

## دراسة ثيرموديناميكية وحركية أمتزاز عدد من أصباغ الأزو على سطوح مواد مازة مختلفة

فانز محسن العبادي<sup>1</sup>، نشوان عمر تبه باشي<sup>2</sup>، افنان نجدت بهجت<sup>3</sup>

<sup>3,1</sup> قسم الكيمياء , كلية العلوم , جامعة تكريت , تكريت , العراق

<sup>2</sup> قسم الكيمياء , كلية العلوم , جامعة كركوك , كركوك , العراق

<sup>1</sup>faiz.muhsen@yahoo.com, <sup>2</sup>n\_tepebasi@yahoo.com, <sup>3</sup>efnanalbayati@yahoo.com

### المخلص

تم في هذا البحث ازالة صبغتين عضويتين هما ( الالزارين الاصفر، الكونغو الاحمر) من محاليلها المائية على ثلاثة سطوح مازة هي ( الفحم المنشط، البنتونايت، الطين المأخوذ من منطقة شوراو شمالي غرب مدينة كركوك) وتم تحديد زمن التوازن لعملية الامتزاز فوجد انه في حالة امتزاز الصبغتين على سطحي الفحم المنشط والبنتونايت تصل لحالة التوازن في مدة زمنية تتراوح بين (50-70 min)، بينما عند امتزازهما على سطح الطين فقد وصلت الى حالة التوازن في مدة زمنية تتراوح بين (60-70 min) باستعمال مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية، أوضحت النتائج أن أفضل وزن للسطوح المازة هو (0.1gm) وكذلك أجريت الدراسة عند الدالة الحامضية الطبيعية وكانت كلا الصبغتين قاعديتين، تمت دراسة الأمتزاز عند الدالة الحامضية والمتعادلة. تم استعمال ايزوثيرم (فريندلش ولانكماير) أذ وجد ان افضل ايزوثيرم هو فرندلش ، كذلك تم حساب كفاءة الأمتزاز في مدى من درجات الحرارة (288-338°K) فوجد عند امتزاز صبغة الالزارين الصفراء على السطوح الثلاثة وامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح الطين ان كفاءة الأمتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة وهذا يبين ان التفاعل هو باعث للحرارة أما عند امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطحي الفحم المنشط والبنتونايت فان كفاءة الأمتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا يبين ان التفاعل هو ماص للحرارة، تم حساب قيم الدوال الثرموديناميكية لعملية الأمتزاز ودراسة حركية الأمتزاز فوجد أن الأمتزاز يتبع معادلة الرتبة الثانية الكاذبة.

**الكلمات الدالة:** الامتزاز، دراسة حركية وثيرموديناميكية، اصباغ أزو.

DOI: <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.2.16>

## **Study of Thermodynamic and Kinetic Adsorption of Azo Dyes on Different Adsorbent Surfaces**

Faiz Mohsen Al-abady<sup>1</sup>, Nashwan Omar Tapabashi<sup>2</sup>, Afnan Najdat Bahjat<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup>Department of Chemistry, College of Science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq.

<sup>2</sup>Department of Chemistry, College of Science, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq.

<sup>1</sup>faiz.muhsen@yahoo.com, <sup>2</sup>n\_tepebasi@yahoo.com, <sup>3</sup>efnanalbayati@yahoo.com

### **Abstract**

The kinetics and thermodynamics of the removal of Alzarín yellow and Congo red dyes from their aqueous solutions using local clay taken from Shoraw region northwest of the province of Kirkuk - Iraq as well as bentonite and activated charcoal as adsorbents was held, using UV- visible spectroscopy to follow the adsorption process. The equilibrium time of the adsorption process was determined and found that it reached a state of equilibrium in a period of time between 70-50 min, in the case of adsorption of the dyes on the activated charcoal and bentonite surfaces and 70-60 min, when using the clay. The results indicated that the best weight of the adsorbent surfaces is (0.1gm). Adsorption was studied in the natural pH of the basic dyes, as well as in the acidic and neutral pH. Isotherm (Freundlich and Langmuir) was used, and it was found that the best isotherm is Freundlich. Adsorption efficiency was calculated in the range of 15-65 °C of temperature. It was found that the adsorption efficiency decreased by increasing the temperature in the case of alizarin yellow dye adsorption on the three surfaces. Whereas the adsorption efficiency of Congo red on the clay surface decreased by increasing the temperature and this indicates that the reaction is exothermic. It has been found that the efficiency of adsorption is increased by increasing the temperature in the case of adsorption of Congo red dye on activated charcoal and bentonite surfaces and this indicates that the reaction is endothermic. The values of the thermodynamic parameters of the adsorption process and the adsorption kinetics study were calculated and found that the adsorption follows the pseudo- second order equation.

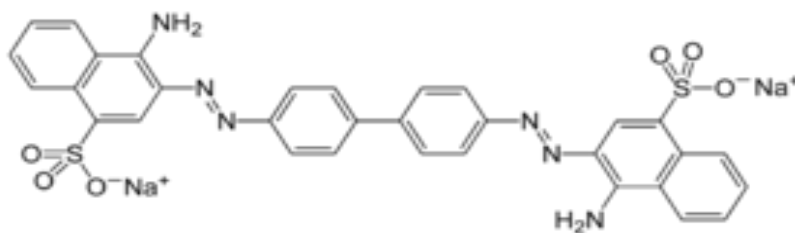
**Keyword:** adsorption; kinetics and thermodynamic study , Azo dyes.

**DOI:** <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.2.16>

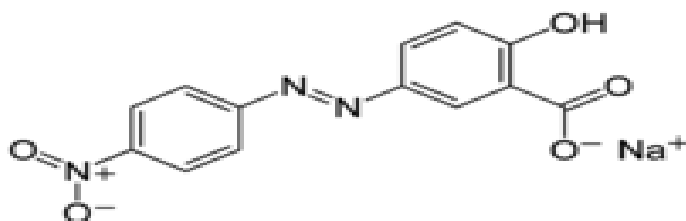
## 1. المقدمة:

يعد التلوث من أهم المشاكل التي تواجه الانسان في الوقت الحالي والتي تتطلب معرفة كيفية ازالتها والتخلص منها وهذه المشكلة تتفاقم خطورتها بسبب الدور الواضح الذي يلعبه الأنسان في زيادتها [1]. هناك عدة انواع للتلوث ومنها التلوث البيئي والذي يشمل تلوث التربة والذي يسببه تراكم المواد الكيميائية [2]، اضافة الى تلوث الهواء الذي يحصل نتيجة لأحترق الغابات والمركبات المتطايرة السامة وتلوث المياه الجوفية ومياه الصرف الصحي يأتي من المؤسسات العامة والتجارية التي تقذف النفايات الصناعية السائلة [3]. ان الأصباغ الصناعية تعد من أهم الملوثات للنظام المائي، فهي واحدة من اهم واكثر المجاميع المستخدمة في الصناعات الكيميائية في العالم والملوثة للنظام المائي، ففي عام 1990 كان الإنتاج السنوي من اصباغ الغزل اكثر من (8 مليون طن) ويتم تفرغ 10% منها كنفايات سائلة [4].

تتفاوت اصباغ الأزو(احدى اهم الأصباغ الصناعية) في درجة ذوبانها في الماء فقسم منها لا تذوب بالماء، ولكن يمكن إذابتها مع وجود مذيبات أخرى مثل الميثانول والايثانول ومواد اخرى، والقسم الاخر قليل الذوبان ولوحظ أن العديد من هذه الأصباغ هي سامة ومسرطنة وتسبب تشوهات خلقية [5]، وتوجد العديد من الطرق لمعالجة ملوثات المياه العضوية وازالتها ومنها الأمتزاز، ويعد الأمتزاز من أكثر وأهم الطرق الفعالة والأمنة والسهلة المستخدمة في ازالة ومعالجة هذه الملوثات العضوية والتي يصعب ازالتها بالطرق الاخرى كالتبادل الأيوني والتناضح العكسي والترشيح والأكسدة الكيميائية . ان الامتزاز هو ظاهرة تجمع دقائق مادة ما بشكل ايونات أو ذرات أو جزيئات على سطح مادة أخرى، تدعى هذه الدقائق (بالمادة الممتزة)، بينما يدعى السطح الذي يحدث عليه الامتزاز (بالسطح الماز) [6] ان المواد الممتزة المستعملة في هذا البحث هي صبغتي الاليزارين الصفراء [7] والكونغو الحمراء [8] واللذان تعدان من أصباغ الأزو ويكون تركيبهما الكيميائي كما في الشكلين 1 و 2.



شكل 1: يبين تركيب صبغة الكونغو الحمراء.



شكل 2: يبين تركيب صبغة الأليزارين الصفراء.

## 2. المواد وطرق العمل:

جهزت الصبغتين المستعملتين في هذه الدراسة وهما الأليزارين الصفراء و الكونغو الحمراء من قبل شركة (Fluka) بينما جهاز الكاربون المنشط والبنثونايت من شركة (MERCK) أما الطين المحلي فأخذ من منطقة شوراو. تم استخدام مطياف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Visible) لمعرفة تركيز المادة المتبقية والممتزة عند التوازن وحمام مائي ذي هزاز ومسيطر على درجة حرارته.

### 2.1 طريقة العمل:

تم تعيين ايزوثيرمات الأمتزاز لصبغتي الأليزارين الصفراء والكونغو الحمراء من خلال تحضير خمس تراكيز من (M)  $9 \times 10^{-5}$  -  $0.5 \times 10^{-5}$  إذ تم سحب (25ml) من كل صبغة ومن كل تركيز ووضعت في قناني زجاجية سعة (50ml) ويتماس مع الوزن المحدد للسطوح الماز (الفحم المنشط) والذي هو (0.1gm) وتم تغطيتها جيدا ووضعت في حمام مائي مزود بهزاز تم تثبيت سرعة الرج على خمسين دورة في الدقيقة (50rpm) ودرجة الحرارة على (298K). تم ترشيح المحاليل الثمانية بعد اكمال عملية الرج المنفذة بازمان مختلفة وقيست لها الامتصاصية وتمت دراسة ايزوثيرمات الأمتزاز على سطحي (الطين والبنثونايت) بأعادة نفس الخطوات السابقة وتم حساب كمية المادة الممتزة  $Q$  g/mge بحسب العلاقة:

$$Qe = \frac{Co-Ce}{m} \cdot Vsol \quad (1)$$

وتم دراسة حركية الأمتزاز لصبغتي الأليزارين الصفراء والكونغو الحمراء على سطح الفحم المنشط من خلال تحضير 8 قناني زجاجية سعة (50ml) وضع في كل قنينة (25ml) من كل صبغة ذات تراكيز مختلفة لكل صبغة تركيز خاص بها و (0.1gm) من الفحم المنشط ويتم تغطيتها بسدادات زجاجية وضعت في الحمام المائي المزود بهزاز ومسيطر على

درجة حرارة (25°C) وبعد مرور (10min) سحبت القنينة الأولى وتم ترشيحها بأوراق الترشيح وقيست الامتصاصية لها عند الطول الموجي المثبت ( $\lambda_{max}$ ) وبعد مرور (20min) تسحب القنينة الثانية وهكذا الى ان تصل عملية الامتزاز الى حالة التوازن ولدراسة الحركية على سطحي (الطين والبنتونايت) تعاد نفس الخطوات السابقة.

### 3. النتائج والمناقشة:

#### 3.1 دراسة تأثير العوامل المؤثرة على الأمتزاز

لغرض تحديد الزمن اللازم للامتزاز، تم اجراء دراسة اولية على الاصباغ لغرض متابعة حركية الامتزاز عن طريق تغيير التركيز مع الزمن حتى الوصول الى حالة التوازن. اشارت النتائج الى ان عملية الامتزاز لجميع الصبغات قيد الدراسة على سطحي الفحم المنشط والبنتونايت تصل لحالة التوازن في مدة زمنية تتراوح بين (50-70 min)، بينما يصل الى حالة التوازن عند استعمال الطين عند فترة زمنية تتراوح بين (60-70 min). تم اجراء هذه الدراسة عند الدالة الحامضية الطبيعية وتركيز مختلف لكل صبغة وكمية ثابتة (0.01gm) من السطوح المازة الثلاثة (الطين، البنتونايت، الفحم المنشط).

**جدول 1:** يبين تغير قيم الامتصاص (غير الممتز) للصبغات العضوية قيد الدراسة مع الزمن وبتراكيز مختلفة باستخدام

الفحم المنشط بوزن gm (0.01) كمادة مازة.

Time(min)	Absorbance,A					
	Congo red			Alizarin yellow R		
Dyes	$5 \times 10^{-5}$ M			$3 \times 10^{-5}$ M		
Conc.	$5 \times 10^{-5}$ M			$3 \times 10^{-5}$ M		
adsorbent	الفحم المنشط	الطين	البنتونايت	الفحم المنشط	الطين	البنتونايت
0	0.972	0.972	0.972	0.977	0.977	0.977
10	0.333	0.478	0.501	.321	0.667	0.470
20	0.301	0.450	0.460	0.267	0.628	0.439
30	0.262	0.405	0.412	0.227	0.586	0.417
40	0.204	0.381	0.375	0.198	0.555	0.393
50	0.166	0.342	0.322	0.178	0.523	0.377
60	0.131	0.341	0.322	0.178	0.508	0.353
70	0.131	0.344	0.370	0.146	0.508	0.353
80	0.153	0.359	0.379	0.183	0.512	0.398

لوحظ تناقص سريع في قيم الامتصاصية عند الدقائق العشر الأولى عند مقارنة قيم الامتصاصية للأصباغ المذكورة قبل وبعد عملية الامتزاز على جميع سطوح المواد المازة، اذ ازدادت كمية الصبغة الممتزة باستمرار ولزمن محدد ثم بدأت بعدها بالتباطؤ التدريجي او ثبتت [9]، وهذا يتوافق مع النظرية الحركية للامتزاز، ويعود سبب التباطؤ التدريجي لانخفاض قيم الامتصاصية الى تشبع المواقع الفعالة الموجودة على السطوح المازة، اذ انه عند حالة التوازن لا يمكن للزمن ان يؤثر على كمية المادة الممتزة [10]، وبعد حالة التوازن لوحظ زيادة في قيم الامتصاصية وهبوط كفاءة الامتزاز وذلك بسبب حصول الابتزاز وتشبع جميع المواقع الفعالة (المسامات) للسطوح المازة.

وتم دراسة تأثير التركيز الابتدائي للأصباغ العضوية الممتزة لتحديد افضل تركيز مستعمل في الدراسة، إذ استعملت تراكيز مختلفة لكل صبغة، تباينت هذه التراكيز من صبغه الى أخرى، بسبب اختلاف شدة الامتصاص المولاري لكل صبغة مستعملة، وكذلك تم تحديد زمن التركيز المتبقي عند الاتزان للصبغتين المدروستين، وتم دراسة تأثير وزن المواد المازة باستعمال ثلاث أوزان مختلفة وهي (0.05,0.01,0.005)gm من (الطين، البنتونايت، الفحم المنشط)، بينت الدراسة أن أفضل كمية من المادة المازة هي (0.01) gm لجميع المواد المازة (الطين، البنتونايت، الفحم المنشط)، وكما مبين في

## الجدول 2.

جدول 2: يبين تغير قيم الامتصاص (غير الممتز) للصبغات العضوية قيد الدراسة مع الزمن وبتركيز مختلفة باستخدام

الفحم المنشط بوزن (0.01) gm كمادة مازة.

Time(min)	Adsorption%					
	Congo red			Alizarin yellow R		
Dyes						
Conc.	$5 \times 10^{-5}$ M			$3 \times 10^{-5}$ M		
adsorptent	0.05gm	0.01gm	0.005gm	0.05gm	0.01gm	0.005gm
الفحم المنشط	76	88.9	95	69	82	97
الطين	43.7	67.1	80.4	27.02	47.3	70.3
البنتونايت	56.4	69.2	86	44.4	63.6	82.3

واوضحت النتائج التي تم الوصول اليها في الجدول 2 ان زيادة وزن المواد المازة (الطين، الفحم، البنتونايت) يؤدي الى زيادة سرعة عملية الامتزاز، وبذلك يؤدي الى الوصول الى حالة الاتزان في زمن أقل بسبب زيادة المساحة السطحية

لامتزاز [11]. وتم اختيار افضل تركيز لصبغة الكونغو الحمراء (Congo red) هي ( $5 \times 10^{-5} M$ ) ولصبغة الاليزارين الصفراء (Alizarin yellow R) هي ( $4.5 \times 10^{-5}$ ) واطهر الجدول 3 أن كفاءة الامتزاز تكون اكبر عند التراكيز الواطئة للصبغ المستعملة الممتازة لقللة التنافس على المواقع المتوفرة لعملية الامتزاز [12].

**جدول 3:** يبين تغير قيم الامتصاص (غير الممتز) للصبغات العضوية قيد الدراسة مع الزمن ويتراكيز مختلفة باستخدام

الفحم المنشط بوزن gm (0.01) كمادة مازة.

Time(min)	Adsorption%						
	Congo red			Dyes	Alizarin yellow R		
Dyes				Conc.			
Conc.	$5 \times 10^{-5} M$			Conc.	$3 \times 10^{-5} M$		
Adsorbent	الفحم المنشط	الطين	البيتوناييت	Adsorbent	الفحم المنشط	الطين	البيتوناييت
$0.5 \times 10^{-5} M$	91.8	81.66	78.4	$0.5 \times 10^{-5} M$	84.4	56	66.4
$2.5 \times 10^{-5} M$	89.1	69.5	71.1	$2 \times 10^{-5} M$	82.3	48.1	64.3
$5 \times 10^{-5} M$	88.9	67.1	69.2	$4.5 \times 10^{-5} M$	81.9	47.3	63.6
$7 \times 10^{-5} M$	79.20	63	66.8	$7 \times 10^{-5} M$	63.7	45.8	56
$9 \times 10^{-5} M$	73.5	57.8	62.5	$9 \times 10^{-5} M$	55.3	39.9	48

وتمت دراسة كفاءة الامتزاز للصبغ العضوية المذكورة بتثبيت كل من درجة الحرارة بدرجة ( $25^{\circ}C$ )، وكمية المادة المازة (0.1 g)، ويتراكيز مختلفة لكل صبغة عند الدالة الحامضية الطبيعية، اذ كانت الدالة الحامضية لصبغتي الاليزارين الصفراء (Alizarin yellow R) والكونغو الحمراء (Congo red) قاعدية، وتتراوح ضمن المدى (8.2-8.9)، بالإضافة الى دراستها في الوسط المتعادل عند ( $pH=7$ ) والوسط الحامضي ( $pH=5$ ) كما موضح في الجدول 4.

**جدول 4:** يبين تأثير الدالة الحامضية على النسبة المثوية لامتزاز بدرجة حرارة  $25^{\circ}C$  لصبغتي الاليزارين الاصفر

(Alizarin yellow R) والكونغو الحمراء (Congo red)

Dyes	Adsorption%					
	Alizarin yellow R			Congo red		
	Natural pH=8.9	pH=7	pH=5	Natural pH=9.2	pH=7	pH=4.8
الفحم المنشط	82	85	89.3	88.9	90.2	92.1
الطين	47.3	49	50.4	63.3	70.5	73.1
البيتوناييت	63.6	65.6	69.1	69.2	78.5	87.9

وقد تبين من الدراسة ان النسبة المئوية لكفاءة الامتزاز على السطوح المازة المستخدمة جميعها تزداد في الوسط الحامضي ومن ثم تتدرج بالنقصان في الوسط المتعادل، فالوسط القاعدي.

ويعود سبب زيادة كفاءة الامتزاز في الوسط الحامضي بالنسبة للصبغتين القاعديتين الى زيادة الشحنة الموجبة على السطوح المازة نتيجة لكثرة البروتونات، وان الزيادة في تركيز ايونات الهيدروجين يؤدي الى ازاحة ( $\text{Na}^+$ ) من مجاميع (-ONa،  $-\text{OSO}_3$ ،  $-\text{CO}_3$ ) للصبغتين العضوية المستعملتين والمذكورة سابقا واحلال الهيدروجين محلها من غير ان يغير اللون او الطول الموجي الاعظم للصبغة لذلك فان نسبة التداخل تزداد بين الصبغتين العضوية والسطح [13] اي تزداد قوة التجاذب الالكتروستاتيكي للصبغتين مع السطوح وبذلك تميل الصبغتين للارتباط بالسطح اكثر من ميلها للارتباط بالمذيب لذلك تزداد كمية المادة الممتزة في الوسط الحامضي.

وكذلك تمت دراسة تأثير الحرارة على امتزاز الصبغات قيد الدراسة باستعمال (الطين، البنتونايت، الفحم المنشط) كمواد مازة مختلفة في مدى من درجات الحرارة يتراوح بين ( $288-338^\circ\text{K}$ ) كما موضح في الجدول 5 وعند الدالة (pH) الطبيعية للإذابة.

**جدول 5:** يبين تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز صبغة الـ (Congo red.) باستخدام المواد المازة الثلاثة عند الدالة الحامضية الطبيعية

Congo red. Conc. ( $5 \times 10^{-5}$ )	Adsorption%					
	288K°	298K°	308K°	318K°	328K°	338K°
الفحم المنشط	76.8	88.9	89.2	91.1	92.8	95.1
الطين	74.1	67.1	63.3	61	55.7	52.1
البنتونايت	62.1	69.2	71.4	76.4	81.5	89.3

**جدول 6:** يبين تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) باستخدام المواد المازة الثلاثة عند الدالة الحامضية الطبيعية.

Alizarin yellow R Conc. ( $4.5 \times 10^{-5}$ )	Adsorption%					
	283K°	293K°	298K°	303K°	313K°	323K°
الفحم المنشط	90.3	81.9	79.7	78.5	76.3	69.1
الطين	50	47.2	45.3	38.5	36.5	33.6
البنتونايت	71	63.5	62.1	57.4	42.4	37.8



أظهرت النتائج الموضحة في الجداول لأمتزاز صبغة الاليزارين الصفراء على السطوح الثلاثة وأمتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح الطين والذي لوحظ فيه تناقص تدريجي لكفاءة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة وبغض النظر عن المجاميع الكيميائية المعوضة على الحلقات الأروماتية وفسر ذلك على أساس ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة ميل الجزيئات لمغادرة سطوح المادة المازة باتجاه محلول الامتزاز وذلك بسبب تحطم قوى الارتباط بينها ، اذ تدعى هذه العملية بالامتزاز (Desorption) [14] ,ويكون هذا النوع من الامتزاز هو باعث للحرارة أما عند امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطحي الفحم المنشط والبننونايت فان كفاءة الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة فتفسر [15] على أساس ان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة في حجم مسامات السطح الماز، زيادة المواقع الفعالة للامتزاز على السطح الماز ،زيادة معدل انتشار الجزيئات الممتازة على طبقة السطح الماز، قلة لزوجة المحلول وكذلك ان زيادة كمية الامتزاز يكون نتيجة زيادة حركة جزيئات الصبغة بزيادة الطاقة الحركية وهذا يبين ان التفاعل هو ماص للحرارة.

### 3.2 حساب الدوال الثرموداينميكية للامتزاز

#### (Calculation of Thermodynamic Parameter of Adsorption Process)

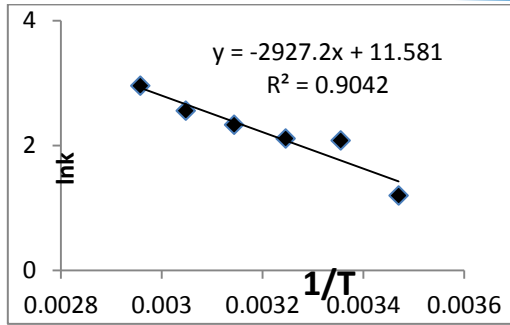
حسبت قيم الدوال الثرموداينميكية للامتزاز عند الأتزان باستخدام المواد المازة الثلاثة (الفحم المنشط، الطين، البننونايت) و تم حساب قيم  $(\Delta H)$  باستعمال معادلة فانن هوف (Vant Hoff) من خلال رسم العلاقة بين  $(\ln K_{eq})$  ومقلوب درجة الحرارة  $(1/T)$  كما في الأشكال 3 و 4 وتم حساب قيمة الـ  $K$  من المعادلة:

$$k = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}} \quad (2)$$

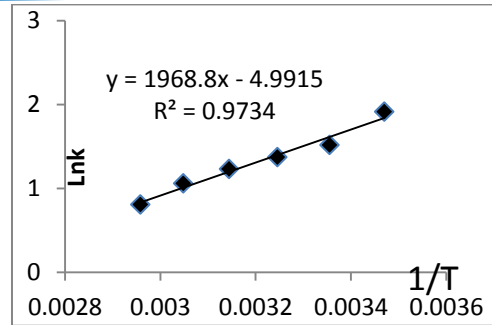
وتم حساب الـ  $(\Delta G)$  والـ  $(\Delta S)$  من المعادلتين (3&4)

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

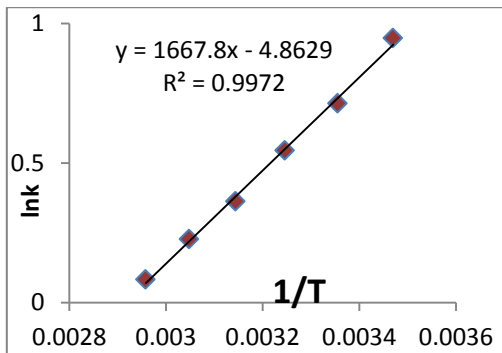
$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G^{\circ})/T \quad (4)$$



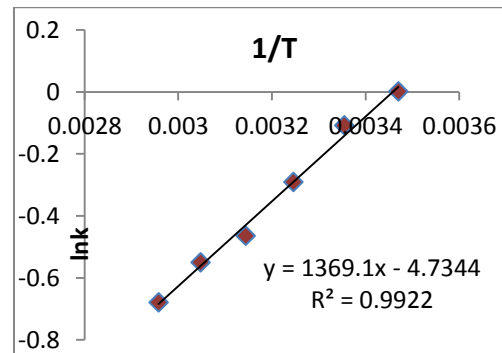
(A)



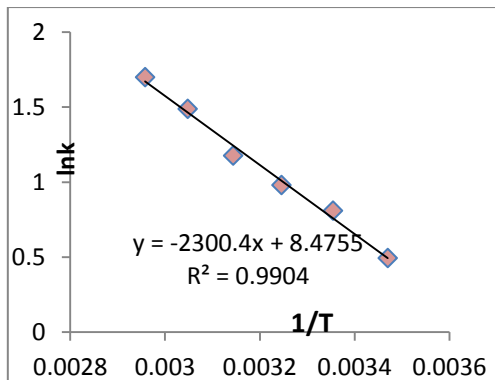
(A)



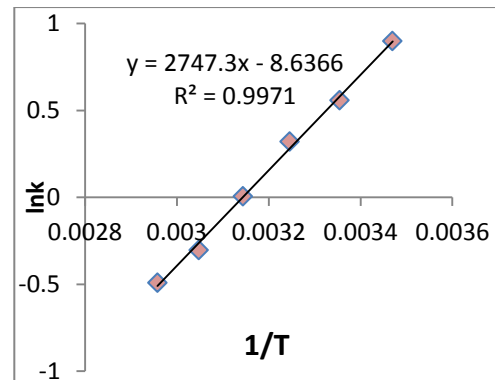
(B)



(B)



(C)



(C)

**شكل 4: صبغة الـ Congo red)**

- A: يمثل العلاقة بين  $\ln K$  و  $1/T$  لامتماز صبغة الـ Congo (red) على سطح الفحم المنشط
- B: يمثل العلاقة بين  $\ln K$  و  $1/T$  لامتماز صبغة الـ Congo (red) على سطح الطين المحلي
- C: يمثل العلاقة بين  $\ln K$  و  $1/T$  لامتماز صبغة الـ Congo (red) على سطح البنتونايت

**شكل 3: صبغة الـ Alizarin yellow R)**

- A: يمثل العلاقة بين  $\ln K$  و  $1/T$  لامتماز صبغة الـ Alizarin yellow R) على سطح الفحم المنشط
- B: يمثل العلاقة بين  $\ln K$  و  $1/T$  لامتماز صبغة الـ Alizarin yellow R) على سطح الطين المحلي
- C: يمثل العلاقة بين  $\ln K$  و  $1/T$  لامتماز صبغة الـ Alizarin yellow R) على سطح البنتونايت

جدول 7: يبين قيم الدوال الترمودايناميكية بدرجات حرارية لصبغة الكونغو الحمراء.

Comp.	T(K)	Keq	$\Delta G \text{ J.mol}^{-1}$	$\Delta H \text{ J/mole}$	$\Delta S \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$
الفحم المنشط	288	3.3111	-2.86680	24.33674	-94.5
	298	7.98148	-5.14621		-98.93
	308	8.2381	-5.39995		-96.54
	318	10.27907	-6.16046		-95.9
	328	12.85714	-6.96446		-96.43
	338	19.20833	-8.30489		-75.49
البنطونايت	288	1.6358	-1.17847	19.12552	70.45
	298	2.2441	-2.00268		-70.9
	308	2.6603	-2.50557		-70.23
	318	3.2358	-3.10462		-70.01
	328	4.4189	-4.05201		-70.66
	338	5.4666	-4.77344		-70.7
الطين	288	2.57934	-2.26879	-13.86608	-40.268
	298	2.04075	-1.76729		-40.599
	308	1.72472	-1.39575		-40.49
	318	1.43719	-0.95889		-40.59
	328	1.25581	-0.621165		-40.38
	338	1.08602	-0.23189		-40.33

نلاحظ من خلال القيم المذكورة في الجداول 6 و 7 انه عند امتزاز صبغة الاليزارين الصفراء على السطوح الثلاثة وامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح الطين فان قيمة حرارة الامتزاز ( $\Delta H$ ) تكون سالبة وذلك لكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة ومن هذه القيم نستدل على طبيعة الارتباط بين المادة الممتزة والسطح الماز، ولقد كانت جميع القيم أقل من ( 40 كيلو جول / مول ) وهذه دلالة على كون امتزاز الأصباغ العضوية المستعملة في الدراسة على السطوح المازة الثلاثة ذات طبيعة فيزيائية [16]، أما عند امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطحي الفحم المنشط والبنطونايت فان فتكون قيمة ( $\Delta H$ ) موجبة وهذه القيمة دلالة على ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة (endothermic)، ويشير هذا الى احتمالية وجود عملية امتصاص مرافقة لعملية الامتزاز وتدعى هذه العملية بالتشرب (Sorpton) وتعني حدوث الامتزاز

والامتصاص معاً، إذ تنتشر جزيئات الأصباغ الممتزة داخل مسامات السطح الصلب الممتز، وبزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة انتشارها، فيما اشارت قيم ( $\Delta G$ ) السالبة الى حدوث الامتزاز بصورة تلقائية وبارتفاع درجة الحرارة نقل هذه القيمة، وهذا يتوافق مع الكثير من النتائج التي توصلت اليها الدراسات في كون التفاعل ماص للحرارة [11]، اما بالنسبة لقيم ( $\Delta G$ ) الموجبة فهي تشير الى ان عملية الامتزاز غير تلقائية مما يدل لحاجة الامتزاز الى طاقة عالية [17] لحدوثها، ففي حالة النوع الاول من النتائج فقد وجدت ان قيم الانتروبي ( $\Delta S$ ) السالبة دلالة لحالة الانتظام لعملية الامتزاز العشوائية، إذ ان قيم الانتروبي السالبة تتخفض بزيادة درجة الحرارة وتفاوت في ما بينها نتيجة لاختلاف مواقع المجاميع المعوضة على المركبات المختلفة وطبيعتها، كما تشير قيم ( $\Delta S$ ) السالبة الى حدوث الامتزاز بصورة اكثر انتظاماً حيث ان الجزيئات الممتزة تنتظم على السطح نتيجة ارتباطها به إذ تفضل الصبغة الامتزاز على السطح من البقاء في المحلول.

**جدول 8: يبين قيم الدوال الترموديناميكية بدرجات حرارية لصبغة الاليزارين الصفراء.**

Comp.	T(K)	Keq	$\Delta G \text{ J.mol}^{-1}$	$\Delta H \text{ J/mole}$	$\Delta S \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$
الفحم المنشط	288	6.76902	-4.57901	-16.3686	-40.93
	298	4.5493	-3.75344		-42.33
	308	3.9439	-3.51375		-41.73
	318	3.41626	-3.24891		-41.25
	328	2.8766	-2.88133		-41.11
	338	2.2426	-2.26957		-41.71
البنثونايت	288	2.45446	-2.14998	-22.84105	-71.84
	298	1.74662	-1.38170		-72.01
	308	1.37629	-8.1787		-71.5
	318	1.00571	-0.01503		-71.7
	328	0.738274	0.827478		-72.16
	338	0.611693	1.38124		-71.66
الطين	288	1.00148	-0.03547	-11382.69	-39.4
	298	0.897717	0.26733		-39
	308	0.74785	0.744017		39.37
	318	0.628238	1.22869		-39.65
	328	0.576976	1.49957		-39.27

### 3.3 تطبيق معادلات الأيزوثيرم على الامتزاز:

(Application of The Adsorption Isotherm Equations)

تم استخدام معادلات ايزوثيرمات الأمتزاز لوصف العلاقة بين المواد الممتزة والسطح الماز ودراسة كفاءة الامتزاز، واستخدمت في هذه الدراسة نموذجين من معادلات الايزوثيرم وهي معادلة فرندلخ (Freundlich) ولا نكماير (Langmuir) لوصف العلاقة بين الصبغات المستخدمة في الدراسة مع السطوح الثلاث (الطين، البنتونايت، الفحم المنشط).

#### 3.3.1 معادلة فرندلخ (Freundlich Isotherm):

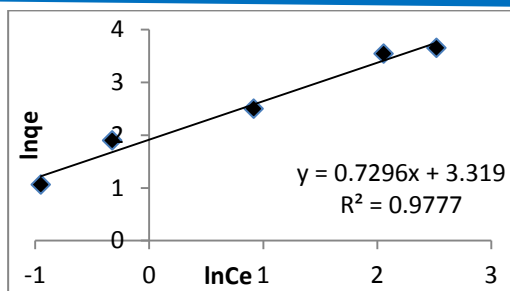
اذ ان العلاقة الرياضية لفريندلخ تتمثل بالمعادلة الاتية:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

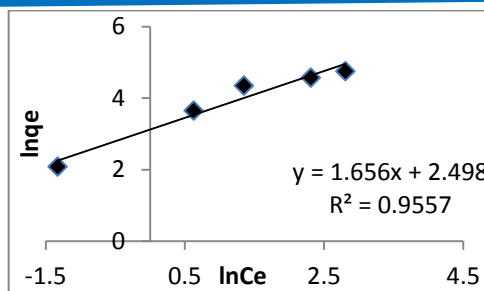
#### 3.3.2 معادلة لانكماير (Langmuir Isotherm):

حيث ان العلاقة الرياضية للانكماير تتمثل بالمعادلة الاتية:

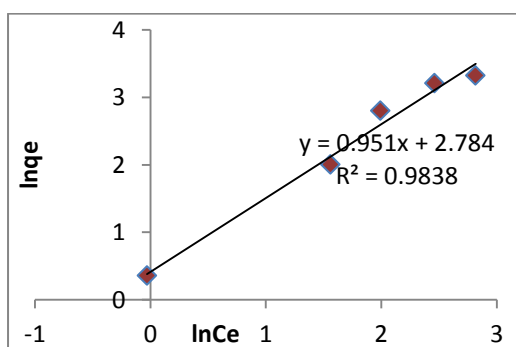
$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (6)$$



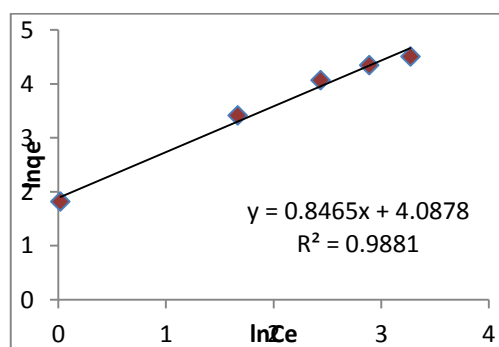
(A)



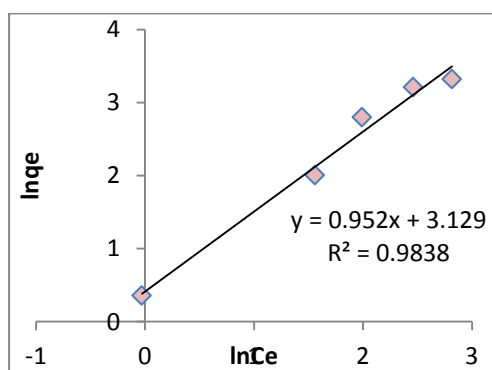
(A)



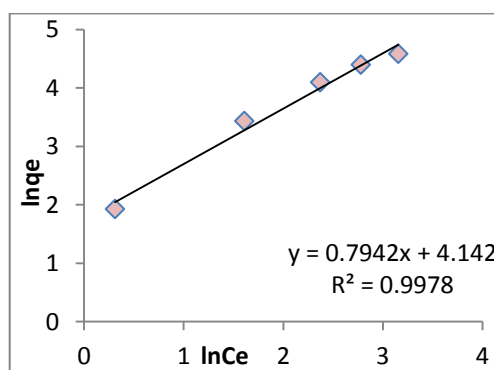
(B)



(B)



(C)



(C)

**شكل 6: صبغة الـ (Alizarin yellow R)**

**A:** يمثل ايزوثيرم فرنديشلاأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow) (R) على سطح الفحم المنشط.

**B:** يمثل ايزوثيرم فرنديشلاأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow) (R) على سطح الطين المحلي.

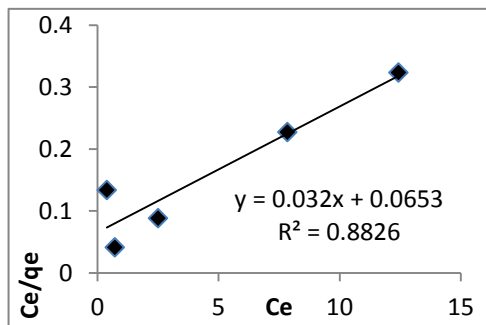
**C:** يمثل ايزوثيرم فرنديشلاأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow) (R) على سطح البنتونايت.

**شكل 5: صبغة الـ (Congo red)**

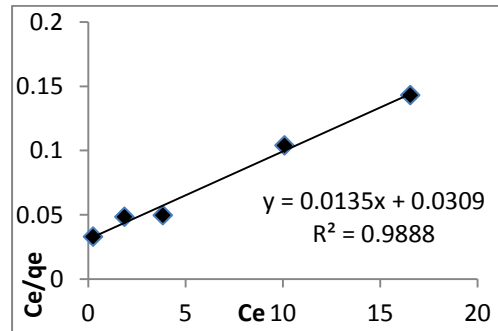
**A:** يمثل ايزوثيرم فرنديشلاأمتزاز صبغة الـ (Congo red) على سطح الفحم المنشط.

**B:** يمثل ايزوثيرم فرنديشلاأمتزاز صبغة الـ (Congo red) على سطح.

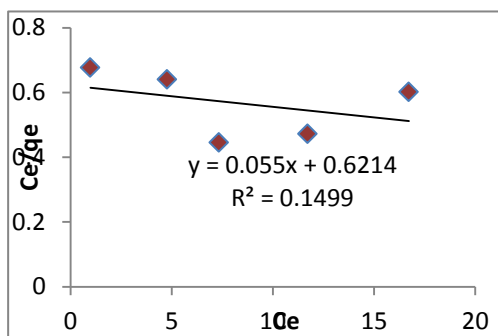
**C:** يمثل ايزوثيرم فرنديشلاأمتزاز صبغة الـ (Congo red) على سطح البنتونايت.



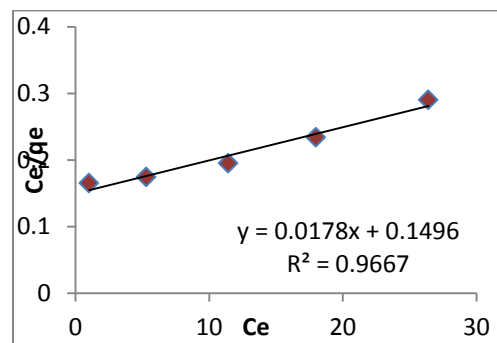
(A)



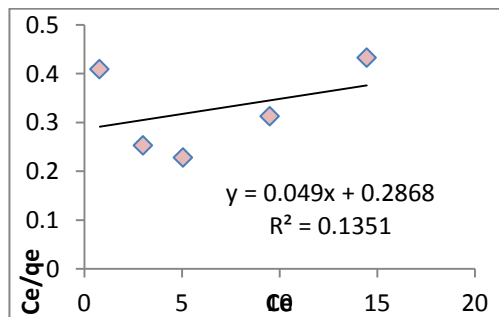
(A)



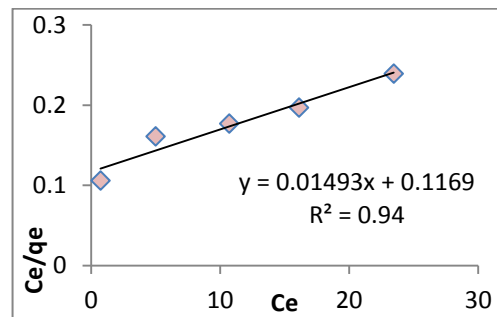
(B)



(B)



(C)



(C)

**شكل 8: صبغة الـ (Alizarin yellow R)**

- A:** يمثل ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح الفحم المنشط.
- B:** يمثل ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح الطين المحلي.
- C:** يمثل ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح البنتونايت.

**شكل 7: صبغة الـ (Congo red)**

- A:** يمثل ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز صبغة الـ (Congo red) على سطح الفحم المنشط.
- B:** يمثل ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز صبغة الـ (Congo red) على سطح.
- C:** يمثل ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز صبغة الـ (Congo red) على سطح البنتونايت.

جدول 9: متغيرات ايزوثيرم فرنديخ لأمتزاز الصبغتين قيد الدراسة على السطوح الثلاثة.

	Congo red			Alizarin yellow R		
	معامل الارتباط (R <sup>2</sup> )	n=1/Slop	K	معامل الارتباط (R <sup>2</sup> )	n=1/Slop	K <sub>f</sub>
الفحم المنشط	0.9557	0.603	77.633	0.9777	1.37	28.328
الطين	0.9881	1.181	59.608	0.9838	1.052	16.184
البنطونايت	0.9978	1.259	62.928	0.9838	1.050	22.851

جدول 10: متغيرات ايزوثيرم لانكماير لأمتزاز الصبغتين قيد الدراسة على السطوح الثلاثة.

	Congo red			Alizarin yellow R		
	معامل الارتباط (R <sup>2</sup> )	Q=1/Slop	K	معامل الارتباط (R <sup>2</sup> )	Q=1/Slop	K
الفحم المنشط	0.9888	74.074	0.436	0.8826	25.706	0.595
الطين	0.9667	56.18	0.1189	0.1499	18.18	0.088
البنطونايت	0.94	62.928	0.1359	0.1351	20.408	0.1708

نلاحظ من الجدول انطباق معادلة فرنديخ لأمتزاز بعض الصبغات العضوية على السطوح المازة، إذ انها اعطت معاملات ارتباط خطية جيدة محصورة بين (0.9777-0.9978) باستثناء حالة امتزاز صبغتي الـ (C.R) على سطح الفحم المنشط فكان ايزوثيرم لانكماير الاكثر انطباقا على البيانات العملية لهما.

ان متغيرات ايزوثيرم فرنديخ هي (n, k<sub>f</sub>) اذا ان (n=1) يدل على ان الأمتزاز خطي واذا كان (n>1) فالأمتزاز فيزيائي واذا كان (n < 1) فالأمتزاز كيميائي , وبما ان قيم n لامتزاز الصبغتين على السطوح المازة جميعها بأستثناء حالة امتزاز صبغة الـ (C.R) على سطح الفحم المنشط تتراوح بين (1.050-1.259) (أي انها اكبر من واحد) فهذا يدل على ان الأمتزاز فيزيائي (اي تربطه قوى طبيعية). اما قيم n لأمتزاز صبغة الـ (C.R) على سطح الفحم المنشط فهي (0.616) (أي انها اقل من واحد) مما يشير الى ان الأمتزاز كيميائي، وان انطباق نموذج لانكماير على حالة امتزاز



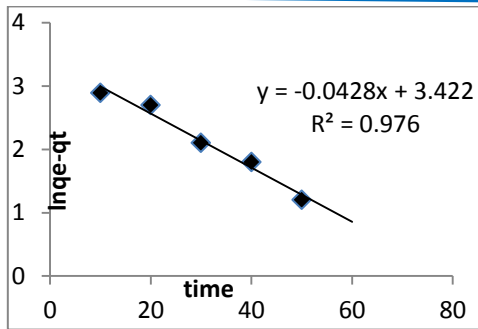
صبغة الـ(C.R) على الفحم المنشط، فهي دلالة على ان كون الامتزاز احادية الطبقة، وهذا دليل اخر على ان الامتزاز كيميائي في هذه الحالة.

#### 3.4 الدراسة الحركية للأمتزاز :Kinetic study

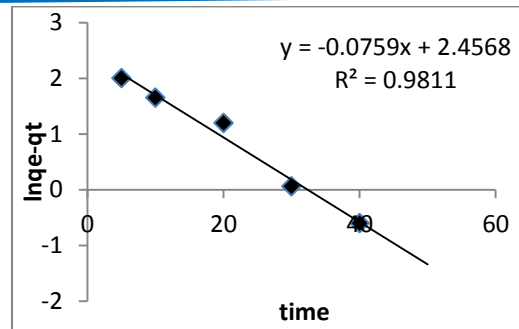
لقد تضمن هذا البحث تطبيق نموذجين حركيين على البيانات العملية لامتزاز الانظمة المدروسة وهي معادلتى المرتبة الاولى والثانية الكاذبتين وقد انجزت هذه الدراسة عند تراكيز مختلفة لكل تركيز وعند درجة حرارة ثابتة عند(288°K) باستخدام ثلاثة مواد مازة(الطين، البننونايت، الفحم المنشط) وعند الدالة الحامضية الطبيعية، وبما ان عملية الامتزاز تمر بثلاث مراحل وكما ذكرنا سابقاً وهي كون الاولى تكون سريعة وهي تمثل الدقائق العشر الاولى من عملية الامتزاز ثم يتبع ذلك تباطؤ تدريجي في سرعة عملية الامتزاز الى ان تصل الى حالة الاتزان في كل مركب قيد البحث. تم تطبيق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة او ماتسمى بمعادلة (Lagergren):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 + k_{-1})t \quad (7)$$

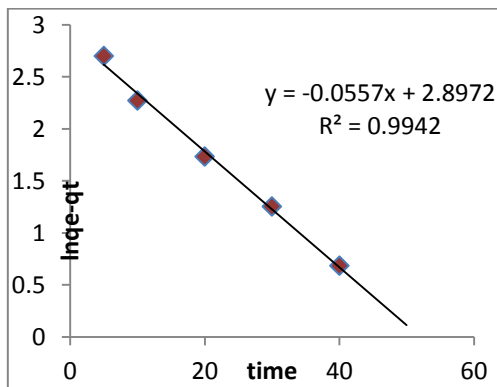
على البيانات العملية لامتزاز المواد الممتزة المعتمدة بهذه الدراسة والمذكورة في جدول 10 وتم ذلك عن طريق رسم العلاقة بين  $\ln(q_e - q_t)$  مقابل الزمن والتي يفترض ان تعطي علاقة خطية بميل مقداره  $(-k_1)$  وتقطع المحور الصادي عند قيمة تساوي  $\ln q_e$  في الاشكال (9&10) ولكي يخضع النظام المدروس الى قانون المرتبة الاولى يجب ان تكون العلاقة الخطية بمعامل ارتباط ( $R^2$ ) قريب من ال(1) وعلى طول الفترة الزمنية لعملية الامتزاز فضلاً عن ذلك فان قيمة  $q_e$  والمحسوبة من الرسم البياني (من قيمة مقطع  $\ln q_e$ ) يجب ان تتفق مع القيمة العملية المحسوبة عند وصول النظام المدروس الى حالة الاتزان ( $q_e$ ) وان اي خلل في تحقيق احد هذين الشرطين يجعل انطباق هذا النموذج الحركي على البيانات العملية لامتزاز امراً غير ممكناً.



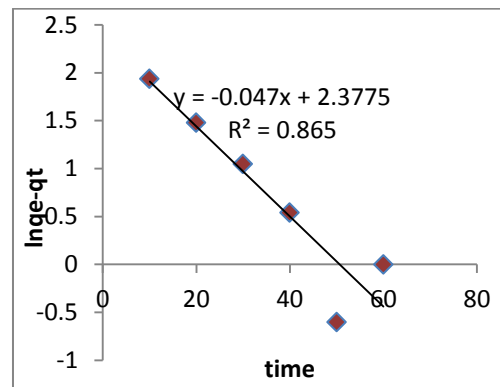
(A)



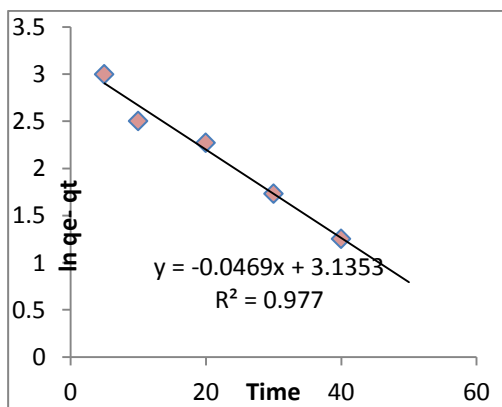
(A)



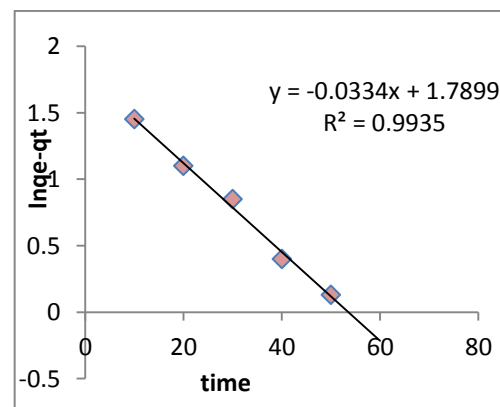
(B)



(B)



(C)



(C)

**شكل 10: صبغة الـ (Congo red)**

- A:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Congo Red) على سطح الفحم المنشط.
- B:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Congo Red) على سطح الطين المحلي.
- C:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Congo Red) على سطح البنتونايت.

**شكل 9: صبغة الـ (Alizarin yellow R)**

- A:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح الفحم المنشط.
- B:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح الطين المحلي.
- C:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح البنتونايت.

**جدول 11:** قيم ثوابت السرعة وسعة الأمتزاز النظرية والعملية للرتبة الأولى الكاذبة لأمتزاز مركبات قيد الدراسة على

السطوح الثلاثة (الفحم المنشط، الطين، البنتونايت).

Comp.		Experimental ( $q_e$ ) (mg/gm)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Theoretical ( $q_e$ ) (mg/gm)	$R^2$
Alizarin yellow R	الفحم المنشط	14.577	0.0622	28.517	0.981
	الطين	10.78	0.0113	16.455	0.862
	البنتونايت	5.988	0.0433	22.121	0.9935
Congo red	الفحم المنشط	5.98	0.0384	77.38	0.976
	الطين	18.12	0.0374	58.438	0.994
	البنتونايت	23	0.0324	60.234	0.977

عند التدقيق في النتائج المدرجة أعلاه في الجدول 10 يمكن الوصول الى الخلاصة التالية :

ان قيم معاملات الارتباط  $R^2$  المحصورة ضمن مدى (0.862-0.994) والتباين بين قيم سعة الامتزاز المحسوبة

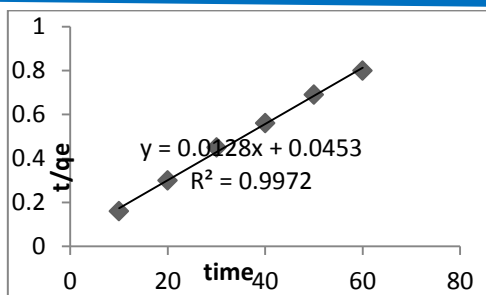
عملياً مع تلك المحسوبة من الرسم البياني تدل على ان نظام الامتزاز هو ليس من المرتبة الاولى.

وكذلك تم طبق نموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز الصبغتين الممتزتين باستخدام ثلاثة سطوح مازة ,وعند نفس الظروف المثلى المعتمدة عند تطبيق معادلة الرتبة الاولى الكاذبة من درجة حرارة وتركيز المادة الممتزة والتي تم ذكرها سابقاً وقد حسبت قيمة سعة الامتزاز النظرية من الرسم البياني وقيمة ثابت السرعة ( $k_2$ ) ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) من ميل ومقطع الخطوط المستقيمة الحاصل عليها من رسم العلاقة بين  $t/q_t$  مقابل الزمن من المعادلة

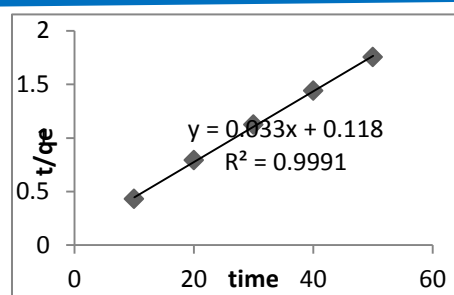
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

ثم استخدمت قيمة ثابت معدل السرعة ( $k_2$ ) لحساب معدل سرعة الامتزاز الابتدائي

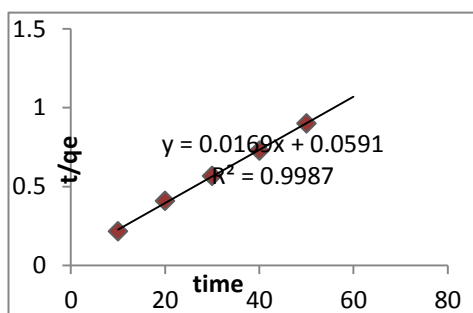
ان شروط انطباق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على اي نظام امتزاز هي مماثلة لما تم ذكره في حالة تطبيق معادلة المرتبة الاولى من حيث شروط توفر قوة العلاقة الخطية والتطابق بين قيمة سعة الامتزاز ( $q_e$ ) المحسوبة عملياً مع تلك المحسوبة من الرسم البياني.



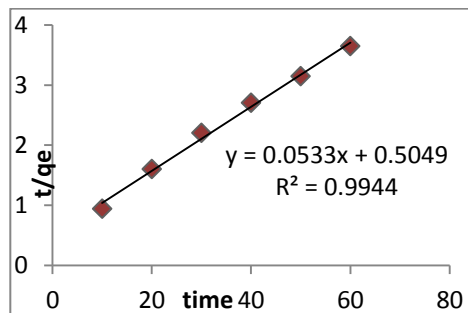
(A)



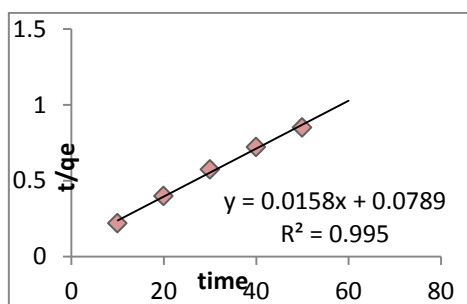
(A)



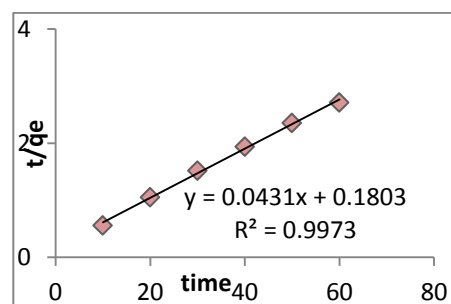
(B)



(B)



(C)



(C)

**شكل 12: صبغة الـ (Congo red)**

- A:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Congo Red) على سطح الفحم المنشط.
- B:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Congo Red) على سطح الطين المحلي.
- C:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Congo Red) على سطح البنتونايت.

**شكل 11: صبغة الـ (Alizarin yellow R)**

- A:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح الفحم المنشط.
- B:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح الطين المحلي.
- C:** يمثل تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز صبغة الـ (Alizarin yellow R) على سطح البنتونايت.

ان النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا النموذج الحركي على البيانات العملية للامتزاز عن الظروف المثلى للانظمة المدروسة وعند درجة حرارة (298K) مدرجة في الجدول 11.

جدول 12: قيم ثوابت السرعة وسعة الأمتزاز النظرية والعملية للرتبة الثانية الكاذبة لأمتزاز مركبات قيد الدراسة على

السطوح الثلاثة (الفحم المنشط، الطين، البنتونايت).

Comp.		Experimental ( $q_e$ ) (mg/gm)	$K_2$ ( $g.mg.min^{-1}$ )	Theoretical ( $q_e$ ) (mg/gm)	$R^2$
Alizarin yellow R	الفحم المنشط	30.300	0.009229	28.517	0.9991
	الطين	18.761	0.005626	16.455	0.9944
	البنتونايت	23.201	0.010303	22.121	0.9973
Congo red	الفحم المنشط	78.125	0.003617	77.38	0.9972
	الطين	59.171	0.004832	58.438	0.9987
	البنتونايت	63.291	0.003164	60.234	0.995

نلاحظ من النتائج المبينة في الجدول أعلاه تطابقاً كبيراً بين قيم  $q_e$  النظرية المحسوبة عملياً مع الرسم البياني إضافة إلى كون قيم  $R^2$  الجيدة محصورة ضمن مدى (0.9991-0.9944) دلالة على ان كون العلاقات خطية قوية عند تطبيق هذا النموذج الحركي على بيانات الامتزاز العملية لمركبات كافة اي تخضع لمعادلة مرتبة الثانية الكاذبة وان دل ذلك على شيء فانما يدل على ان قيمة ثابت السرعة لا يتأثر بتركيز المادة الممزة فقط وانما لسطح المادة المازة وطبيعته دوراً فعالاً في تحديد قيمة ثابت معدل الامتزاز لأنظمة المختارة لأنجاز هذا البحث وهذه النتائج تتفق مع دراسات سابقة [18-20]

#### 4. الأستنتاجات:

تم التوصل الى كفاءة الطين المحلي هو أقل كفاءة من البنتونايت ومن الفحم المنشط، ومن دراسة حركية التفاعل استنتج ان رتبة التفاعل هي من الرتبة الثانية الكاذبة.

#### المصادر

- [1] Nashaat N. Nassar, Gerardo V., and Laith A. Arar, "Adsorptive removal of dyes from synthetic and real textile wastewater using magnetic iron oxide nanoparticles: Thermodynamic and mechanistic insights", Canadian Journal of Chemical Engineering, 93(11), 1965 (2015).

- [2] Bezuayehu T., Endale T. & Negussie M., "*The Teff straw: a novel low-cost adsorbent for quantitative removal of Cr (VI) from contaminated aqueous samples*", Desalination and Water Treatment, 56(11), 2925 (2015).
- [3] Yan W., Xiao, w. Tang and Heng, y. Wang, "*Characteristics and mechanisms of Ni (II) removal from aqueous solution by Chinese loess*", Journal of Central South University, 22 (11), 4184 (2015).
- [4] Sachin Mane S. Ponrathnam, and Nayaku Cha., "*Selective solid-phase extraction of metal for water decontamination*", Journal of Applied Polymer Science, 133, 1(2016).
- [5] مهند حازم ناجي واعياذ عمار صيهود، "دراسة امتزاز بعض اصباغ الازو من محاليلها المائية باستعمال (Silica Sand) بطريقتي الدفعات وعمود الفصل"، مجلة القادسية للعلوم الصرفة، 12(2)، (2007).
- [6] M.Foroughi-Dahr, H.Abolghasemi, M.Esmaili, A.Shojamoradi, and H.Fatoorehchi, "*Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste*", Chemical Engineering Communications, 202 (2), 181 (2015).
- [7] Ghatai,SH.K.; Intidhar D. Sulaiman,I.D. and Abdulla,N.I., "*Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Natural and Modified Bauxite Clays*", Baghdad Science Journal , (14), 167 (2017).
- [8] J. Y. Yang, X. Y. Jiang, F. P. Jiao, & J. G. Yu, "*The oxygen-rich pentaerythritol modified multi-walled carbon nanotube as an efficient adsorbent for aqueous removal of alizarin yellow R and alizarin red*", S. Applied Surface Science, 436, 198 (2018).
- [9] W. Cao, Z. Dang,B.L. Yuan, C.H. Shen , J. Kan, and X.L. Xue, "*Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw*", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (4), 2603 (2014).

- [10] Marwa I. Mubarak, "A Comparative Study of the Absorption of the Eucinus Dyes on the Surface of Wheat Peels and Dates Duck Residues", Master Thesis, College of Education for Pure Sciences / Tikrit University, 30 (2016).
- [11] A.W. Marczewski, A. Derylo-Marczewska, and A. Slota , "Adsorption and desorption kinetics of benzene derivatives on mesoporous carbons", Adsorption 19, 391 (2013).
- [12] بلقيس عبد خضير الجبوري، "دراسة كفاءة الأمتزاز لمواد مازة مختلفة مع بعض الصبغات الدوائية"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت، كلية تربية بنات، (2017).
- [13] Amer F. Dawood, Abd AL-Rahman Kh. AL- Taie and Marwa I. Mubarak. "Study Eosin Dye Adsorption on the Surface Wheat Chaff", Diyala Journal for pure science, 13(42), 47 (2016).
- [14] A. D. Atasoy , M. I. Yesilnacar , and M.O. Sahin , "Removal of Fluoride from Contaminated Ground Water Using Raw and Modified Bauxite", Bull Environ Contam Toxicol, 91, 595 (2013).
- [15] Amer F. Dawood ,Abd AL-Rahman Kh. AL- Taie and Marwa I. Mubarak. "Study Eosin Dye Adsorption on the Surface Waste of Molasses Dates Production " , 13(1), 42 (2016).
- [16] Susana.Lucas, and José.Cocero, "Study and modeling of furfural adsorption on active carbon under supercritical condition " , Available on E-Mail:Susana@19.Uva.es (2003).
- [17] رفاه محمد الشمري، نصير جواد الزركاني، زينة شكر الزبيدي " استخدام بقايا الفضلات الزراعية (نخالة الرز) كسطح كفو في إزالة ملوثات المياه الملونه بـ (Green Fast) ومقارنة امتزازها مع سطح السليلوز النقي"، مجلة جامعة كربلاء العلمية 12(1)، (2014).



- 
- [18] Fatin. F.S.S. Al-Abaady , "*Kinetic Study of Adsorption of Carboxylic Acid and Amino using Alumina and Clay*", Master Thesis, College of Education – University of Mosul, 96 (2016)
- [19] Bara .k. Mohammed, "*Thermodynamic and Kinetic Study for Adsorption of Doxycycline Drug on the Surface type of modified Iraq Clays*" , Master Thesis, College of Education – University of Tikrit, 96 (2017).
- [20] A. El-Namer, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, and A . Khaled, "*Removal by direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel*", J. Hazard Mater, 161, 102 (2009).