



وزارة التعليم العالي  
والبحث العلمي  
جامعة ديالى  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء



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

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

**رغد ليث كامل عبد الرحمن**

بكالوريوس علوم كيمياء/ كلية العلوم- جامعة ديالى 2016

بإشراف

**أ. د. عامر فاضل داود النعيمي**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَمَا أَرْسَلْنَا مِنْ قَبْلِكَ إِلَّا رِجَالًا  
نُوحِي إِلَيْهِمْ فَاسْأَلُوا أَهْلَ الذِّكْرِ  
إِنْ كُنْتُمْ لَا تَعْلَمُونَ ﴾

النحل : 43

صدق الله العظيم

## الإهداء

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حنان إلى من كأت أنامله ليقدّم لنا لحظة  
سعادة إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى

والذي رحمه الله

إلى من أغدقتني بالحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى القلب الناصع

بالبياض والدني

إلى القلوب الطاهرة إلى رياحين حياتي (إخوتي)

إلى الروح التي سكنت روعي كرار

إلى قرة عيني ولدي يوسف

إلى استاذي وإلى كل من ساعدني في اكمال مسيرتي الدراسية اهدي ثمرة جهدي  
المتواضع لهم

لكم بحثي هذا....

رغد ليث

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين حمدا طيبا مباركا كما امر والصلاة والسلام على نبينا محمد سيد البشر وعلى اله الاطهار واصحابه الغرر يطيب لي وانا انهي كتابه رسالتي ان اقدم جزيل شكري وتقديري لاستاذي الدكتور عامر فاضل داود على جهده المتواصل وتوجيهاته السديده في اعداد هذه الرسائله والاشراف المتواصل على سير العمل والاقتراحات الثمينه والملاحظات الدقيقه والقيمه والتي اضاءت الطريق امام رسالتي هذه حيث نللت لي صعوبه البحث التي واجهتني والمعوقات التي اعترضتني فجزاه الله خير الجزاء . كما اتقدم بالشكر الجزيل الى عمادة كلية العلوم والى رئيس قسم الكيمياء الاستاذ الدكتور أحمد عبد والى الست نور واشكر جهود رئيس قسم الفيزياء الاستاذ الدكتور زياد طارق لتقويمه قياسات ال (x-ray) وملاحظته القيمه في مختلف القياسات ودعمه المعنوي المتواصل لاتمام هذه الرسائله وزملائي الاعزاء والى جميع طلبة الدراسات العليا وأخص بالشكر الاستاذ فراس وست ورود لمساعدتهم القيمه .

ختاما تحيه امتنان واعتزاز الى كل من غفلت عن ذكره ارجو ان يتقبلو شكري والحمد لله رب العالمين .

رغد ليث



## الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير أوكسيد المنغنيز النانوي  $MnO_2$  , وأوكسيد الكرافين بطريقة هيومر المعدلة والمتراكب النانوي  $GO/MnO_2$  NCs بنسبة وزن 1:1 تم تشخيص الأوكسيد المحضرة بتقنيات متعددة بأستخدام (FT-IR,AFM,BET,XRD, SEM) استخدم المتراكب النانوي المحضر لدراسة امتزاز صبغتي الكنغو الحمراء والرودامين B من محاليلها المائية , تضمنت هذه الدراسة الظروف المثلى للامتزاز وهي كل من زمن الاتزان (50,40) دقيقة للكنغو الحمراء والرودامين B على التوالي, وزن السطح الماز (0.05-0.04.0.03-0.02-0.01) غرام , تركيز الصبغات كان (50, 40,30,20,10) جزء من المليون , درجة الحرارة (45-40-35-30-25) مئوي, تم اجراء تجارب الامتزاز بطريقة الوجبة. وكانت النسبة المئوية لإزالة الصبغات تزداد بزيادة زمن الاتزان اذ بلغت 90.22% للكنغو الحمراء و 96.58% للرودامين B. الدالة الحامضية هي (3-4) للرودامين B و 5 للكنغو الحمراء على سطح المتراكب النانوي , ووزن السطح الماز كان 0.05 غرام للصبغتين والتركيز 10 ppm لكليهما . تم دراسة حركية الامتزاز بتطبيق موديل المرتبة الاولى الكاذبة باستخدام نموذج لارجر كرين وتطبيق ظروف المرتبة الثانية الكاذبة واطهرت نتائج الدراسة معاملات ارتباط عالية من المرتبة الثانية الكاذبة بمعنى آخر أن امتزاز الصبغات يتبع المرتبة الثانية الكاذبة على كلا الصبغتين وكذلك تم دراسة الدوال الترموديناميكية للامتزاز حيث لوحظ ان قيم التغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) موجبة على كلا الصبغتين وهذا يدل ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة بينما قيم التغير في طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) السالبة لكلا الصبغتين مؤشر على ان الامتزاز يمكن ان يحدث تلقائيا بينما قيم التغير في الانتروبي ( $\Delta S$ ) الموجبة لكلا الصبغتين اي ان الجزئيات ليست مقيدة. وتضمنت الدراسة تطبيق نماذج ايزوثيرم , لانكماير, فرنشلش , دوبنن وتمكن على البيانات العملية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة. واعطت نتائج الدراسة علاقات خطية وبمعاملات ارتباط جيدة في جميع الحالات المدروسة. وان ايزوثرمات الامتزاز من نوع S بحسب تصنيف جيلز . تم دراسة التفكك الضوئي للصبغات وبتثبيت الظروف المثلى للامتزاز كل من زمن الاتزان ووزن السطح الماز والتركيز وللوصول الى زمن الاتزان تم القيام بعملية التشعيع الضوئي بوجود ضوء المصباح وضوء الشمس وبوجود المحفز النانوي وبوجود الاوكسجين مع عدم وجوده ايضا, وكذلك تم دراسة تفكك الصبغة بوجود المحفز النانوي في الظلام وعدم وجوده , اذ اظهرت الدراسة ان تفكك الصبغة بوجود ضوء المصباح وبوجود المحفز النانوي والاوكسجين افضل من ضوء الشمس. و لوحظ ان تفكك صبغة الكنغو افضل من الرودامين عند زمن الاتزان الخاص بكل صبغه كانت الامتصاصية (0.001)

للرودامين B و (0.325) للكنغو الحمراء. عند وجود ضوء المصباح وبوجود الاوكسجين يلاحظ ان تفكك الصبغة بوجود الاوكسجين افضل من عدم وجوده مما يدل على ان الاوكسجين ينشط التفاعلات. وان دراسة تفكك الصبغات بدون وجود المحفز النانوي في الظلام تكون الامتصاصية ثابتة ولا تتغير بمرور الوقت اي لا يوجد تفكك للصبغة. وكذلك تم دراسة حركية التفكك الضوئي بتطبيق المرتبة الاولى الكاذبة وتطبيق ظروف المرتبة الثانية الكاذبة واطهرت نتائج الدراسة معاملات ارتباط عالية من المرتبة الاولى الكاذبة بمعنى آخر ان تفكك الصبغتين يتبع المرتبة الاولى الكاذبة على سطح المتراكب النانوي .

# قائمة المحتويات

الرقم	العنوان	رقم الصفحة
	الفصل الاول: المقدمة	
1	المقدمة	1
1.1	الامتزاز	2
2.1	انواع الامتزاز	2
1.2.1	الامتزاز الفيزيائي	2
2.2.1	الامتزاز الكيميائي	3
3.1	العوامل المؤثرة على الامتزاز	4
1.3.1	طبيعة المادة الممتزة	4
2.3.1	طبيعة السطح الماز	4
3.3.1	تأثير درجة الحرارة	4
4.3.1	تأثير المذيب	5
5.3.1	تأثير حجم الجزيئات المازة	5
6.3.1	حجم مسامات المادة المازة	5
4.1	الاصباغ	5
1.4.1	الاصباغ الحامضية	6
2.4.1	صبغة الكنفو الحمراء	6
3.4.1	صبغة الرودامين B	8
5.1	أيزوثرمات الامتزاز	9
6.1	نظرية الامتزاز	10
1.6.1	ايزوثرم لانكماير	11
2.6.1	ايزوثرم فريندلش	12
3.6.1	ايزوثرم دوبن	14
4.6.1	ايزوثرم تمكن	14
7.1	حركية الامتزاز	15
8.1	ثرموداينمك الامتزاز	16
9.1	التقنية النانوية	18
1.9.1	المواد النانوية	18
2.9.1	تطبيقات تقنية النانو	19
3.9.1	تشخيص المواد النانوية	19
1.3.9.1	مجهر القوة الذرية	19
2.3.9.1	المجهر الالكتروني الماسح	20
3.3.9.1	المجهر الالكتروني النافذ	21
10.1	أوكسيد المنغنيز النانوي	21
11.1	أوكسيد الكرافين	22
12.1	التحفيز الضوئي	24
13.1	ألاكسدة الضوئية	25
1.13.1	ألاكسدة الضوئية المتجانسة	25
2.13.1	ألاكسده الضوئية غير المتجانسة	27
14.1	العوامل المؤثرة على التفاعلات الضوئية المحفزة	29
1.14.1	وزن العامل المساعد	29

30	وجود الاوكسجين	2.14.1
30	التركيز الابتدائي للملوثات	3.14.1
30	الطول الموجي للضوء المسلط	4.14.1
31	درجة الحرارة	5.14.1
31	الدالة الحامضية	6.14.1
32	الايونات اللاعضوية	7.14.1
32	المسح الادبي	15.1
37	الهدف من البحث	16.1
<b>الفصل الثاني: الجزء العملي</b>		
38	الجزء العملي	2
38	الأجهزة المستخدمة	1.2
40	المواد الكيميائية	2.2
40	تعيين منحني المعايير لصبغتي الكنكو والرودامين B	3.2
43	تحضير الاكاسيد النانوية	4.2
43	تحضير اوكسيد المنغنيز النانوي $MnO_2$	1.4.2
43	تحضير اوكسيد الكرافين النانوي	2.4.2
44	تحضير المترابك النانوي $GO/MnO_2$	3.4.2
44	ازالة صبغتي الكنغو الحمراء والرودامين B من محاليلها المائية	5.2
44	دراسة الامتزاز	1.5.2
44	تأثير زمن الاتزان على امتزاز الصبغات	1.1.5.2
44	تحديد وزن السطح الماز	2.1.5.2
45	دراسة تأثير تركيز الصبغة على الامتزاز	3.1.5.2
45	تعيين ايزوثرمات الامتزاز	4.1.5.2
46	حركية الامتزاز	5.1.5.2
46	دراسة التحفيز الضوئي	6.2
47	التفكك الضوئي للصبغات	1.6.2
48	متابعة حركية التفاعل الضوئي وحساب ثابت السرعة التفكك الضوئي للصبغات	2.6.2
<b>الفصل الثالث: النتائج والمناقشة</b>		
49	تشخيص السطوح	3
49	حيود الاشعة السينية	1.3
49	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي	1.1.3
50	حيود الاشعة السينية لأوكسيد المنغنيز النانوي	2.1.3
51	حيود الاشعة السينية للمترابك النانوي $GO/MnO_2$	3.1.3
52	مجهر القوة الذرية	2.3
52	قياس مجهر القوة الذرية لصفائح أوكسيد الكرافين النانوي	1.2.3



الرقم	العنوان
53	قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد المنغنيز النانوي
55	قياس مجهر القوة الذرية للمترابك النانوي $GO/MnO_2$
58	المجهر الإلكتروني الماسح
58	قياس المجهر الإلكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي
59	قياس المجهر الإلكتروني الماسح لأوكسيد المنغنيز النانوي
59	قياس المجهر الإلكتروني الماسح للمترابك النانوي $GO/MnO_2$
60	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
61	تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين النانوي
62	تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد المنغنيز النانوي
63	تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء للمترابك النانوي $GO/MnO_2$
64	تحديد الظروف المثلى للامتزاز
64	تأثير وزن السطح الماز
66	تحديد زمن الاتزان
68	دراسة تأثير التركيز على الامتزاز
69	دراسة تأثير درجة الحرارة
73	حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز
76	حركية الامتزاز
84	ايزوثرمات الامتزاز
95	التفاعلات الضوئية
98	الدراسة الحركية للتفاعلات الضوئية
103	الاستنتاجات
104	التوصيات

## قائمة الجداول

الرقم	العنوان
الفصل الاول	
1-1	خصائص صبغة الكنغو الحمراء
2-1	خصائص صبغة الرودامين B
3-1	خصائص اوكسيد المنغنيز النانوي $MnO_2$
الفصل الثاني	
1-2	المواد الكيميائية المستعملة من حيث درجة النقاوة والشركة المنتجة
الفصل الثالث	
1-3	بعض النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل (XRD)
2-3	النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوي للمترابك النانوي (GO/ $MnO_2$ )
3-3	تأثير وزن السطح على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء وصبغة الرودامين B على سطح المترابك النانوي (GO/ $MnO_2$ )
3-4	تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرودامين B باستخدام المترابك النانوي $GO / MnO_2$ عند تركيز ابتدائي (10ppm)
3-5	تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الكونغو الحمراء باستخدام المترابك النانوي (GO/ $MnO_2$ ) عند تركيز (10ppm)
6-3	تأثير التركيز والنسبة المئوية لصبغتي الرودامين B والكنغو الحمراء
7-3	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الرودامين B للمترابك (GO/ $MnO_2$ ) النانوي
8-3	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك للمترابك (GO/ $MnO_2$ ) النانوي
9-3	قيم كميات الامتزاز العظمى ( $In X_m$ ) ودرجات الحرارة (T) المختلفة لصبغة الرودامين B مع المترابك النانوي (GO/ $MnO_2$ ).
10-3	قيم كميات الامتزاز العظمى ( $In X_m$ ) ودرجات الحرارة (T) المختلفة لصبغة الكونغو الحمراء مع المترابك النانوي $GO / MnO_2$
11-3	قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الرودامين B على سطح المترابك (GO/ $MnO_2$ ) النانوي وبخمس درجات حرارية (25, 30, 35, 40, 45 C).
12-3	قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الكونغو الحمراء على سطح المترابك (GO/ $MnO_2$ ) النانوي وبخمس درجات حرارية (25, 30, 35, 40, 45 C).
13-3	قيم معادلات المرتبة الاولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك النانوي $GO/MnO_2$ .
14-3	قيم معادلات المرتبة الاولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي (GO/ $MnO_2$ )
15-3	متغيرات المرتبة الاولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو على سطح اوكسيد المنغنيز النانوي وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10 ppm

الرقم	العنوان
16-3	متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتماز صبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10 ppm
17-3	أيزوثيرم لانكماير Ce (/Qe) و Ce) لصبغة الكنغو عند تراكيز مختلفة وبخمس درجات حرارية (GO/MnO <sub>2</sub> ) على سطح المترابك النانوي
18-3	أيزوثيرم لانكماير Ce (/Qe) و Ce) لصبغة الرودامين B عند تراكيز مختلفة وبخمس درجات حرارية على المترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ).
19-3	أيزوثيرم فرنديش (In Ce) و (In Qe) لصبغة الكنغو على سطح المترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة
20-3	أيزوثيرم فرنديش (In Ce) و (In Qe) لصبغة الرودامين للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة
21-3	أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الكنغو على سطح المترابك النانوي
22-3	أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
23-3	أيزوثيرم تمكن (Temkin) لصبغة الكنغو على سطح المترابك النانوي
24-3	أيزوثيرم تمكن (Temkin) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
25-3	متغيرات أيزوثيرم لانكماير, فرنديش , دوبنين , تمكن لامتماز صبغة الكنغو لاوكسيد المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub>
26-3	متغيرات أيزوثيرم لانكماير, فرنديش , دوبنين , تمكن لامتماز صبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
27-3	يبين قيم امتصاصية صبغة الرودامين B مع زمن التشعيع بوجود المترابك GO/MnO <sub>2</sub> النانوي وتحت ظروف مختلفة
28-3	يبين قيم امتصاصية صبغة الكونغو الحمراء مع زمن التشعيع بوجود المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub> وتحت ظروف مختلفة
29-3	تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الرودامين B لسطح المترابك النانوي GO/ MnO <sub>2</sub>
30-3	تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الكونغو الحمراء بوجود المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub> مع زمن التشعيع

## قائمة الأشكال

الرقم	العنوان
الفصل الاول	
1-1	انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي بزيادة درجة الحرارة 1-امتزاز فيزيائي 2- امتزاز كيميائي 3-المنطقة الانتقالية
2-1	تصنيف جيلز لأشكال ايزوثرمات الامتزاز
3-1	تصنيف B.E.T للامتزاز.
4-1	a. ايزوثرمات لانكماير b. الشكل الخطي ايزوثرمات لانكماير
5-1	الشكل الخطي لمعادلة فرنديش
6-1	مخطط توضيحي لمجهر القوى الذرية
7-1	مخطط الية عمل المجهر الالكتروني الماسح
8-1	الشكل الهندسي لأوكسيد المنغنيز
9-1	الشكل الهندسي لأوكسيد الكرافين
10-1	الأحداث المتكونة على سطح شبة الموصل المحفز ضوئيا
الفصل الثاني	
1-2	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لصبغة (الكنغو الحمراء)
2-2	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لصبغة (الرودامين B)
3-2	تعيين معامل الامتصاص المولاري لصبغة الكنغو الحمراء عند طول موجي 496.4 نانوميتر
4-2	تعيين معامل الامتصاص المولاري لصبغة الرودامين B عند طول موجي 552.8 نانوميتر
5-2	الخلية الضوئية المستعملة في عملية التشعيع الضوئي.
الفصل الثالث	
1-3	حيود الأشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي
2-3	حيود الأشعة السينية لأوكسيد المنغنيز النانوي
3-3	حيود الأشعة السينية للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
4-3	قياس مجهر القوة الذرية لصفائح الكرافين النانوي
5-3	قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد المنغنيز النانوي
6-3	النسب المنوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد المنغنيز النانوي
7-3	قياس مجهر القوة الذرية لقضبان أوكسيد المنغنيز النانوي
8-3	قياس مجهر القوة الذرية للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
9-3	النسب المنوية لتوزيع الأقطار النانوية للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
10-3	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي
11-3	قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المنغنيز النانوي
12-3	قياس المجهر الالكتروني الماسح للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
13-3	قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكرافين النانوي
14-3	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد المنغنيز النانوي (MnO <sub>2</sub> )
15-3	مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )

16-3	تأثير وزن السطح على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء والرودامين B على سطح المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub> .
17-3	تأثير زمن الاتزان على النسبة المئوية لإزالة صبغتي الرودامين B و الكونغو الاحمر باستخدام المترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) عند ازمه مختلفة
18-3	يوضح تأثير التركيز لصبغتي الكونغو الحمراء والرودامين B على سطح المترابك
19-3	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك GO/MnO <sub>2</sub>
20-3	تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> )
21-3	كميات الامتزاز العظمى (In Xm) ودرجات الحرارة (T) المختلفة بكلفن (K) لصبغة الرودامين B سطح المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub>
22-3	كميات الامتزاز العظمى (In Xm) ودرجات الحرارة (T) المختلفة بكلفن (K) لصبغة الكونغو الحمراء على سطح المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub> .
23-3	المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة رودامين B على سطح المترابك GO/MnO <sub>2</sub> وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10 ppm.
24-3	المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك GO/MnO <sub>2</sub> النانوي وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10 ppm.
25-3	المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على المترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10 ppm.
26-3	المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10 ppm.
27-3	أيزوثيرم لانكماير لصبغة الكونغو على سطح المترابك النانوي بخمس درجات حرارية.
28-3	أيزوثيرم لانكماير لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) بخمس درجات حرارية.
29-3	أيزوثيرم فرنديش (In Ce) و (In Qe) لصبغة الكونغو على سطح المترابك النانوي بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.
30-3	أيزوثيرم فرنديش (In Ce) و (In Qe) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.
31-3	أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الكونغو على سطح المترابك النانوي وبخمس درجات حرارية وعند تراكيز مختلفة.
32-3	أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) وبخمس درجات حرارية وعند تراكيز مختلفة.

أيزوثيرم تمكن (Temkin) لصبغة الكونغو على سطح المترابك النانوي وبخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.	33-3
أيزوثيرم تمكن (Temkin) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO <sub>2</sub> ) وبخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.	34-3
نقصان الامتصاصية لصبغة الرودامين B على سطح المترابك النانوي GO/ MnO <sub>2</sub> مع وقت التشعيع	35-3
نقصان الامتصاصية لصبغة الكونغو الحمراء مع وقت التشعيع بوجود GO/ MnO <sub>2</sub>	36-3
النسبة المئوية لإزالة الرودامين B بوجود المترابك النانوي GO / MnO <sub>2</sub> مع وقت التشعيع	37-3
النسبة المئوية لإزالة الصبغة الكونغو الحمراء مع وقت التشعيع لأوكسيد المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub> NCs	38-3
يبين المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرودامين B مع المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub>	39-3
المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub>	40-3
المرتبة الثانية الكاذبة للتحلل الضوئي لصبغة الرودامين مع المترابك GO/MnO <sub>2</sub>	41-3
المرتبة الثانية الكاذبة للتحلل الضوئي لصبغة الكونغو الحمراء بوجود المترابك النانوي GO/MnO <sub>2</sub>	42-3



## جدول المختصرات

المختصر	الاسم
التركيز الابتدائي لصبغتي الكنغو والرودامين	$C_0$
طاقة التنشيط	$E^*$
ثابت ذو علاقة بطاقة الامتزاز	$B$
تمثل شدة الامتزاز	$N$
ثابت فرندلش ويمثل سعة الامتزاز	$K_F$
سعة الطبقة الاحادية النظرية	$q_{max}$
ثابت سرعة الامتزاز للمرتبة الثانية الكاذبة	$K_2$
الزمن	$t$
ثابت الاتزان	$K$
كمية الامتزاز عند الزمن	$q_t$
ثابت التوازن	$K$
درجة الحرارة	$T$
التركيز عند التوازن لصبغتي الكنغو والرودامين	$C_e$
كمية المادة الممتزة عند التوازن	$Q_e$
الكمية القصوى للامتزاز	$\ln X_m$
ثابت العام للغازات	$R$
أوكسيد الكرافين	$GO$
المترابك النانوي	$NCs$
حزمة التكافؤ	$V_b$
حزمة التوصيل	$c_B$
فجوة ذو شحنة موجبة	$h$

# الفصل الأول

## المقدمة

### *INTRODUCTION*

## 1- المقدمة

## Introduction

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

## Adsorption

## 1-1 الامتزاز

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

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

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

## 1-2 أنواع الامتزاز

## Types of Adsorption

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

## 1-2-1 الامتزاز الفيزيائي

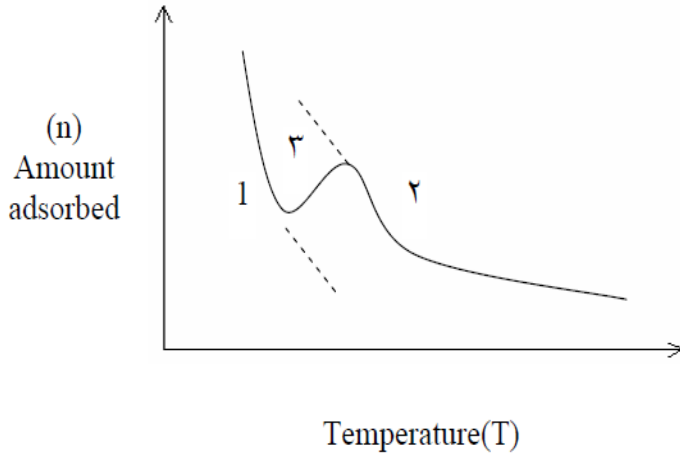
## physical Adsorption

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

## 2-2-1 الامتزاز الكيميائي

## Chemical Adsorption

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



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

### 3-1 العوامل المؤثرة على الامتزاز Factors Affecting on Adsorption

#### Nature of Adsorbate

#### 1-3-1 طبيعة المادة الممتزة

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

#### Nature of Adsorbent

#### 2-3-1 طبيعة السطح الماز

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



على عمليات الامتزاز ومدى زيادة الامتزاز مع المساحة السطحية وبالتالي فان المواد المسحوقه بدقه والمواد المساميه ذات مساحة سطحيه كبيره تعمل كمادة مازة جيده [21]

### Temperature Effect

### 3-3-1 تأثير درجة الحرارة

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

### Effect of Solvent

### 4-3-1 تأثير المذيب

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

### 5-3-1 تأثير حجم جزيئات المادة المازة

### Effect of Particle size of the Adsorbent

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

## Size of the Pores

## 6-3-1 حجم مسامات المادة المازة

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

## Dyes

## 4-1 الأصباغ

يمكن تعريف الأصباغ على انها مواد ملونة بإمكانها أن ترتبط بطريقة معينة بالمواد التي يراد صبغها واكسابها الوانا زاهية بحيث لا تتأثر بعض منها بالغسل، أو الضوء، أو الأوكسجين، أو حتى الحوامض أو القواعد وعامة فإن الأصباغ تستعمل لتلوين الأقمشة ولصبغ بعض أنواع من الخلايا والأنسجة حتى تصبح أكثر وضوحا ، أيضا هي تعد ملوثات مائية ويمكن التخلص منها بطرائق عديده واحدى هذه الطرق هي الأمتزاز . حاول عدد من الكيميائيين إيجاد علاقة تربط بين لون المادة وتركيبها . ان وجود مجموعات غير مشبعة في الجزيئة يعتبر عامل اساسي في ظهور اللون . أوضح العالم (Witt) [26] ان وجود مجاميع وظيفية معينة في المركبات يؤدي إلى جعله يظهر بلون ملون وقد سميت بالمجموعات الكروموفورية (Chromophores) ويعني بها المجموعات الحاملة للون (Colour bearing groups) وهي تتضمن المركبات الحاويه على مجاميع (-C=C-, -C=S, -C=O, -N=O, -NO<sub>2</sub>, -, N=N- وهناك مجموعات اخرى تزيد من شدة اللون عن طريق زيادة شدته تسمى الأوكسوكروم وهي مجاميع دافعة تعمل أيضا على تحسين الالفة والارتباط بين جزيئات الاصباغ والمواد وتشمل على المجاميع (-NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -COOH). فضلا عن أهميتها في زيادة شدة اللون فهي لها القابليه على منح الجزيئات الصفة الحامضية أو القاعدية وبذلك تزيد من مقدرتها على الارتباط وسنتطرق بشيء من التفصيل إلى الأهمية للأصباغ المتعلقة بموضوع دراستنا وهي الاصباغ الحامضية .

## Acid Dyes

## 1-4-1 الأصباغ الحامضية

الأصباغ هي مركبات تحتوي على مجموعة حامضية واحدة أو أكثر ومعظم هذه المجاميع هي السلفونيل الحامضية (-SO<sub>3</sub>H) او مجموعة كاربوكسيل حامضيه (-COOH) اذ تذوب هذه المجاميع بالماء او الكحول او كليهما اما بالنسبه لجزيئة الصبغة فقد تكون من نوع الأزو او الانثراكينون او ثلاثي أريل ميثان او الازين او والزانتين او والنترواوا النتروزو

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



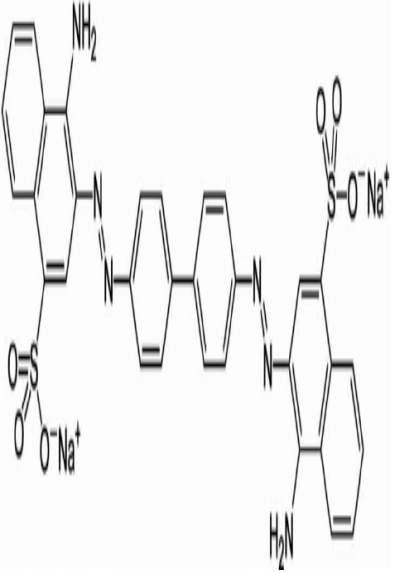
نلاحظ هنا بأنّ هذه العملية عكسية ، وبشكل عام يمكن إزالة الأصباغ الحامضية من الأنسجة بواسطة عملية الغسل ومثال على هذا النوع هو صبغتي الكنغو وصبغة الرودامين B .

## Congo Red Dye

## 2-4-1 صبغة الكنغو الحمراء

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

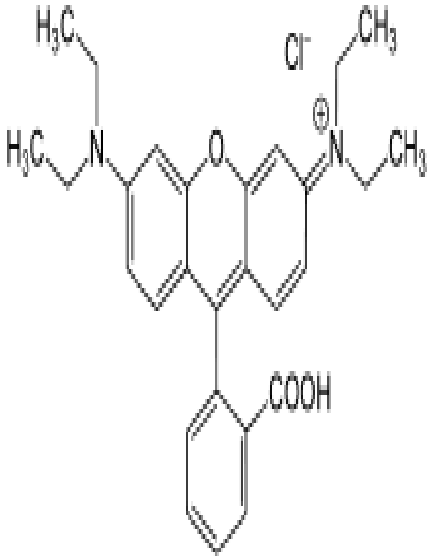
الجدول (1-1) خصائص صبغة الكنغو الحمراء

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

3-4-1 صبغة ألرودامين B

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

## جدول (2-1) خصائص صبغة الرودامين B

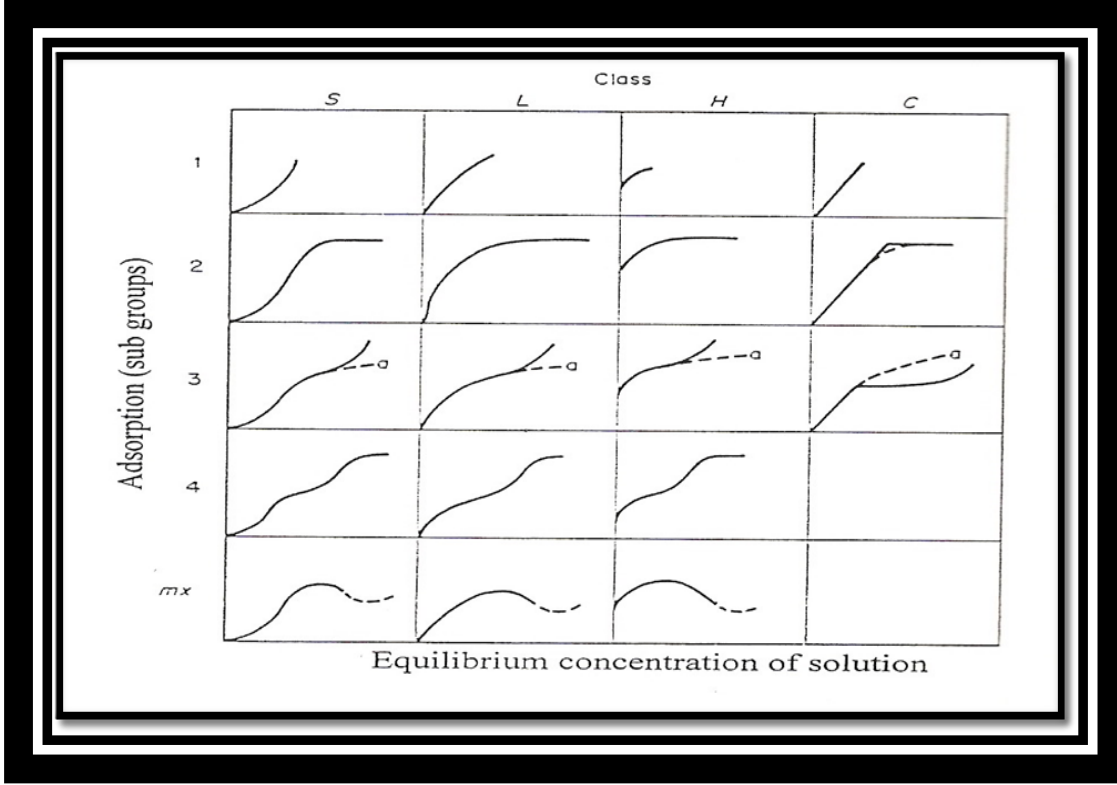
Specification Sheet	Formula	Structure dye
Empirical formula	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	
Source	MERCK	
Class	organic chloride salt	
Solubility	and Water ethanol	
Molecular Weight	479.02 g/mol	

## Adsorption Isotherms

## 5-1 أيزوثرمات الامتزاز

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

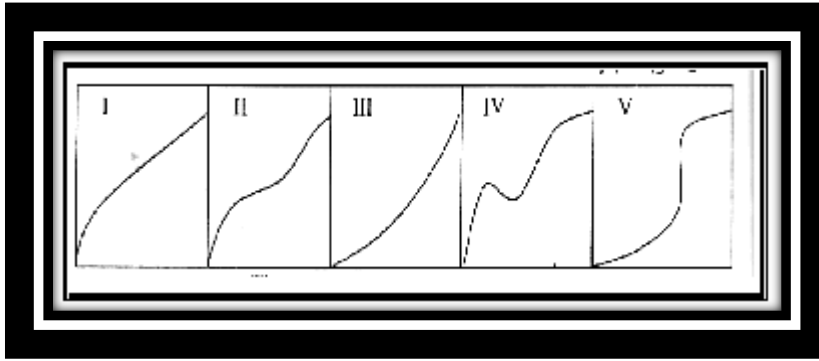
التفاعل ووضعية الدقائق الممتزة على السطح وكذلك معرفة نوع الامتزاز حيث يبين الشكل ( S- curves ) الجزئيات التي تمتز على السطح . اما الشكل (L L-curves) فيخص هذا النوع أيزوثرمات لانكماير ،. في حين الشكل (H-curves H) فيعود الى امتزاز الجزئيات الكبيرة (البوليمرات ) وايضا هو خاص للمحاليل المخففة. اما الشكل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



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



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



الشكل (3-1) تصنيف B.E.T للامتزاز.

## Theories of Adsorption

### 6-1- نظريات الامتزاز

يوصف امتزاز الجزيئات كالآتي :-



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

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

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

اذ ان

$Q_e$  = كمية المادة الكلية الممتزة mg/g

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

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

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

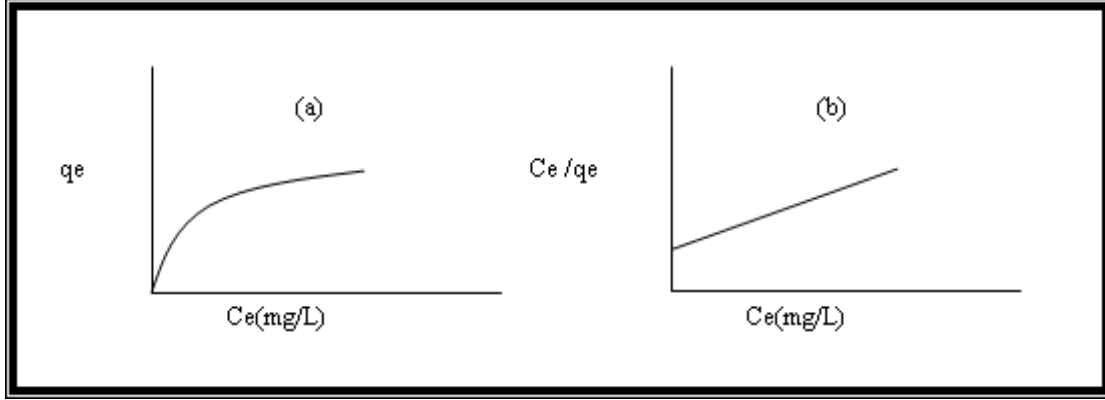
## Langmuir Isotherm

## 1-6-1 ايزوثيرم لانكماير

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

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

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



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

### Freundlich Isotherm

### 2-6-1 أيزوثيرم فرندلش

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

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

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

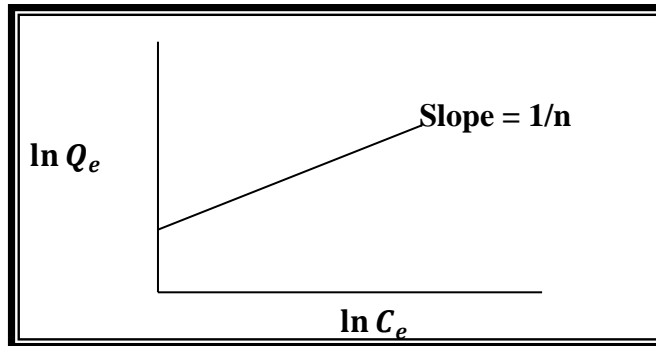
$$Q_e = K_F(C_e)^{1/n} \quad (6 - 1)$$

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

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

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

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



الشكل (5-1) الشكل الخطي لمعادلة فرندلش

3-6-1 أيزوثيرم دوبنين :-

**Dubinin-Kaganer-Radushkevich Isotherm (DKR)**

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

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

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

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

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

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

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

**Temkin and Pyzhev Isotherm**

**4-6-1 أيزوثيرم تمكن**

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

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

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

و ان الصيغة الخطية لأيزوثيرم تمكن هي : -

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

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

## Kinetic of Adsorption

## 7-1 حركية الامتزاز

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

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

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

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

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



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

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

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

بترتيب المعادلة الأخيرة تكون: -

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

إذ ان سرعة الامتزاز الأولي (h) هو: -

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

وبذلك تصبح المعادلة

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

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

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

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

## Thermodynamic Adsorption

### 8-1 ثرموداينمك الامتزاز

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

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

حيث

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

$$Con. = \text{ثابت معادلة فان ت هوف}$$

$$T = \text{درجة الحرارة (الكلفن)}$$

$$R = \text{الثابت العام للغازات}$$

اما التغير في قيمة كبس  $\Delta G$  فيتم حسابه من خلال المعادلة :

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

وبذلك بألامكان الحصول على قيم التغير في الانتروبي  $\Delta S$  من خلال تطبيق المعادلة:

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

من خلال علاقة جيبس يمكن تحديد التغير في قيمة الأنتروبي ( $\Delta S$ ) من العلاقة [53] التالية : -

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

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

## Nanotechnology

### 9-1 التقنية النانوية

ويقصد بكلمة "نانو" الشيء المتناهي في الصغر وبشكل أكثر تحديدا جزءا من البليون (ألف مليون) أي  $10^{-9}$  متر. النانو تكنولوجيا معناها التحكم التام والدقيق جدا في إنتاج المواد وذلك عن طريق التحكم في تفاعل الجزيئات الداخلة في التفاعل وتوجيه هذه الجزيئات لإنتاج مادة معينة وهذا النوع من التفاعل يدعى بالتصنيع الجزيئي وهو التحكم الأفضل في المادة على المستوى الجزيئي , عملية التصنيع النانوي ترتبط بشكل تمام بالهندسة . فالمواد في الحيز النانوي تعطي صفات وخواص كيميائية وفيزيائية فريده لذلك استغل هذه الظاهرة لإنتاج مواد واجهه فريده في خواصها بواسطة التحكم بالشكل والحجم في الحيز النانوي [54]

ان اختيار طرق تحضير المواد النانوية امر غاية في الاهمية لتحسين الخصائص النهائية للجسيمات النانوية المصممه لتطبيق معين , حيث يجب مراعاة عدة عوامل منها الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب , القطر النانوي وغيرها وكذلك العوامل البيئية التي تشكل بالتأكيد عاملا اساسيا , ومن طرق تحضير المواد النانوية هي ( sol-gel ) ذات الاختراق التلقائي والتي تعد من الطرق المميزه وذلك بسبب سهولة تحضيرها وقصر وقتها وعدم احتياجها الى درجات حراريه عاليه [55]

## Nanomaterial

### 1-9-1 المواد النانوية

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

**2-9-1 تطبيقات تقنية النانو:**

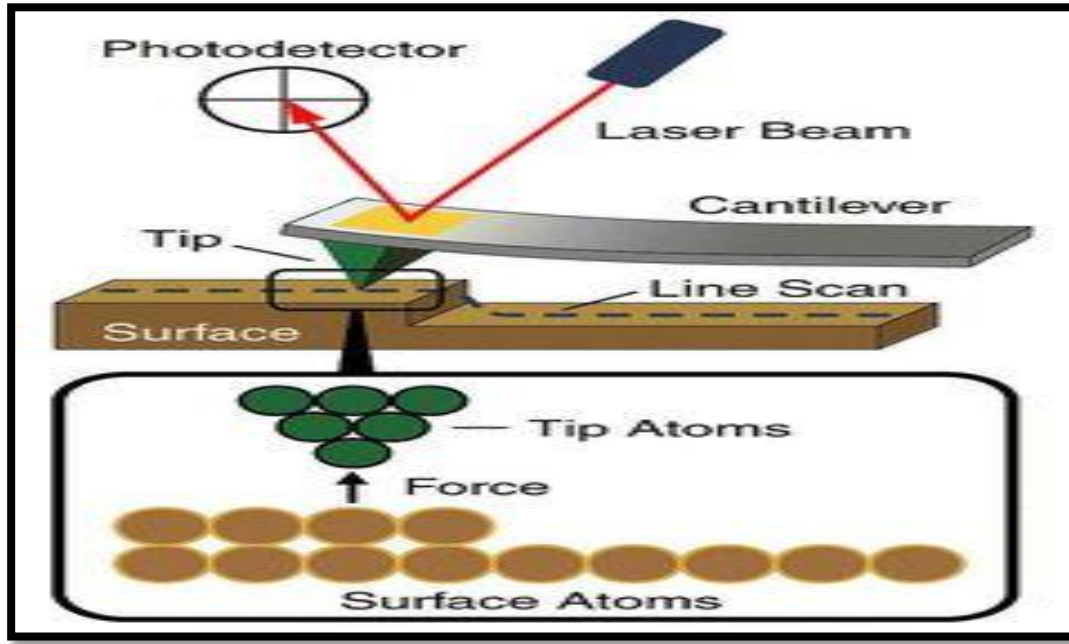
تطبيقات تقنية النانو تدخل في الكثير من المجالات ولاسيما الصناعية والزراعية والطبية وغيرها. تدخل تقنية النانو في تنقية المياه [56] والمجال الطبي [57] (الصناعات الدوائية [58] ، الكشف المبكر عن الاورام السرطانية [59] ،قذائف الذهب النانوية لمعالجة السرطان [60]، والطاقة [55].

**3-9-1 تشخيص المواد النانوية :-**

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

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

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

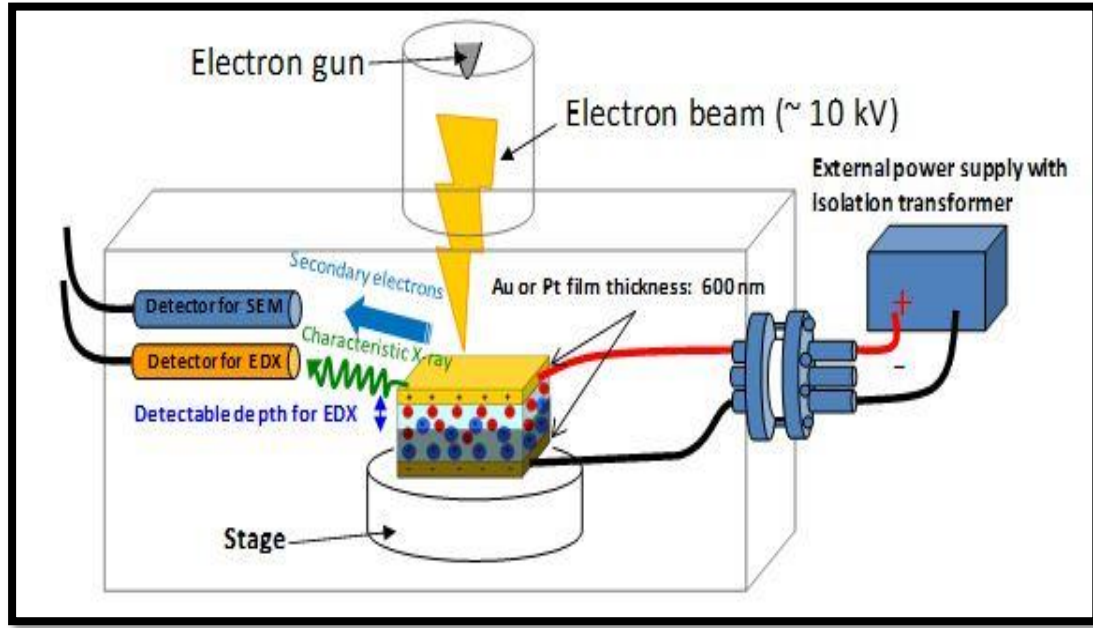


الشكل (1-6) مخطط توضيحي لمجهر القوة الذرية

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

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

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



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

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

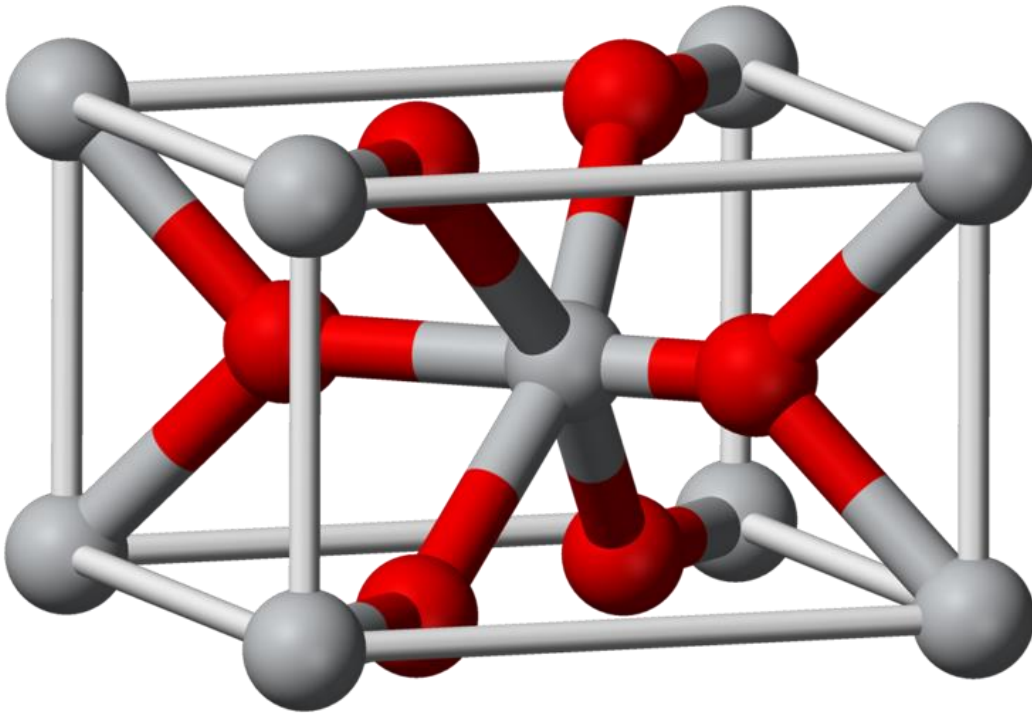
هو تقنية ميكروسكوبية يتم استعمال فيها شعاعا من أللكترولونات يخرج من خلال عينة دقيقة جدا ويتفاعل معها عندما يمر. وتتكون الصورة بواسطة الالكترولونات النافذة من خلال العينة التي سوف يتم تكبيرها وتركيزها بواسطة عدسة وعرضها على شاشة تصوير.

### 10-1- اوكسيد المنغنيز (MnO<sub>2</sub>) Manganese Dioxide

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

الجدول (3-1) يبين خصائص اوكسيد المنغيز (  $MnO_2$  )

<b>Molecular formula</b>	<b>MnO<sub>2</sub></b>
<b>Molar mass</b>	<b>86.9368 g/mol</b>
<b>Appearance</b>	<b>Brown-black solid</b>
<b>Melting point</b>	<b>535 °C (995 °F; 808 K)</b>
<b>Boiling point</b>	<b>3600 °C (6,510 °F)</b>
<b>Solubility in water</b>	<b>insoluble in water</b>



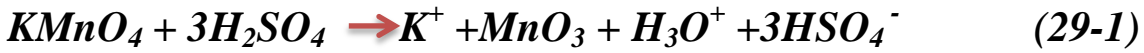
الشكل (8-1) الشكل الهندسي لأوكسيد المنغيز

## Graphene Oxide

## 11-1 اوكسيد الكرافين

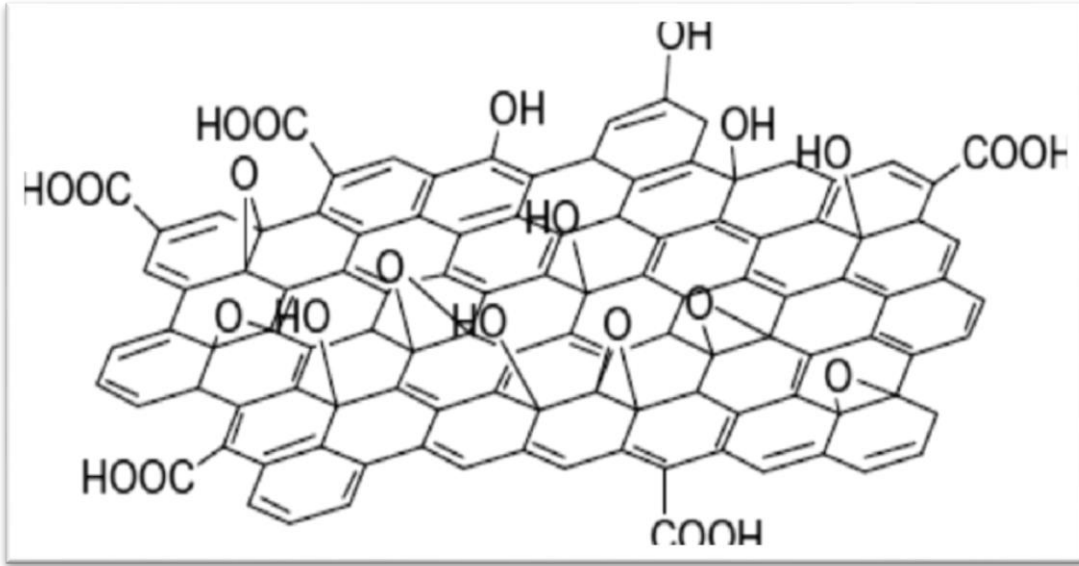
هو مركب كيميائي يتكون من الكربون والأكسجين والهيدروجين بنسب متغيرة [69] ويتكون هذا الاوكسيد من طبقات من الكرافيت, وبالأمكان الحصول على أوكسيد الكرافين GO وذلك من خلال طريقة هيومر المعدلة [70] ويتميز هذا الاوكسيد بتعدد استخداماته وفي تطبيقات كثيرة اضافة الى اهميته الكبيرة لتصنيع أجهزة النانو الإلكترونية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

مؤكسدة بوجود حامض قوي. وفي عام 1859 أثبت العالم Brodie [73,72] بأن عملية الأكسدة بواسطة  $\text{NaClO}_3$  في حامض النتريك الداخن وأثبت وجود ناتج ابيض مائل للصفرة مع مسافه بين الطبقات ( 5.9 - 6.0 A ) وخلال التفاعل فإن  $\text{ClO}_2$  يزال والذي يعمل بمثابة عامل مؤكسد فعلي ولكن بسبب الخاصية الانفجارية لهذا الغاز فإن هذه الطريقة تعتبر خطره على السلامة . العالم Staudenmaler قام بتطور طريقة العالم Brodie وذلك بأستعمال عامل مؤكسد قوي والذي هو خليطا من حامض النتريك  $\text{HNO}_3$  وحامض الكبريتيك [74,75] اذ ان وقت التفاعل يكون اقل لكن مخاطر غاز  $\text{ClO}_2$  استمرت .وفي عام 1958 نشر العالمان Hummer و Offeman طريقه بدون وجود غاز  $\text{ClO}_2$  لإنتاج GO [76] و يتم إستعمال  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{NaNO}_3$  والعامل المؤكسد الفعلي هنا هو  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  والذي يتكون من تفاعل  $\text{KMnO}_4$  بوجود حامض الكبريتيك  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . [77] .



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





الشكل ( 9-1 ) الشكل الهندسي لأوكسيد الكرافين

## Photo Catalysis

## 1 – 12 التحفيز الضوئي

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

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

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

## photo oxidation

## 13-1 الأكسدة الضوئية

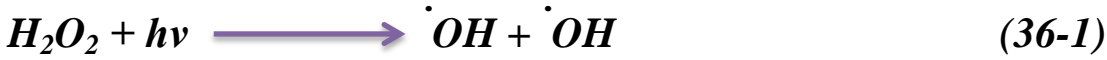
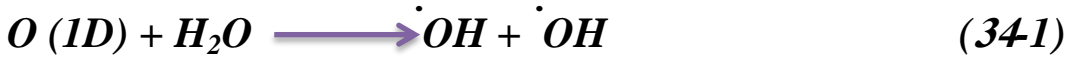
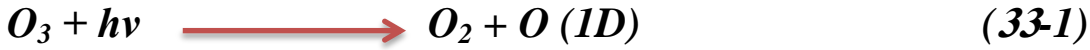
تعتبر تفاعلات الأكسدة الضوئية المحفزة واحده من اكثر التفاعلات الضوئية استخداما وتعد احدى الطرائق المستخدمة في حل مشاكل التلوث [86] اذ تعتمد بشكل رئيسي على تكوين او توليد جذر الهيدروكسيل الحر (OH·) والذي يعتبر من المؤكسدات القوية جدا وذو جهد قياسي  $E=2.8 \text{ V}$  [87]. حيث يجعله كمؤكسد اقوى حتى من الاوزون ذو الجهد القياسي  $E = 2.08 \text{ V}$  [88] وجذر الهيدروكسيل هذا يتفاعل مع المركبات العضوية اما عن طريق الاضافة الى الأصرة المزدوجة (Hydroxylation) او عن طريق سحب الذرات الهيدروجينية Dehydrogenation [89] ومن ثم يتم تحويلها الى مركبات غير سامة و  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  [90] كما في المعادلات الاتية :



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

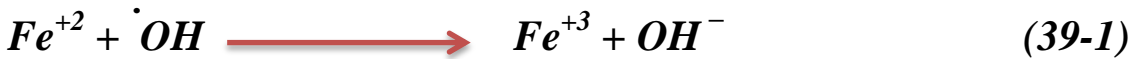
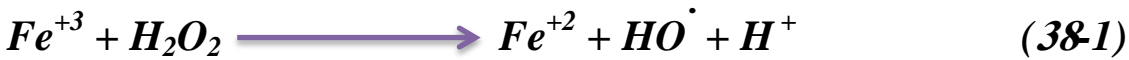
### 1-13-1 الاكسدة الضوئية المتجانسة Homogeneous Photo Oxidation

في هذا النوع من الاكسدة ، المحفز والمفاعلات من نفس الطور على سبيل المثال ، الأوزنة للماء (Ozonation of water) لتحلل المواد العضوية ، حيث يعمل الأوزون (O<sub>3</sub>) كماده محفزه ضوئيه مباشره ويقوم بتوليد جذر الهيدروكسيل القوي OH بعد التفاعل مع الماء [91]. وأهميه هذا التحفيز الضوئي المتجانس هو لتقليل سمية المياه الملوثة ومن الأمثلة على هذا النوع هو مصباح الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV process و [92][Photo-Fenton]. وان اتحاد O<sub>3</sub> مع الأشعة فوق البنفسجية سوف يحقق تعزيزا لانحلال او ازالة الاصباغ وذلك بسبب التوليد مباشر وغيرالمباشر لجذور الهيدروكسيل ثم يتبعها تحلل O<sub>3</sub> وتكون H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ، على التوالي و كما هو موضح أدناه [93]. O (1D) هو ذره الأوكسجين المثارة او كما تسمى تعددية الجذور الحرة



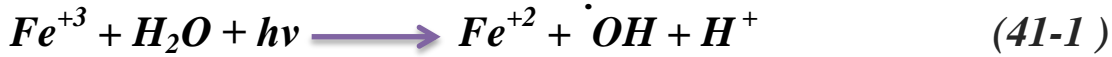
تعتبر العمليات التالية كمحفز متجانس للعمليات بسبب الدور المحفز للحديد في كاشف Fenton

كما موضح في المعادلات ادناه :-



تلعب جذور الهيدروكسيل المنتجه دورا أساسيا في انحلال الملوثات العضوية . في عمليات photo-Fento مصادر إضافية لانتاج الجذور الهيدروكسيله وذلك من خلال التحلل الضوئي H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ومن خلال أحد أيونات Fe<sup>3+</sup> تحت ضوء الاشعه فوق البنفسجية ، كما في المعادلة

الآتيه [94] :-

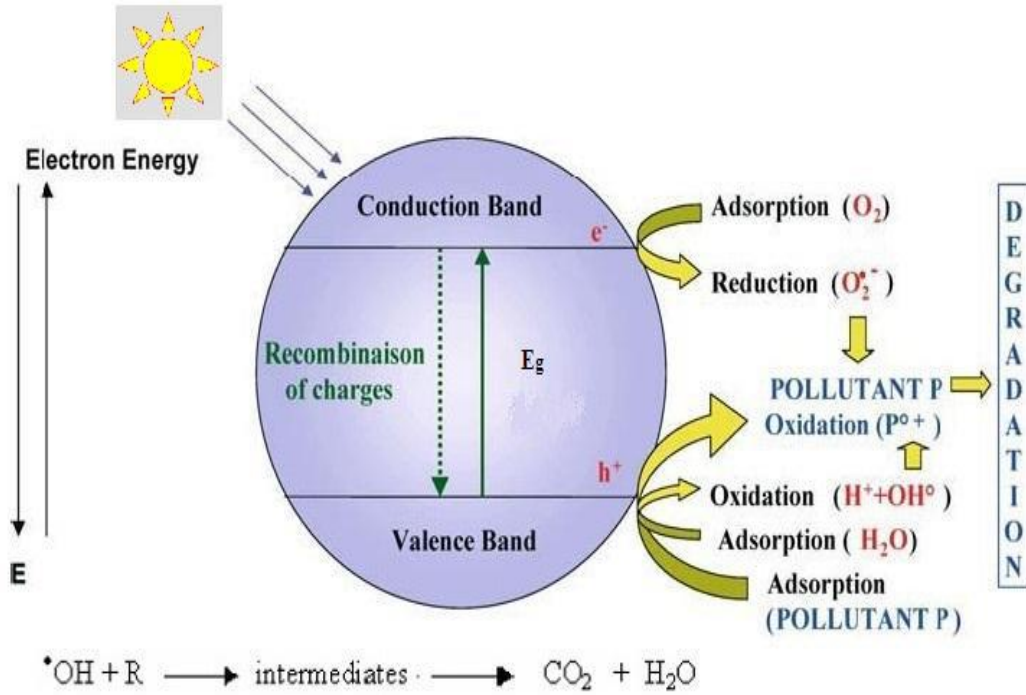


تتأثر كفاءة عمليات (Fenton type processes) ببعض العوامل مثل تركيز بيروكسيد الهيدروجين ودرجة الحموضة وشدة ضوء الأشعة فوق البنفسجية . أما الفائدة الرئيسية لهذه العملية القدرة على استخدام ضوء الشمس مع الحساسية للضوء تصل إلى 450 نانومتر ، وبالتالي تجنب إرتفاع نفقات مصابيح الأشعة فوق البنفسجية والطاقة الكهربائية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

### 2-13-1 الأوكسدة الضوئية الغير متجانسه Heterogeneous phot Oxidation

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

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



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

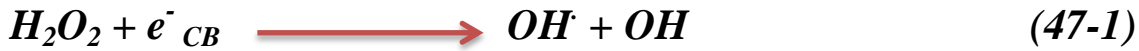
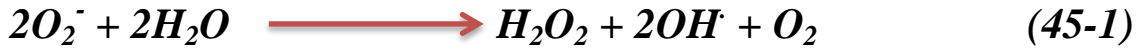
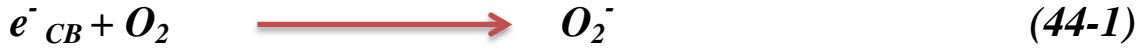
وان الزوج (الألكترون - فجوة) الذي سوف يتولد يدخل في سلسلة تفاعلات أكسدة -أختزال وذلك عن طريق الميكانيكيات الاتية [104].

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

2- الالكترون بإمكانه ان يقوم بأختزال الأوكسجين الذائب لغرض تكوين جذور أيونات السوبر أوكسايد ( $O_2^-$ ) من خلال تفاعلات (أكسدة - اختزال) والتي سوف تؤدي الى تخليق بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  .

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

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



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

### 1-14 العوامل المؤثرة على التفاعلات الضوئية المحفزة

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

الضوئي المحفز

#### Catalyst Weight

#### 1-14-1 وزن العامل المساعد

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

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

### Presence of Oxygen

### 2-14-1 وجود الاوكسجين

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

### Concentration

### 3-14-1 التركيز الابتدائي للملوثات

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

### 4-14-1 الطول الموجي للضوء المسلط :-

#### Wavelength of Incident Light

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

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

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

#### Temperature

#### 5-14-1 درجة الحرارة

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

#### pH

#### 6-14-1 الدالة الحامضية

الدالة الحامضية يكون لها تأثير على كفاءة عملية التحفيز الضوئي لان معظم التفاعلات الضوئية المحفزة تتم في الاوساط المائية المختلفة وبشكل عام وجد ان السرعة الابتدائية للتفاعل الضوئي سوف تقل بزيادة الدالة الحامضية حيث ان حجم الدقيقة ومواقع حافة الحزمة Band edge positions على سطح  $\text{TiO}_2$  ترتبط ارتباطا وثيقا بدالة حموضة وسط التفاعل [117] تكون دقيقة  $\text{TiO}_2$  متعادلة عند نقطة التعادل الكهربائي (PZC) Point zero Charge التي تساوي 6 لجزيئة  $\text{TiO}_2$  وبحسب هذا يمتلك  $\text{TiO}_2$  خواص أمفوتيرية حيث تعرف هذه النقطة كدالة حامضية تؤثر على شحنة سطح الاوكسيد اما ان يحمل شحنة سالبة او موجبة في المحاليل المائية وعند نقطة التعادل الكهربائي ليس هناك أمتزاز لأيونات  $\text{H}^+$  او  $\text{OH}^-$  على سطح الأوكسيد حينها سيصبح  $\text{TiO}_2$  مشحونا بشحنة موجبة عندما تكون الـ PH اقل من نقطة التعادل الكهربائي (شحنة نقطة الصفر) ويمتاز على سطحه الأيونات السالبة ومشحونا بالشحنة



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



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

## Inorganic Ions

## 7- 14 - 1 الايونات اللاعضوية

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

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

1- قام الباحث ' Al-Kaim في عام (2008) وآخرون بدراسة أمتزاز الاصباغ الموجودة في المياه الصناعية لمعمل نسيج الديوانية بإستخدام الكربون المنشط التجاري, ودرست عملية الأمتزاز كدالة لدرجة الحرارة والدالة الحامضية تم تحديد تركيز الأتزان بإستخدام تقنية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية عند الطول الموجي (370) نانومتر, ووجد أن زمن الأتزان هو حوالي(60) دقيقة. وجد أن قابلية الامتزاز للنموذج المعالج من الأصباغ الملوثة تزداد مع نقصان درجة الحرارة والدالة الحامضية. تم دراسة حركية الأمتزاز بأستخدام معادلة (Lagergreen) عند مختلف الدوال الحامضية, وتم حساب ثابت سرعة حركية الأمتزاز عند كل دالة, وبينت نتائج حركية الأمتزاز أن الامتزاز يتبع حركية المرتبة الأولى الكاذبة. وأخيراً طاقة التنشيط عند مختلف الدوال الحامضية تم احتسابها بإستخدام معادلة (Arrhenius) [122].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## The Aim of the present study

## 16-1 الهدف من الدراسة الحالية

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

تحضير اكاسيد نانوية منها  $MnO_2$  , اوكسيد الكرافين GO و المتراكب النانوي  $MnO_2/GO$  وتشخيصها بعدة تقنيات منها ( BET، AFM ،SEM ، XRD ، FTIR ) .

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

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

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

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

# الفصل الثاني

## الجزء العملي

*EXPERIMENTAL PART*

تضمن الجزء العملي أولاً تحضير وتشخيص المواد النانوية (اوكسيد المنغنيز النانوي ( $MnO_2$ ) واوكسيد الكرافين النانوي (GO) ومن ثم المترابك النانوي ( $GO/MnO_2$ ) (NCs) بنسبة 1:1. اما الجزء الثاني اشتمل على دراسة الظروف المثلى لامتنزاز صبغتي (الكنغو الحمراء والرودامين b) من حيث زمن الاتزان - تراكيز المادة الممتزة وكمية المادة المازة اللازمة للوصول الامتنزاز إلى حالة الاتزان، ودرجة الحرارة ودراسة أيزوثرمات الامتنزاز والثرمودينامك والحركيات لعملية الامتنزاز بينما تضمن الجزء الثالث والأخير دراسة التفكك الضوئي للصبغة بوجود اشعة الشمس والمصباح الضوئي والاكسجين وعدم وجودهما وبتثبيت الظروف المثلى في خطوة الامتنزاز وبيان حركية التفاعل لعملية التفكك الضوئي.

## Instruments

## 1-2 الأجهزة المستخدمة

1. الأطياف الالكترونية استخدم (UV-Visible Double beam, spectrophotometer, Double beam v-650, Japan) الموجود في جامعة ديالى كلية العلوم قسم الكيمياء.

2. جهاز الهزاز الكهربائي المزود بحمام مائي من نوع Water bath shaker, BS-11, (Korea.) ومسيطر على درجة الحرارة. الموجود في كلية العلوم/ جامعة ديالى/ قسم الكيمياء

3. جهاز الطرد المركزي. Centrifuge, EBA20, Germany. كلية العلوم /جامعة ديالى/ قسم الكيمياء

4. ميزان الكتروني ذو أربع مراتب Sartorius Electric Balance Median \ Germany الموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء.

5. فرن كهربائي لتجفيف الأدوات Binder Oven / Germany الموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء.



6. مسخن كهربائي مع محرك مغناطيسي, LMS-100, Hot Plate and Megnetic stirrer, Korea. موجود في كلية العلوم /جامعة ديالى /قسم الكيمياء .

7. جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM Scanning electron microscope الموجود في جامعة مشهد (ايران ) نوع الجهاز Tescan BRNO-Mira3LMU

8. مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic force microscope امريكي المنشأ موديل AA3000 من نوع advanced angstrom موجود في مختبر الدكتور عبدالكريم السامرائي.

9. جهاز حيود الاشعة السينية (X-ray Diffraction-6000/ shimaduz) المختبر الخدمي كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم.

10. مطياف الاشعة تحت الحمراء نوع (Shimadzu. Iraffinity-1(8400s)Japan), الموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم /قسم الكيمياء.

11. جهاز الامواج فوق الصوتية Ultrasonic Instrument الموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ صنع الجهاز من قبل شركة Ningbo Runyes Medical Instrument made in (china)

Chemicals

2-2 المواد الكيميائية

تم استخدام العديد من المواد الكيميائية في هذه الدراسة وكما مبيته في الجدول (1-2).

الجدول رقم (1-2) المواد الكيميائية من حيث درجة النقاوة والشركة المنتجة

No.	المادة الكيميائية	النقاوة	الشركة المنتجة
1	MnSO <sub>4</sub>	99.9%	BDH
2	Citric acid C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	99.9%	BDH
3	NaOH	99.5%	BDH
4	Graphite	99.5%	BDH
5	Sodium Nitrate	99.5%	Merck
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.5%	BDH
7	HNO <sub>3</sub>	95%	BDH
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	Scharlau
9	برمنغنات البوتاسيوم KMnO <sub>4</sub>	99.5%	Merck
10	صبغة الكنغو الحمراء صبغة الرودامين B	99%	Fluke Merck
11	محلول الامونيا NH <sub>3</sub>	25.0%	BDH
12	حامض الهيدروكلوريك HCl	37.0%	BDH

3-2 تعيين منحنى المعايرة لصبغتي الكنغو الحمراء والرودامين B :-

حضر محلول صبغتي الكنغو والرودامين B بتركيز 1000 ppm وذلك بإذابة 0.1 غرام من الصبغة في 100 مللتر من الماء الأيوني ومن هذا المحلول حضرت محاليل بتركيز مختلفة وذلك بأخذ الحجم المناسب من المحلول وتخفيفه بالماء الأيوني. لتعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) تم تسجيل طيف الامتصاص باستخدام جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية ضمن المدى (200-800nm) باستخدام خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي (1cm). اذ تبين ان الطول الموجي ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة الكنغو عند 496.4 وصبغة الرودامين B عند 552.8 نانومتر كما في الشكلين ( 2-1 ) ( 2-2 ). بعد ذلك امتصاصية هذه المحاليل يتم قياسها عند نفس الأطوال الموجية باستخدام جهاز ( مطيافية

الأشعة فوق البنفسجية- المرئية). ومن ثم رسم الامتصاصية مقابل التركيز لاستخراج معامل الامتصاص المولاري وحسب قانون بير-لامبرت .

$$A = \epsilon b c \quad (1 - 2)$$

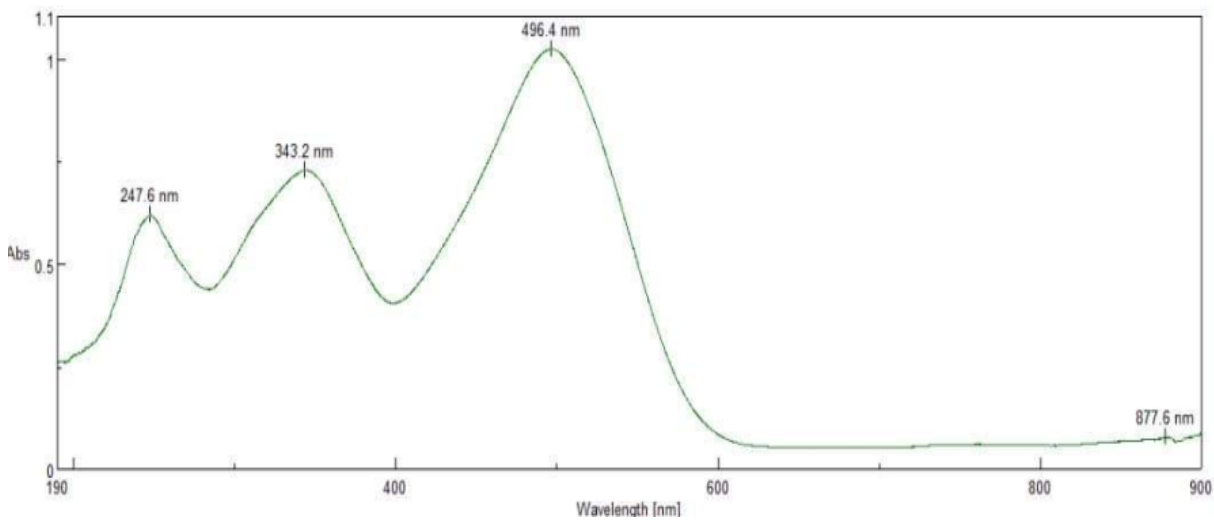
اذ ان:-

A:- الامتصاصية ,

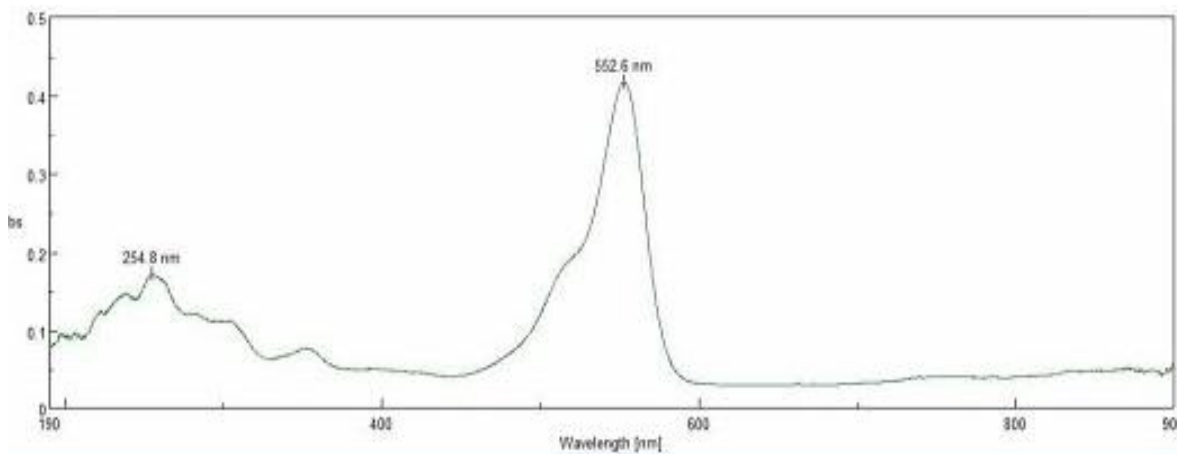
ε:- معامل الامتصاص المولاري

b:- سمك الخلية

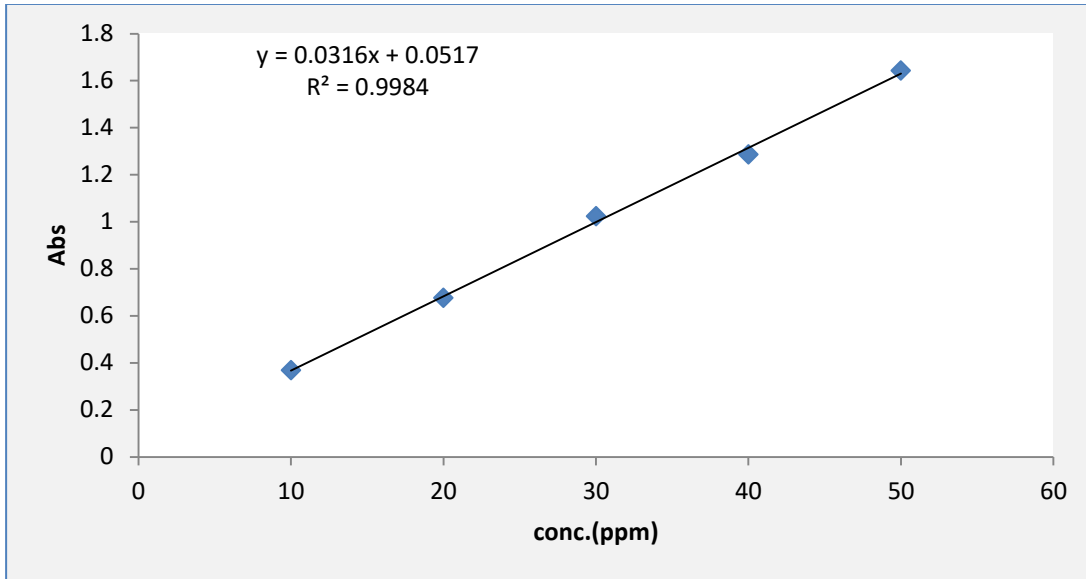
C:- التركيز



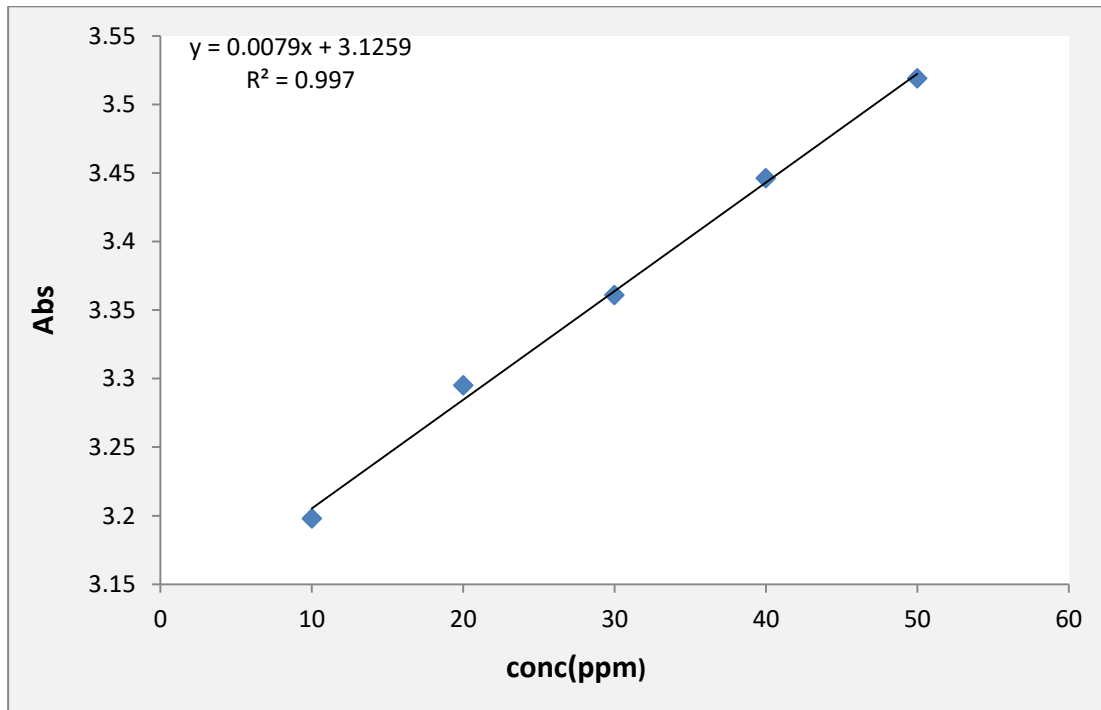
الشكل ( 1-2 ) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لصبغة (الكنغو الحمراء)



الشكل ( 2-2 ) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لصبغة (الرودامين B)



الشكل (3-2) تعيين معامل الامتصاص المولاري لصبغة الكنغو الحمراء عند طول موجي 496.4 نانوميتر

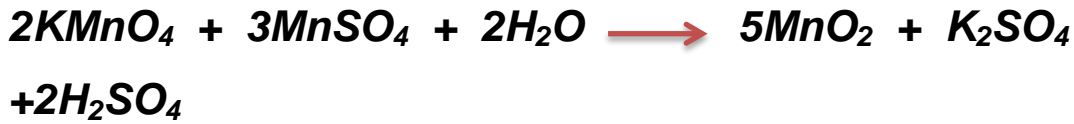


الشكل (4-2) تعيين معامل الامتصاص المولاري لصبغة الرودامين B عند طول موجي 552.8 نانوميتر

4-2 تحضير الأكاسيد النانوية :-

1-4-2 تحضير أكسيد المنغنيز النانوي  $MnO_2$  :-

تم تحضير اوكسيد المنغنيز النانوي باستخدام الطريقة المتبعة [137,136] عن طريق خلط المحاليل المائية  $KMnO_4$  مع  $MnSO_4$  . تم وزن 1.84 جرام من  $KMnO_4$  وتذاب في 31.25 مللتر من الماء الأيوني في بيكر سعة 250 مللتر. ومن ثم وزن 2.75 جرام من  $MnSO_4$  وتذاب في 9.5 مللتر من الماء الأيوني وتضاف في بيكر ثاني سعة 250 مللتر. اضيف محتويات البيكر الثاني على الاول ببطئ تحت ضغط ودرجة حرارة الغرفة ثم يضاف 1 مللتر من  $HNO_3$  المركز على شكل قطرات الى التفاعل لجعل pH يساوي (1) ثم يربط جهاز التصعيد على المزيج وتضبط درجة الحرارة الى 80 مئوية ولمدة 24 ساعة ثم نعمل للمحلول الناتج غسل بالماء الأيوني إلى أن يصبح pH يساوي (6) بعدها يجفف بدرجة حرارة  $110^{\circ}C$  .



2-4-2 تحضير أكسيد الكرافين النانوي (GO) :-

تم تحضير اوكسيد الكرافين النانوي (GO) وفقا لطريقة (Hummer) المعدلة [139,138] اذ تم وزن 2 جرام من مسحوق الكرافيت ثم يخلط مع 50 مللتر  $H_2SO_4$  المركز في بيكر سعة 1000 مللتر ويوضع في حمام ثلجي بحيث تكون درجة الحرارة صفر سليزي مع التحريك المستمر ثم يضاف اليه 2 جرام من نترات الصوديوم  $NaNO_3$  ببطء شديد على ان تستمر الإضافة لمدة 20 دقيقة مع التحريك المستمر ثم يضاف 6 جرام من برمنغنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  ببطء ويستمر التحريك لمدة ساعتين مع بقاء درجة الحرارة صفر  $^{\circ}C$  بعدها يضاف 100 مللتر من الماء الا أيوني ببطء وعند اضافة الماء الأيوني ترفع درجة الحرارة الى  $98^{\circ}C$  ولمدة 30 دقيقة بعدها تضاف 100 مللتر مرة اخرى ولمدة 30 دقيقة ومن ثم يضاف 300 مللتر من الماء الأيوني مره اخرى ولمدة (10 – 15) دقيقة مع التحريك المستمر بعدها يضاف 20 مللتر من بيروكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ ) 30 % وبعد اكمال الاضافة يصبح لون المحلول اصفر وبعدها يرشح بأوراق ترشيح خاصة ومن ثم يغسل بحامض الهيدروكلوريك  $HCl$  5% والماء الأيوني ثم يوضع في الفرن ليحجف وبدرجة حراره  $70^{\circ}C$  .

### 2-4-3 تحضير المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) :-

تم دمج الاوكسيدين بنسبة 1:1 اذ تم وزن 1 غرام من اوكسيد الكرافين النانوي واذابته في 50 مل من الماء اللأبوني في بيكر سعة 250 مل ومن ثم تم وزن 1 غرام من اوكسيد المنغنيز النانوي واذابته في 50 مل من الماء الاأيوني في بيكر سعة 250 مل اضيف محتويات البيكر الاول على الثاني ببط شديد مع التحريك المستمر وعند اكمال الإضافة تم وضع المحلول في جهاز الموجات فوق الصوت(ultrasonic) ومن ثم جفف المحلول بدرجة حراره 60 °C .

### 2-5-2 إزالة صبغتي الكنغو الحمراء و الرودامين B من محاليتها المائية :-

#### 2-5-1 دراسة الامتزاز :-

تم دراسة تأثير زمن الاتزان، وزن السطح و درجة الحرارة و تركيز المادة الممتزة على النسبة المئوية لإزالة الصبغة (%R).

#### 2-5-1-1 تأثير زمن الاتزان على امتزاز الصبغات :-

إنّ تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين المادة الممتزة والسطح الماز تم من خلال تحضير قناني حجمية سعة 100 مل تحتوي على حجوم متساوية 30 مل من صبغة الكنغو الحمراء وصبغة الرودامين B بتركيز (10ppm) و 0.03 غرام من السطح (GO/ MnO<sub>2</sub>) ووضعت هذه القناني الحجمية في الحمام المائي المزود بهزاز وبدرجة حرارة الغرفة وبعد الرج المستمر تم فصل السطح الماز باستخدام طريقة الطرد المركزي (center fuge) لكلا الصبغتين عند ازمته مختلفة (10,20,30,40,50 min.) على التوالي . ويتم تقدير الكميات الممتزة باستخدام الطريقة الطيفية وتم متابعة الامتزاز عند الطول الموجي  $\lambda_{max}$  الخاص للصبغة الكنغو الحمراء والرودامين B (496.4 و 552.8) على التوالي وقد أظهرت النتائج ان زمن وصول الامتزاز إلى حالة التوازن 50 دقيقة للرودامين B و 40 دقيقة للكنغو الحمراء .

#### 2-5-1-2 تحديد وزن السطح الماز :-

إنّ تحديد كمية المادة المازة المثلى للامتزاز يتم من خلال تحضير قناني زجاجية بحجم وسعة 100 مللتر ويوضع في كل قنينة 30 مل من الصبغتين ذي تركيز (10ppm) واخذت خمسة أوزان من السطح الماز بمدى (0.05)غم ويتم تغطيتها بأطباق بلاستيكية ووضعها في الحمام المائي المزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة عند 25 مئوية وترك لحين الوصول الى زمن الاتزان لكلا الصبغتين ويوضع في جهاز الطرد المركزي لمدة 10 دقائق وبسرعة

(3500 rpm) وقيس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-

المرئية إذ وجد أنّ الكمية المثلى للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) التي أعطت اقل امتصاصية هي (0.05 غرام).

### 3-1-5-2 دراسة تأثير تركيز الصبغة على الامتزاز :-

تم تحضير تراكيز مختلفة من صبغتي الكنغو الحمراء وصبغة الرودامين B من مدى (10,20,30,40,50) ووضعت لها نفس الكمية من كلا السطح (GO/MnO<sub>2</sub>) 0.05 غرام ثم توضع في قناني حجمية ومن ثم توضع في حمام مائي مزود بهزاز ويترك لحين الوصول الى زمن الاتزان 50 للرودامين B و 40 دقيقة للكنغو الحمراء للاوكسيد النانوي ومن ثم فصلت وتم تقدير النسبة المئوية للامتزاز باستخدام الطريقة الطيفية .

### 4-1-5-2 تعيين ايزوثيرمات الامتزاز :-

حضرت تراكيز مختلفة (10,20,30,40,50) في المحلول المائي من الصبغتين في قناني حجمية سعة 100مل واضيف 30 مل من كل تركيز من التراكيز المختلفة الى 0.05 غرام من اوكسيد المنغنيز النانوي وضعت في حمام مائي المزود بهزاز ولزمن الاتزان لكل صبغة بعد ذلك فصل السطح النانوي عن المحلول, وبعد اجراء عملية الفصل جرى قياس تركيز المحاليل المتبقية بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية . بعد ذلك جرى تعيين تركيز المحلول عند الاتزان C<sub>e</sub> (mg/L) ، ثم حسبت كمية المادة الممتزة Q<sub>e</sub> (mg/g) بحسب العلاقة الآتية :-

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_{sol}}{M} \quad (2-2)$$

إذ إن

Q<sub>e</sub> = كمية المادة الممتزة mg/g

C<sub>e</sub> = التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)

V<sub>sol</sub> = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

C<sub>0</sub> = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

M = وزن المادة المازة (g).

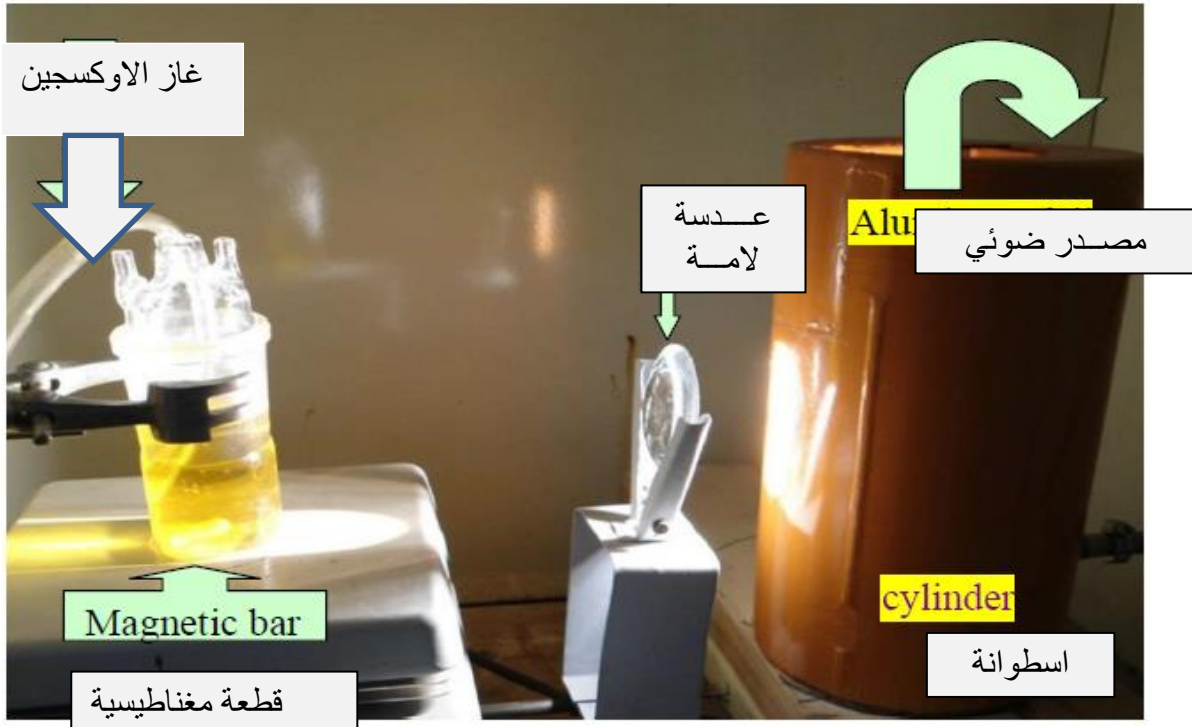
**Kinetic of Adsorption****5-1-5-2 حركية الامتزاز**

لمتابعة حركية امتزاز صبغة (الرودامين B والكنغو الحمراء) على أكاسيد العناصر النانوية يضاف 30 مل من محلول الصبغة معروفة التركيز (10ppm) بشكل منفصل إلى قناني حجمية سعة 100 مل تحتوي على 0.05 غرام من أكسيد المنغنيز النانوي عند درجة حرارة (298) كلفن ثم توضع هذه القناني الحجمية في حمام مائي مزود بهزاز عند سرعة ثابتة ويحسب عند الأزمه المدروسة لغاية 50 دقيقة للرودامين و40 دقيقة للكنغو الحمراء لأوكسيد المنغنيز النانوي ثم يفصل المزيج كما في طرق الفصل اعلاه ثم تقاس الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (496.4 و552.8) نانو متر للكنغو الحمراء والرودامين B على التوالي وتم التحقق من رتبة التفاعل بين السطح الماز والمادة الممتزة بتطبيق معادلات المرتبة الأولى (1-16) والثانية (1-19).

**Photo Catalytic Study****6-2 دراسة التحفيز الضوئي**

تتكون منظومة التشعيع الضوئي المستخدمة في هذا البحث من مفاعل والذي هو عبارة عن بيكر بحجم 100 مل توضع في داخله المادة المراد الدراسة عليها أو تفككها مثبت داخل بيكر ثاني يحتوي على انبوبيين لدخول وخروج الماء والمحافظة على درجة حرارة المفاعل ومرشح من الكوارتز ذي طول موجي (365 nm)، توضع خلية التفاعل امام المرشح اما من الجهة الخارجية على بعد (10 cm) توضع عدسة لآمة من الكوارتز وعلى بعد (5 cm) منها يوضع مصباح زئبقي ذي الضغط المتوسط (ضغط بخار الزئبق 5 atm) بقدرة 125 W يعطي أطيف اشعاع مختلف الشدة في المدى (200-600nm) ويعطي اعلى شدة عند (365nm) و يوضح الشكل (2-2) ادناه صورة للمنظومة المستخدمة في عملية التشعيع الضوئي.





الشكل (5-2) الخلية الضوئية المستعملة في عملية التشعيع الضوئي.

## Photo Degradation for Dye

## 1-6-2 التفكك الضوئي للصبغة

اجريت دراسة التحفيز الضوئي على صبغة الكنغو الحمراء وصبغة الرودامين B

للتحقيق من الفعالية الضوئية للاكاسيد النانوية المحضرة.:

اذ تم اضافة 0.05 غرام من المترابك النانوي  $GO/MnO_2$  NCs الى 100 مل من محلول الصبغة بتركيز (10ppm). مع ثبوت الظروف المثلى للامتزاز, ترك المحلول في غرفه مظلمة مع التحريك لمدة 50 دقيقة للرودامين B و40 دقيقة للكنغو الحمراء وصولا الى زمن الاتزان. بعد ذلك تم تشعيع المحلول باستخدام منظومة التشعيع مع تحريك المستمر تحت جميع ظروف التشعيع المختلفة قيد الدراسة . تم سحب 5 مللتر من المحلول بفترات زمنية مختلفة من التشعيع ومن ثم فصل محلول الصبغة عن السطح باستخدام جهاز الطرد المركزي لمدة 5 دقائق. واخيرا تم قياس امتصاصية المحلول باستخدام مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية عند الطول الموجي الاقصى.

26-2 متابعة حركية التفاعل الضوئي وحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للصبغة

## Following kinetic of photo degradation reaction and calculation of photo degradation constant for dye

تمت متابعة حركية التفاعل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V-Vis. Spectroscopy) وذلك باستخدام تركيز 10 ppm من الصبغة في الماء المقطر في خلية التشعيع وذلك بتسجيل الامتصاصية عند الطول الموجي 552.8 و 496.4 nm لأوقات مختلفة تم تطبيق حركيات المرتبة الأولى والثانية.

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

*RESULTS and DISCUSSION*

### Diagnosis of Surfaces

### 3- تشخيص السطوح

يتضمن هذا الفصل تشخيص الاكاسيد النانوية المحضرة قيد الدراسة بتقنيات متعددة (SEM,AFM,BET XRD , FTIR) ودراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء وصبغة الردامين B على سطح المترابك العوامل المؤثرة في الامتزاز والتي هي تأثير وزن السطح الماز وتأثير زمن الاتزان وتأثير تغير درجة الحرارة والتركيز, ودراسة حركية الامتزاز بتطبيق معادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة ودراسة حساب الدوال الترموديناميكية ودراسة ايزوثرمات الامتزاز وهي لانكماير, فرندلش , دوبنين وتمكن .ومن ثم دراسة التفكك الضوئي للصبغات المذكورة اعلا ودراسة حركيات التفكك الضوئي للصبغة .

### X-ray Diffraction

### 1-3 - حيود الاشعة السينية

استخدمت تقنية حيود الاشعة السينية لحساب حجم البلوريات (Crystallite Size) المحضرة باستعمال علاقة شيرر [140]

$$D_{av} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-1)$$

$D_{av}$  : معدل حجم البلوريات (Average Crystallite Size)

$K$  : عامل الشكل (Shape Factor) يعتمد على شكل المادة وقيمته تكون ضمن المدى (0.9-1).

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة ويكون بحدود 0.1546 nm

$\beta$  : عرض المنحني عند منتصف القمة العظمى (FWHM) ويقاس بالوحدات النصف قطرية

$\theta$  : تمثل زاوية الحيود

### X-ray Diffraction GO

### 1-1-3 حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين

أظهرت نتائج منحنيات حيود الاشعة السينية (XRD) الخاصة بأوكسيد الكرافين (GO)

انها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) مع ظهور قمم حادة عند الزاوية  $2\theta$  ،

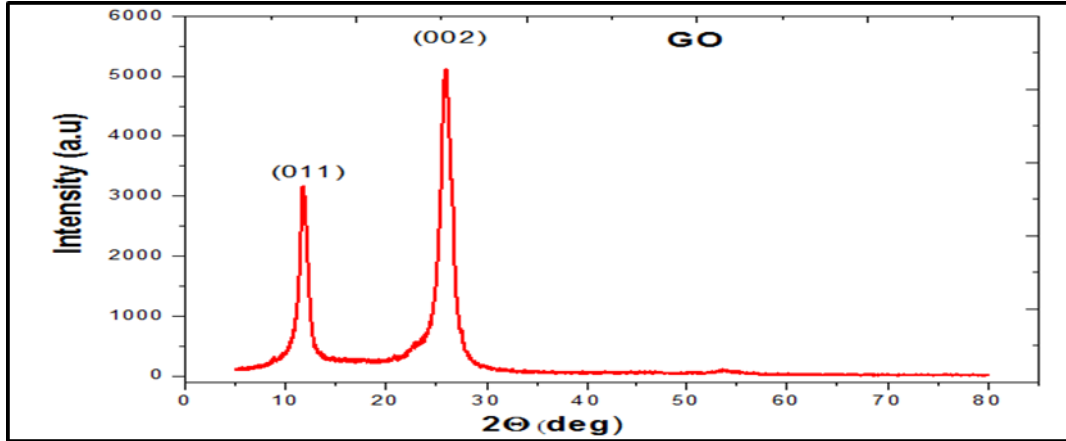
$26^\circ (= 11.8^\circ = 2\theta)$  وهذه تعود للمستويات البلورية (معاملات ميلر) (002) و

(011) على التوالي، وان الاتجاه السائد للنمو هو (002) وكما مبين في الشكل (1-3) و

النتائج تتطابق مع البطاقة الدولية (International Center of Diffraction Data)

ICDD ذات الرقم التسلسلي (ICDD card no. 75-2078) [141]. الجدول رقم (1-3)

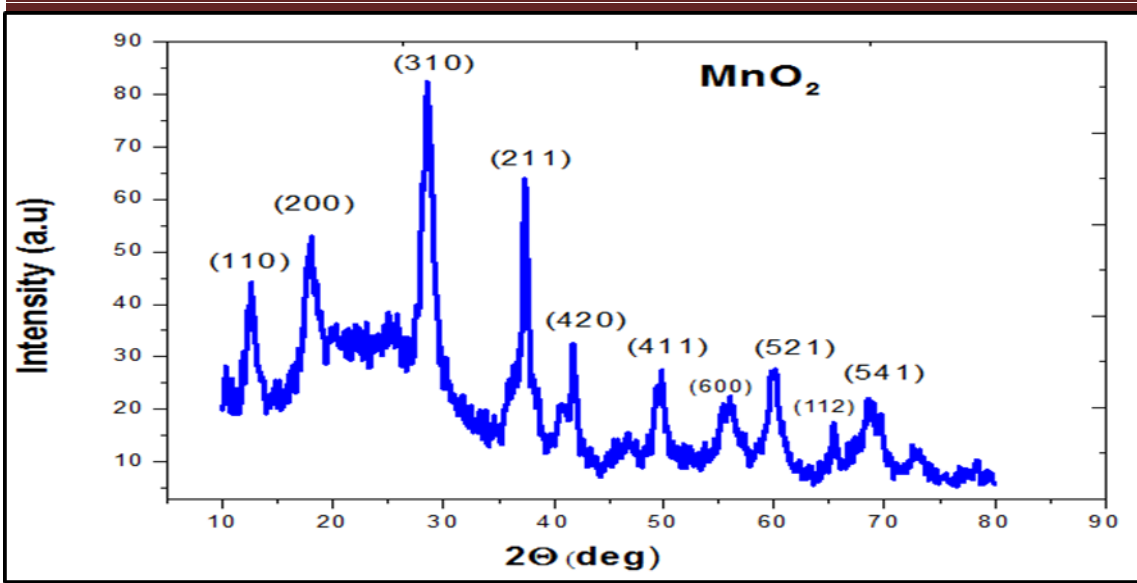
يبين قيم زوايا الحيود والمسافات بين المستويات البلورية لأوكسيد الكرافين (GO). وتم حساب معدل حجم البلوريات لدقائق اوكسيد الكرافين باستخدام علاقة شيرر (1-3) وتبين انها تساوي (6.07 nm) ، وهذا يبين ان حجم البلوريات هي ضمن المدى النانوي (Nanoscale) ، وكما موضح في الجدول (1-3).



الشكل ( 1-3 ) : حيود الأشعة السينية لأوكسيد الكرافين النانوي

### 2-1-3 حيود الاشعة السينية لأوكسيد المنغنيز النانوي X-ray Diffraction

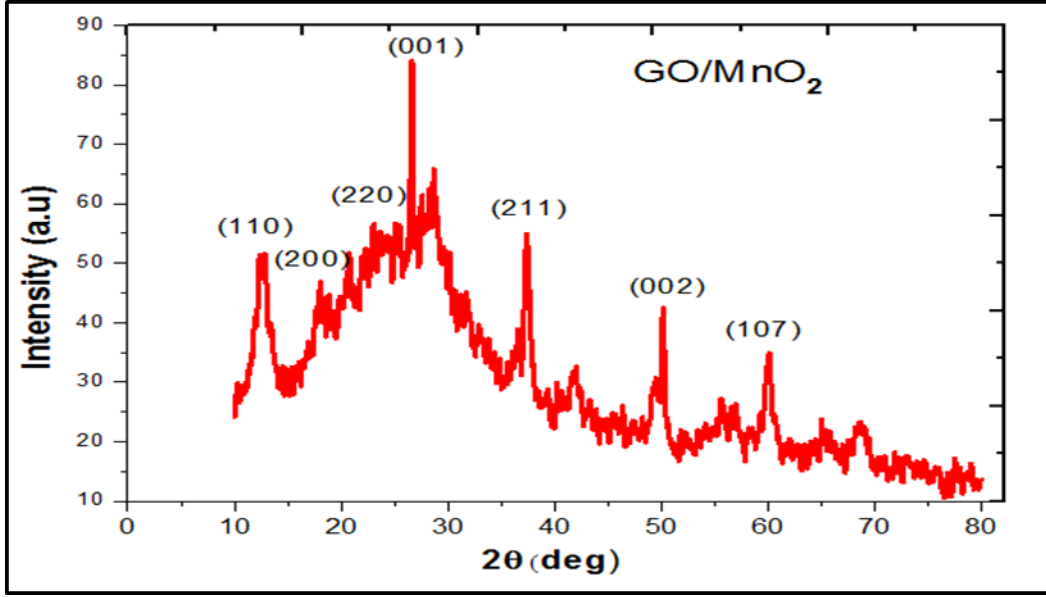
اظهرت نتائج حيود الأشعة السينية لأوكسيد المنغنيز ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>) انه ذو تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي ( Tetragonal ) وكما مبين في الشكل (2-3)، ويظهر أن أعلى قيم حيود تم الحصول عليها هي عند زوايا الحيود ( 28.55 °، 37.41 °، 12.61 °) والتي تعود للمستويات البلورية ( معاملات ميلر ) ( 110 )، ( 211 )، ( 310 ) على التوالي، وان الاتجاه السائد للنمو هو (310)، وهذه القيم تتفق مع البطاقة العالمية لأوكسيد المنغنيز [143] ( card no. 00-014-0644 ICDD ). وتم حساب معدل حجم البلوريات للدقائق النانوية باستخدام علاقة شيرر ايضا، وهي بحدود (8.10 nm) وهذا يبين ان حجم البلوريات هي ضمن المدى النانوي ( Nanoscale ) وكما مبين بالجدول (1-3).



الشكل (2-3) : حيود الأشعة السينية لأوكسيد المنغنيز النانوي .

### 3-1-3 حيود الأشعة السينية للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NCs) X-ray Diffraction (GO/MnO<sub>2</sub> NCs)

يبين الشكل (3-3) تحليل حيود الأشعة السينية للمترابك (GO-MnO<sub>2</sub>) وأنه ذو تركيب متعدد التبلور ويلاحظ ظهور القمم المميزة عند الزوايا (12.44، 26.64 = 2θ) وهذه تتطابق مع معاملات ميلر عند (110)، (001) على التوالي وكذلك ظهور القمم عند الزوايا (37.52، 23.08 = 2θ) والتي تتطابق مع معاملات ميلر عند (211)، (220)، وتم حساب معدل حجم البلوريات للدقائق النانوية، وكانت بحدود (12.3 nm) وهذا يبين أن حجم البلوريات للمترابك هي ضمن المدى النانوي أيضاً، ويتضح كذلك من الشكل أن المترابك بصورة عامة يؤكد وجود أوكسيد الكرافين وأوكسيد المنغنيز معاً، وهذا يؤكد حقيقة عدم وجود تفاعل كيميائي بين الأوكسيدين بل حافظاً على شكليهما لكن على هيئة مترابك نانوي (Nanocomposite) وبخصائص أفضل.



الشكل (3-3) حيود الاشعة السينيه للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NCs)

جدول (1-3) بعض النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل (XRD)

Sample	2θ(deg)	d (Å)	FWHM(deg)	hkl	D <sub>av</sub> (nm)
GO	26	3.4242	1.3419	(002)	6.07
	11.80	7.4670	1.0047	(011)	
MnO <sub>2</sub>	28.55	3.1230	1.0200	(310)	8.10
	37.41	2.4010	0.6467	(211)	
	12.61	7.0121	0.6600	(110)	
MnO <sub>2</sub> -GO	26.64	3.1077	0.7203	(001)	12.3
	12.44	1.4300	0.8130	(002)	
	23.08	1.6199	0.6073	(211)	
	37.52	2.1975	0.5324	(200)	

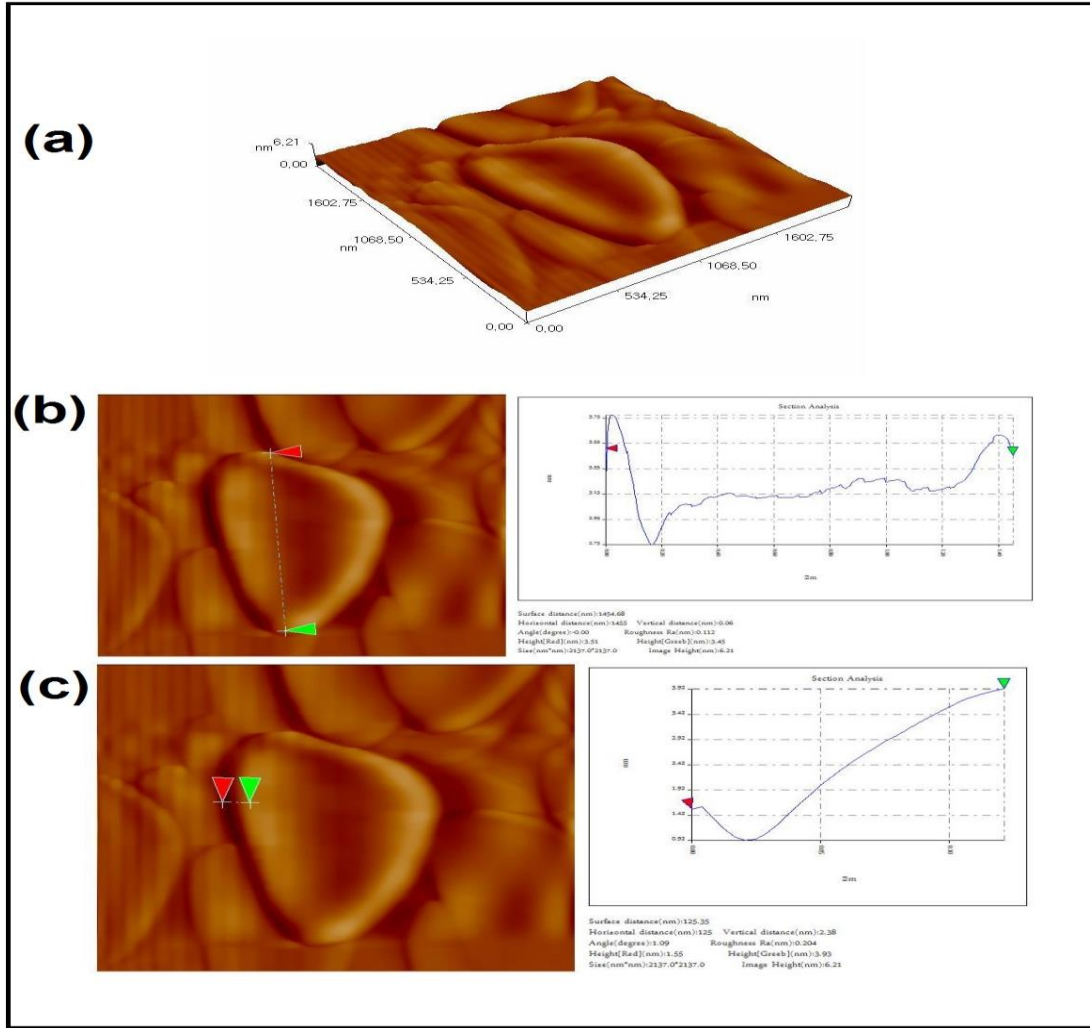
Atomic Force Microscope (AFM)

2-3 مجهر القوة الذرية

1-2-3 قياس مجهر القوة الذرية لصفائح اوكسيد الكرافين النانوي:-

Measure Atomic Force Microscope of GO Nanoparticles

نتائج مجهر القوة الذرية ( AFM ) تظهر عملية تحضير اوكسيد الكرافين النانوي باتباع الطريقة الكيميائية التي تعتمد على اسلوب ( Hydro Thermal ) أن هذه الطريقة ستكون صفائح تكون مترابطة الواحدة على الأخرى كما مبين في الشكل (4-3)



الشكل (4-3) قياس مجهر القوة الذرية لصفائح الكرافين النانوي

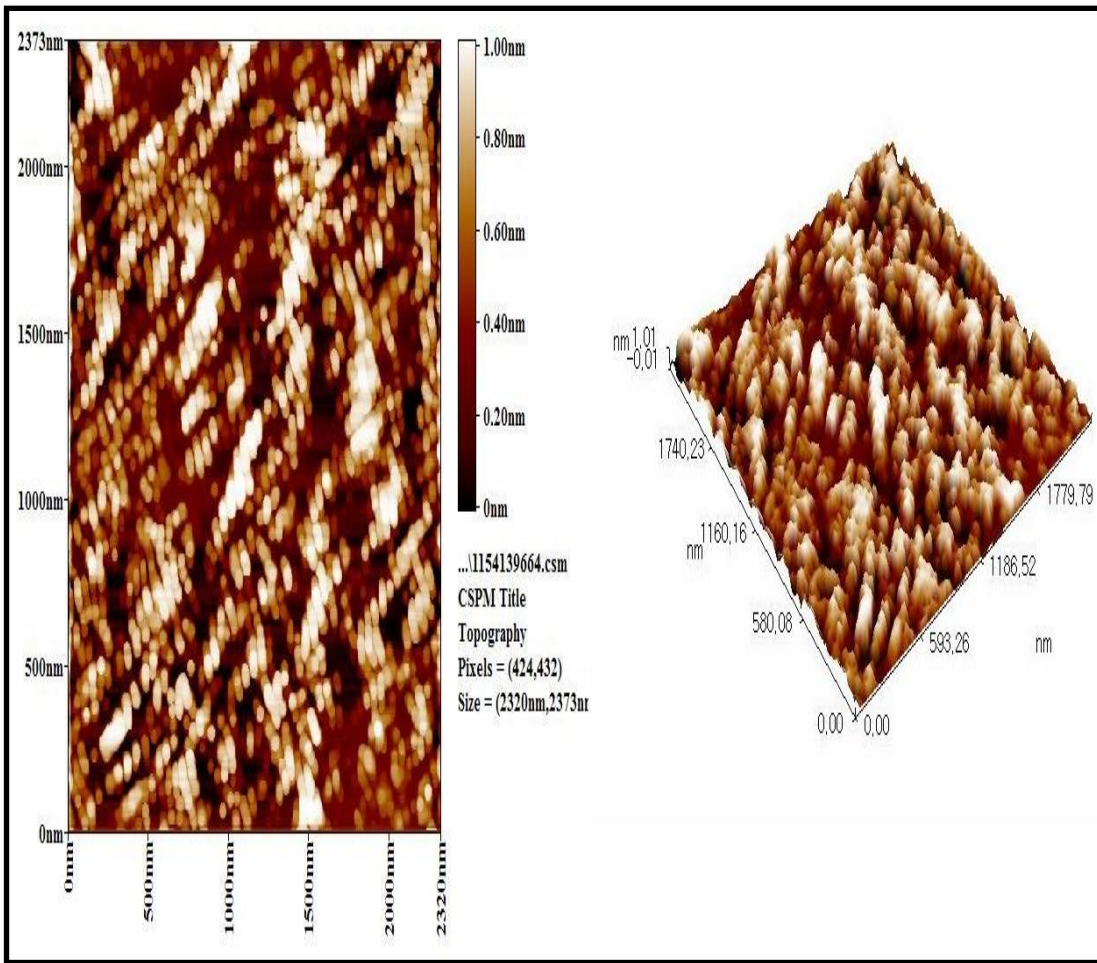
حيث نلاحظ من خلال الشكل (4-3) ان قياسات مجهر القوة الذرية بلغت أعلى قيمة لسمك الصفائح هي (6.21 nm) وتكون ثلاثية الابعاد وذات طول الصفيحة (1455 nm) وكان ارتفاع الصفيحة قيد الفحص (2.38 nm) كما مبين في الصورة اعلاه ومن هذه القياسات نستنتج انه تم الحصول على اوكسيد الكرافين بالحجم النانوي.



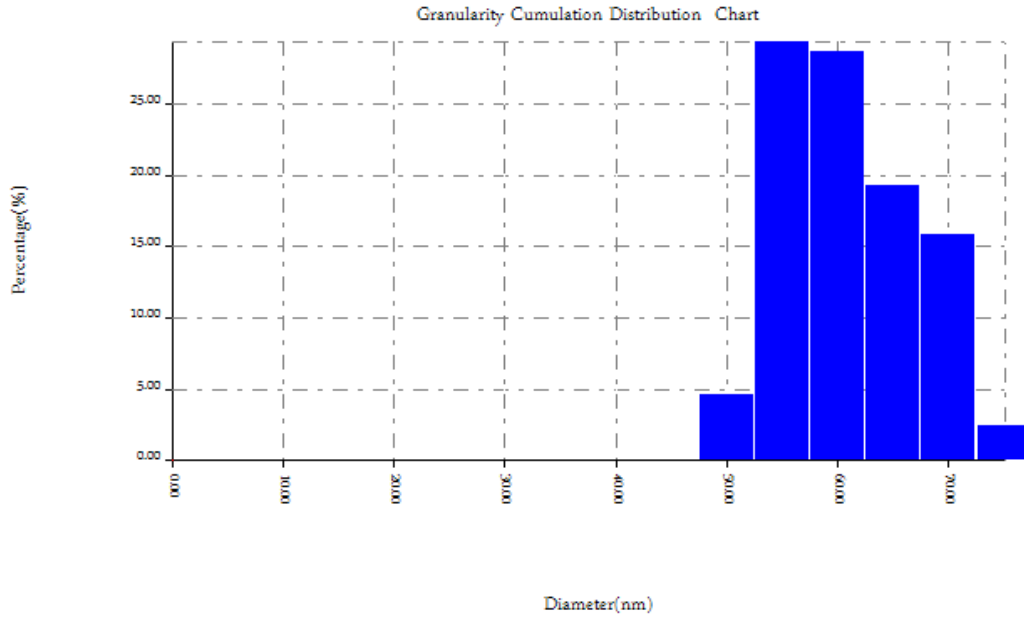
## 2-2-3 قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد المنغنيز النانوي

Measure Atomic Force Microscope of  $MnO_2$  Nanoparticles

أن أعلى قيمة للجزيئات النانوية لأوكسيد المنغنيز النانوي هي (1.01 nm) كما في الشكل (3-5) التي تمثل صورة ثنائية و ثلاثية الأبعاد للعينة وعند تفسير النتائج للجزيئات النانوية الموضحة في الشكل (3-5) كان توزيع أقطارها بشكل مختلف فكانت الأقطار للجزيئات النانوية يتراوح بين (50-65 nm), إذ كان معدل أقطار هذه الدقائق بحدود (58.48 nm) وهذا المعدل شمل نسب الأطوال التي تتراوح كمياتها 10% بقطر (50 nm) و 50% بقطر (55 nm) و 90% كان بقطر (65 nm) .

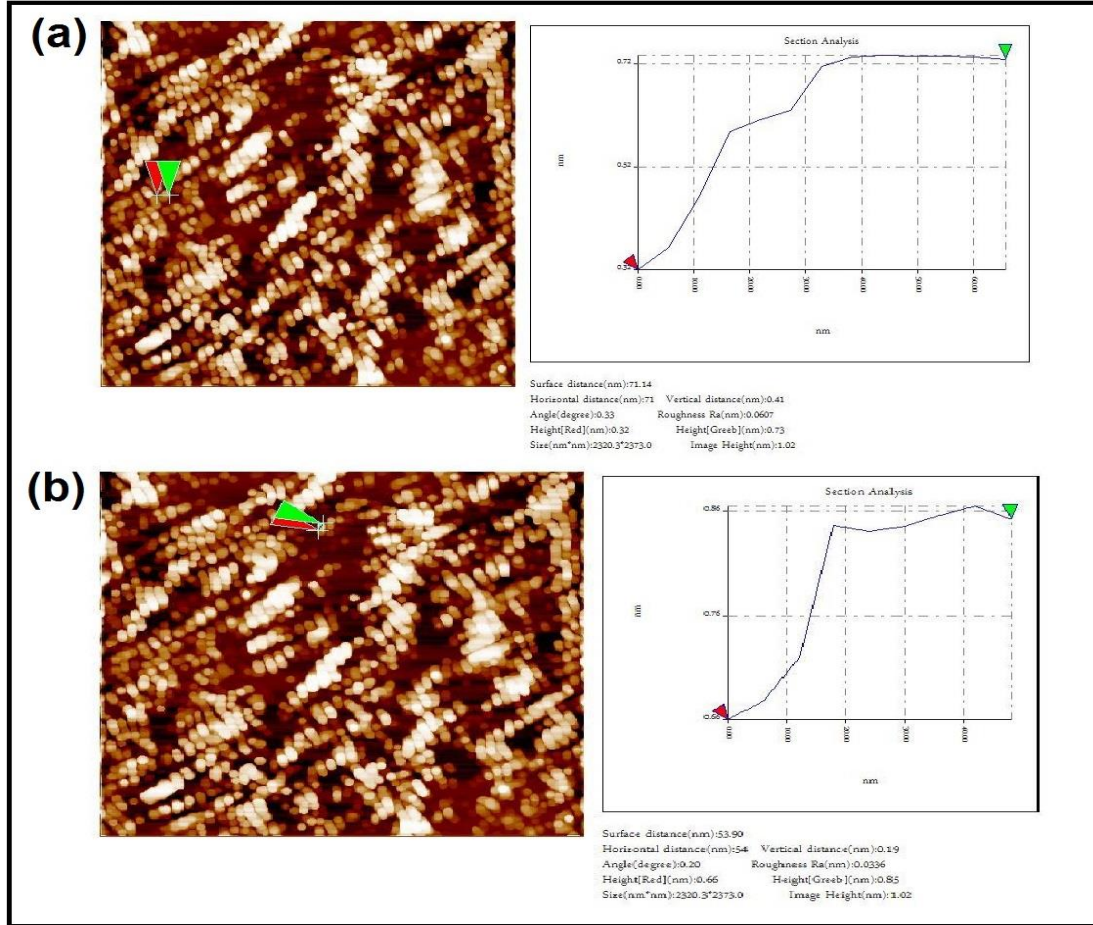


الشكل (3-5) قياس مجهر القوة الذرية لأوكسيد المنغنيز النانوي



### الشكل (6-3) النسب المئوية لتوزيع الأقطار النانوية لأوكسيد المنغنيز النانوي

ومن خلال فحوصات مجهر القوة الذرية يتبين ان اوكسيد المنغنيز النانوي المحضر هو بشكل قضبان نانوية وليس دقائق, حيث من خلال الفحوصات وجد ان للعينات قيد الفحص طول احد الجزيئات المحضرة هو (71 nm) بينما لها عرض بحدود (0.41 nm) وارتفاعها كان (0.32 nm) وللجزيئة الاخرى المفحوصة وجد لها طول (54 nm) وعرض بحدود (0.19 nm) بينما كان ارتفاعها (0.66 nm) كما في الشكل (7-3) نموذج (a) و (b) على التوالي.

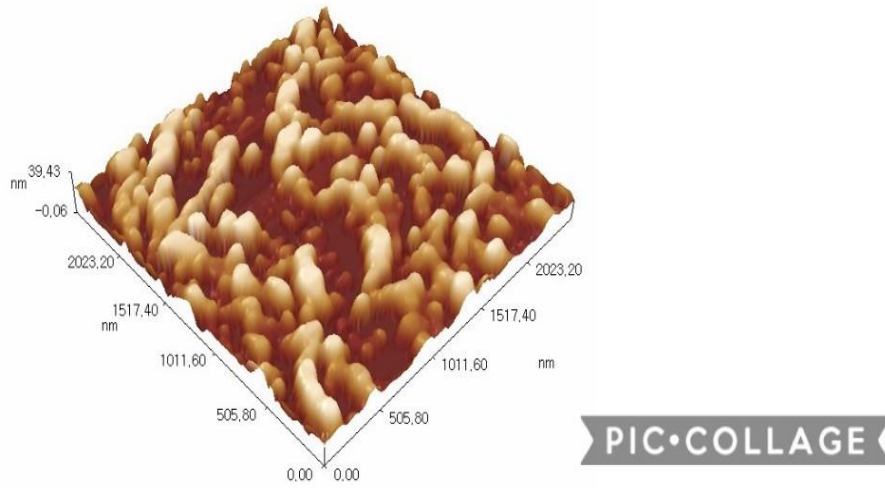
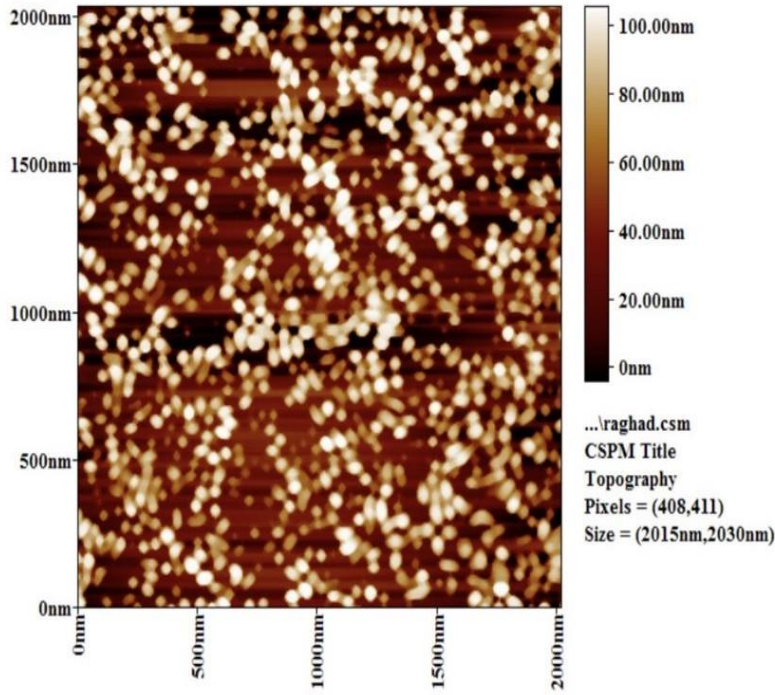


الشكل (7-3) قياس مجهر القوة الذرية لقضبان أكسيد المنغنيز النانوي (a.b).

### 3-2-3 قياس مجهر القوة الذرية للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

#### Measure Atomic Force Microscope of Nanoparticles(GO/MnO<sub>2</sub>)

ان اعلى قيمة لجزيئات المترابك النانوي المذكور اعلاه هي ( 39.43 nm ) وكما في الشكل (8-3) والتي تمثل صورته ثنائيه الابعاد وثلاثية الابعاد وعند تفسير نتائج العينه للجزيئات النانويه التي تم توضيحها في الشكل كان توزيع اقطارها بشكل مختلف فكانت الاقطار للجزيئات النانويه تتراوح بين (70-0 nm) حيث كان معدل اقطار هذه الدقائق بحدود ( 62.34 nm ) وهذا المعدل شمل نسب الاطوال التي تراوحت كميتها 10% بقطر ال ( 0 nm ) و50% بقطر ال (60nm) و90% بقطر (70nm) كما مبين في الجدول (2-3) والجدول (9-3)



الشكل (8-3) قياس مجهر القوة الذرية للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

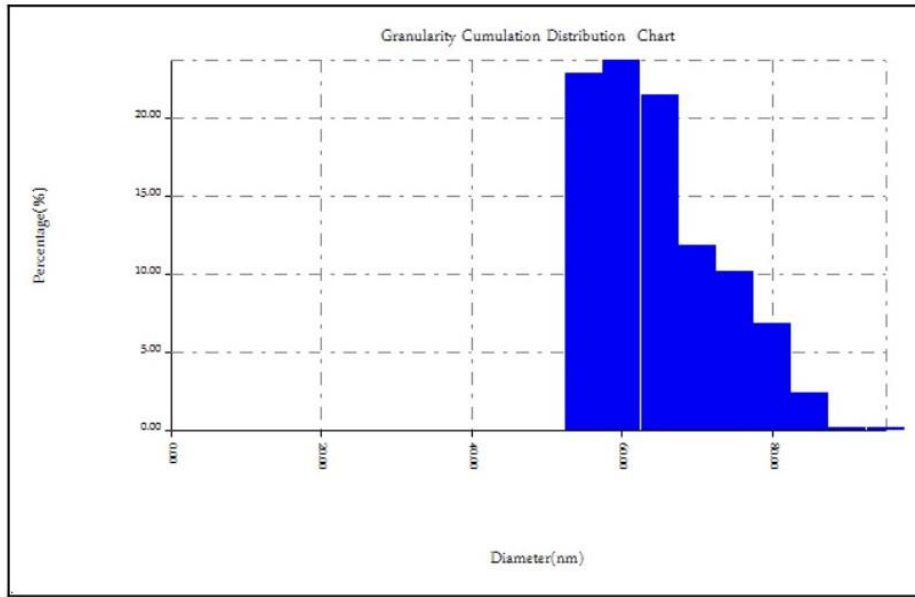
الجدول (2-3) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانوي للمترابك النانوي  
(GO/MnO<sub>2</sub>)

## Granularity Cumulation Distribution Report

Sample:raghad Code:Sample Code  
Line No.:lineno Grain No.:363  
Instrument:CSPM Date:2019-09-25

Avg. Diameter:62.34 nm <=10% Diameter:0 nm  
<=50% Diameter:60.00 nm <=90% Diameter:70.00 nm

Diameter( nm)<	Volume (%)	Cumulatio n(%)	Diameter( nm)<	Volume (%)	Cumulatio n(%)	Diameter( nm)<	Volume (%)	Cumulatio n(%)
55.00	22.87	22.87	70.00	11.85	79.89	85.00	2.48	99.45
60.00	23.69	46.56	75.00	10.19	90.08	90.00	0.28	99.72
65.00	21.49	68.04	80.00	6.89	96.97	95.00	0.28	100.00



الشكل (9-3) النسب المئوية لتوزيع الاقطار النانويه للمترابك النانوي  
(GO/MnO<sub>2</sub>)



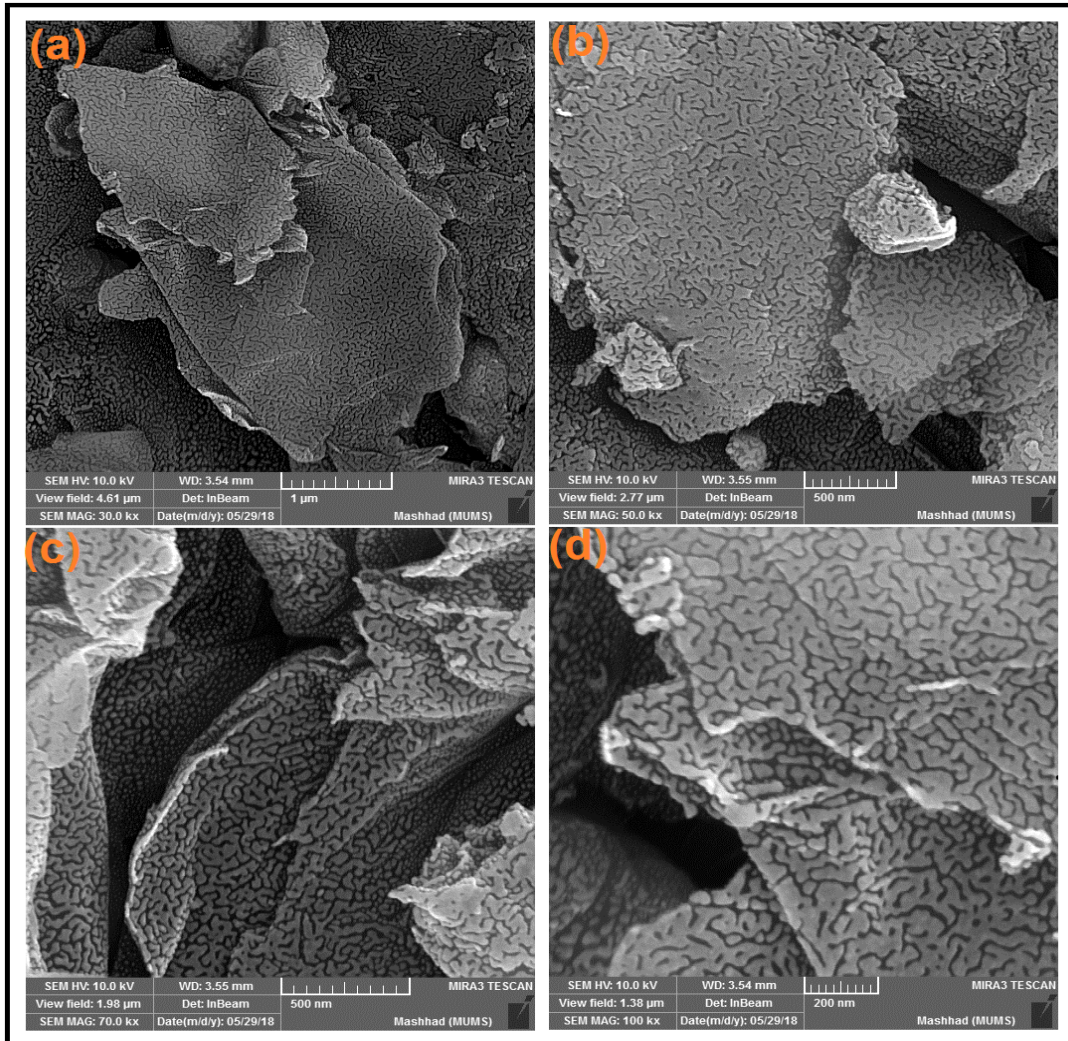
3-3 المجهر الالكتروني الماسح

Scanning Electron Microscopy

1-3-3 قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي

Measure Scanning electron microscopy of GO

من خلال فحوصات المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي المبين في الشكل (10-3) (a), (b), (c) و (d) ذات قوة تكبير (1  $\mu\text{m}$ ), (500 nm), (500 nm) و (200 nm) على التوالي يتبين انه تم تحضير اوكسيد الكرافين النانوي بشكل طبقات وهذا يتفق تماما مع فحوصات مجهر القوة الذرية وان هذه الطبقات مفصولة الواحدة عن الاخرى كما مبين في الصورة (c) و (d).

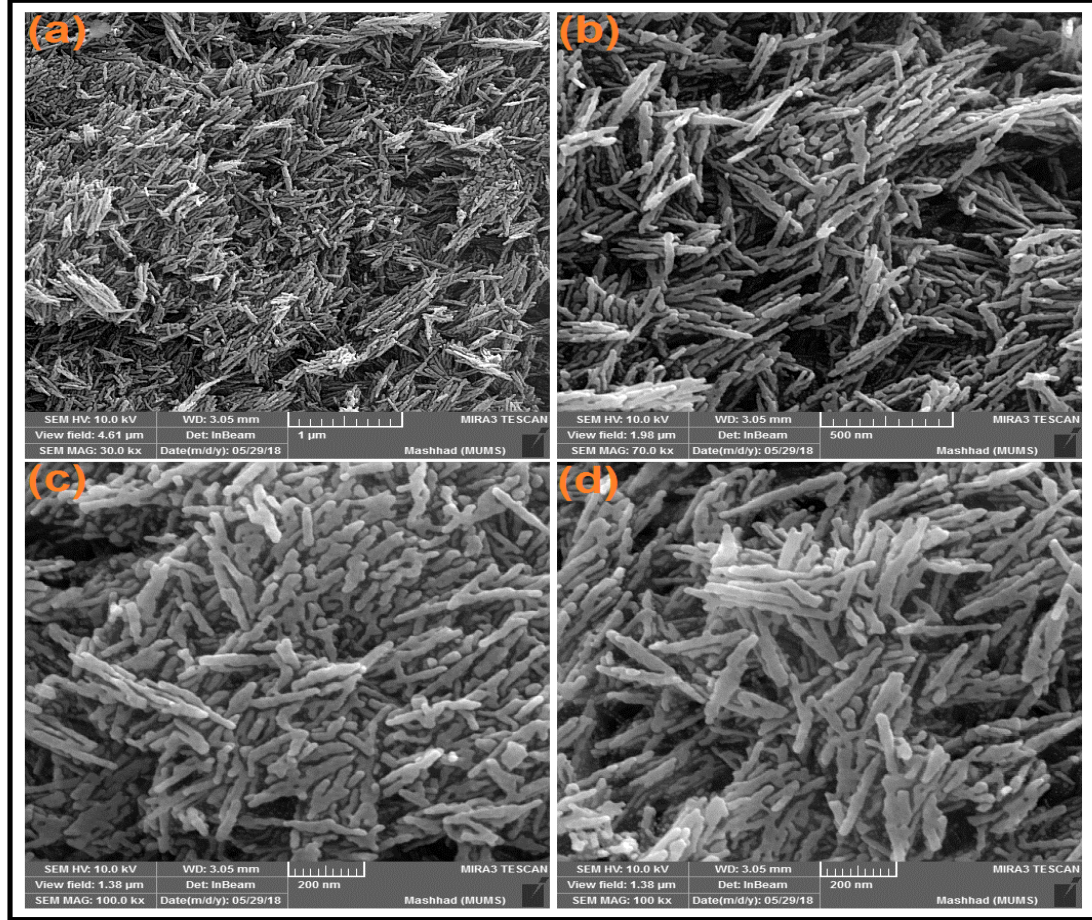


الشكل (10-3) قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الكرافين النانوي

## 2-3-3 قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المنغنيز النانوي

Measure Scanning electron microscopy of  $MnO_2$ 

من خلال الشكل (11-3) تبين فحوصات المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المنغنيز النانوي (a), (b), (c) و (d) ذات قوة تكبير (1  $\mu m$ ), (500 nm), (200 nm) و (200 nm) على التوالي, أنه تم تحضير اوكسيد المنغنيز النانوي بشكل قضبان نانوية وهذا يتفق تماما مع فحوصات مجهر القوة الذرية.

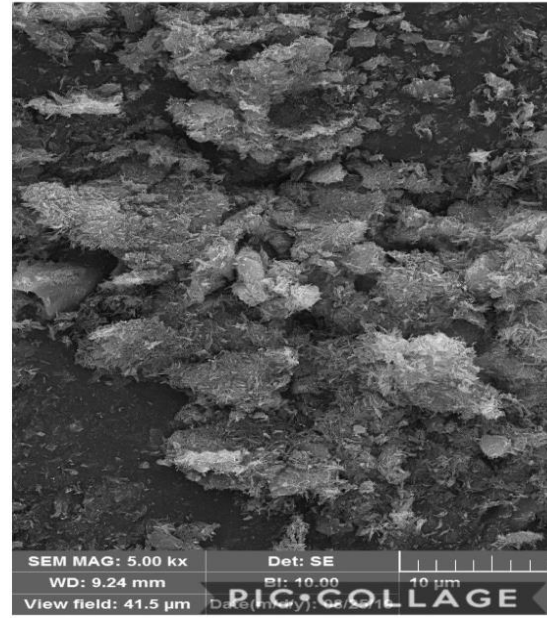
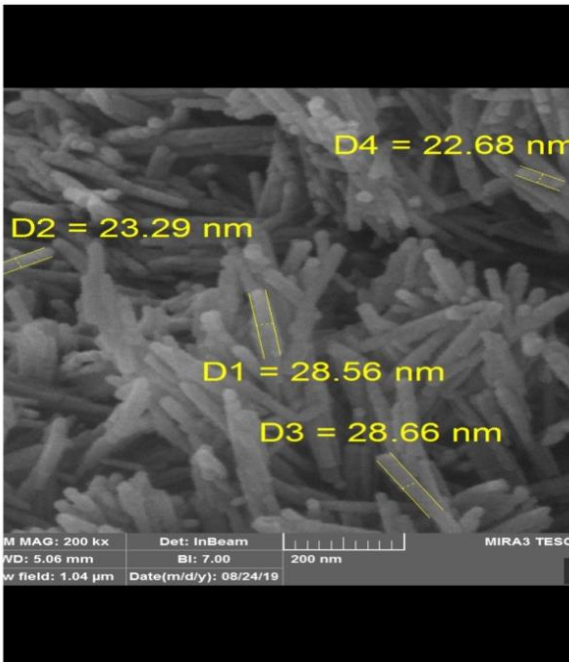
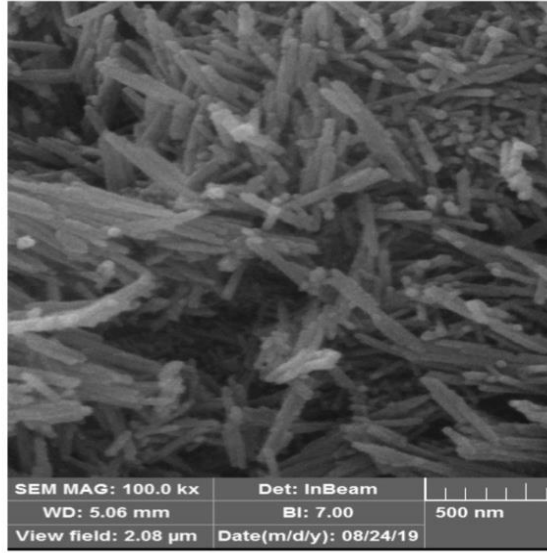
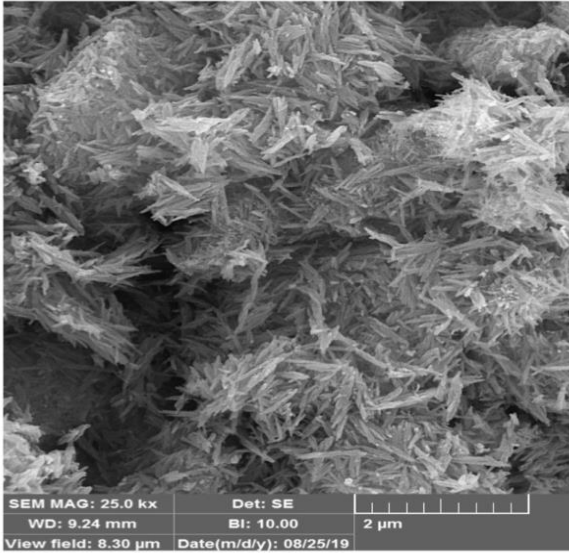


الشكل (11-3) قياس المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد المنغنيز النانوي

3-33 قياس المجهر الالكتروني الماسح للمترابك النانوي (GO/ $MnO_2$  NCs)

من خلال الشكل (12-3) تبين فحوصات المجهر الالكتروني الماسح للمترابك النانوي GO/ $MnO_2$  NCs (a), (b), (c) و (d) ذات قوة تكبير (2  $\mu m$ ), (10 nm), (200 nm) و (500 nm) , وأنه تم تحضير المترابك النانوي اعلاه بشكل قضبان نانوية وهذا يتفق تماما مع فحوصات مجهر القوة الذرية.





الشكل (3-12) قياس المجهر الالكتروني الماسح للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NCs)

### Fourier Transform Infrared Spectroscopy FT-IR

### 4-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء

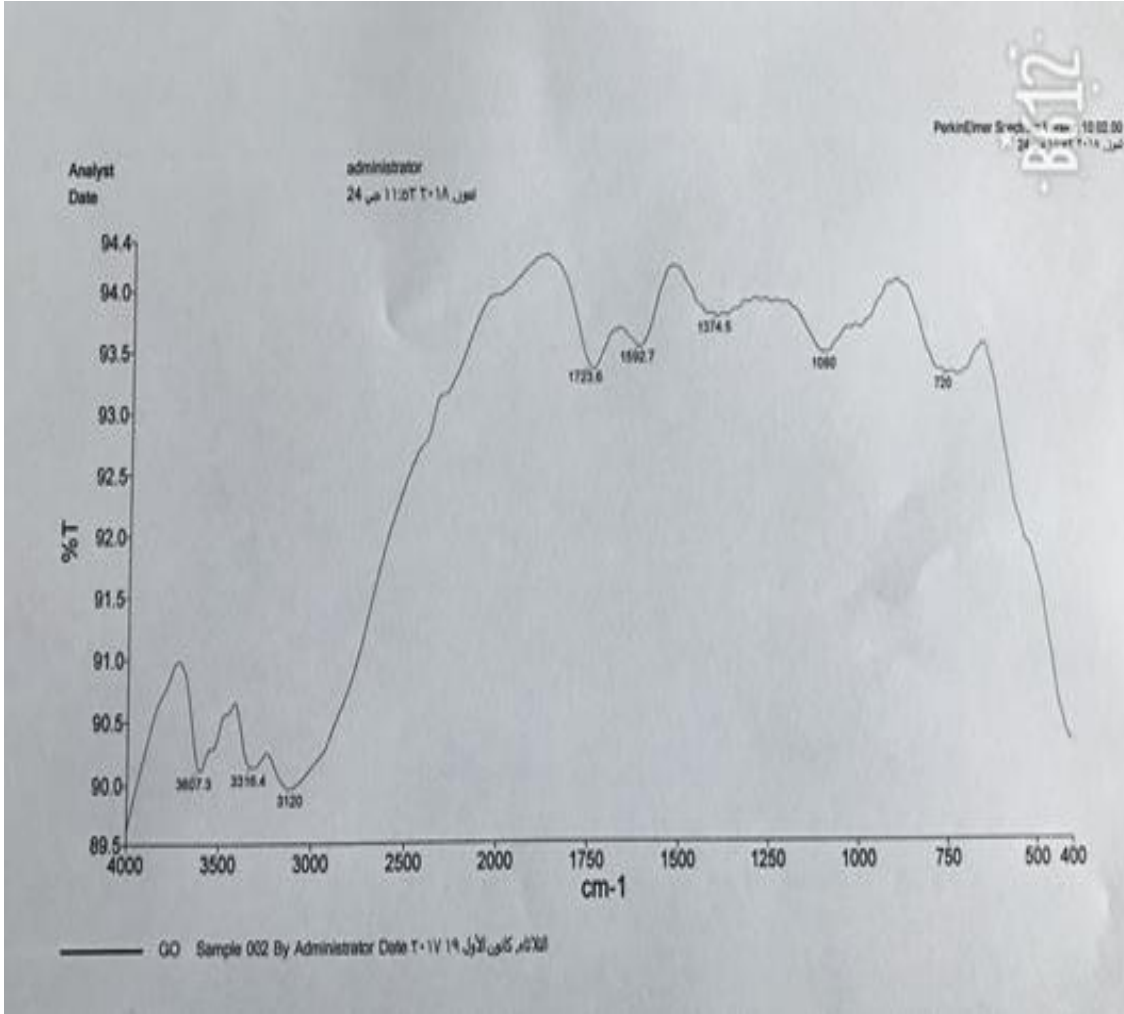
استخدم جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الوظيفية في العينات الصلبة المحضرة حيث تم تسجيل الاطياف ضمن مدى  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  باستخدام طريقة اقراص بروميد البوتاسيوم الصلبة KBr Disc .



1-4-3 تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين النانوي

Fourier Transform Infrared Spectroscopy of GO

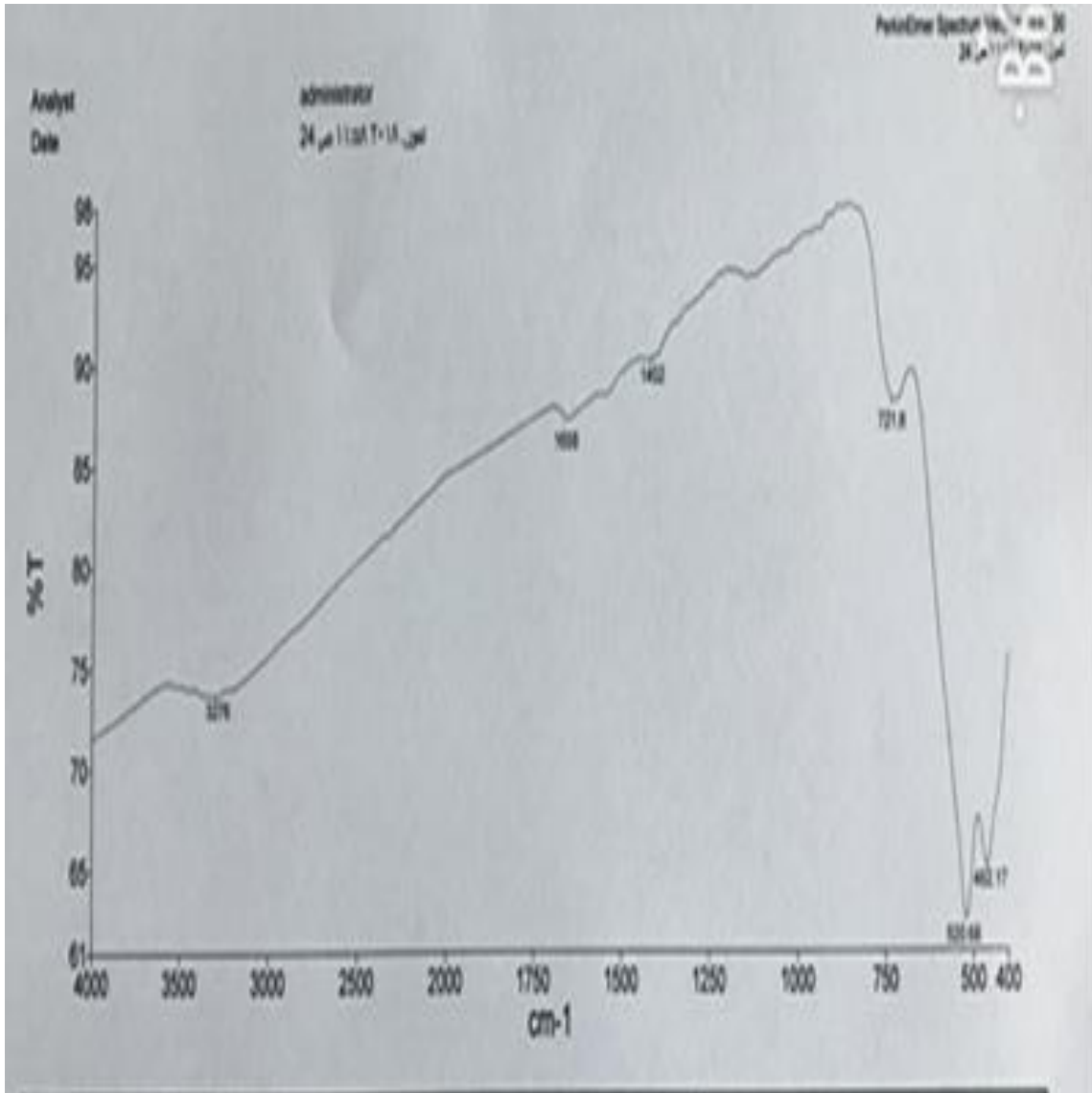
ان الشكل (3-13) يوضح وجود حزم عديدة من اوكسيد الكرافين النانوي اذ ان حزمة مط الاصرة لمجموعة O-H تظهر عند المنطقة  $3597\text{ cm}^{-1}$  في مجموعة C-OH للحامض الكربوكسيلي مع احتمال وجود جزئيات الماء الممتز على السطح [142] وظهور حزمة قوية الامتصاص في  $1723\text{ cm}^{-1}$  تعود الى مجموعة الكربونيل العضوية (C=O) والتي ترجع الى مجاميع الكربونيل والكربوكسيلية وهذا يشير بلا شك الى تكون اوكسيد الكرافين والتي تكون منتشرة او محشورة بين صفائح اوكسيد الكرافين كذلك ظهرت العديد من الاهتزازات الانحنائية و//التمددية لمجموعة (C-H) في المنطقة  $(900-700)\text{ cm}^{-1}$  [143] اظهر نفس الطيف ايضا وجود حزمة امتصاص واسعة في  $981\text{ cm}^{-1}$  تعود لمجموعة C=C وكذلك اظهر حزم عند  $1072, \text{ cm}^{-1}$  تعود الى مجموعة الكربوكسيل العضوية (C-O)



الشكل (3-13) طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين النانوي

2-4-3 طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد المنغنيز النانوي ( $MnO_2$ )Fourier Transform Infrared Spectroscopy of  $MnO_2$ 

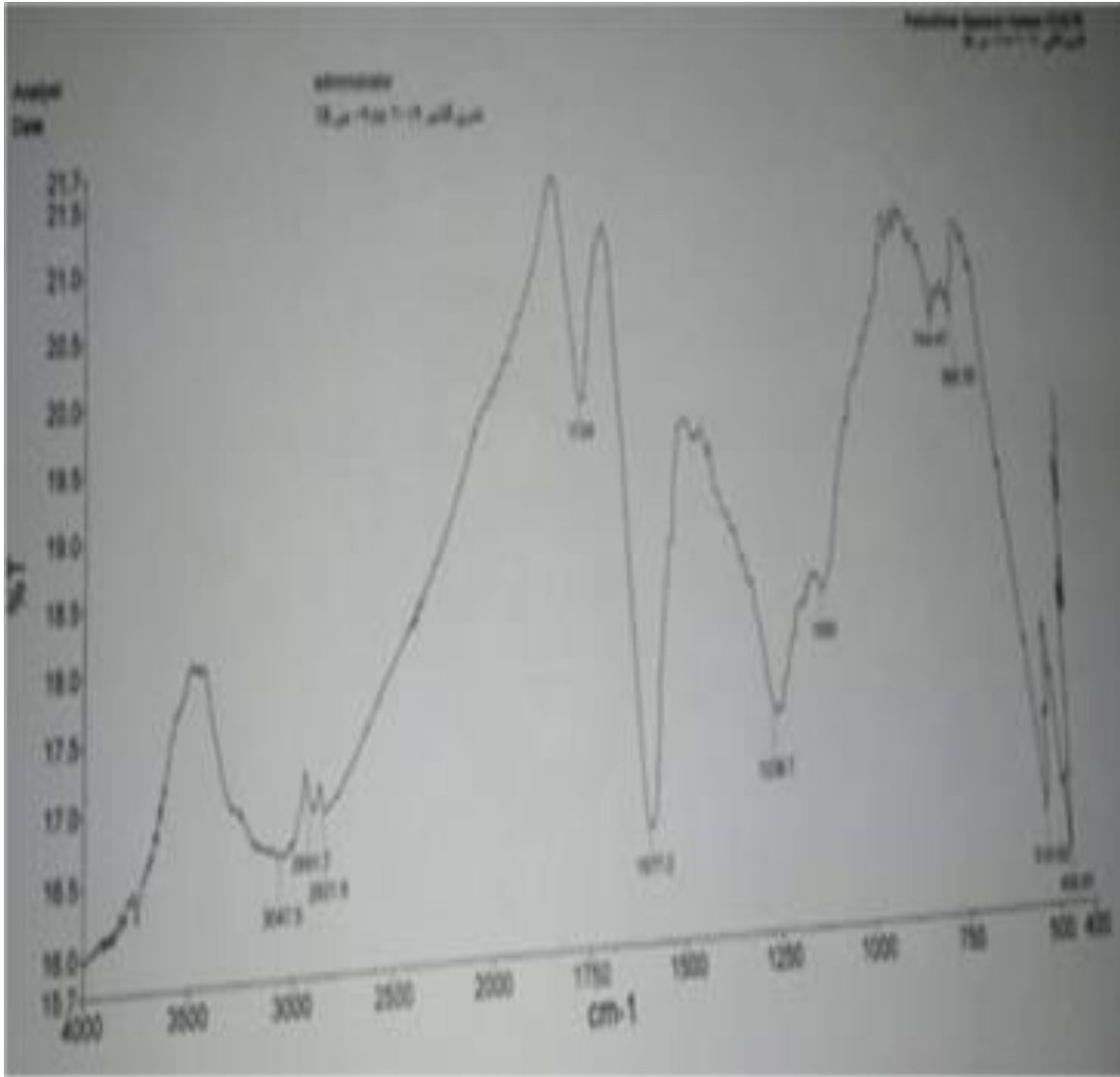
طيف الأشعة تحت الحمراء المبينة في الشكل ( 3- 14 ) والتي تعود الى اوكسيد المنغنيز النانوي ان الحزمة الامتصاصية عند العدد الموجي  $3319\text{ cm}^{-1}$  تشير الى وجود مجموعة الهيدروكسيل الامتطاطية العائدة الى جزيئة الماء اما حزمتي الامتصاص الظاهرة عند  $1409,1647\text{ cm}^{-1}$  تعود الى وجود بعض جزيئات الماء داخل وعلى سطح العينة ام ظهور حزم امتصاص عند  $462,524,714\text{ cm}^{-1}$  تعود الى مجموعة Mn-O. [144].



الشكل ( 3- 14 ) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد المنغنيز النانوي ( $MnO_2$ )

### 3-4-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NCs)

ان طيف الاشعة تحت الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NCs) يظهر قمة حادة عند (1409 cm<sup>-1</sup>) والتي تعود الى مجموعة الهيدروكسيل وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند 1647 cm<sup>-1</sup> والتي تعود الى مجموعة الكربونيل (C=C), وكذلك ظهور حزم امتصاص عند 1577 1238 cm<sup>-1</sup> و 1095 و 744 و 690 و 519 يدل على وجود مجموعات مثل O-Mn-O ، C-OH ، C = O ، O = C = O وجود كل من MnO<sub>2</sub> و GO [146,145]



الشكل (15-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمترابك النانوية (GO/MnO<sub>2</sub> NCs)

5-3 تحديد الظروف المثلى للامتزاز Optimum Condition for Adsorption

1-5-3 تأثير وزن السطح الماز

(Effect Adsorbent Weight)

تم دراسة تأثير وزن السطح الماز على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء وصبغة الرودامين b من خلال تغيير وزن السطح الماز المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) ضمن مدى 0.05 مع بقاء تركيز الأصلي لصبغة الكونغو الحمراء وصبغة الرودامين B ثابت (10ppm) ودرجة الحرارة ثابتة عند (25°C). إذ إنّ النتائج الموضحة في جدول (3-3) والشكل (3-16) ويمكن حساب النسبة المئوية المزالة حسب العلاقة الآتية.

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2 - 3)$$

%R : النسبة المئوية للازالة

C<sub>0</sub> : التركيز الابتدائي (mg/L)

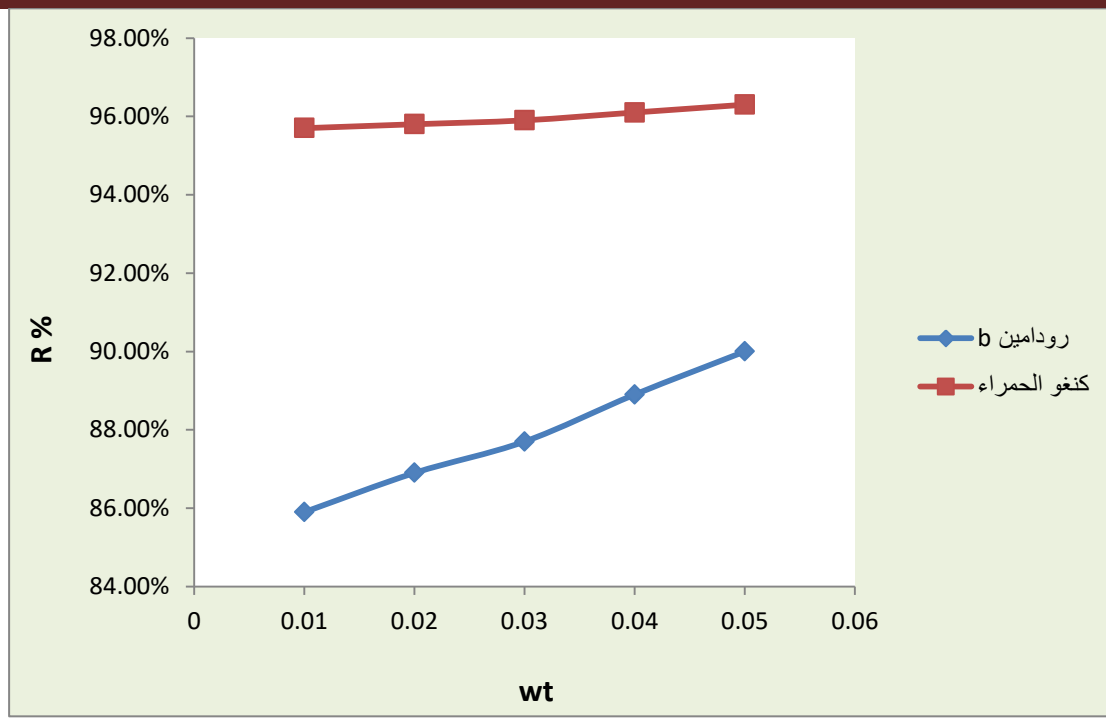
C<sub>e</sub> : التركيز النهائي عند زمن الاتزان (mg/L)

الجدول (3-3) تأثير وزن السطح على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء وصبغة

الرودامين B على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

نجد إنّ النسبة المئوية لإزالة الصبغة تزداد مع زيادة وزن السطح الماز ويرجع السبب الى ان زيادة وزن السطح يزداد عدد المواقع الفعالة او زيادة المساحة السطحية وبالتالي تكون نسبة امتزاز الصبغة على السطح اكبر [147]

صبغة الرودامين				صبغة الكونغو الحمراء			
Wt	C <sub>o</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	R%	wt	C <sub>o</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	R%
0.01	10	1.402	85.9%	0.01	10	0.423	95.7%
0.02	10	1.303	86.9%	0.02	10	0.412	95.8%
0.03	10	1.222	87.7%	0.03	10	0.401	95.9%
0.04	10	1.101	88.9%	0.04	10	0.389	96.1%
0.05	10	0.992	90.0%	0.05	10	0.369	96.3%



الشكل (3-16) تأثير وزن السطح على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء والرودامين B على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>).

### 3-5-2 تحديد زمن اتزان الامتزاز

#### Determination of Equilibrium Time of Adsorption

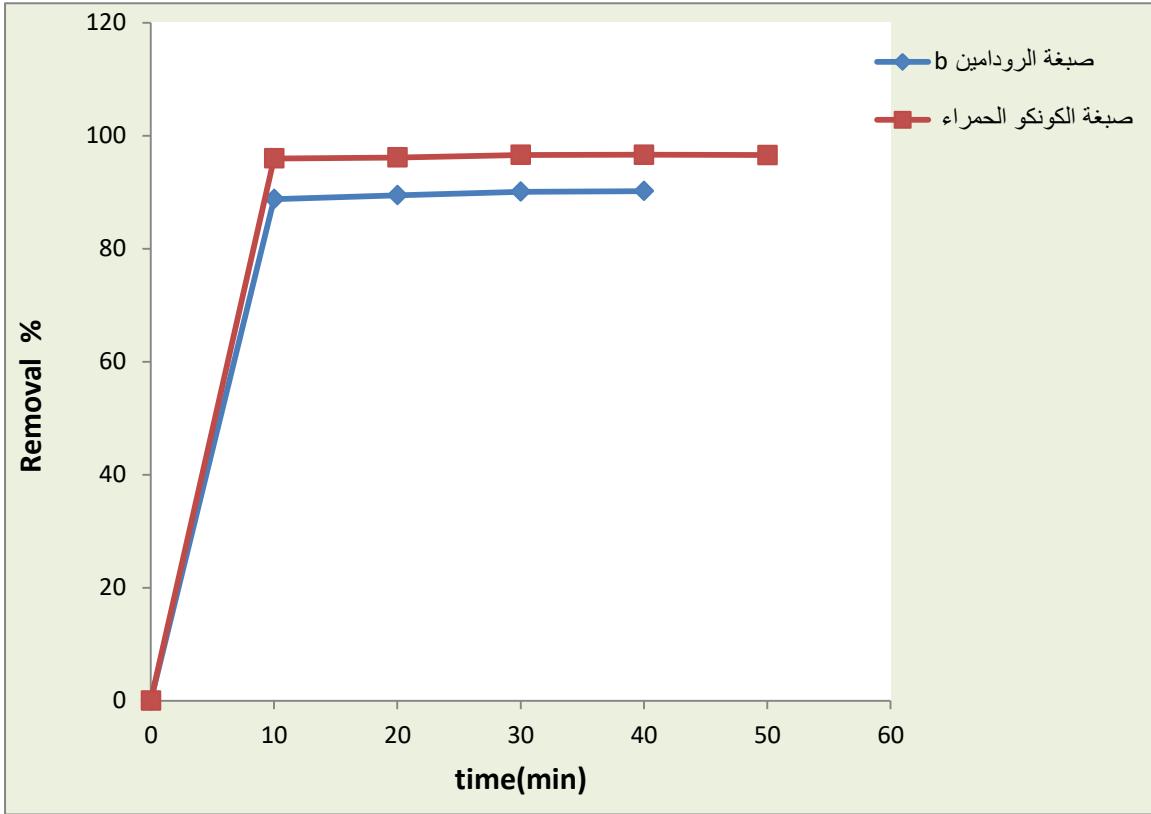
تم دراسة تأثير زمن الاتزان للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) مع الصبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام تركيز ثابت من الصبغة (10ppm) و (0.03غرام) من المادة المازة عند ازمان مختلفة (10، 20، 30، 40، 50) دقيقة. الجدولين (3-4) و (3-5) يبين نسبة ازالة صبغة الرودامين B عند زمن اتزان 50 دقيقة وصبغة الكونغو الحمراء عند زمن اتزان 40 دقيقة باستخدام المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) ، والنتائج بينت عند الشكل (3-17) ايضا. ويلاحظ من النتائج ان بزيادة زمن ال اتزان تزداد نسبة ازالة الصبغة من المحلول بشكل كبير الى الدقيقة 30 ثم ينخفض معدل الامتزاز وذلك بسبب ان في بداية العملية تكون عدد المواقع الفعالة كبير جدا وجاهز للارتباط مع المواد الممتزة (الصبغة) ولكن مع مرور الوقت تبدأ هذه المواقع بالانشغال ويصبح عدد هذه المواقع قليل مقارنة مع تركيز الصبغة او يرجع الى تشبع سطح الاوكسيد بمادة الصبغات. ومن النتائج المبينة في الشكل (3-17)

الجدول (3-4) تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الرودامين B باستخدام المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) عند تركيز ابتدائي (10ppm)

Time, min	0	10	20	30	40
Residual concentration, (C <sub>t</sub> ), mg/L	10	1.121	1.051	0.989	0.978
Removed concentration, mg/L	0	8.879	8.949	9.011	9.022
Residual %	100	11.210	10.510	9.890	9.780
Removal (R)%	0	88.79	89.49	90.11	90.22

جدول (3-5): تأثير زمن الاتزان على ازالة صبغة الكونغو الحمراء باستخدام المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) عند تركيز (10 ppm)

Time, min	0	10	20	30	40	50
Residual concentration, (C <sub>t</sub> ), mg/L	10	0.399	0.382	0.365	0.351	0.342
Removed concentration, mg/L	0	9.601	9.618	9.635	9.649	9.658
Residual %	100	3.990	3.820	3.650	3.510	3.420
Removal (R)%	0	96.01	96.18	96.63	96.64	96.58



الشكل (3-17): تأثير زمن الاتزان على النسبة المئوية لإزالة صبغتي الرودامين B و الكونغو الاحمر باستخدام المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) عند ازمته مختلفة.

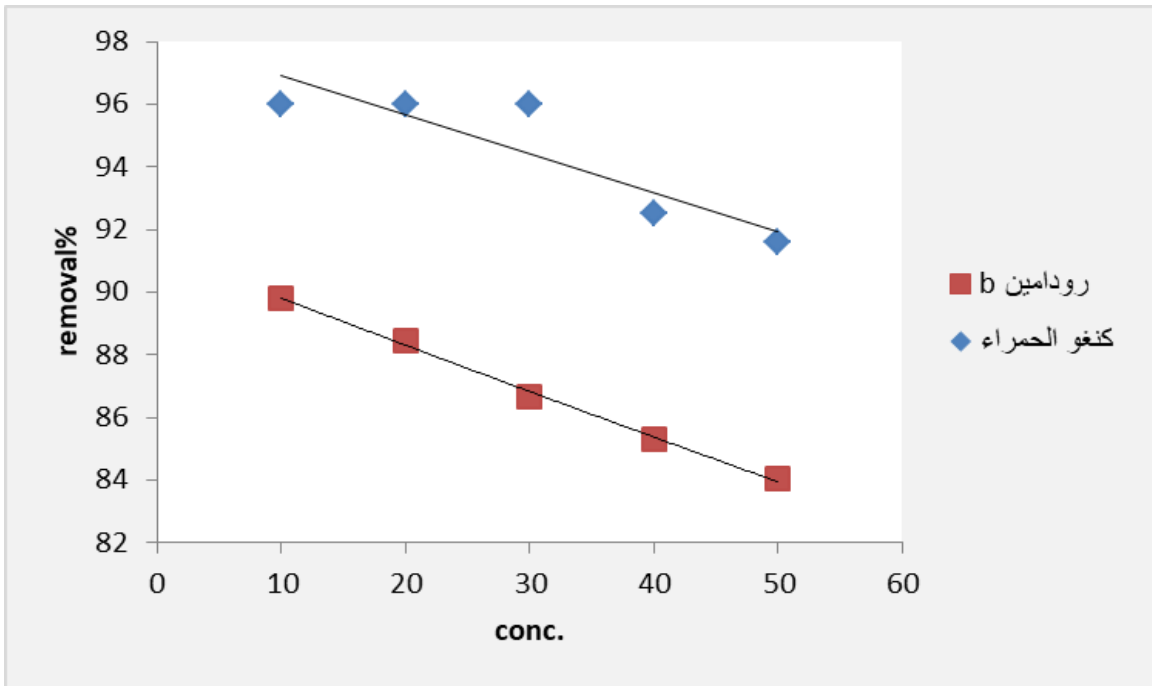
### 3-5-3 دراسة تأثير التركيز على الامتزاز

#### Study Effect of Concentration on Adsorption

تم دراسة تأثير التركيز والنتائج موضحة في الجدول (3-6) والشكل (3-18) لصبغتي الرودامين B والكونغو الحمراء على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) اذ نجد ان اعلى نسبه مئويه للأمتزاز عند تركيز 10 ppm لصبغة الكونغو الحمراء وصبغة الرودامين B

الجدول (6-3) تأثير التركيز والنسبة المئوية لصبغتي الرودامين B والكنغو الحمراء

C <sub>0</sub> (mg/L)	الكنغو الحمراء		الرودامين B	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	%adsorption	C <sub>e</sub> (mg/L)	%adsorption
10	0.398	96.02	1.021	89.79
20	0.798	96.01	2.310	88.45
30	1.204	95.98	3.999	86.67
40	2.997	92.50	5.873	85.31
50	4.212	91.57	7.987	84.02



الشكل (3-18) يوضح تأثير التركيز لصبغتي الكنغو الحمراء والرودامين B على

سطح المتراكب GO/MnO<sub>2</sub>



عند رسم النسبة المئوية للامتزاز مقابل مدى التركيز لصبغتي الكونغو الحمراء والرودامين b تبين ان اعلى نسبة للامتزاز هي عند التركيز 10 ppm ونجد ايضا بشكل عام ان النسبة المئوية للامتزاز صبغة الكونغو اعلى من الرودامين B

### 4-5-3 تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

#### Effect of Temperature on Adsorption

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء في مدى  $^{\circ}\text{C}$  (25-30-35-40-45) على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>). إن النتائج الموضحة في جدول (7-3) والشكل (19-3) لصبغة الرودامين B و جدول (8-3) والشكل (20-3) لصبغة الكونغو الحمراء .

الجدول (7-3) تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة الرودامين B للمتراكب (GO/MnO<sub>2</sub>). النانوي

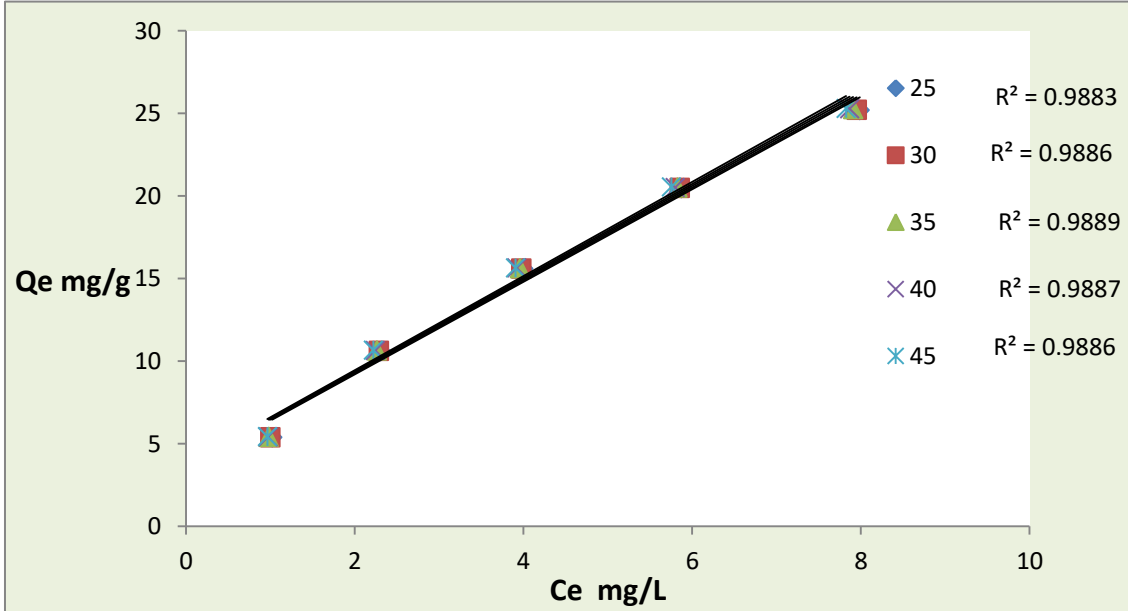
C <sub>o</sub> mg/L	25 °C		30 °C		35 °C	
	C <sub>e</sub> mg/L	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> m g/L	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> mg/L	Q <sub>e</sub> mg/g
10	1.021	5.387	0.999	5.400	0.982	5.410
20	2.310	10.614	2.285	10.629	2.265	10.641
30	3.999	15.600	3.976	15.614	3.958	15.625
40	5.873	20.476	5.854	20.487	5.826	20.504
50	7.988	25.203	7.951	25.229	7.910	25.254

40 °C		45 °C	
C <sub>e</sub> mg/L	Q <sub>e</sub> mg/g	C <sub>e</sub> mg/L	Q <sub>e</sub> mg/g
0.973	5.416	0.964	5.421
2.245	10.652	2.221	10.667
3.923	15.646	3.908	15.655
5.799	20.520	5.754	20.547
7.868	25.279	7.826	25.304

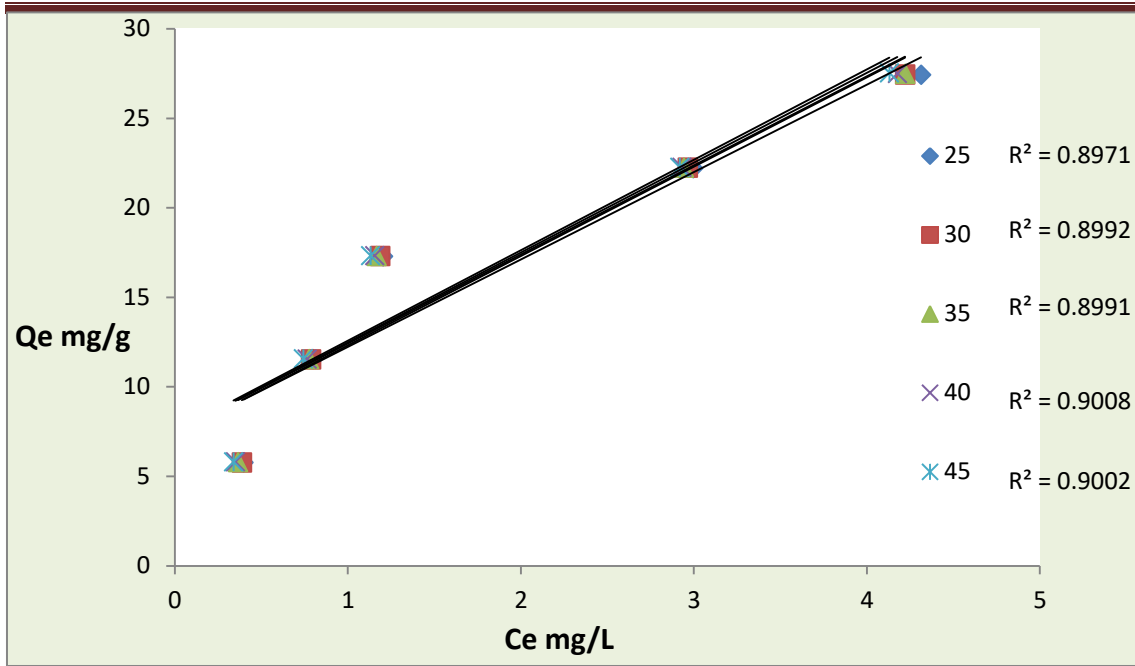
الجدول (3-8) تأثير تغير درجة الحرارة على سعة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

C <sub>o</sub> mg/L	25 °C		30 °C		35 °C	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
10	0.398	5.761	0.387	5.767	0.365	5.781
20	0.798	11.539	0.788	11.527	0.777	11.533
30	1.204	17.277	1.187	17.287	1.167	17.299
40	2.997	22.200	2.965	22.221	2.943	22.234
50	4.313	27.412	4.221	27.439	4.221	27.467

40 °C		45 °C	
C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
0.350	5.790	0.339	5.796
0.765	11.541	0.743	11.554
1.155	17.307	1.132	17.320
2.932	22.240	2.919	22.248
4.155	27.507	4.120	27.528
4.176	27.494	4.130	27.522



الشكل (3-19) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك (GO/MnO<sub>2</sub>)



الشكل (3-20) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

قيم كمية سعة الامتزاز  $Q_e$  في الشكلين (3-19) و(3-20) لصبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) على التوالي في مدى حرارة الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة. ويمكن تفسير ذلك على أنّ زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة المواقع الفعّالة للامتزاز على السطح الماز وزيادة في مسامية السطح وزيادة حجم المسام في السطح الماز، وكذلك على قلة لزوجة المحلول وزيادة الطاقة الحركية التي تزيد من حركة جزيئات الصبغة بالتالي تزداد كمية الامتزاز [149,148]. نتيجة تكسر قوى الارتباط بينهما.

### 3-6 حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز

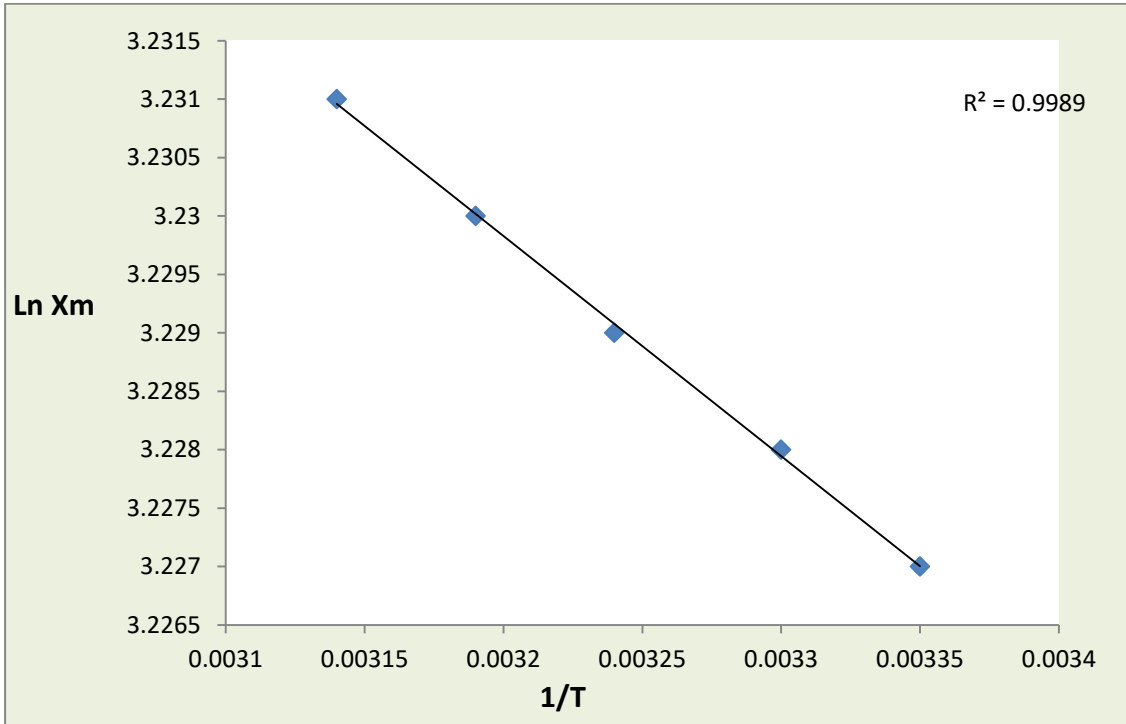
#### Calculation of Thermodynamic Functions For Adsorption

ان قيم الدوال الترموديناميكية تعتبر مهمة جدا في تفسير الكثير من التفاعلات (ولاسيما عملية الامتزاز) من حيث اتجاه سيرها وطبيعة القوى المسيطرة عليها اذ أنّها تعطي وصفا جيدا عن طبيعة انتظام الجزيئات في الانظمة المختلفة الناتجة عن التدخلات الجزيئية بجميع انواعها. إذ تمثل قيمة الأنتالبي ( $\Delta H$ ) مقياسا مباشراً لقوى التداخل بين الجزيئة الممتزة والسطح الماز وتم حساب قيمة الأنتالبي باستخدام معادلة فانن هوف (1-23) ومن خلال رسم العلاقة بين  $\ln X_m$  ومقلوب درجة الحرارة ( $1/T$ ) نحصل من الميل على ( $\Delta H$ ) , ان التغير في الأنتالبي ( $\Delta H$ ) هو موجب أي

إنّ عملية الامتزاز ماصة للحرارة. كما موضح في الشكلين ( 21-3 ) ( 22, - 3 ) لامتزاز صبغتي الرودامين B والكونغو الحمراء .

الجدول (9-3) قيم كميات الامتزاز العظمى ( $\ln X_m$ ) ودرجات الحرارة (T) المختلفة لصبغة الرودامين B مع المتراكب النانوي ( $GO/MnO_2$ ).

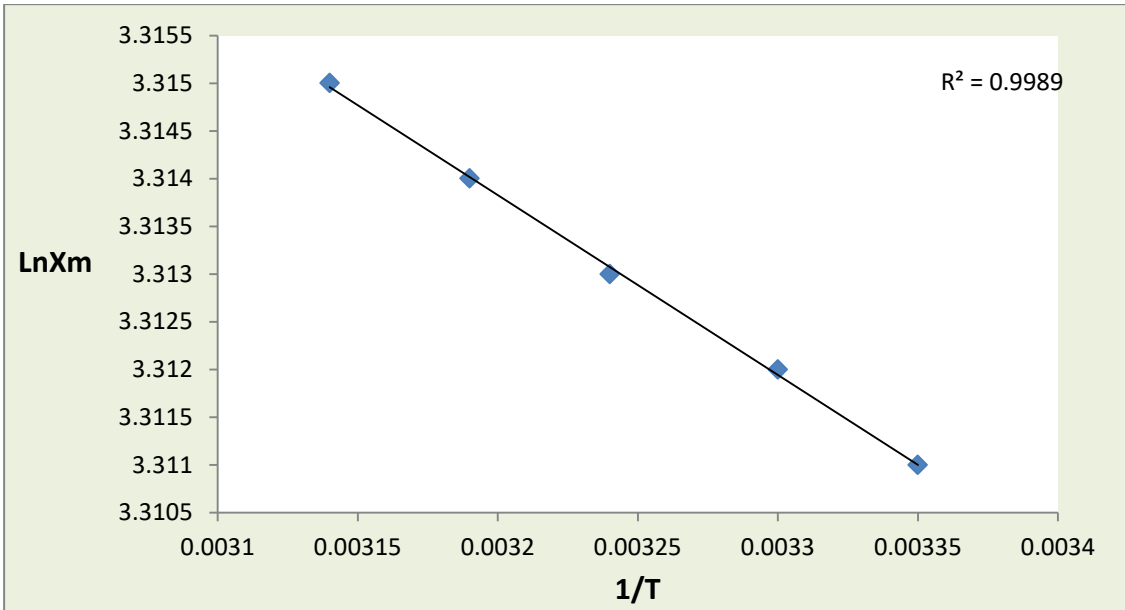
$C_e$	T (°C)	T (K)	1/T	$X_m$	$\ln X_m$
50 ppm	25	298	0.00335	25.203	3.227
	30	303	0.00330	25.229	3.228
	35	308	0.00324	25.254	3.229
	40	313	0.00319	25.279	3.230
	45	318	0.00314	25.304	3.231



الشكل (21-3) كميات الامتزاز العظمى ( $\ln X_m$ ) ودرجات الحرارة (T) المختلفة بكلفن (K) لصبغة الرودامين B سطح المتراكب النانوي ( $GO/MnO_2$ )

الجدول (10-3) قيم كميات الامتزاز العظمى ( $\ln X_m$ ) ودرجات الحرارة (T) المختلفة لصبغة الكونغو الحمراء مع المتراكب النانوي ( $GO/MnO_2$ )

$C_e$	T (°C)	T (K)	1/T	$X_m$	$\ln X_m$
50 ppm	25	298	0.00335	27.472	3.311
	30	303	0.00330	27.481	3.312
	35	308	0.00324	27.494	3.313
	40	313	0.00319	27.507	3.314
	45	318	0.00314	27.528	3.315



الشكل (22-3) كميات الامتزاز العظمى ( $\ln X_m$ ) ودرجات الحرارة (T) المختلفة بكافن (K) لصبغة الكونغو الحمراء على سطح المتراكب النانوي ( $GO/MnO_2$ ).

وتم حساب طاقة الحرة والأنثروبي و  $\Delta H$  من المعادلات 24-1 و 25-1 و 26-1 ونتائج الدوال الترموديناميكية موضحة في الجدول (11-3) لصبغة الرودامين B و جدول (12-3) لصبغة الكونغو

الجدول (11-3) قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الرودامين B على سطح المتراكب (GO/MnO<sub>2</sub>) النانوي وبخمس درجات حرارية (C) 25 , (30,35,40,45).

C <sub>e</sub> mg/L	Thermodynamic function	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
50ppm	ΔH kJ.mol <sup>-1</sup>	0.156				
	ΔG kJ.mol <sup>-1</sup>	-2.846	-2.908	-2.972	-3.037	-3.102
	ΔS J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	10.070	10.110	10.160	10.200	10.240

الجدول (12-3) قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الكونغو الحمراء على سطح المتراكب (GO/MnO<sub>2</sub>) النانوي وبخمس درجات حرارية (C) 25 , (30,35,40,45).

C <sub>e</sub> (mg/L)	Thermodynamic function	25°C	30 °C	35 °C	40°C	45°C
50ppm	ΔH kJ.mol <sup>-1</sup>	0.156				
	ΔG kJ.mol <sup>-1</sup>	-4.581	-4.715	-4.795	-4.904	-5.014
	ΔS J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	15.800	16.000	16.000	16.100	16.200

يظهر الجدولين (11-3), (12-3) ان قيم حرارة الامتزاز (ΔH) للصبغتين هي قيم موجبة مما يدل على ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة. اما القيم السالبة للتغير في الطاقة الحرة (ΔG) تدل على ان الامتزاز تلقائي (spontaneous) والقيم الموجبة للانتروبي (ΔS) تشير الى ان الايونات الممتزة والمتداخلة تكون اقل انتظاماً على السطح بمعنى اخر ليست مقيدة عند حصول الامتزاز

والامتصاص معاً عما هي في المحلول [150] وكما يتبين لنا من الجداول للصبغتين ان قيمة  $(\Delta H)$  المحسوبة تدل على أن حرارة الامتزاز الناتجة تكون قليلة مقارنة بقيمة حرارة الامتزاز الفيزيائي حيث ان القيمة الملاحظة لـ  $(\Delta H)$  هي اقل من  $(40 \text{ kJ.mol}^{-1})$  فان هذا يعني ان امتزاز يكون ذات طبيعة فيزيائية [151]

### Adsorption Kinetics

### 3-7 حركية الامتزاز

ان دراسة حركية الامتزاز لصبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء على السطح المستخدم قيد الدراسة اجريت باستخدام طريقة الدفعة الواحدة (Batch method) وعند تركيز (10ppm) وفي مدى من الدرجات الحرارية (298-318K) مطلقة وتم تطبيق معادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة (1-16) و (19-1) على هذه الدراسة. إذ تم تحليل امتزاز الصبغتين على السطح المترابك النانوي ( $\text{GO/MnO}_2$ ) وفق معادلات المرتبة الاولى الكاذبة لارجركرين. وجد ان قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح اوكسيد المنغنيز النانوي هي (0.998, 0.975, 0.992, 0.984, 0.993) وبدرجات الحرارة التالية ( $25,30,35,40,45^\circ \text{C}$ ) على التوالي. اما قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي ( $\text{GO/MnO}_2$ ) فهي (0.925, 0.955, 0.973, 0.984, 0.949) وبدرجات الحرارة التالية ( $25,30,35,40,45^\circ \text{C}$ ) على التوالي. ان قيم معامل الارتباط نجدها قليلة مقارنة بقيم معامل الارتباط للمرتبة الثانية إذ تبين ان هذه المرتبة الاولى ليست ملائمة لامتزاز صبغتي الرودامين B والكونغو والنتائج الموضحة في جدول (3-13) والشكلين (3-23) (3-24) للمرتبة الاولى الكاذبة و المرتبة الثانية الكاذبة لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي ( $\text{GO / MnO}_2$ ) جدول (3-14) والشكلين (3-25) (3-26) للمرتبة الاولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لصبغة الكونغو للمترابك النانوي ( $\text{GO/MnO}_2$ ) إذ تم تحليل النتائج امتزاز صبغتي الكونغو الحمراء والرودامين B على سطح المترابك النانوي وفق معادلات المرتبة الثانية الكاذبة. وجد ان قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) (correlation coefficient) لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح اوكسيد المنغنيز هي (1, 0.998) وبدرجات الحرارة التالية ( $25,30,35,40,45^\circ \text{C}$ ) على التوالي. اما قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) (correlation coefficient) وبدرجات الحرارة التالية ( $25,30,35,40,45^\circ \text{C}$ ) لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح المترابك النانوي , (1) من قيم معامل الارتباط يتبين ان هذه المرتبة ملائمة لامتزاز الصبغتين على السطح.



الجدول (13-3) قيم معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>).

T= 25 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	1.402	5.158	0.043	1.938
20	1.365	5.181	0.039	3.860
30	1.335	5.199	0.035	5.770
40	1.281	5.231	0.029	7.646
50	1.234	5.259	0.024	9.507

T= 30 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	1.379	5.172	0.043	1.933
20	1.334	5.199	0.038	3.846
30	1.289	5.226	0.033	5.740
40	1.245	5.253	0.028	7.614
50	1.209	5.274	0.024	9.480

T= 35 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	1.350	5.190	0.042	1.926
20	1.312	5.212	0.038	3.837
30	1.256	5.246	0.031	5.718
40	1.212	5.272	0.026	7.587
50	1.185	5.290	0.023	9.451

T= 40 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	1.324	5.205	0.040	1.921
20	1.276	5.234	0.034	3.821
30	1.223	5.266	0.028	5.696
40	1.175	5.295	0.023	7.554
50	1.145	5.313	0.019	9.410

T= 45 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	1.289	5.226	0.039	1.913
20	1.234	5.259	0.031	3.803
30	1.169	5.298	0.023	5.662
40	1.123	5.326	0.018	7.510
50	1.009	5.399	0.004	09.260

الجدول (14-3) قيم معادلات المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لامتراز

صبغة الكونغو الحمراء للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

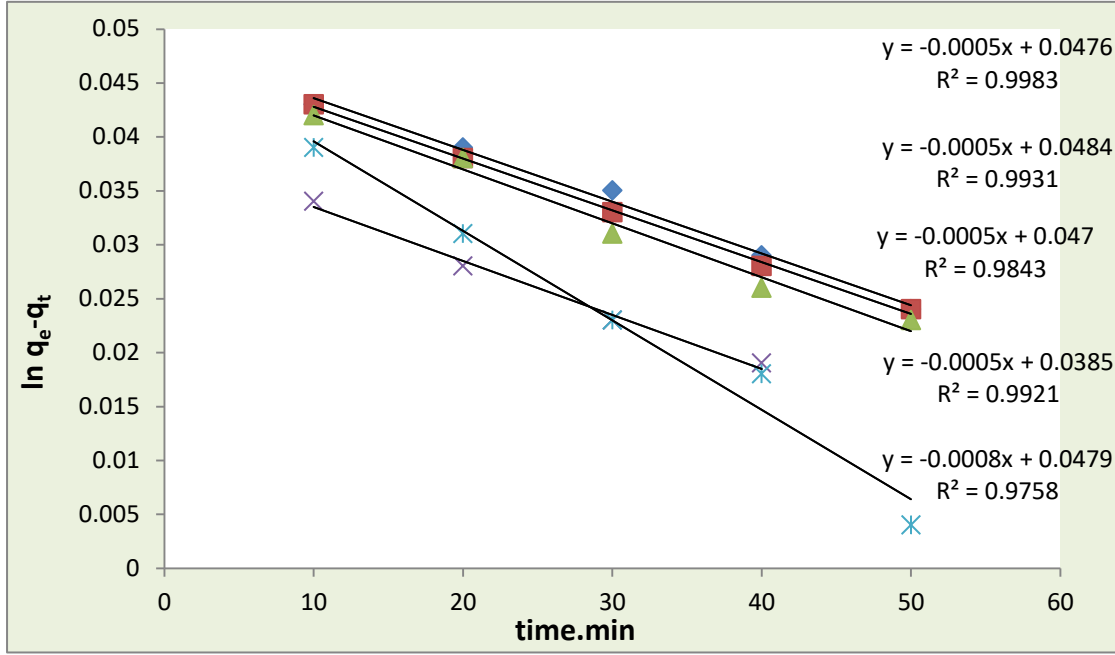
T= 25 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
8	0.539	5.676	0.015	1.409
16	0.523	5.686	0.013	2.813
24	0.490	5.706	0.010	4.206
32	0.467	5.719	0.008	5.595
40	0.412	5.752	0.002	6.954

T= 30 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
8	0.524	5.685	0.015	1.407
16	0.509	5.694	0.013	2.809
24	0.475	5.715	0.009	4.199
32	0.434	5.739	0.005	5.575
40	0.401	5.759	0.002	6.945

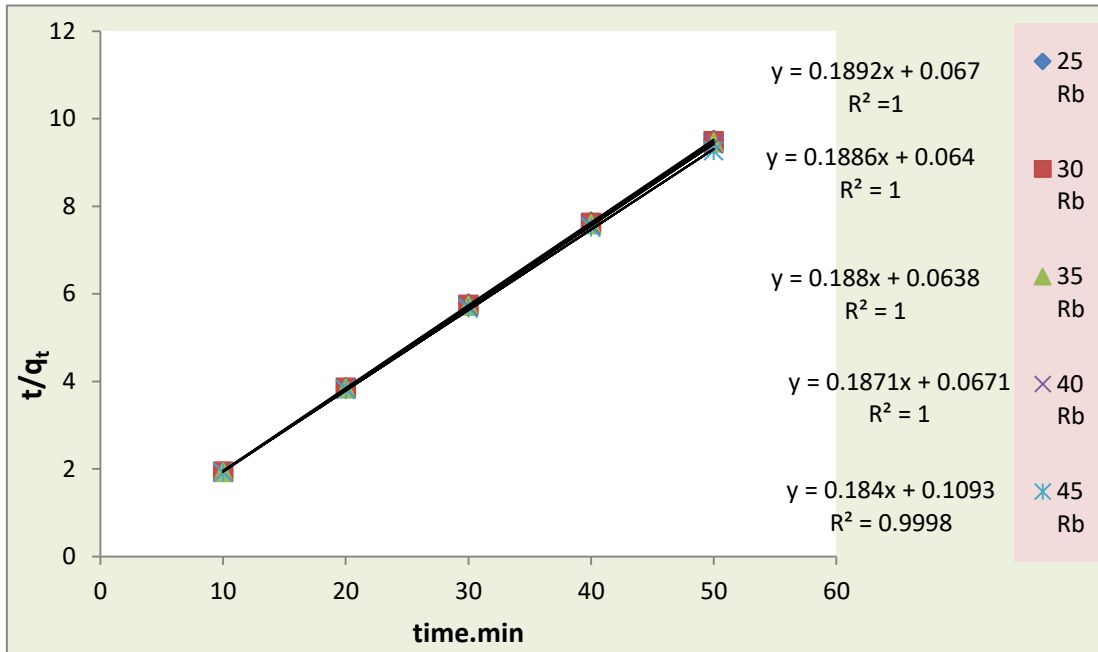
T= 35 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
8	0.498	5.701	0.014	1.403
16	0.487	5.707	0.013	2.803
24	0.456	5.726	0.009	4.191
32	0.412	5.752	0.005	5.563
40	0.398	5.761	0.003	6.943

T= 40 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
8	0.468	5.719	0.013	1.398
16	0.456	5.726	0.011	2.794
24	0.434	5.739	0.009	4.181
32	0.376	5.774	0.003	5.542
40	0.354	5.787	0.001	6.912

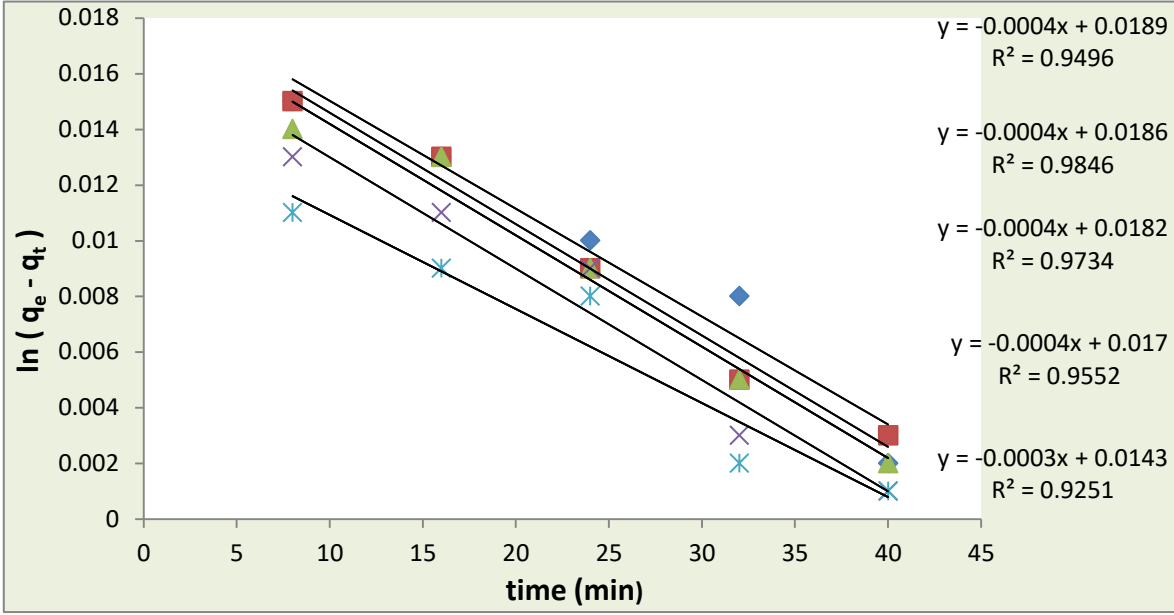
T= 45 °C				
Time	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
8	0.443	5.734	0.011	1.395
16	0.423	5.746	0.009	2.784
24	0.412	5.752	0.008	4.172
32	0.356	5.786	0.002	5.530
40	0.343	5.794	0.001	6.903



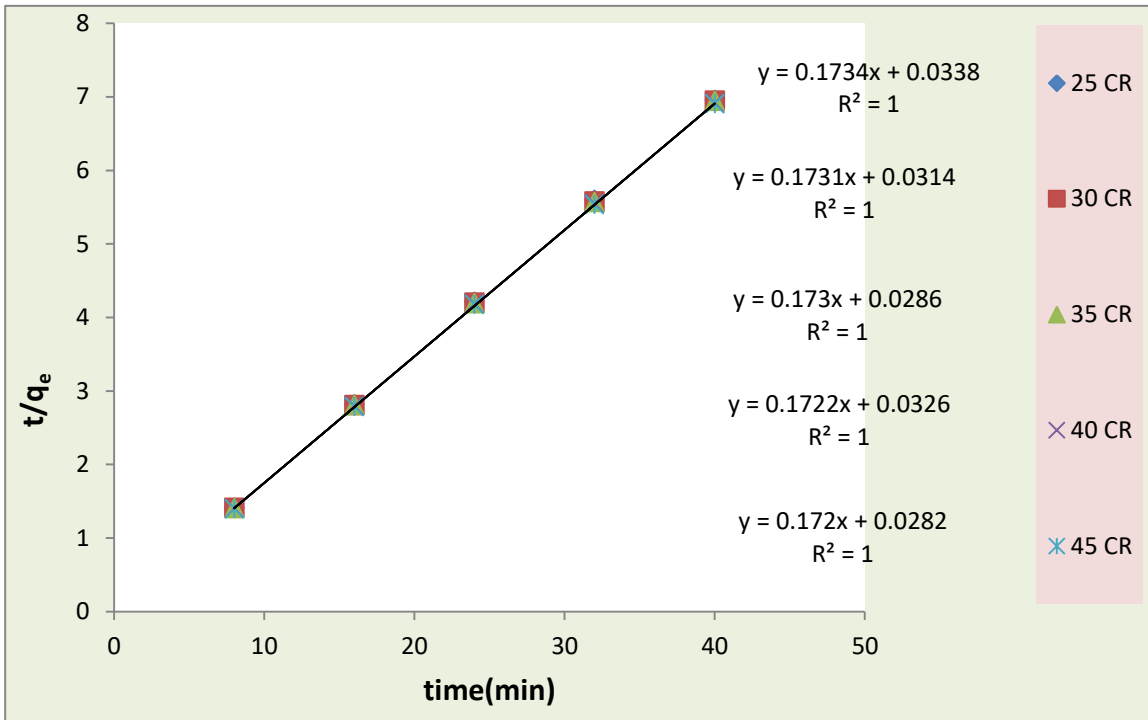
الشكل (3- 23) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك النانوي ((GO/MnO<sub>2</sub>)) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.



الشكل (3- 24) المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك النانوي ((GO/MnO<sub>2</sub>)) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.



الشكل (3-25) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.



الشكل (3-26) المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء للمتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

الجدول (3-15) متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتماز صبغة الكنغو على سطح المتراكب النانوي GO/MnO<sub>2</sub> وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

C <sub>0</sub>	T (C)	pseudo-first -order			pseudo-second -order			
		K <sub>1</sub> Min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (exp.)	q <sub>e</sub> (calc.)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calc.)	K <sub>2</sub> g.mg <sup>1</sup> .mi n <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
10 ppm	25	0.0004	5.761	1.019	0.9496	5.767	0.8896	1
	30	0.0004	5.767	1.018	0.9846	5.777	0.9427	1
	35	0.0004	5.781	1.018	0.9734	5.780	1.0465	1
	40	0.0004	5.790	1.017	0.9552	5.807	0.9096	1
	45	0.0003	5.796	1.014	0.9251	5.813	1.0491	1

الجدول (3-16) متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتماز صبغة الرودامين B للمتراب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

C <sub>0</sub>	T C	pseudo-first -order			pseudo-second -order			
		K <sub>1</sub> Min <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> (exp.)	q <sub>e</sub> (calc.)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calc.)	K <sub>2</sub> g.mg <sup>1</sup> .min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
10 ppm	25	0.0005	5.387	1.019	0.998	5.285	0.5342	1
	30	0.0005	5.400	1.018	0.993	5.302	0.5557	1
	35	0.0005	5.410	1.018	0.984	5.319	0.5610	1
	40	0.0005	5.416	1.017	0.992	5.344	0.5224	1
	45	0.0008	5.421	1.014	0.975	5.434	0.3097	0.999

Adsorption Isotherms

8-3 أيزوثرمات الامتزاز

إنّ البيانات التي تعطيها ايزوثرمات الامتزاز تكون مهمة. إذ إنّها توضح فكرة عن كيفية توزيع الجزيئات بين الطور الصلب والطور السائل عند وصول الامتزاز إلى التوازن. تم دراسة أيزوثرمات الامتزاز لصبغتي الكنغو الحمراء والرودامين B بتركيز (10-50 ppm) وبدرجات حرارية (25,30,35,40,45 °C). إنّ كل أيزوثرمات الامتزاز لصبغة الرودامين B والكونغو الحمراء على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NC<sub>S</sub>) تشير إلى أنّها من نوع S بحسب تصنيف Giles وإنّ الأيزوثيرم من نوع S<sub>1</sub> يعتمد على افتراضيات معادلة فرنديش، والتي تتضمن أنّ السطح الماز يكون غير متجانس. وهذه الخاصية عامة والسبب يعود الى اختلاف بالطاقة واختلاف مواقع الامتزاز غير المشبعة. إنّ امتزاز صبغة الرودامين B قد حلت وفق أيزوثيرم فريندليش اما صبغة الكنغو الحمراء فحلت وفق ايزوثيرم تمكن الخطية . النتائج الموضحة في الجدول التالي :-

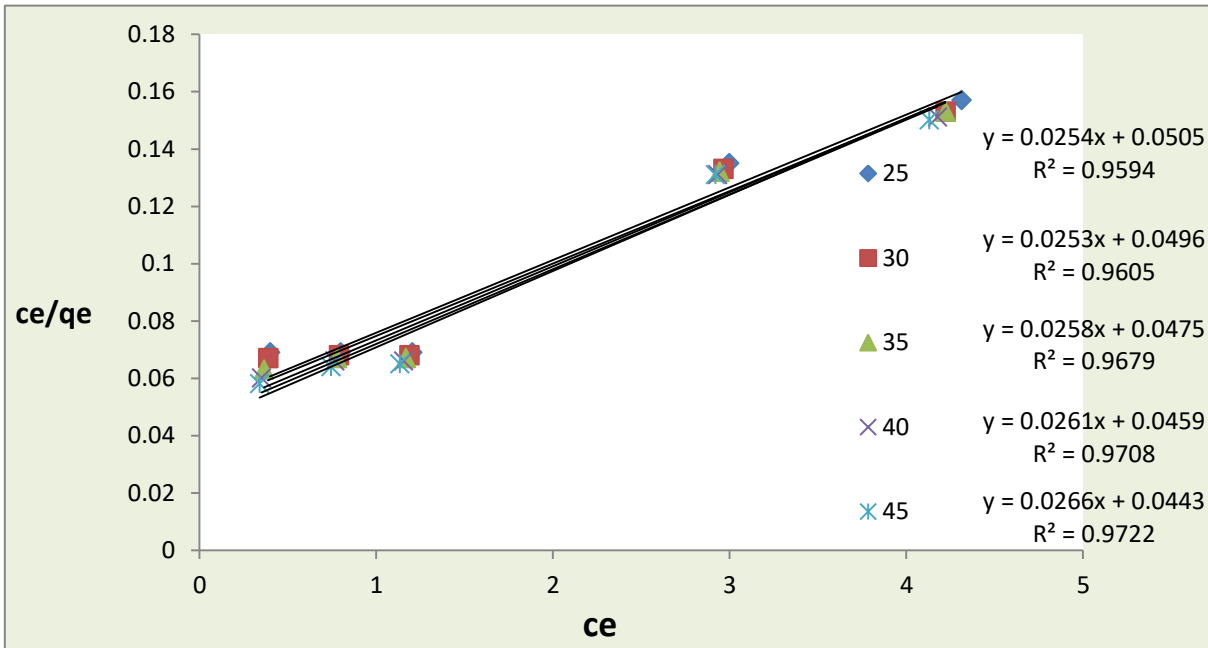
الجدول (3-17) أيزوثيرم لانكماير Ce /Qe لصبغة الكنغو عند تراكيز مختلفة وبخمس درجات حرارية (GO/MnO<sub>2</sub>) على سطح المتراكب النانوي

C <sub>0</sub> (mg/L)	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)
10	0.398	0.069	0.387	0.067	0.365	0.063	0.350	0.060	0.339	0.058
20	0.798	0.069	0.788	0.068	0.777	0.067	0.765	0.066	0.743	0.064
30	1.204	0.069	1.187	0.068	1.167	0.067	1.155	0.066	1.132	0.065
40	2.997	0.135	2.965	0.133	2.943	0.132	2.932	0.131	2.919	0.131
50	4.212	0.157	4.221	0.153	4.221	0.153	4.176	0.151	4.130	0.150

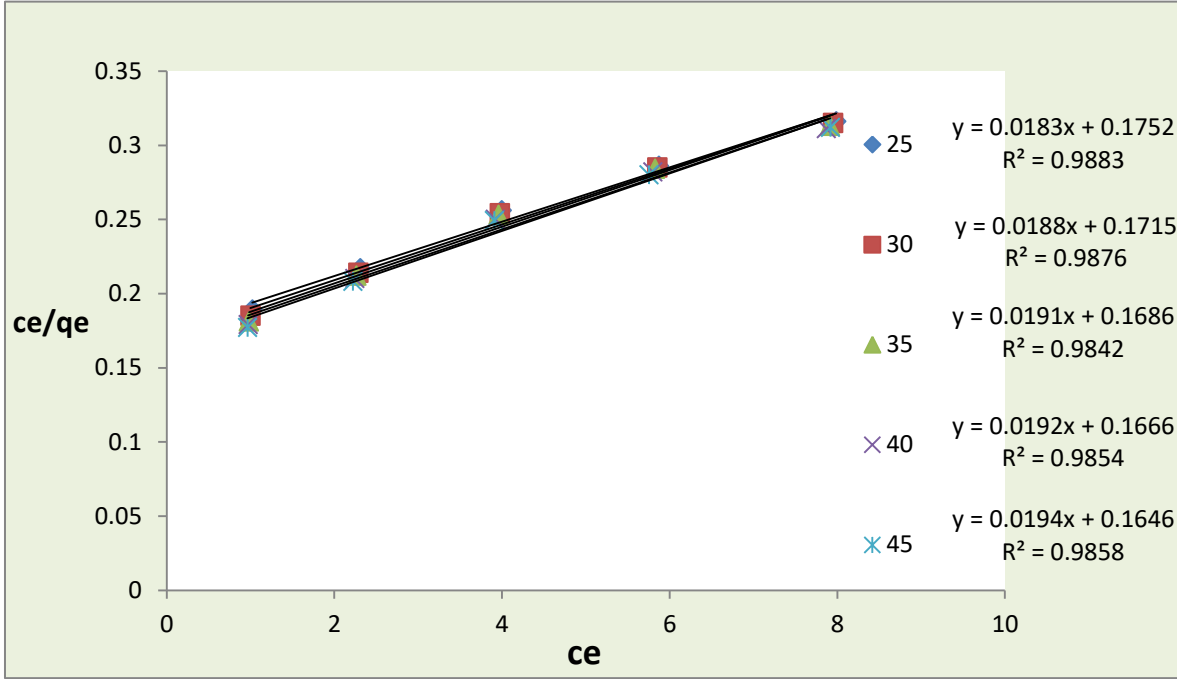


الجدول (18-3) أيزوثيرم لانكمايرم  $C_e / Q_e$  لصبغة الرودامين B عند تراكيز مختلفة وبخمس درجات حرارية على المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>).

C <sub>0</sub> (mg/L)	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	$\frac{C_e}{Q_e}$ (g/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	(g/L)
10	1.021	0.189	0.999	0.185	0.982	0.181	0.973	0.179	0.964	0.177
20	2.31	0.217	2.285	0.214	2.265	0.212	2.245	0.210	2.221	0.208
30	3.999	0.256	3.976	0.254	3.958	0.253	3.923	0.250	3.908	0.249
40	5.873	0.286	5.854	0.285	5.826	0.284	5.799	0.282	5.754	0.280
50	7.988	0.316	7.951	0.315	7.910	0.313	7.868	0.311	7.919	0.312



الشكل (27-3) أيزوثيرم لانكمايرم لصبغة الكنفو على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub> NCs) بخمس درجات حرارية.



الشكل (28-3) أيزوثيرم لانكماير لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) بخمس درجات حرارية.

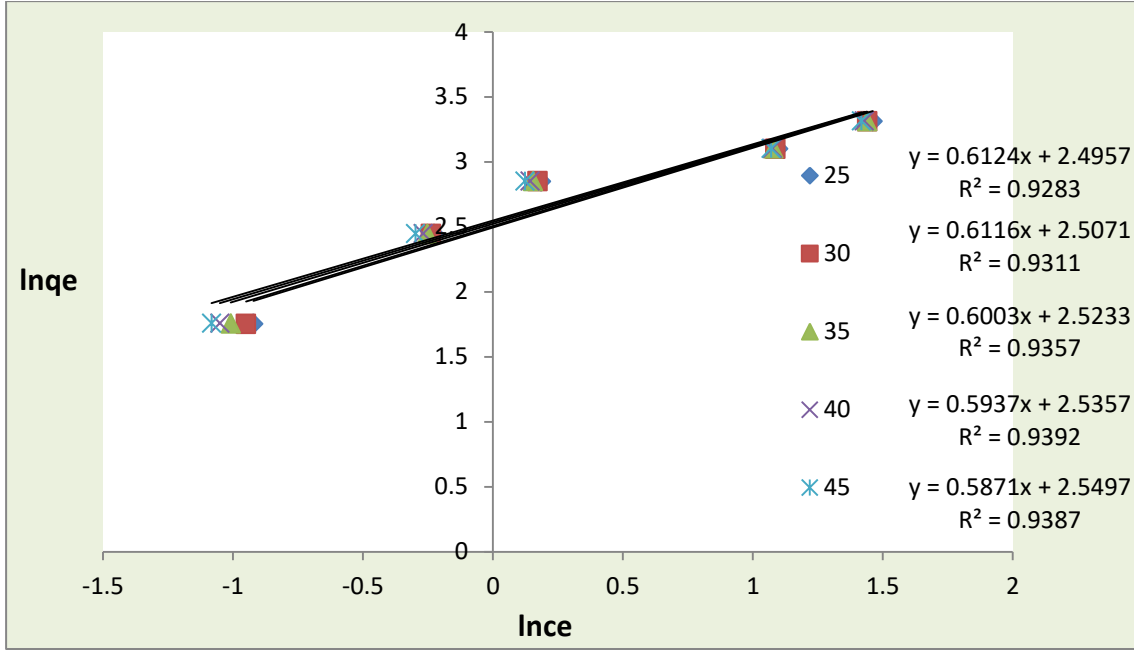
إنّ قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لصبغة الكنغو الحمراء والتي تكون بين مدى (0.972-0.959) وقيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لصبغة الرودامين B والتي تكون بين مدى (0.985- 0.988) اذ تكون ملائمة لايزوثيرم لانكماير لنتائج امتزاز الصبغتين على سطح المترابك النانوي وتم تحليل النتائج للامتزاز الصبغتين على السطح وفق أيزوثيرم فرنديش الخطية التي ذكرت في فقرة أيزوثيرم فرنديش المعادلة رقم (7-1)، وبرسم  $\ln Q_e$  مقابل  $\ln C_e$  نحصل من التقاطع على ثابت فرنديش ( $K_F$ ) والذي يمثل أيضاً سعة الامتزاز ومن ميل على  $(1/n)$  والتي تمثل شدة الامتزاز وكذلك عامل عدم التجانس.

الجدول (19-3) أيزوثيرم فرندلش (  $\ln C_e$  ) و (  $\ln Q_e$  ) لصبغة الكنفو على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة

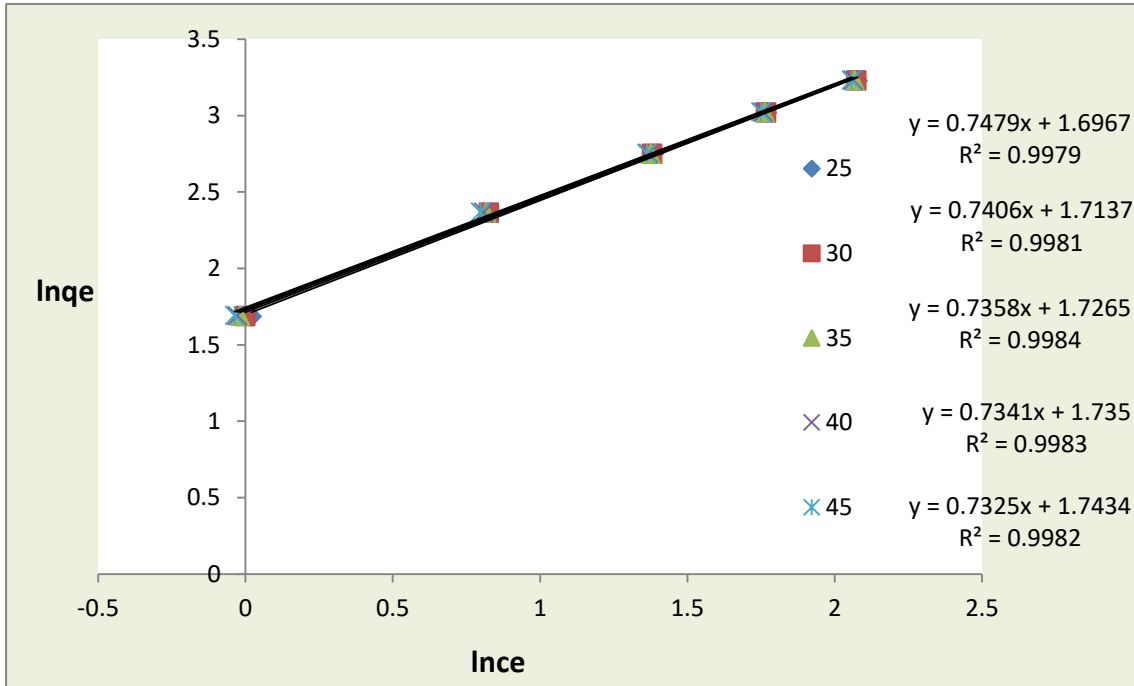
C <sub>o</sub> (mg/L)	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ mg/g	$\ln C_e$ mg/L	$\ln Q_e$ mg/g	$\ln C_e$ mg/L	$\ln Q_e$ mg/g	$\ln C_e$ mg/L	$Q_e$ $\ln$ mg/g	$\ln C_e$ mg/L	$\ln Q_e$ mg/g
10	-0.921	1.751	-0.949	1.752	-1.007	1.754	-1.049	1.756	-1.081	1.757
20	-0.225	2.445	-0.238	2.444	-0.252	2.445	-0.267	2.445	-0.297	2.447
30	0.185	2.849	0.171	2.849	0.154	2.850	0.144	2.851	0.123	2.851
40	1.097	3.100	1.0868	3.101	1.079	3.101	1.075	3.101	1.071	3.102
50	1.461	3.310	1.440	3.311	1.440	3.312	1.429	3.313	1.418	3.314

الجدول (20-3) أيزوثيرم فرندلش (  $\ln C_e$  ) و (  $\ln Q_e$  ) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة

C <sub>o</sub> mg/L	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ (mg/g)	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ (mg/g)
10	0.020	1.683	-0.001	1.686	-0.018	1.688	-0.027	1.689	-0.036	1.690
20	0.837	2.362	0.826	2.363	0.817	2.364	0.808	2.365	0.797	2.367
30	1.386	2.747	1.380	2.748	1.375	2.748	1.366	2.750	1.363	2.75
40	1.770	3.019	1.767	3.019	1.762	3.020	1.757	3.021	1.749	3.022
50	2.077	3.226	2.073	3.227	2.068	3.228	2.062	3.229	2.057	3.230



الشكل (29-3) أيزوثيرم فرنديش (ln Ce) و (ln Qe) لصبغة الكنفو على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.



الشكل (30-3) أيزوثيرم فرنديش (ln Ce) و (ln Qe) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) بخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.

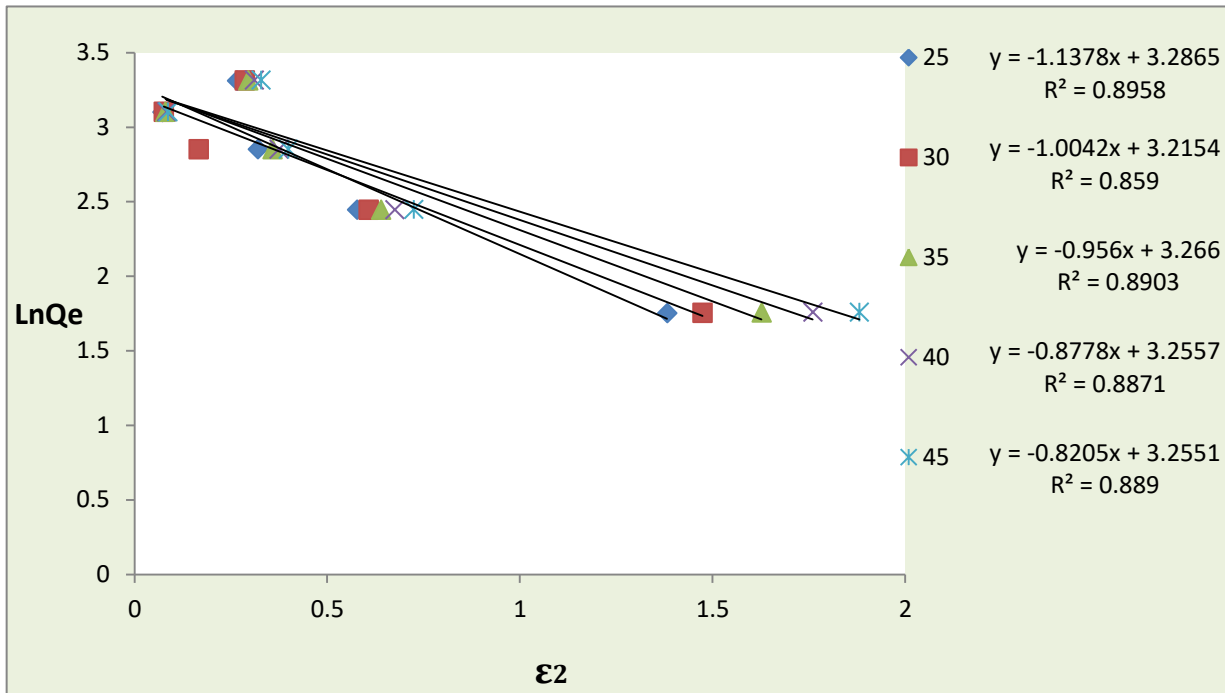
إنّ قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لصبغة الكنغو الحمراء والتي تكون بين مدى (0.928-0.938) وقيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لصبغة الرودامين B والتي تكون بين مدى (0.997-0.998) اذ نلاحظ ملائمة معادلة فرنديش لنتائج امتزاز الصبغتين على السطح . إذا كانت (  $n=1$  ) يدل على ان الامتزاز خطي وإذا كانت ( $n>1$ ) يدل على ان الامتزاز فيزيائي وإذا كانت ( $n<1$ ) يدل على ان الامتزاز كيميائي فيزيائي (أي تربطه قوى طبيعية). وإذا كانت قيمة  $n$  تتراوح بين (5-1) يدل على أنّ الامتزاز جيد [153,152]. وتم تحليل النتائج وفق أيزوثيرم دوبنين (Dubinin-Kaganer-Radushkevich) (DKR) الخطية ومعادلته الخطية التي ذكرت في فقرة أيزوثيرم دوبنين و النتائج الموضحة في الجداول والاشكال .

الجدول (3-21) أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الكنغو على سطح المتراكب النانوي ( $GO/MnO_2$ )

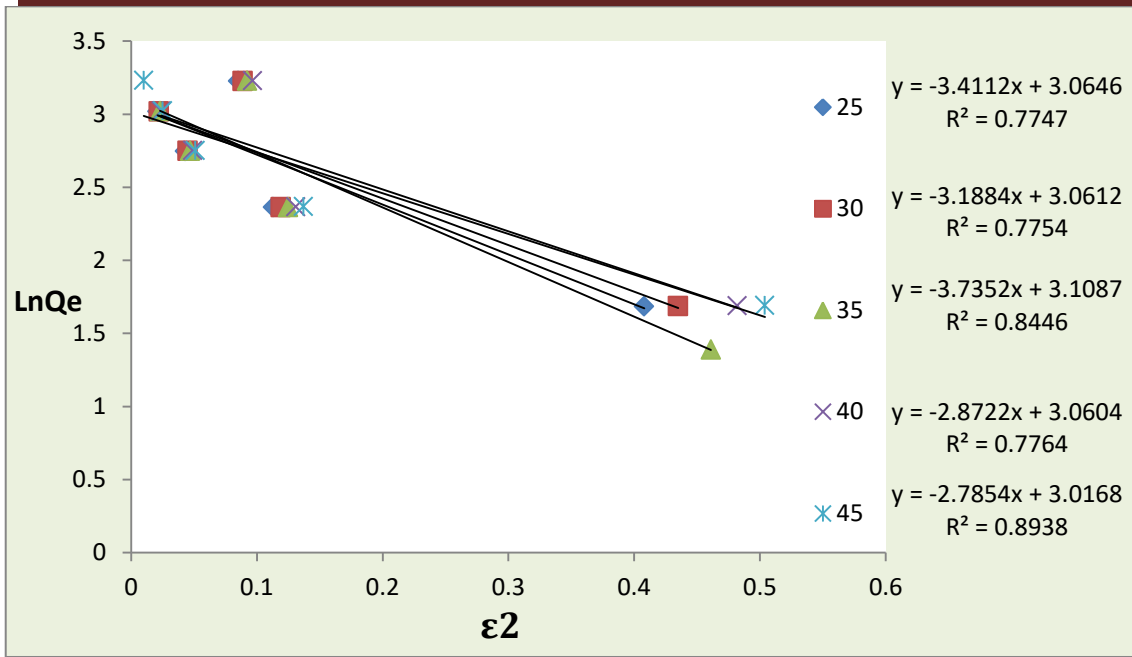
$C_0$ (mg/L)	25 C°		30 C°		35 C°		40 °C		45 C°	
	( $\epsilon$ ) <sup>2</sup>	ln $Q_e$ (mg/g)	( $\epsilon$ ) <sup>2</sup>	ln $Q_e$ (mg/g)	( $\epsilon$ ) <sup>2</sup>	Ln $Q_e$ (mg/g)	( $\epsilon$ ) <sup>2</sup>	ln $Q_e$ (mg/g)	( $\epsilon$ ) <sup>2</sup>	ln $Q_e$ (mg/g)
10	1.382	1.751	1.474	1.752	1.627	1.754	1.76	1.756	1.881	1.757
20	0.577	2.445	0.607	2.444	0.64	2.445	0.675	2.445	0.724	2.447
30	0.32	2.849	0.166	2.849	0.358	2.850	0.375	2.851	0.399	2.851
40	0.072	3.100	0.076	3.101	0.080	3.101	0.083	3.101	0.086	3.102
50	0.266	3.310	0.286	3.311	0.295	3.312	0.311	3.313	0.328	3.314

الجدول (22-3) أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الرودامين B للمتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

C <sub>0</sub> (mg/L)	25°C		30°C		35°C		40°C		45 °C	
	(ε) <sup>2</sup>	ln Q <sub>e</sub> (mg/g)	(ε) <sup>2</sup>	ln Q <sub>e</sub> (mg/g)	(ε) <sup>2</sup>	Ln Q <sub>e</sub> (mg/g)	(ε) <sup>2</sup>	ln Q <sub>e</sub> (mg/g)	(ε) <sup>2</sup>	ln Q <sub>e</sub> (mg/g)
10	0.408	1.683	0.435	1.686	0.461	1.388	0.482	1.689	0.504	1.690
20	0.113	2.362	0.119	2.363	0.125	2.364	0.131	2.365	0.137	2.367
30	0.043	2.747	0.045	2.748	0.047	2.748	0.049	2.75	0.051	2.750
40	0.021	3.019	0.022	3.019	0.023	3.02	0.024	3.021	0.025	3.022
50	0.085	3.226	0.088	3.227	0.092	3.228	0.096	3.229	0.010	3.230



الشكل (31-3) أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الكنفو على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وعند تراكيز مختلفة.



الشكل (32-3) أيزوثيرم دوبنين (DKR) لصبغة الرودامين B للمتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وعند تراكيز مختلفة.

إنّ معادلة الطاقة تعطينا تصوراً واضحاً عن ميكانيكية الامتزاز، إذ عندما تكون E بين (8-16) يدل على أنّ الامتزاز يوجه بواسطة التبادل الأيوني الكيميائي. وعندما  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  يدل على أنّ القوى الفيزيائية هي المؤثرة على الامتزاز وان  $E > 16$  يدل على انتشار الجزيئات، إذ نجد أنّها أقل من 8 مما يدل على أنّ القوى هي فيزيائية أي أنّ الامتزاز فيزيائي وهذه النتيجة نفسها التي توصلنا لها من معادلة فرنشل وكذلك نجد أنّ الطاقة على السطحين تقل مع زيادة درجة الحرارة هذه يتلائم مع قيم الدوال الترموديناميكية التي تشير إلى أنّ قيمة التغير في الأنثالبي موجبة أي ماصه للحرارة. إنّ قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لصبغة الكنغو و الرودامين b تتراوح (0.889-0.895) (0.893-0.774) على التوالي. مما يلاحظ ان القيم العالية أي إنّ هذه المعادلة تلائم امتزاز الصبغتين. تم تحليل النتائج وفق أيزوثيرم تمكن (Temkin and Pyzhev) وهذه المعادلة ذكرت في فقرة أيزوثيرم تمكن المعادلة رقم(14-1)

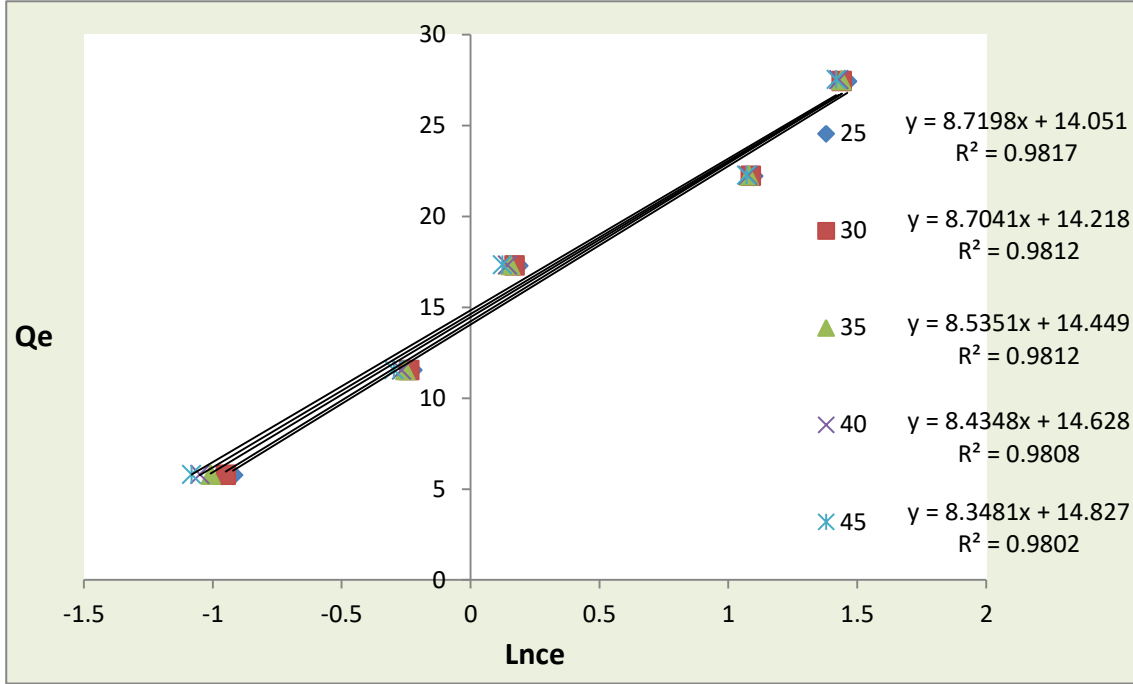
الجدول (23-3) أيزوثيرم تمكين (Temkin) لصبغة الكنغو على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

C <sub>o</sub> (mg/L)	25°C		30°C		35°C		40°C		45°C	
	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
10	-0.921	5.761	-0.949	5.767	-1.007	5.781	-1.041	5.79	-1.081	5.796
20	-0.225	11.539	-0.238	11.527	-0.252	11.533	-0.267	11.541	-0.297	11.554
30	0.185	17.277	0.171	17.287	0.154	17.299	0.144	17.307	0.123	17.32
40	1.097	22.2	1.086	22.221	1.079	22.234	1.075	22.243	1.071	22.248
50	1.461	27.412	1.440	27.439	1.440	27.467	1.429	27.494	1.418	27.522

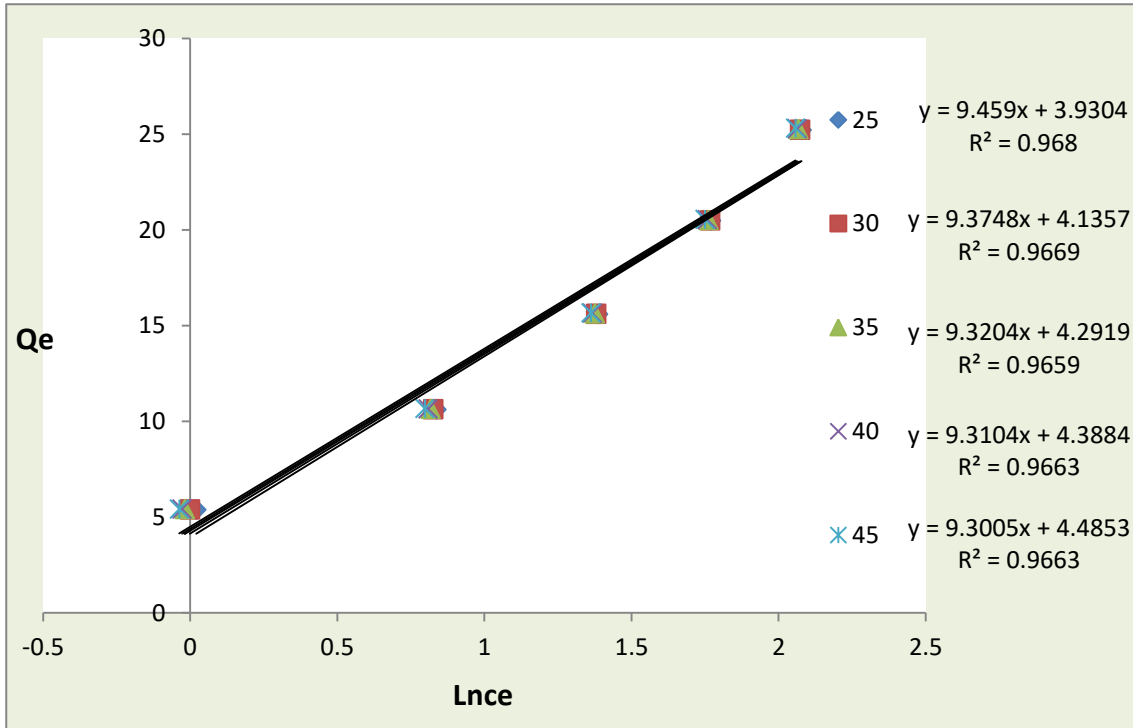
الجدول (24-3) أيزوثيرم تمكين (Temkin) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

C <sub>o</sub> (mg/L)	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> mg/L	Q <sub>e</sub> mg/g	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ln C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
10	0.0207	5.387	-1	5.4	-0.01	5.41	-0.027	5.416	-0.036	5.421
20	0.837	10.614	0.826	10.629	0.817	10.641	0.808	10.652	0.797	10.667
30	1.386	15.6	1.38	15.614	1.375	15.625	1.366	15.646	1.363	15.655
40	1.77	20.476	1.767	20.487	1.762	20.504	1.757	20.52	1.749	20.547
50	2.077	25.203	2.073	25.229	2.068	25.254	2.062	25.279	2.057	25.304





الشكل (33-3) أيزوثيرم تمكين (Temkin) لصبغة الكنغو على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.



الشكل (34-3) أيزوثيرم تمكين (Temkin) لصبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وبخمس درجات حرارية وبتراكيز مختلفة.

الجدول (25-3) متغيرات أيزوثيرم لانكماير، فرندلش , دوبنن , تمكن لامتزاز صبغة الكنغو للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

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	0.502	0.9594	39.370	0.166	0.928	0.6124	12.130
30	0.510	0.9604	39.525	0.163	0.931	0.6116	12.269
35	0.543	0.9679	38.759	0.155	0.935	0.603	12.469
40	0.568	0.9708	38.314	0.149	0.939	0.5937	12.625
45	0.600	0.9722	37.593	0.142	0.938	0.587	12.803

(DKR)				Temkin		
R <sup>2</sup>	E	q <sub>max</sub>	β	R <sup>2</sup>	B	K <sub>T</sub>
0.895	1.507	26.749	1.137	0.9817	8.719	14.051
0.859	1.417	24.913	1.004	0.9812	8.704	14.218
0.890	1.382	26.206	0.956	0.9812	8.535	14.449
0.887	1.324	25.937	0.877	0.9808	8.434	14.628
0.889	1.280	25.922	0.820	0.9802	8.348	14.827

الجدول (26-3) متغيرات أيزوثيرم لانكماير، فرندلش , دوبنن , تمكن لامتزاز صبغة الرودامين B للمترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

Langmuir					Freundlich		
T(°C)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	R <sub>L</sub>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
25	0.1044	0.9883	54.644	0.489	5.455	0.7479	0.9979
30	0.1096	0.9876	53.191	0.477	5.549	0.7406	0.9981
35	0.1132	0.9842	52.356	0.469	5.620	0.7358	0.9984
40	0.1152	0.9854	52.083	0.464	5.668	0.7341	0.9983
45	0.1178	0.9858	51.546	0.459	5.716	0.7325	0.9982

(DKR)				Temkin		
β	q <sub>max</sub>	E	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub>	B	R <sup>2</sup>
3.4112	21.425	2.611	0.774	1.514	9.459	0.968
3.1884	21.353	2.525	0.775	4.847	9.374	0.966
3.7352	22.391	2.733	0.844	1.586	9.3204	0.965
2.8722	21.336	2.396	0.776	1.605	9.3104	0.966
2.7854	20.425	2.360	0.898	1.626	9.3005	0.966

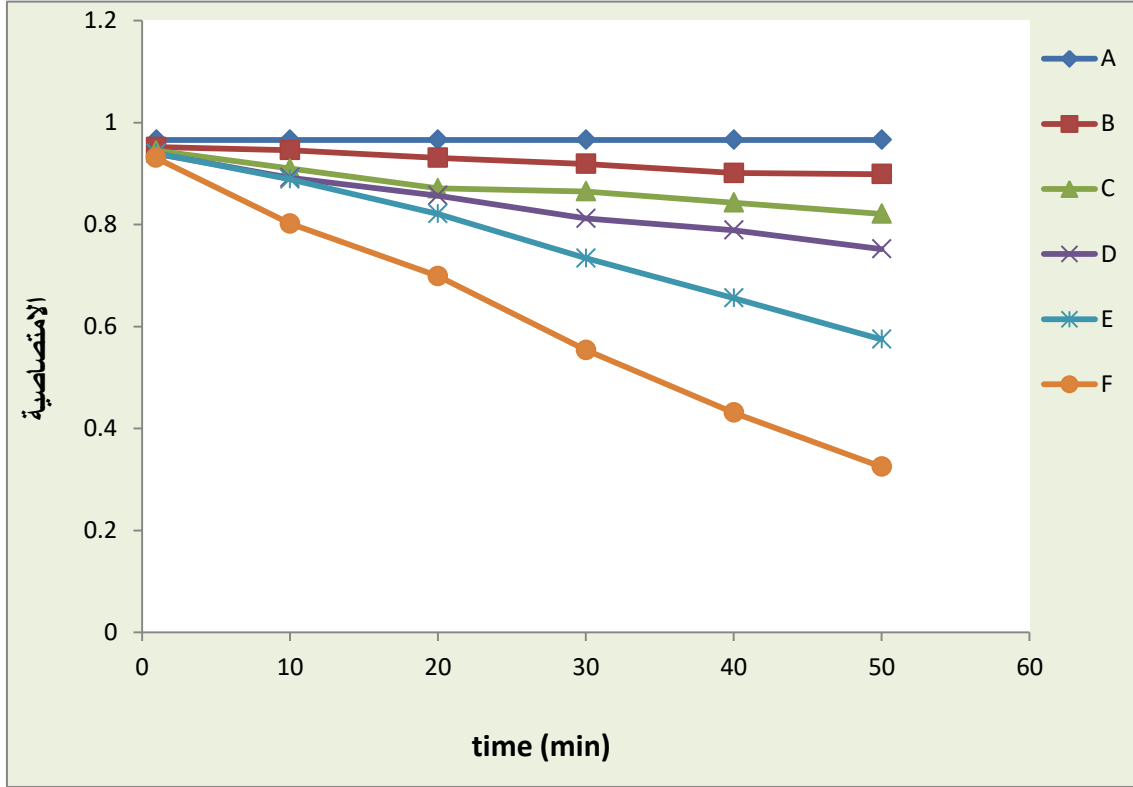
Photo Reactions

9-3 التفاعلات الضوئية

تم اجراء سلسلة من التجارب بوجود مصدر للضوء المرئي مع وجود الأوكسجين وعدم وجود ، وبوجود 0.05 غرام من العامل المحفز (المتراكب النانوي GO/ MnO<sub>2</sub>) وبدعم وجودها فضلا عن ذلك تم تكرار هذه التجارب تحت ضوء الشمس بدلا من المصدر الضوئي وذلك بتشيع 100 مل من صبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء مع التحريك المستمر ولمدة 50 دقيقة لصبغة الرودامين B و40 دقيقة لصبغة الكونغو الحمراء. اذ تم التوصل الى حقيقة حدوث تحطيم للصبغات بسرور مختلفة تعتمد على ظروف التشيع , تم متابعة التغير في تركيز الصبغات بواسطة جهاز مطياف الاشعة المرئية فوق البنفسجية إذ لوحظ انخفاض في الامتصاصية بمرور الوقت مع التشيع وان سرعة التفكك للصبغات بوجود العوامل المحفزة اسرع من عدم وجودها وهذا يدل على قدرة المحفز في تفكك الصبغة. و لوحظ ان تفكك صبغة الكونغو الحمراء بوجود المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) افضل تحطيم اذ عند الدقيقة 40 كانت الامتصاصية (0.001) وصبغة الرودامين b كانت الامتصاصية عند الدقيقة 50 (0.325) مما يدل على ان تفكك صبغة الكونغو الحمراء افضل تفككاً. عند وجود ضوء المصباح وبوجود الاوكسجين يلاحظ ان تفكك الصبغات بوجود الاوكسجين افضل من عدم وجوده مما يدل على ان الاوكسجين ينشط التفاعلات أعلاه . وان دراسة تفكك الصبغات بدون وجود المحفز النانوي في الظلام تكون الامتصاصية ثابتة ولا تتغير بمرور الوقت اي لا يوجد تفكك للصبغة. وكما موضح في الجدولين (29-3) و (30-3) والشكلين (37-3) و (38-3)

الجدول (27-3) يبين قيم امتصاصية صبغة الرودامين B مع زمن التشيع بوجود المتراكب (GO/MnO<sub>2</sub>) النانوي وتحت ظروف مختلفة

Time	A	B	C	D	E	F
0	0.966	0.952	0.945	0.939	0.940	0.931
10	0.966	0.946	0.910	0.892	0.889	0.802
20	0.966	0.931	0.871	0.857	0.821	0.699
30	0.966	0.919	0.865	0.812	0.734	0.554
40	0.966	0.901	0.843	0.789	0.656	0.431
50	0.966	0.899	0.821	0.752	0.575	0.325

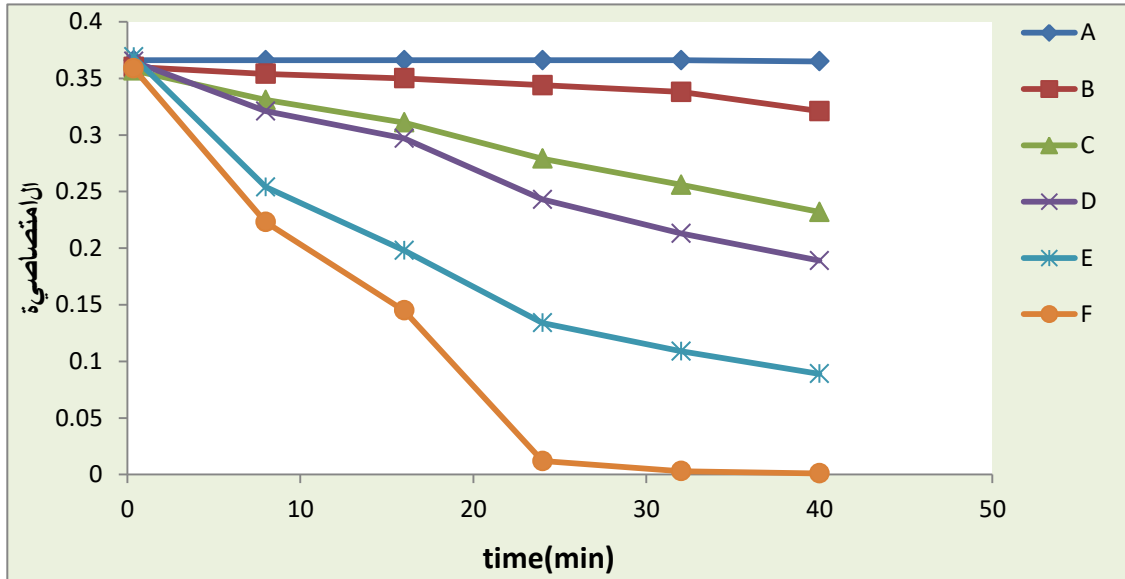


الشكل (3-35) يبين نقصان الامتصاصية لصبغة الرودامين B على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) مع وقت التشعيع

- (A) RB in dark;
- (B) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + RB in dark;
- (C) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + RB in absence of O<sub>2</sub> gas; ضوء الشمس
- (D) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + RB+ O<sub>2</sub> ضوء الشمس
- (E) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + RB in absence of O<sub>2</sub> gas ضوء المصباح
- (F) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs +RB+ O<sub>2</sub> ضوء المصباح

الجدول (28-3) يبين قيم امتصاصية صبغة الكونغو الحمراء مع زمن التشعيع بوجود المتراكب النانوي  $GO/MnO_2$  تحت ظروف مختلفة

Time	A	B	C	D	E	F
0	0.366	0.360	0.357	0.365	0.369	0.359
8	0.366	0.354	0.331	0.321	0.254	0.223
16	0.366	0.350	0.311	0.297	0.198	0.145
24	0.366	0.344	0.279	0.243	0.134	0.012
32	0.366	0.338	0.256	0.213	0.109	0.003
40	0.365	0.321	0.232	0.189	0.089	0.001



الشكل (36-3) يبين نقصان الامتصاصية لصبغة الكونغو الحمراء مع وقت التشعيع بوجود  $(GO/ MnO_2)$

- (A) CR in dark;  
 (B) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + CR in dark  
 (C) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + CR in absence of O<sub>2</sub> gas ضوء الشمس  
 (D) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + CR + O<sub>2</sub> ضوء الشمس  
 (E) CR + GO/ MnO<sub>2</sub> NCs in absence of O<sub>2</sub> gas; ضوء المصباح  
 (F) GO/ MnO<sub>2</sub> NCs + CR + O<sub>2</sub> ضوء المصباح

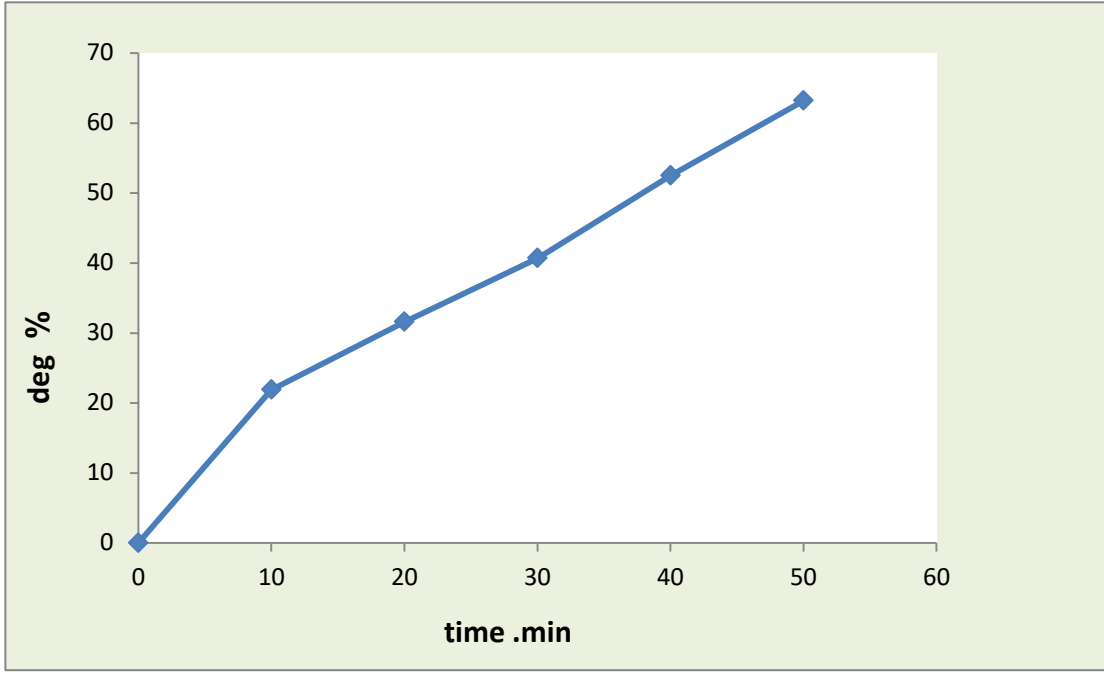
### 10-3 الدراسة الحركية للتفاعلات الضوئية

#### Kinetic Study of Photo Reactions

كانت اعلى نسبة مئوية لتفكك صبغة الرودامين b 63.2 % وصبغة الكونغو الحمراء 78.8 % على سطح المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) على التوالي . وان النسبة المئوية لإزالة الصبغات تزداد بزيادة وقت التشعيع اذ بزيادة وقت التشعيع فإن معدل تولد الجذور الحرة (الايوكسجين والهيدروكسيل) يزداد وبالتالي يزداد معدل التفكك الضوئي للصبغات [154] كما مبين في الجدولين (29-3) و(30-3) والشكلين (37-3) (38-3). اقترح العالم سأكرو جماعته (Saggiro et al.) [155] بأن اواصر الازو (N=N) هي المجموعة الاكثر فعالية في اصباغ الازو تتأكسد بسهولة بواسطة جذور الهيدروكسيل الحرة او الفجوات الموجبة positive holes .

الجدول (29-3) تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الرودامين B لسطح المترابك النانوي (GO/ MnO<sub>2</sub>)

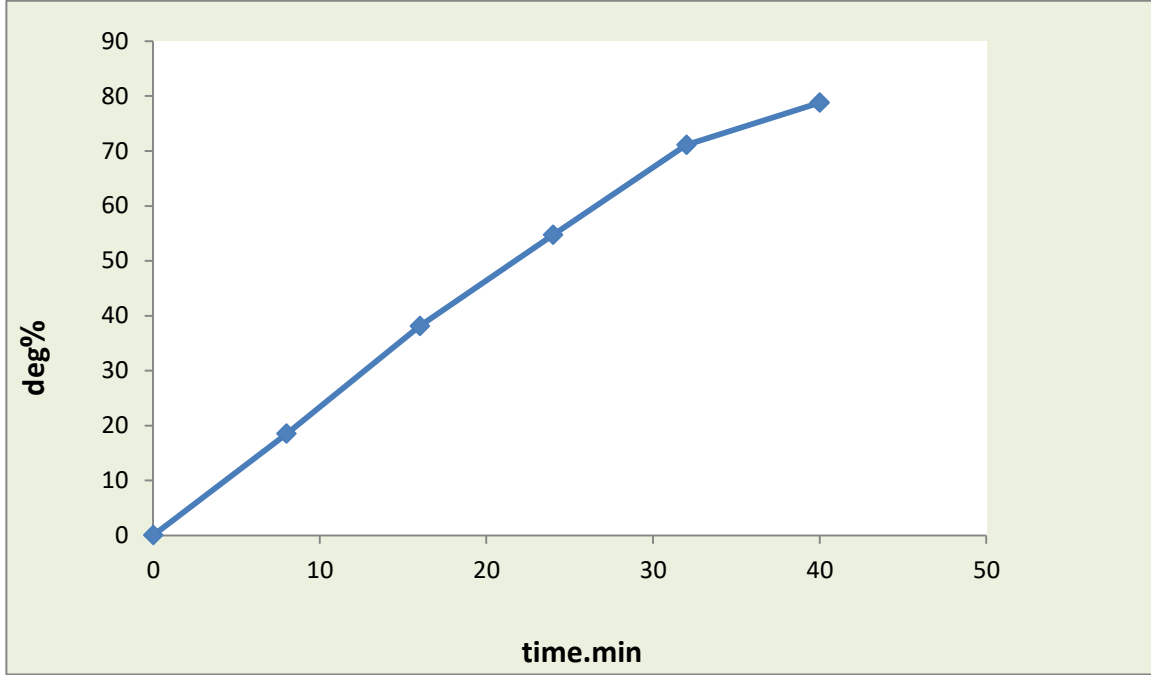
Time	At	% Degradation (A0-At/A0)*100
0	1.122	0
10	0.876	21.9
20	0.767	31.6
30	0.665	40.7
40	0.532	52.5
50	0.412	63.2



الشكل (37-3) النسبة المئوية لإزالة الرودامين B بوجود المترابك النانوي (GO / MnO<sub>2</sub>) مع وقت التشعيع.

الجدول (30-3) تغير التركيز والنسبة المئوية للتجزئة الضوئية لصبغة الكونغو الحمراء بوجود المترابك النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) مع زمن التشعيع.

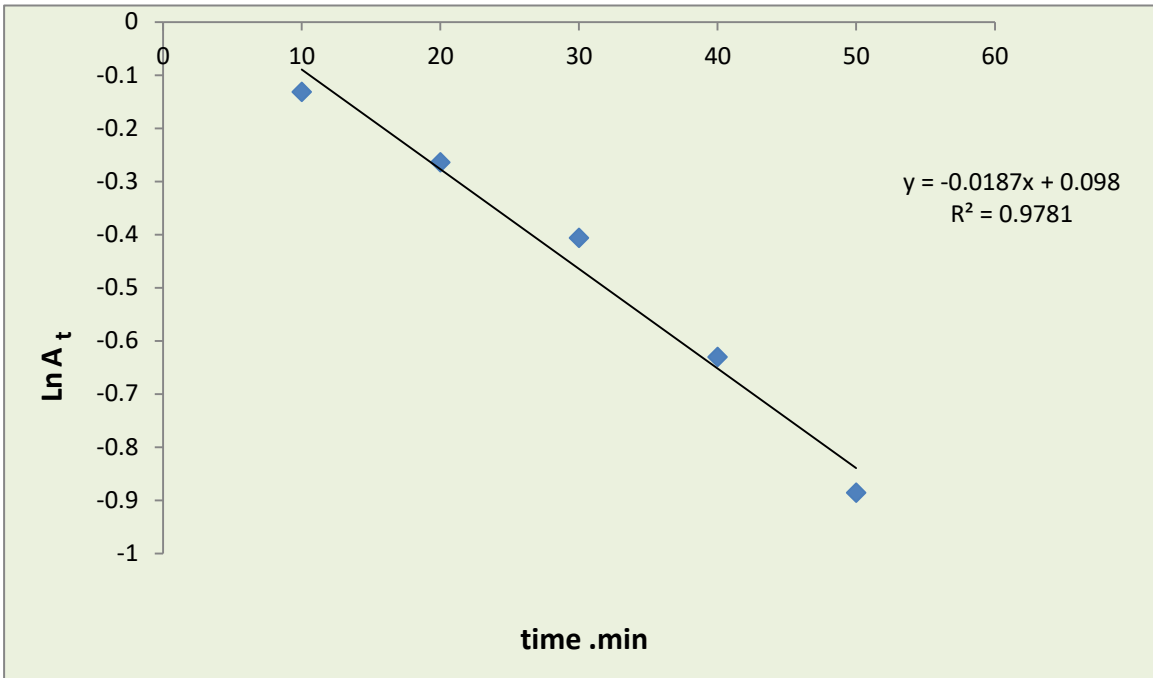
Time	At	% Degradation (A0-At/A0)*100
0	0.464	0
8	0.378	18.5
16	0.287	38.1
42	0.210	54.7
32	0.134	71.1
40	0.098	78.8



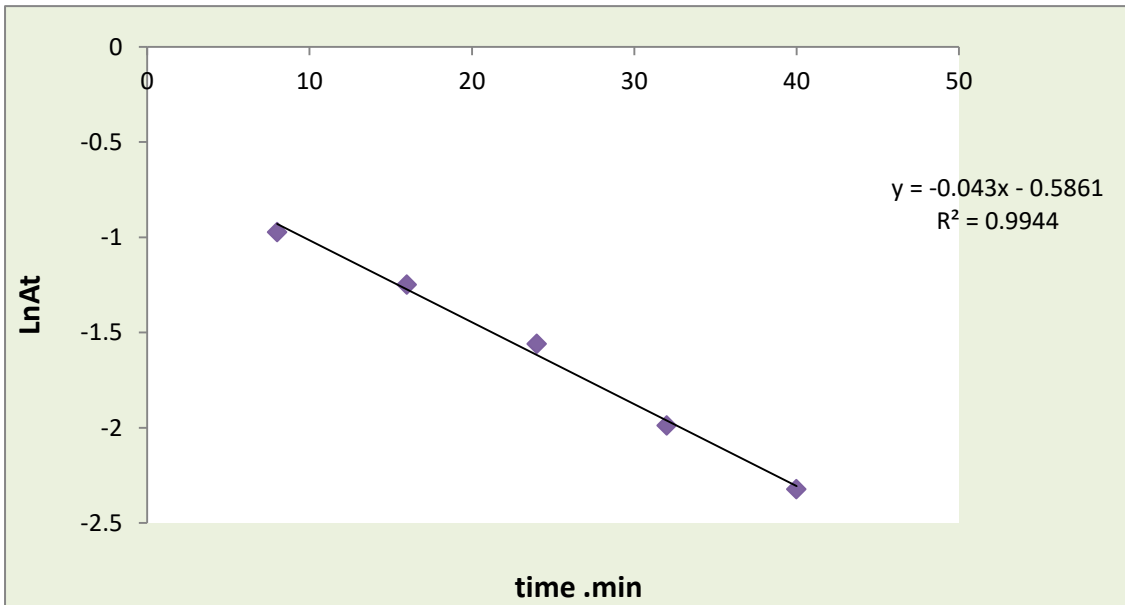
الشكل (3-38) النسبة المئوية لإزالة الصبغة الكونغو الحمراء مع وقت التشيع لأوكسيد المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

وتم تحليل تفكك الصبغات الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وفق معادلات المرتبة الأولى الكاذبة وذلك برسم العلاقة ما بين  $\ln At$  مقابل زمن التشيع ويبلغ ميل المستقيم الناتج ( $-K_1$ ) ومنه يمكن حساب ثابت سرعة التفكك  $K_1$  كما مبين في الأشكال (3-39) و (3-40). وجد أن قيمة معامل الارتباط ( $R^2$ ) لتفكك صبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) هي (0.994) و (0.978) على التوالي. وايضا تم تحليل النتائج لتفكك صبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء على سطح المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) وفق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة وذلك برسم العلاقة  $1/At$  مقابل الزمن يعطي خطا مستقيما بالميل  $K_2$ . وجد أن قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) لتفكك صبغة الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء على سطح (GO/MnO<sub>2</sub>) هي (0.937) و (0.946) على التوالي كما مبين في الشكلين (3-41) و (3-42). ان قيم معامل الارتباط للمرتبة الأولى نجدها عالية مقارنة بقيم معامل الارتباط للمرتبة الثانية. أن قيم ثابت السرعة ( $K_1$ ) لتفكك الرودامين B وصبغة الكونغو الحمراء هي  $0.0315 \text{ min}^{-1}$  و  $0.238 \text{ min}^{-1}$  بوجود المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>) على التوالي .

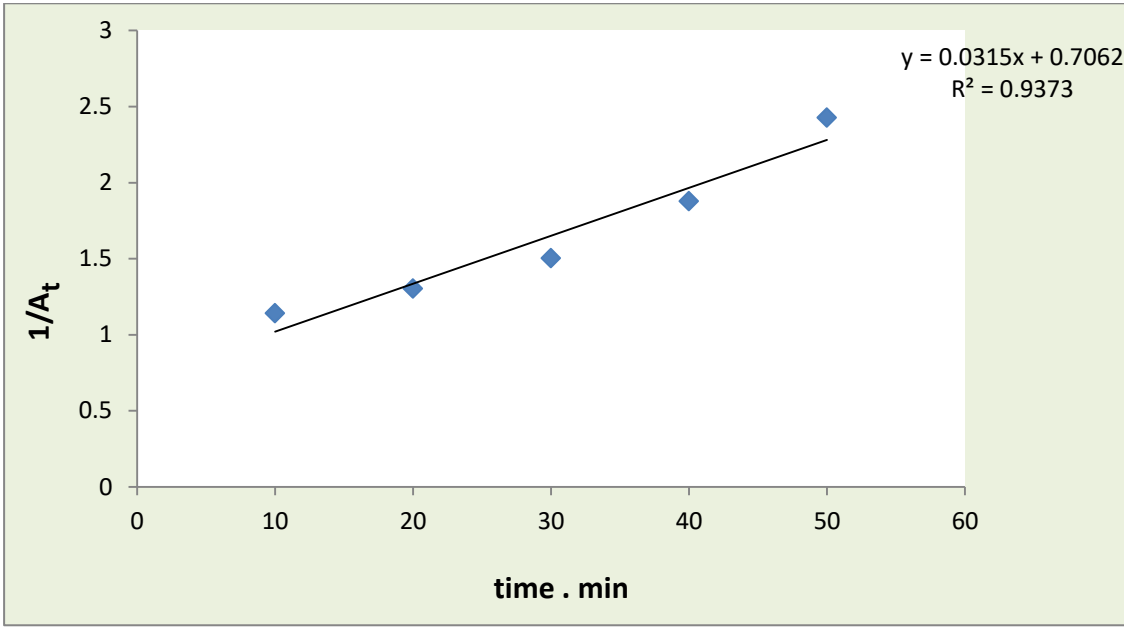




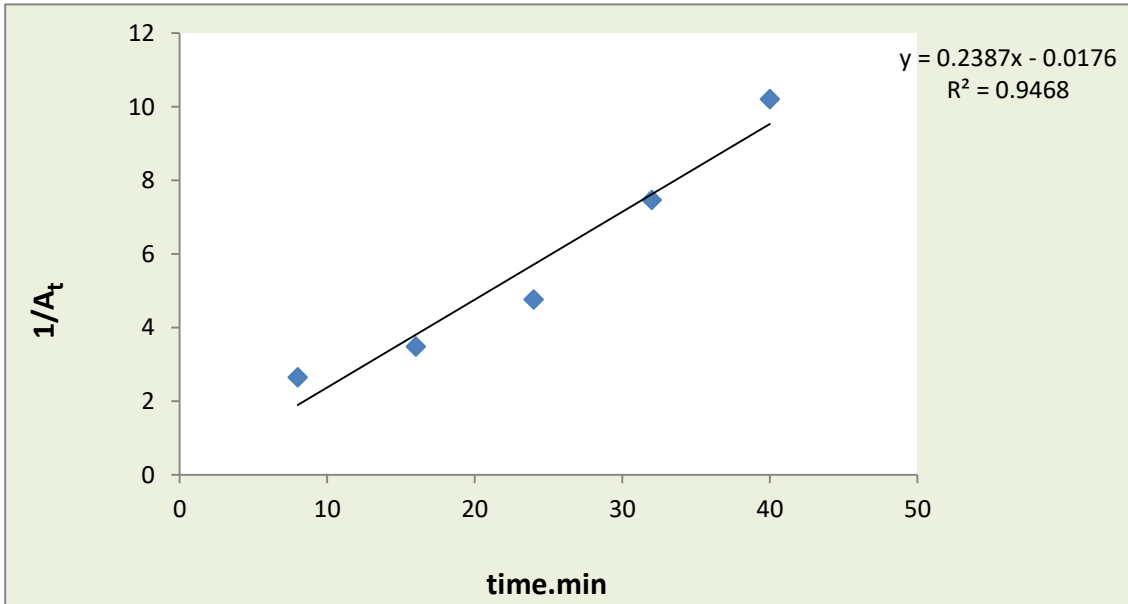
الشكل (39-3) يبين المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الرودامين B مع المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)



الشكل (40-3) المرتبة الاولى للتحلل الضوئي لصبغة الكونغو الحمراء للمتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)



الشكل (3-41) يبين المرتبة الثانية الكاذبة للتحلل الضوئي لصبغة الرودامين B مع المتراكب (GO/MnO<sub>2</sub>)



الشكل (3-42) المرتبة الثانية الكاذبة للتحلل الضوئي لصبغة الكونغو الحمراء بوجود المتراكب النانوي (GO/MnO<sub>2</sub>)

## الاستنتاجات

## Conclusion

إشارة إلى النتائج التي توصلنا إليها من خلال الدراسة يمكن استنتاج ما يأتي :-

- 1- ان عملية امتزاز الصبغات تصل إلى حالة الاتزان في فترة زمنية قدرها 50 دقيقة للرودامين و40 دقيقة للكونغو الحمراء .
- 2- عند دراسة تأثير وزن السطح الماز تبين ان افضل وزن هو 0.05 غرام عند استعمال الصبغات كمادة ممتزة .
- 3- تبين ان النسبة المئوية لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء اعلى من النسبة المئوية لامتزاز صبغة الرودامين B على سطح المترابك النانوي GO/MnO<sub>2</sub>.
- 4- اعطت ايزوثرمات الامتزاز الصبغتين على كلا سطح المترابك النانوي من نوع S بحسب تصنيف جيلز.
- 5- ان افضل ايزوثرم لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء هو ايزوثيرم تمكن وافضل ايزوثيرم لامتزاز صبغة الرودامين B هو ايزوثيرم فريندلش
- 6- اظهرت قيم الدوال الترموديناميكية المحسوبة من نتائج دراسة الامتزاز للصبغات بأن عملية الامتزاز تلقائية على كلا سطح المترابك ولكنها ماصة للحرارة .
- 7- بينت الدراسة الحركية بأن عملية الامتزاز تخضع لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة.
- 8- من خلال دراسة عمليه التفكك الضوئي للصبغات تبين ان تفكك صبغه الكونغو الحمراء افضل من تفكك صبغه الرودامين b وبوجود الاوكسجين بضوء المصباح وضوء الشمس وللمترابك النانوي GO/MnO<sub>2</sub>.
- 9- اظهرت الدراسة الحركية ان عملية التفكك الضوئي لصبغتي الكونغو الحمراء وصبغة الرودامين B تخضع نتائج التفكك لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة.
- 10- اظهرت الطاقة الشمسية قدرة عالية في تفكك كلا الصبغتين بواسطة عملية التحفيز الضوئي .
- 11- العامل المساعد النانوي والضوء عاملان مهمان في عملية التحطيم للصبغة.

## Recommendations

- 1- نظرا لارتفاع مستوى التلوث بشكل كبير في مختلف الدول سيكون من المفيد اجراء دراسات عديده لقابلية امتزاز الصبغتين في هذه الدراسة في الكثير من الملوثات العضوية وأللاعضوية الموجودة في مياه الأنهر والصرف الصحي .
- 2- دراسة الطرق الأخرى المستعملة في ازالة الأصباغ والملوثات الأخرى من المياه.
- 3- ان سطوح الأكاسيد النانوية المستعملة قيد الدراسة تكون سهلة التحضير ورخيصة الثمن ولها القابلية العالية على امتزاز الاصباغ الأخرى.
- 4- استخدام المتراكب النانوي  $GO/MnO_2$  بنسب مختلفة لإزالة الاصباغ.
- 5- استخدام محفزات ضوئية تكون جديدة لغرض الحصول على عملية تحفيز ضوئي سريعه وبأقل كلفة واسرع تحطيم .
- 6- استغلال الطاقة الشمسية للتخلص من الملوثات البيئية بواسطة عملية التحفيز الضوئي .

# *References*

- 
1. Al-Hyali, E. A., Ramadhan, O. M., and Al-Dobone, S. A. (2005). Effect of Substituents Type on the Adsorption of Aromatic Carboxylic Acids and their Relation to Concentration, Temperature and pH. *Rafidain journal of science*, 68-79.
  2. حسين علي السعدي . (1986). علم البيئه المائيه . جامعة البصره .
  3. D.Clifford, J.Thwmas ., Environ.(1986).Sci Technol ,20-1072.
  4. Danis, U., Gurses, A., and Canpolat, N. (1999). Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent. *Fresenius Environmental Bulletin*, 8(5-6), 358-365.
  5. Young, L., and Yu, J. (1997). Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*, 31(5), 1187-1193.
  6. E.A. Clarke .,R. Anliker.(1980). "Organic dyes and pigments. In. The handbook of environmental chemistry",Vol. 3, Part A, Anthropogenic Compounds, Hutzinger,O.[Ed],Spriner-Verlag, Heidelberg, 181-215.
  7. G. Baughman and T.A. Perenich, (1988), "Fate of dyes in aqueous systems : solubility and partitioning of hydrophobic dyes and related compounds", *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, 183-199.
  8. Tompkins, F. C. (1976). *Treatise on solid state chemistry. Hannay, New York*, 4.
  9. A. Maron Samuel and B. Land Jerom.(1974). "Fundamental of physical chemistry", 1st edition, London, p. 753.

- 
10. D.M. Nevskaiia, A.S. Escribano and A.G. Ruiz.(2001).“Surface properties of activated carbons in relation to their ability to adsorb nonyl phenol aqueous contaminant”, Phys. Chem., 3, 463-468.
  11. ج.م. صالح، (1980)، "كيمياء السطح والعوامل المساعدة"، الطبعة الاولى، جامعة بغداد، ص 14-13.
  12. P.W. Atkins.(1996).“Physical chemistry”, 4th ed.,12. Oxford University
  13. D.O. Hayward and B.M.W. Trapnell.(1964). “Chemisorption”, Butter Worths, 2nd ed, London, pp. 1-5.
  14. F. C. Tompkins.(1978).“Chemisorption of gases on metals’, Academic Press, London, p. 1.
  15. G.M. Barrow.(1973).“Physical chemistry”, 3rd ed., McGraw-Hill, Jaram, pp. 738-747.
  16. فرح علي داود، (2015) "تحضير ودراسة طيفية وامتزاز لمعقدات بعض ايونات - العناصر الانتقالية لليكاندات مشتقة من السلفاميثوكسازول والليكاندات المختلطة" , رساله ماجستير, كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم, جامعه بغداد
  17. Faeza Hazim Hassan. (2009). " A study on Using Attapulgit, Flint and Date Palm Fibers Tree as Adsorbents for Lead (II) Ion from Its Aqueous Solution" M.sc Thesis in Chemistry, University of Baghdad.
  18. Pal, P., Banat, F., and AlShoaibi, A. (2013). Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 15, 14-21.
  19. Hamissa, A. B., Brouers, F., Ncibi, M. C., and Seffen, M. (2013). Kinetic modeling study on methylene blue sorption onto Agave

---

americana fibers: fractal kinetics and regeneration studies. *Separation Science and Technology*, 48(18), 2834-2842.

20. Sikarwar, S., and Jain, R. (2014). Kinetics and thermodynamic study of balsalazide adsorption by unsaturated polyester resin (UPR) : a non-carbon adsorbent. *Water, Air and Soil Pollution*, 225(2), 1842.

21. Ya, Z., L., Bao, Z., Gao, P., and Sun, X. (2009) High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone Chinese Journal Of Geochemistry, 28 (3), 293-298

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

23. James A.S. and Adina G., *Environ. (1995). .Sci.Technol.*, 29, 685.

24. Adamson, W. (1982). *Physical Chemistry of Surface* 4th ed. John Wiley and Sons. New York.

25. Lasheen, M.R., El-Sherif, I.Y., Sabry, D.Y., El-Wakeel, S.T. and El-Shahat, M.F. (2014). "Removal and recovery of Cr (VI) by magnetite nanoparticles". *Desalination and Water Treatment*, 52 (34-36), pp: 6464-6473.

26. Katsou, E., Malamis, S. and Haralambous, K. (2011). "Pre-treatment of Industrial Wastewater Polluted with Lead Using Adsorbents and Ultrafiltration or Microfiltration Membranes". *Water Environment Research*, 83 (4), pp: 298-312.



---

27. Y.U., and Rajai H.A., Powder Tech., 98 , 135 ,  
(1998) الدكتور رمضان ، عمر .

28. موسى (1993) ، الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي ، جامعة الموصل ص 152

29. T.O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A.B. Okishevana and S.N. Konovalova. (2000). "Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons", Russian J. of Physical Chemistry, 74, 2, 281–283.

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

31. ر. ك. يوسف، (1988)، "تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل

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

33. Cheng, Y.M., Jin, X.H., Gao, D., Xia, H.F. and Chen, J.H. (2013). "Thermodynamics and kinetics of lysozyme adsorption onto two kinds of weak cation exchangers". Biotechnology and Bioprocess Engineering, 18 (5), 950-955.

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

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

- 
36. Snoeyink V. L. and Summers R. S., and Architectural, .(2011)."Adsorption of Organic Compounds". Chapter 14, American Chemical Society.
37. Tan K. H.(2010). " Principles of Soil Chemistry".4nd ed, chapter 7, The United States of America .
38. Ma, J., Guo, H., Lei, M., Zhou, X., Li, F., Yu, T.,and Wu, Y. (2015). Arsenic adsorption and its fractions on aquifer sediment: effect of pH, arsenic species, and iron/manganese minerals. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(8), 260.
39. Shikuku, V. O., Donato, F. F., Kowenje, C. O., Zanella, R., and Prestes, O. D.(2015). A comparison of adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of aqueous phase clomazone between faujasite X and a natural zeolite from Kenya. *South African Journal of Chemistry*, 68, 245-252.
40. Özeroğlu, C., and Bilgiç, Ö. D. (2015). Use of the crosslinked copolymer functionalized with acrylic acid for the removal of strontium ions from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 305(2), 551-565.
41. Khdeem, L. H., Mohammed, H. J., and Al-Khafagy, A. H. (2008). Behavior Adsorption Study of Phenol, Picric acid and p-Amino phenol By Powder Bentonite. *Iraqi National Journal Of Chemistry*, (29), 59-67.

- 
42. Chidambaram, R. (2015). Isotherm modelling, kinetic study and optimization of batch parameters using response surface methodology for effective removal of Cr (VI) using fungal biomass.
43. Kalkan, E., Nadaroglu, H., Celebi, N., Celik, H., and Tasgin, E. (2015). Experimental Study to Remediate Acid Fuchsin Dye Using Laccase-Modified Zeolite from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(1).
44. Bohn.L.H.Mceneal ,L.B.O Connor and A.George.(1979)."soil chemistry".John Wily and Son Inc , New york Ch .6,185.
45. Mondal, P., and George, S. (2015). Removal of fluoride from drinking water using novel adsorbent magnesia-hydroxyapatite. *Water, Air and Soil Pollution*, 226(8), 241.
46. Jayakumar, R., Rajasimman, M., and Karthikeyan, C. (2015). Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu (II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis* .
47. Ejikeme , P.M., Umana , S.G., Menkiti , M.C. and Onukwuli , O.D. (2015). Inhibition of mild Steel and aluminum corrosion in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by leaves extract of African bread fruit. *International Journal of Materials and Chemistry*, 5(1), pp. 14-23.
48. Ho, Y.S. (2015).Comment on "Genetic characterization, nickel tolerance, biosorption, kinetics, and uptake mechanism of a bacterium isolated from electroplating industrial effluent". *Canadian Journal of Microbiology*, 61 (11),881-882.

- 
49. Musa ,A.Y., Khadom, A.A., Kadhum, A.H., Mohamad, A.B. and Takriff, M.S. (2010). Kinetic behavior of mild steel corrosion inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-trizole-3-thiol. Journal Taiwan Institute Chemical Engineering, 41:126-128.
50. Ho,Y.S.(2014). "Using of "pseudo-second-order model" in adsorption". Environmental Science and Pollution Research, 21 (11), pp: 7234-7235.
51. Norde, W., and Lyklema, J. (1979). Thermodynamics of protein adsorption. Theory with special reference to the adsorption of human plasma albumin and bovine pancreas ribonuclease at polystyrene surfaces .
52. Gaikwad R.W.(2004).Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry (EJEAFChe), 3 (4), 702-709.
53. W. J. Weber, A.M. Asce and J. Morris; Saint .Eng. Dir. Am. Soc. Civ. Engrs , Vol (89), No 31, pp: 31-59 (1963).
54. Thomas Ihn (2010) "Semiconductors Nanostructures" Oxford University Press , New York .
55. J. Allouche (2013) "Synthesis of Organic and Bioorganic Nanoparticles" ,Springer –Verlag London ,pp. 27-74 .
56. Adams W. and Williams L. (2007). "Nanotechnology", McGraw-Hill,New York.
57. Tiwari, D. K., Behari, J., and Sen, P. (2008). Application of nanoparticles in waste water treatment 1.

- 
58. Chakravarthi C. P. and Balaji S. N.(2010). "Applications of Nanotechnology in veterinary Medicine", *J. Veterinary World*, 3(10), 477-480.
59. Bhaskar, S., Tian, F., Stoeger, T., Kreyling, W., de la Fuente, J. M., Grazú, V. and Razansky, D. (2010). Multifunctional Nanocarriers for diagnostics, drug delivery and targeted treatment across blood-brain barrier: perspectives on tracking and neuroimaging. *Particle and fibre toxicology*, 7(1), 3.
60. Agrawal, O., Brahme, R., Faria, M., and Shidhaye, S. (2011). Nanotechnology in cancer: A clinical review. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 1(03), 25-29.
61. Li, W.,Chen, M.(2011). Preparation of silica core-gold shell structural materials via layer by layer method.
62. Ahimou, F., Denis, F. A., Touhami, A., and Dufrene, Y. F. (2002). Probing microbial cell surface charges by atomic force microscopy. *Langmuir*, 18(25), 9937-9941.
63. Amro, N. A., Kotra, L. P., Wadu-Mesthrige, K., Bulychev, A., Mobashery, S., and Liu, G. Y.(2000). High-resolution atomic force microscopy studies of the Escherichia coli outer membrane: structural basis for permeability. *Langmuir*, 16(6), 2789-2796.
64. B. M. Pradeep Kumar, Sriram Karikkat, R. Hari Krishna, T. H. Udayashankara, K. H. Shivaprasad, and B. M. Nagabhushana .
65. Hold, K. Johnson, W. and Ho, P.(2006). " Principles of physical biochemistry", 2 nd ed , Pearson Education, Inc. 66. Langford, J. I., and Wilson, A. J. C. (1978)

- 
66. Langford, J. I., and Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113.
67. Kaushik, A., Khan, R., Solanki, P. R., Pandey, P., Alam, J., Ahmad, S., and Malhotra, B. D.(2008). Iron oxide nanoparticles–chitosan composite based glucose biosensor. *Biosensors and bioelectronics*, 24(4), 676-683.
68. Zhou, W. and Wang, Z.(2006)." *Scanning Microscopy for Nanotechnology*", Springer. New York.
69. Ambrosi, A., Chua, C. K., Khezri, B., Sofer, Z., Webster, R. D., and Pumera, M. (2012). Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (32), 12899-12904.
70. Alam, S. N., Sharma, N., and Kumar, L.(2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(01), 1.
71. Park, S., Lee, K. S., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S. (2008). Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS nano*, 2(3), 572-578.
72. Brodie, B. C.(1859).XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259.

- 
73. Brodie, B. C. (1860). Ueber das atomgewicht des graphits. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 114(1), 6-24 .
74. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31(2), 1481-1487 .
75. Boehm, H. P., and Scholz, W.(1966).Vergleich der Darstellungsverfahren für Graphitoxyd. ANNALEN DER CHEMIE-JUSTUS LIEBIG, 691(FEB).
76. Hummers Jr, W. S., and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. Journal of the american chemical society, 80(6), 1339-1339.
77. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. Chemical society reviews, 39(1), 228-240.
78. Clause, A., Plass, R., Boehm, H. P., and Hofmann, U. (1957). Untersuchungen zur struktur des graphitoxyds. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 291(5-6), 205-220.
79. Ruess, G. (1945). Zur Formel des Graphitoxyds. Kolloid-Zeitschrift, 110(1), 17-26.
80. Chatterjee, D., Patnam, V. R., Sikdar, A., Joshi, P., Misra, R., and Rao, N. N. (2008). Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light-irradiated TiO<sub>2</sub> semiconductor photocatalyst. Journal of Hazardous Materials, 156(1-3), 435-441.
81. A. F. Dawood, M. K. Mustafa, N. M. Jassim. (2010). Diyala Journal For pure Sciences, 6,(2).

- 
82. N.Mittal.(2010). "Synthesis and photocatalytic studies of ZnO nanoparticles" thesis, Thapar university, India.
83. Teichner, S. J. (2008). The origins of photocatalysis. *Journal of Porous Materials*, 15(3), 311-314.
- 84 K. Nakata, A. Fujishima (2012). *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.*, 13,3,169-189.
85. Dijkstra, M. F. J., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H. J., Winkelman, J. G. M., and Beenackers, A. A. C. M. (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, 66(2-4), 487-494.
86. Skoumal, M., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., and Brillas, E. (2008). Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 71(9), 1718-1729
- .
87. Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., and Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global nest: the Int. J.*, 6(3), 222-230.
88. Zelmanov, G., and Semiat, R. (2008). Iron (3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water research*, 42(1-2), 492-498.



- 
89. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
90. Nursam, N. M., Wang, X., and Caruso, R. A. (2015). High-throughput synthesis and screening of titania-based photocatalysts. *ACS combinatorial science*, 17(10), 548-569.
91. S. Mondal, C. G. Bhagchandani, " Novel effluent treatment technique in textile industry " *Int. J. Adv. Innov. Ideas educ.* 2 (2016) 2395-4396.
92. Wu, C. H., Chang, C. L. (2006). Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *Journal of hazardous materials*, 128(2-3), 265-272.
93. Peternel, I. T., Koprivanac, N., Božić, A. M. L., and Kušić, H. M. (2007). Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 477-484.
94. K. R. Reddy, B. V. Rao, C. Sarala .(2014). " Proceeding of 4 th international conference on hydrology and watershed management ", center for water resources, Telangana state, India.
95. R. riekeV .Grieken , j . Aguado .M . J Lopez . Mufioz , j .Maruas , photobiol . A: chem 148 , 315 (2002).
96. Al-Rasheed, R. A. (2005). Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. In 4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah .

- 
97. Bonetta, S., Bonetta, S., Motta, F., Strini, A., and Carraro, E. (2013). Photocatalytic bacterial inactivation by TiO<sub>2</sub>-coated surfaces. *AMB Express*, 3(1), 59.
98. Hosseinnia, A., Keyanpour-Rad, M., and Pazouki, M. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes with different chromophores by synthesized nanosize TiO<sub>2</sub> particles. *World Applied Sciences Journal*, 8(11), 1327-1332.
99. S. K. Asl<sup>1</sup>, K. Sadrnezhad<sup>1</sup>, and M. Kianpoor rad<sup>1</sup>.(2008). *Advan. Mate. Research*, 55, 57 ,577-580.
100. Epling, G. A., and Lin, C. (2002). Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO<sub>2</sub> and visible light. *Chemosphere*, 46(4), 561-570.
101. Abdennouri, M., Elmoubarki, R., Elmhammedi, A., Galadi, A., Baalala, M., Bensitel, M., and Barka, N. (2013). Influence of tungsten on the anatase-rutile phase transition of sol-gel synthesized TiO<sub>2</sub> and on its activity in the photocatalytic degradation of pesticides. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(6), 953-960.
102. Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, 34(1-4), 49-65.
103. Balcioglu, I. A., and Arslan, I. (2001). Partial oxidation of reactive dye stuffs and synthetic textile dye-bath by the O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Water Science and Technology*, 43(2), 221.

- 
104. Singla, S. K., and Singh, N. J. (2007). Effect of Finite Word Length on FTIR Filter Implemented on 8052 Micro controller (Doctoral dissertation).
105. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., and Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1-15.
- 106 L . R . Skubal, N . K . Meshkov, and M . C . Vogt.(2002). *photobiol .A: Chem*, 148,103 .(2002).
107. Dong, D., Li, P., Li, X., Zhao, Q., Zhang, Y., Jia, C., and Li, P. (2010). Investigation on the photocatalytic degradation of pyrene on soil surfaces using nanometer anatase TiO<sub>2</sub> under UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 859-863.
108. S. W. Radi, M.Sc. Thesis, Salah Al- Den University, Iraq, (1989) .
109. Chen, Y. J., Wu, D. E., and Yeh, C. T. (2003). Oxidation of carbon monoxide over nanoparticles of cobalt oxides. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(1), 41-46.
110. Fox, M. A. and Dulay, M. T., *Heterogeneous photocatalysis*. *Chem.Rev.*, 1993, 93, 341.
111. Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A. R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative

---

catalyst to TiO<sub>2</sub>. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 162(2-3), 317-322.

112. Nageswara Rao, N. and Natarajan, P., Particulate models in heterogeneous photocatalysis, Curr. Sci., 1994, 66, 742–752.

113. Veiseh, O., Gunn, J. W., and Zhang, M. (2010). Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. Advanced drug delivery reviews, 62(3), 284-304.

114. F. Palmer; B. Eiggins, and H. Coleman, J. (2002). Photochem. Photobiol A.Chem., 148, 1-3,.137-143.

115. Fox, M. A., and Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. Chemical reviews, 93(1), 341-357.

116. Suresh, T., and Annadurai, G. (2013). Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of malachite green dye using titanium dioxide nanoparticles. International Journal of Research in Environmental Science and Technology, 3(3), 71-77.

117. Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Wu, C. H., and Chang, C. Y. (2000). The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methyl benzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. Chemosphere, 40(4), 389-394.

118. Mills, A. (1993). RH Davies, and D. Worsley. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis,” Chem. Soc. Rev, 22, 417- 425.

119. U. Stafford, K. Gray and P. Kamat.(1994). J. Photochem., Photobiol, 98, p.6343-6351.

---

120. S. Antonarki, E.Andronki.(2002) .D. Dimatikali, A. Hiskia, and papaconstannou, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 148, 194.

121. حسن عباس حبيب "إزالة لون صبغة الأنسجة الحمراء الفعالة باستخدام طرائق الأكسدة الضوئية المحفزة و الطرائق الكيميائية " جامعة القادسية كلية التربية قسم الكيمياء

122. Al-Kaim, A. F., Gani, K., Mohamed, B., & Kadhum, A. M. (2008), "Removal of Dyes from Waste Water Using Commercial Activated Carbon (CAC) as Adsorbent with Kinetic Aspect". Iraqi National Journal Of Chemistry, (31), 455-465.

123. Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009), "Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite". Journal of hazardous materials, 161(1), 126-131.

124. Dong, W., Lee, C. W., Lu, X., Sun, Y., Hua, W., Zhuang, G., Zhao, D. (2010). Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic oxidation on ordered mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites generating excellent degradation activity of RhB dye. Applied Catalysis B: Environmental, 95(3-4), 197-207.

125 Al-Haidari, A. A., Al-Taweel, S. S., amp; Jassim, L. S.,(2013) "Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by local chaff surface: thermodynamics and kinetics studies". Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science, 26(2), 166-177.

---

126. Deng, J.H., Zhang, X.R., Zeng, G.M.,Gong, J.L.,Niu, Q.Y., Liang, J. (2013). "Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent". Chem. Eng. J. 226, 189–200.

127. Chin HuaChia , Nur FazlindaRazali, Mohd Shaiful Sajab, Sarani Zakaria, Nay MingHuang and HongNgee Lim.,2013, Methylene -Blue Adsorption on Graphene Oxide, Sains Malaysiana 42(6): 819–826.

128. Pradeep Kumar B.M., Shivaprasad K.H., Raveendra R.S. , Hari Krishna R., Sriram K., Nagabhushana B.M. (2014).Preparation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye, International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management,(102-106).

129. خليل ابراهيم النعيمي و ابراهيم يونس محمد وصفوان عبدالستار الدنوبي . ( 2014 ) . "دراسة امتزاز الايزوثرمي لبعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل باستخدام ثاني اوكسيد المنغنيز "مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة العدد الاول ISSN: 1991-8941

130- Mahdi H., Sevinç Ş.S.(2016).Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue Journal of Molecular Liquids,224 Part A

131- Dhanavel, S., Nivethaa, E. A. K., Dhanapal, K., Gupta, V. K., Narayanan, V., and Stephen, A. (2016).  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/polyaniline composite for effective scavenging of Rhodamine B, Congo red and textile dye effluent. RSC Advances, 6(34), 28871-28886.

- 
- 132-. Shahbaa F. B., Bakhtyar K. A. and Ayad A. M.(2017). Adsorption of Congo Red on Nano MgO Particles Prepared by Molten Salt Method, Diyala journal for pure sciences,(77-96).
- 133- Ghati, S. K., Sulaiman, I. D., amp; Abdulla, N. I.(2017).“Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto natural and modified bauxite clays“. Baghdad Science Journal, 14(1), 167-180
- 134- Bdewi, S. F., Aziz, B. K., amp; Mutar, A. A. (2018). “Adsorption of Congo Red on Nano MgO Particles Prepared by Molten Salt Method“.
- 135- Amir. Fahdil.Dawood Al-Niaimi,Abdulilah.Ahmed Olaiway .(2018). “Adsorption of Orange G Dye from Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide Nanoparticles“. J Biochem .Tech ,9(3), 31-38.
136. Arthur Sutcliffe (1930) Practical Chemistry for Advanced Students (1949 Ed.), John Murray – London.
137. Preisler, Eberhard (1980), "Moderne Verfahren der Großchemie: Braunstein", *Chemie in Unserer Zeit*, **14** (5): 137–48
138. Hummers, William S.; Offeman, Richard E. (March 20, 1958). "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemical Society*. **80** (6): 1339.
139. Kovtyukhova, N.I.; Ollivier, P.J.; Martin, B.J.; Mallouk, T.E.; Chizhik, S.A.; Buzaneva, E.V.; Gorchinskiy, A.D. (January 1999). "Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Size Graphite Oxide Sheets and Polycations". *Chemistry of Materials*. **11** (3): 771–778.

---

140. A. Shalaby, D. Nihtianova, P. Markov, A. D. Staneva, R. S. Iordanova, Y. B. Dimitriev, (2015) "Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy" *Bulgarian Chemical Communications*, 47, 1, 291–295

141. Chao Zhong, Jia-Zhao Wang, Zhen-Zhen Zhu, Shu-Lei Chou, Zhi-Xin Chen, Ying Li & Hua-Kun Liu, (2010) "Hydrothermal synthesis of nanostructured MnO<sub>2</sub> under magnetic field for rechargeable lithium batteries" *J Solid State Electrochem*, 14:1743–1747.

142. Hasani, A., Dehsari, H. S., Zarandi, A. A., Salehi, A., Taromi, F. A., and Kazeroni, H. (2015). Visible light-assisted photoreduction of graphene oxide using CdS nanoparticles and gas sensing properties. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 71.

143. Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., ... and Ruoff, R. S. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1), 145-152.

144. S. Bykkam, V.Rao, S.Chakra and T. Thunugunta, *J.of Advanced Biotechnology and Research*, Vol 4, Issue 1, (2013), pp 142-146

145. Yang, X., Makita, Y., Liu, Z. H., Sakane, K., & Ooi, K. (2004). Structural characterization of self-assembled MnO<sub>2</sub> nanosheets from



---

birnessite manganese oxide single crystals. *Chemistry of Materials*, 16(26), 5581-5588.

146. . Yang, R., Wang, Z., Dai, L., & Chen, L. (2005). Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnOOH. *Materials chemistry and physics*, 93(1), 149-153

147. Smaranda, C., Gavrilescu, M., and Bulgariu, D. (2011). Studies on sorption of Congo Red from aqueous solution onto soil. *International Journal of Environmental Research*, 5(1), 177-188

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

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

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

151. Madras, G., Erkey, C., and Akgerman, A. (1993). Supercritical fluid regeneration of activated carbon loaded with heavy molecular weight organics. *Industrial and engineering chemistry research*, 32(6), 1163-1168

---

152. . McKay, G M. S. Otter burn, and A. G. Sweeney (1980), "The removal of Color from effluent using various adsorbents. III. Silica: rate processes". Water Research, 14(1), pp: 15–20.

153. Özer A. and H. B. Prince (2006),"The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran," Journal of Hazardous Materials, 137(2), pp: 849–855.

154. C. Mathivathana, V. Balasubramanian, K. Pandian. (2013). " The influence of the oxidizing agents on the rates of degradation of rose bengal using titanium oxide nanoparticles " Elixir Dye Chem.( 56 )13510-13518.

155. Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Maia, C. G., Ferreira, L. F. V., and Moreira, J. C. (2011). Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile waste waters containing azo dyes. Molecules, 16(12), 10370-10386.

## Abstract

In this study,  $\text{MnO}_2$  nanoparticles and were successfully prepared using sol gel method while GO using hummer method, and  $\text{GO}/\text{MnO}_2$  nano composite with weight ratio (1:1). The prepared Oxides characterized using (FT-IR,AFM,XRD, BET,SEM). The prepared nanocomposite were used to study adsorption of Congo Red and Rhodamine b from aqueous solution. The study involved factors affecting the adsorption such as the time of equilibrium (50 for rhodamine b and 40 for cango) minute,the weight of adsorbent (0.01-0.02-0.03-0.04-0.05) gm, the concentration of the dyes (10,20,30,40,50) ppm, the temperature (25-30-35-40-45) °C. Adsorption experiments were conducted in batch method. The best equilibrium time is 40 min for congo and 50 min for Rhodamine B, the removing percentage of the dyes increase with increasing the equilibrium time and is equal to 90.22% for congo red and equal to 96.58% Rhodamine B , the pH value is for (4-3) for Rhodamine B and 5 for congo red and surface weight adsorbent (0.05) gm for both of them, the concentration (10) ppm. The kinetic study of adsorption was applied using pseudo- first order for largergreen sample and the condition of second order. The results was showed high correlation coefficients for pseudo- second order in another meaning the adsorption of dyes follow the pseudo- second order for two surface. Thermodynamic Functions for adsorption were studied and the result obtained that  $\Delta H$  is positive for two dyes meaning the adsorption processes is endothermic, the value of  $\Delta G$  is negative for two dyes which indicate that the adsorbtion being can happened spontaneously while the value of  $\Delta S$  is positive for two dyes and this mean that the dyes molecules is unrestricted. The study involved application of the isotherms (Langmuir, Freundlich, Dubinin and Temkin) on process for dyes adsorption. The study showed a linear correlation the isotherms adsorption from type S according to Gilles classification. In second part of study the photo degradation for congo rad and

Rhodamine B by fixing the optimum conditions for adsorption at all equilibrium time, weight of surface and concentration. To get the equilibrium time to do the photolysis method in present light source, sunlight, Nano catalyst and with and without oxygen as well as studying degradation of dye in present Nano catalyst in dark and without nano catalyst. The study obtained that the degradation of dye in present of light source with Nano catalyst and oxygen is better than sunlight and the degradation in present of congo red better than the dye Rhodamine B, the absorbance of dyes was (0.001) for Rhodamine b and (0.325) for congo red. The result show in present of light source with oxygen better than without oxygen and this indicate the oxygen activate the reaction. The absorbance of dyes in dark still constant with time as no degradation for dyes seem to be. The kinetic of photo degradation was studied by Applying first order and second order and the results showed a high correlation coefficients in first order model.



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



# Removal of Congo red and Rhodamine B from their aqueous solutions by adsorption and photodegradation using (graphine Oxide –Manganese oxide) nanocomposites

A Thesis

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

Master of science in Chemistry

By

**Raghad laith kamel**

**B. Sc. in the Science Chemistry/ Diyala University 2016**

Supervised by

Prof. Dr. Amir Fadhil Dawood

**2020 A.D**

**1441 A.H**