and S.-K. Ihm, Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **186**(1): pp. (16-34).
- [3] Khan, S.B., Exploration of CeO<sub>2</sub> nanoparticles as a chemi-sensor and photo-catalyst for environmental applications. *Science of the total Environment*, 2011 :(15)409 .pp. (2987-2992).
- [4] Bhat, I.U.H., M.N.K. Anwar, and J.N. Appaturi, Polymer based palladium nanocatalyst for the degradation of nitrate and Congo red. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019. **27**(7): pp. (1475-1487).
- [5] Kodoth, A.K. and V. Badalamoole, Pectin Based Graft Copolymer–ZnO Hybrid Nanocomposite for the Adsorptive Removal of Crystal Violet. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019. **27**(9): pp. (2040-2053).
- [6] Ramezani, S., Microfluidic fabrication of nanoparticles based on ethyl acrylate-functionalized chitosan for adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019. **27**(8): pp. (1653-1665).
- [7] Wang, Y., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on methylene blue adsorption by konjac glucomannan/activated carbon aerogel. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019. **27**(6): pp. (1342-1351).
- [8] Arumugham, T., N.J. Kaleekkal, and D. Rana, Fabrication of novel aromatic amine functionalized nanofiltration (NF) membranes and testing its dye removal and desalting ability. *Polymer Testing*, 2018. **72**: pp. (1-10).
- [9] Muthirulan, P., C.N. Devi, and M.M. Sundaram, Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic degradation on CAC–TiO<sub>2</sub> composite generating excellent mineralization of alizarin cyanine green dye in aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. **10**: pp. (S1477-S1483).
- [10] Belessi, V., Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 2009. **170**(2-3): pp. (836-844).

- [11] Santhosh, C., Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2016. **306**: pp. (1116-1137).
- [12] Gupta, V., Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 2009. **90**(8): pp. (2313-2342).
- [13] Tan, K.B., Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 2015. **150**: pp. (229-242).
- [14] Xie, Y., Carbon nanotube based polymer nanocomposites: biomimic preparation and organic dye adsorption applications. *RSC advances*, 2015. **5**(100): pp. (82503-82512).
- [15] Duman, O., Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube- $\kappa$ -carrageenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. *Carbohydrate polymers*, 2016. **147**: pp. (79-88).
- [16] Robati, D., Adsorption behavior of methylene blue dye on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized thiol (MWCNT-SH) as new adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **216**: pp. (830-835).
- [17] Homaeigohar, S. and M. Elbahri, Graphene membranes for water desalination. *NPG Asia Materials*, 2017. **9**(8): pp. (e427-e427).
- [18] Nam, H.-J., Photocatalytic activity of sol–gel  $\text{TiO}_2$  thin films on various kinds of glass substrates: the effects of  $\text{Na}^+$  and primary particle size. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(24): pp. (8254-8259).
- [19] Deng, J.-H., Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **226**: pp. (189-200).
- [20] Bayazit, Ş.S., Investigation of Safranin O adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) and multi-wall carbon nanotube/SPION composites. *Desalination and Water Treatment*, 2014. **52**(37-39): pp. (6966-6975).
- [21] Dutta, M. and J. Basu, Fixed-bed column study for the adsorptive removal of acid fuchsin using carbon–alumina composite pellet. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014. **11**(1): pp. (87-96).
- [22] Oyelude, E., F. Frimpong, and D. Dawson, Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash. *J Mater Environ Sci*, 2015. **6** (4): pp. (1126-1136).

- [23] Sahu, M.K. and R.K. Patel, Removal of safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: kinetics and equilibrium studies. *RSC Advances*, 2015. **5**(96): pp. (78491-78501).
- [24] El Haddad, M., Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science*, 2016. **10**(5): pp. (664-674).
- [25] Selen, V., Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Desalination and water treatment*, 2016. **57**(19): pp. (8826-8838).
- [26] Heidarizad, M. and S.S. Şengör, Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **224**: pp. (607-617).
- [27] Konicki, W., Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of colloid and interface science*, 2017. **496**: pp. (188-200).
- [28] Vasuki, M. and T. Elamathi, A study on adsorption of safranin and amaranth dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from cocunut shell and palmyra frutt nut shell-a comparitive view. *Journal of advanced applied scientific research*, 2017. **1**(7): pp.(178-196).
- [29] Ahmedzeki, N.S. and A .Kamil, Statistical analysis of the removal of acid fuchsin dye using zeolite 5A. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 2017. **18**(2): pp. (41-55).
- [30] Fard, R.F., Efficiency of multi walled carbon nanotubes for removing Direct Blue 71 from aqueous solutions. *Eurasian journal of analytical chemistry*, 2018. **13**(3) .
- [31] Laskar, N. and U. Kumar, Adsorption of Safranin (Cationic) dye from water by Bambusa tulda: Characterization and ANN modeling. *Environmental Engineering Science*, 2018. **35**(12): pp. (1361-1375).
- [32] Acemioglu, B., M.H. Bilir, and M.H. Alma, Adsorption of safranin-O dye by peanut shell-based polyurethane type foam. *International Journal of Chemistry and Technology*, 2018. **2**(2): pp. (95-104).
- [33] Sadegh, H., Surface modification of MWCNTs with carboxylic-to-amine and their superb adsorption performance. *International Journal of Environmental Research*, 2019. **13**(3): pp. (523-531).



- [34] Arabi, S.M.S., Removal of congo red azo dye from aqueous solution by ZnO nanoparticles loaded on multiwall carbon nanotubes. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2019. **106**: pp. (150-155).
- [35] El-Azazy, M., Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using pistachio nutshells: A definitive screening design—based approach. *Applied Sciences*, 2019. **9**(22): p. (4855).
- [36] Konicki, W. and I. Pełech, Removing cationic dye from aqueous solutions using as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019. **28**(2):pp.(47-65).
- [37] Almoisheer, N., Synthesis of graphene oxide/silica/carbon nanotubes composite for removal of dyes from wastewater. *Earth Systems and Environment*, 2019. **3**(3): pp. (651-659).
- [38] Ahamad, T., Effective and fast adsorptive removal of toxic cationic dye (MB) from aqueous medium using amino-functionalized magnetic multiwall carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **282** :pp. (154-161).
- [39] Rath, P., Adsorptive removal of Congo Red dye from aqueous solution using TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Kinetics, thermodynamics and isothermal insights. in *AIP Conference Proceedings*. 2019. AIP Publishing LLC.
- [40] Abukhadra, M.R., Promoting the decontamination of different types of water pollutants (Cd<sup>2+</sup>, safranin dye, and phosphate) using a novel structure of exfoliated bentonite admixed with cellulose nanofiber. *Journal of Environmental Management*, 2020. **273**: pp. (111-130).
- [41] Gaye, A.A. and N.C. Ayessou, Bio-sorption of Methylene Blue and basic fuchsin from aqueous solution onto defatted Carica papaya seeds: mechanism and effect of operating parameters on the adsorption yield, 2013.
- [42] Bessashia, W., Removal of basic fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Environmental research*, 2020. **186**: p. (109484).
- [43] Aslam, M.M., Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem*, 2004. **3**(2) :pp. (658-664).
- [44] Terrones, M., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano today*, 2010. **5**(4): pp. (351-372).

- [45] Gupta, V.K., Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Advances in colloid and interface science*, 2013. **193**: pp. (24-34).
- [46] Gupta, V.K. and T.A. Saleh, Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene-an overview. *Environmental science and pollution research*, 2013 **20**(5): pp. (2828-2843).
- [47] Worch, E., *Adsorption technology in water treatment*. 2021: de Gruyter.
- [48] Al-Ameri, S.A., M.N. Al-Jibouri, and T.M. Musa, Adsorption of some metal complexes derived from acetyl acetone on activated carbon and purolite S-930. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014. **18**(6): pp. (802-813).
- [49] Webb, P.A., *Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis*. Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications, 2003.
- [50] Bolis, V., *Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface. Concepts and thermodynamics*, in *Calorimetry and thermal methods in catalysis*. 2013, Springer. pp. (3-50).
- [51] Yoshida, K., *Behaviors of 3D-printed objects made of thermo-responsive hydrogels: motion in flow and molecule release ability*. *Microsystem Technologies*, 2020: p. (1-6).
- [52] CT, C., CT1-3 References: 1. DF Shriver, PW Atkins, and CH Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1996. bachelor of science in chemistry session 2017/2018 (124 Credits) 1. university courses (20 Credits) Course Code Course Name Credit. **50**: p. (7).
- [53] Pal, P., F. Banat, and A. AlShoaibi, Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2013. **15**: pp. (14-21).
- [54] Hamissa, A.B., Kinetic modeling study on methylene blue sorption onto *Agave americana* fibers: fractal kinetics and regeneration studies. *Separation Science and Technology*, 2013 **48**(18) :pp. (2834-2842).
- [55] Sikarwar, S. and R. Jain, Kinetics and thermodynamic study of balsalazide adsorption by unsaturated polyester resin (UPR): a non-carbon adsorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014. **225**(2): pp. (1-10).
- [56] Ya, Z., High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2009. **28**(3): pp. (293-298).

- [57] Suzuki, M. and M. Suzuki, Adsorption engineering. Vol. 14. 1990: Kodansha Tokyo.
- [58] Jaafar, S.N.S., Adsorption study-dye removal using clay. 2006, Kuktem.
- [59] Lofrano, G., Emerging compounds removal from wastewater: natural and solar based treatments. 2012: Springer Science & Business Media.
- [60] Padmavathy, K., G. Madhu, and P. Haseena, A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology*, 2016. **24**: pp. (585-594).
- [61] Ikenyiri, P. and C. Ukpaka, Overview on the effect of particle size on the performance of wood based adsorbent. *Journal of chemical engineering & process technology*, 2016. **7**(1): p. (2).
- [62] Kara, S., Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. *Desalination*, 2007. **212**(1-3): pp. (282-293).
- [63] Ighalo, J.O., Verification of pore size effect on aqueous-phase adsorption kinetics: A case study of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021. **626** : p. (127119).
- [64] Ani, Y.C., Adsorption studies of dyes using clay-based and activated carbon adsorbents. Universiti Sains Malaysia, 2004.
- [65] Hussain, S., Removal of tartrazine from water by adsorption with electrochemical regeneration. *Chemical Engineering Communications*, 2015. **202**(10): pp. (1280-1288).
- [66] Wawrzekiewicz, M., Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide. *Powder Technology*, 2015. **278**: pp. (306-315).
- [67] Shaban, M., Synthesis of mesoporous graphite functionalized by nitrogen for efficient removal of safranin dye utilizing rice husk ash; equilibrium studies and response surface optimization. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018. **28**(1): pp. (279-294).
- [68] Raval, N.P., P.U. Shah, and N.K. Shah, Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 2017. **7**(7): pp. (3407-3445).
- [79] Ghaedi, M., Comparison of activated carbon, multiwalled carbon nanotubes, and cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Safranin O. *Spectroscopy Letters*, 2012. **45**(7): pp. (500-510).

- [70] Abukhadra, M.R. and A.S. Mohamed, Adsorption removal of safranin dye contaminants from water using various types of natural zeolite. *Silicon*, 2019. **11**(3): pp. (1635-1647).
- [71] Gupta, V.K., Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. **303**(1): pp. (80-86).
- [72] Sakalar, N., Adsorption of basic red 2 onto peanut shell: batch and column studies. 2010.
- [73] Kong, J., Preparation of activated carbon derived from leather waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation and its application for basic fuchsin adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 2014. **52**(13-15): pp. (2440-2449).
- [74] Nam, J.-G., Photovoltaic enhancement of dye-sensitized solar cell prepared from [TiO<sub>2</sub>/ethyl cellulose/terpineol] paste employing TRITON™ X-based surfactant with carboxylic acid group in the oxyethylene chain end. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **116**(1): pp. (46-51).
- [75] Qin, J., Removal of basic fuchsin dye from aqueous solutions using graphite oxide modified aromatic polyurethane foam material. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2014. **96**(6): pp. (849-860).
- [76] Kalkan, E., Experimental Study to Remediate Acid Fuchsin Dye Using Laccase-Modified Zeolite from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015. **24**(1): pp.(73-89).
- [77] Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974. **47**(3): pp. (755-765).
- [78] Mondal, P. and S. George, Removal of fluoride from drinking water using novel adsorbent magnesia-hydroxyapatite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015. **226**(8): pp. (1-15).
- [79] Hinz, C., Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 2001. **99**(3-4) :pp. (225-243).
- [80] Jayakumar, R., M. Rajasimman, and C. Karthikeyan, 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*, 2015. **121**: pp. (199-210).
- [81] Ho, Y.-S., Comment on “Genetic characterization, nickel tolerance, biosorption, kinetics, and uptake mechanism of a bacterium isolated from electroplating industrial effluent”. *Canadian journal of microbiology*, 2015. **61**(11): pp. (881-882).

- [82] Song, K., Cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for effective removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource technology*, 2017. **232**: pp. (254-262).
- [83] Norde, W. and J. Lyklema, 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*, 1979. **71**(2): pp. (350-366).
- [84] Ho, Y.-S., Using of “pseudo-second-order model” in adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. **21**(11): pp. (7234-7235).
- [85] Fu, J., Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **259**: pp. (53-61).
- [86] Adams, D.W., Linda Williams. 2007.
- [87] Chakravarthi, V.P. and N. Balaji, Applications of nanotechnology in veterinary medicine. *Veterinary World*, 2010. **3**(10): p. (477).
- [88] Wong, S., Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). *Journal of cleaner production*, 2019. **206**: pp. (394-406).
- [89] Dubinin, M. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*.1947 .
- [90] Öztürk, A. and E. Malkoc, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile. *Applied Surface Science*, 2014. **299**: pp. (105-115).
- [91] Amro, N.A., High-resolution atomic force microscopy studies of the *Escherichia coli* outer membrane: structural basis for permeability. *Langmuir*, 2000. **16**(6): pp. (2789-2796).
- [92] Ho, Y.S. and G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 2000. **34**(3): pp. (735-742).
- [93] Van Holde, K.E., W.C. Johnson, and P.S. Ho, Principles of physical biochemistry. 2006.
- [94] Langford, J.I. and A. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, 1978. **11**(2): pp. (102-113).
- [95] Kumari, H.J., An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: a novel low cost adsorbent. *International journal of biological macromolecules*, 2017. **96**: pp. (324-333).

- [96] Hasan, S., A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Res. J. Recent Sci*, 2015. **2277**: p. (2502).
- [97] Nowack, B. and T.D. Bucheli, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental pollution*, 2007. **150**(1): pp. (5-22).
- [98] Abdeali, G., A.R. Bahramian, and M. Abdollahi, Review on nanostructure supporting material strategies in shape-stabilized phase change materials. *Journal of Energy Storage*, 2020. **29**: p. (101299).
- [99] Dolez, P.I., Nanomaterials definitions, classifications, and applications, in *Nanoengineering*. 2015, Elsevier. p. 3-40.
- [100] Homaeigohar, S.S., K. Buhr, and K. Ebert, Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *Journal of Membrane Science*, 2010. **365**(1-2): pp. (68-77).
- [101] Gopakumar, D.A., Meldrum's acid modified cellulose nanofiber-based polyvinylidene fluoride microfiltration membrane for dye water treatment and nanoparticle removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. **5**(2): pp. (2026-2033).
- [102] Gnayem, H., A. Dandapat, and Y. Sasson, Development of Hybrid BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>-Embedded Alumina Films and Their Application as Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Reactors. *Chemistry—A European Journal*, 2016. **22**(1): pp. (370-375).
- [103] Qu, X., P.J. Alvarez, and Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, 2013. **47**(12): pp. (3931-3946).
- [104] Lyu, J., L. Zhu, and C. Burda, Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 2014. **225**: pp. (24-33).
- [105] MiarAlipour, S., TiO<sub>2</sub>/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of hazardous materials*, 2018. **341**: pp. (404-423).
- [106] Kumar, S.G. and K.K. Rao, Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*, 2014. **6**(20): pp. (11574-11632).
- [107] Jones, T., J. Edwards, and J. Kallioinen, Titanium compounds, inorganic. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000: pp. (1-76).
- [108] Hanaor, D.A. and C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 2011 **46**(4): pp. (855-874).

- [109] Macwan, D., P.N. Dave, and S. Chaturvedi, A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of materials science*, 2011. **46**(11): pp. (3669-3686).
- [110] Malekshahi Byranvand, M., A review on synthesis of nano-TiO<sub>2</sub> via different methods. *Journal of nanostructures*, 2013. **3**(1): pp. (1-9).
- [111] Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene, in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. 2010, World Scientific. pp. (11-19).
- [112] Ahmad, S., Carbon nanostructures fullerenes and carbon nanotubes. *IETE Technical Review*, 1999. **16**(3-4): pp. (297-310).
- [113] Tiwari, S.K., Magical allotropes of carbon: prospects and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2016. **41**(4): pp. (257-317).
- [114] Lu, D., R. Tao, and Z. Wang, Carbon-based materials for photodynamic therapy: a mini-review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2019. **13**(2): pp. (310-323).
- [115] Barrenechea, J., Graphite morphologies from the Borrowdale deposit (NW England, UK): Raman and SIMS data. *Contributions to mineralogy and petrology*, 2009. **158**(1): pp. (37-51).
- [116] Milev, A.S., Unoccupied electronic structure of ball-milled graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010 12(25) : pp. (6685-6691).
- [117] Novoselov, K.S., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004. **306**(5696): pp. (666-669).
- [118] Brandt, A., Adiponitrile-based electrochemical double layer capacitor. *Journal of power sources*, 2012. **204**: pp. (213-219).
- [119] Zhu, Y., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 2010. **22**(35): pp. (3906-3924).
- [120] Ni, Z., Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 2008 1(4) :pp. (273-291).
- [121] Neto, A.C., The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 2009. **81**(1): p. 109.
- [122] Ganesh, E., Single walled and multi walled carbon nanotube structure, synthesis and applications. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 2013. **2**(4): pp. (311-320).
- [123] Abdulrazzak, F.H., A.F. Alkiam, and F.H. Hussein, Behavior of X-ray analysis of carbon nanotubes, in *Perspective of Carbon Nanotubes*. 2019, IntechOpen.

- [124] Wang, X., Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano letters*, 2009. **9**(9): pp. (3137-3141).
- [125] Waseda, Y., E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. 2011: Springer Science & Business Media.
- [126] Shvyd'ko, Y. and R. Lindberg, Spatiotemporal response of crystals in x-ray Bragg diffraction. *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*, 2012. **15**(10): pp. (100702).
- [127] Das, R., E. Ali, and S.B. Abd Hamid, current applications of x-ray powder diffraction-A review. *reviews on Advanced Materials Science*, 2014. **38**(2): pp.(78-101).
- [128] Bunaciu, A.A., E.G. UdrişTioiu, and H.Y. Aboul-Enein, *X-ray diffraction: instrumentation and applications*. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2015. **45**(4): pp. (289-299).
- [129] Liu, S. and Y. Wang, Application of AFM in microbiology: a review. *Scanning*, 2010. **32**(2): pp. (61-73).
- [130] Liu, S. and Y. Wang, A review of the application of atomic force microscopy (AFM) in food science and technology. *Advances in food and nutrition research*, 2011. **62**: pp. (201-240).
- [131] Bunker, K., TEM and FESEM: the right combination for enhanced particle characterization. *Microscopy and Microanalysis*, 2008. **14**(S2): pp. (580-581).
- [132] Gnanamoorthy, P., V. Karthikeyan, and V.A. Prabu, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) characterisation of the porous silica nanoparticulate structure of marine diatoms. *Journal of Porous Materials*, 2014. **21**(2): pp. (225-233).
- [133] Li, W. and T. Zeng, Preparation of TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystals by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis with additive H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *PloS one*, 2011. **6**(6): pp. (e21082).
- [134] Shahriary, L. and A.A. Athawale, Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng*, 2014 **2**(01) :pp. (58-63).
- [135] Singh, B.P., Solvent free, efficient, industrially viable, fast dispersion process based amine modified MWCNT reinforced epoxy composites of superior mechanical properties. *Adv Mater Lett*, 2015. **6**(2): pp. (104-113).
- [136] Kosmulski, M., The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *Journal of colloid and interface science*, 2014. **426**: pp. (209-212).



- [137] Wei, J., Wettability of urea-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their high electrorheological effects. *Journal of sol-gel science and technology*, 2008. **47**(3): pp. (311-315).
- [138] Olurode, K., A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012. **89**: pp. (333-336).
- [139] Kathiravan, A. and R. Renganathan, Photosensitization of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles with phycocyanin pigment. *Journal of colloid and interface science*, 2009. **335**(2): pp. (196-202).
- [140] Lu, H., Effects of hydrothermal temperature on formation and decoloration characteristics of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Science China Technological Sciences*, 2012. **55**(4): pp. (894-902).
- [141] Xu, J.-C., Doping metal ions only onto the catalyst surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. **219**(2): pp. (351-355).
- [142] Ba-Abbad, M.M. Synthesis and catalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012. **7**(6) : pp. (4871-4888).
- [143] Yang, X., Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels. *Journal of colloid and interface science*, 2015. **453**: pp. (107-114).
- [144] Zhang, H., Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> /graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate. *RSC advances*, 2018. **8**(60): pp. (34241-34251).
- [145] Garg, P., Effect of dispersion conditions on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes based epoxy resin composites. *Journal of Polymer Research*, 2011. **18**(6): pp. (1397-1407).
- [146] Tan, J.M., Characterization and in vitro sustained release of silibinin from pH responsive carbon nanotube-based drug delivery system. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [147] Alizadeh, A., Nanoporous solid-state membranes modified with multi-wall carbon nanotubes with anti-biofouling property. *International journal of nanomedicine*, 2019. **14**: pp. (1669).
- [148] Al-Amin ‘M., Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide. *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, 2016. **2**(3): pp. (14-21).

- [149] Shen, Q., Highly sensitive photoelectrochemical cysteine sensor based on reduced graphene oxide/CdS: Mn nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015. **759**: pp. (61-66).
- [150] Fu, J., Photocatalytic degradation of phenanthrene by graphite oxide-TiO<sub>2</sub>-Sr (OH)<sub>2</sub>/SrCO<sub>3</sub> nanocomposite under solar irradiation: Effects of water quality parameters and predictive modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **335**: pp. (290-300).
- [151] Hu, J., Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanowire/reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performances. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **263**: pp. (144-150).
- [152] Wen, Y., H. Ding, and Y. Shan, Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag/TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite. *Nanoscale*, 2011. **3**(10): pp.( 4411-4417).
- [153] Jamalluddin, N.A. and A.Z. Abdullah, Reactive dye degradation by combined Fe (III)/TiO<sub>2</sub> catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe (III) loading and calcination temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011. **18**(2): pp. (669-678).
- [154] Bagheri, S., K. Shameli, and S.B. Abd Hamid, Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via Sol-Gel method. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [155] Son, M. and M.-H. Ham, Low-temperature synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its applications. *FlatChem*, 2017. **5**: pp. (40-49).
- [156] Atchudan, R., Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles decorated graphene oxide composite via simple solvothermal route and their photocatalytic activity on methylene blue degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016. **162**: pp. (500-510).
- [157] Sang, Y., Enhanced photocatalytic property of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanobelt surface heterostructures constructed by an in situ photochemical reduction method. *small*, 2014. **10**(18): p. (3775-3782).
- [158] Ardila Rodriguez, L.A. and D.N. Travessa, Core/shell structure of TiO<sub>2</sub>-coated MWCNTs for thermal protection for high-temperature processing of metal matrix composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.
- [159] Alamelu, K., Biphasic TiO<sub>2</sub> nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*, 2018. **430**: pp. (145-154).

- [160] Hariharan, D., K. Srinivasan and L. Nehru, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using cynodon dactylon leaf extract for antibacterial and anticancer (A549 Cell Lines) Activity. *Journal of Nanomedicine Research*, 2017. **5**(6): pp. (1-5).
- [161] Ge, J., Supersaturation-controlled growth of polyhedra-assembled anatase TiO<sub>2</sub> hollow nanospheres. *Materials Letters*, 2016. **181**: pp. (216-219).
- [162] Ganesan, S., Green engineering of titanium dioxide nanoparticles using *Ageratina altissima* (L.) King & HE Robines. medicinal plant aqueous leaf extracts for enhanced photocatalytic activity. *Ann. Phytomed*, 2016. **5**(2): pp. (69-75).
- [163] Nyamukamba, P., Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles: a review. *Titanium Dioxide—Material for a Sustainable Environment*; Yang, D., Ed, 2018: pp. (151-175).
- [164] Vorkapic, D. and T. Matsoukas, Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(11): pp. (2815-2820).
- [165] Park, J., Nanosize and vitality: TiO<sub>2</sub> nanotube diameter directs cell fate. *Nano letters*, 2007. **7**(6): pp. (1686-1691).
- [166] Ban, F., Graphene oxide and its electrochemical performance. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012. **7**(5): pp. (4345-4351).
- [167] Bykkam, S., Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against *klebseilla* and *staphylococcus*. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 2013. **4**(1): pp. (142-146).
- [168] Jalaukhan, A.H. Optical Investigation of TiO<sub>2</sub>/Graphene Oxide Thinfilm Prepared by Spin Coating Technique. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. IOP Publishing.
- [169] Qu, G., Enhanced removal of acid orange II from aqueous solution by V and N co-doping TiO<sub>2</sub>-MWCNTs/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst induced by pulsed discharge plasma. *Water Science and Technology*, 2021. **83**(2): pp. (257-270).
- [170] Koli, V.B., Visible light photo-induced antibacterial activity of TiO<sub>2</sub>-MWCNTs nanocomposites with varying the contents of MWCNTs. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. **328**: pp. (50-58).
- [171] Ahmed, D.S., M.K. Mohammed, and M.R. Mohammad, Sol-gel synthesis of Ag-doped titania-coated carbon nanotubes and study their biomedical applications. *Chemical Papers*, 2020. **74**(1): pp. (197-208).

- [172] Bardestani, R., G.S. Patience, and S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019. 97(11) : pp. (2781-2791).
- [173] Coasne, B., K.E. Gubbins, and R.J.M. Pellenq, A grand canonical Monte Carlo study of adsorption and capillary phenomena in nanopores of various morphologies and topologies: testing the BET and BJH characterization methods. *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems*, 2004. **21**(2): pp. (149-160).
- [174] Nandi, B.K., A. Goswami, and M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials*, 2009. **161**(1): pp.(387-395).
- [175] Arias, J.L. Collagens of the chicken eggshell membranes. *Connective tissue research*, 1991. **26**(1-2): pp. (37-45).
- [176] Huang, L., Study on Fe (III) and Mn (II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin. *Desalination*, 2012. **286**: pp. (268-276).

## Abstract

In this study, two different types of nano-oxides were prepared. The first is titanium dioxide, specifically, of the type ( $\text{TiO}_2$ Anatase). whose nanoparticles obtained from the preparation process were characterized as having a spherical shape. The second is graphene oxide (GO), as the modified Hummer method was followed in the process of its preparation. Then the two nanocomposites, the first ( $\text{TiO}_2$ /MWCNTs) and the second ( $\text{TiO}_2$ /GO), were prepared by adding 0.016g of activated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to 0.75g of titanium dioxide for the first compound and the same amount of graphene oxide for the second compound. These oxides and nanocomposites were diagnosed by several techniques to know the different components and properties that characterized these adsorbent surfaces. These techniques included (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction, Atomic Force Microscope, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller). These nanomaterials were used to study the adsorption of the two toxic dyes, safranin and basic fuchsin, from their aqueous solutions. In the adsorption process, the effects of equilibrium time, adsorbent surface weight, pH, and lastly, the influence of starting concentration and temperature were studied. The results revealed that the perfect time for safranin dye adsorption on the surfaces of the first ( $\text{TiO}_2$ /MWCNTs) and second ( $\text{TiO}_2$ /GO) composites was (30 minutes) and (40 minutes), respectively. The basic fuchsin dye required (40 minutes) and (20 minutes) to equilibrate with both adsorbent surfaces, respectively. The best dose for removal of safranin dye is (0.1g) on both surfaces. The optimal weight for basic fuchsin dye adsorption was found to be (0.07g) when utilizing the ( $\text{TiO}_2$ /MWCNTs) nanocomposite and (0.1g) when employing the second adsorbent surface ( $\text{TiO}_2$ /GO). The best pH for removing both safranin and fuchsin dyes is (pH=9) and (pH=6), respectively. The adsorption kinetics were also studied by applying the pseudo first and second order model, and the results showed that the adsorption process kinematically follows the pseudo second order for both surfaces and with both dyes. The finding that  $\Delta H$  and  $\Delta G^\circ$  are negative, indicates that the adsorption processes are spontaneous and exothermic.  $\Delta S^\circ$  values that are negative suggest that the

molecules are constrained. The Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin isotherms models were applied to the experimental data for both dyes' adsorption under investigation. The results of the investigation revealed high linear correlation coefficients, with Freundlich's isotherm being just the best of all. Relying on the Giles classification, it was found that the adsorption isotherms are of type S.



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



# **Removal of safranin and basic fuchsine dyes from their aqueous solutions by nanocomposites**

**A Thesis**

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

By

**Mohammad Ali Abdul Khaleq Khalil Ridha**

B. Sc. in the Science Chemistry/ Diyala University 2014

Supervised by

**Prof. Dr. Amir Fadhil Dawood**

2021 A.D

1443 A.H