إزالة صبغة الرودامين 6G من محلولها المائي باستعمال سطح الفحم المشتق من بذور الرمان

بيداء نجم عبود

الملخص :

يتناول موضوع البحث دراسة تقييم سطح (الفحم المشتق من بذور الرمان) كسطح ماز، وهو أحد المخلفات الزراعية المتوفرة بكثرة في العراق، للامتزاز العديد من الصبغات ومن أهمها صبغه (الرودامين G٦)من محاليلها المائية، ونظرا لما لها من مضار على صحة الإنسان، وتلوث البيئة سيما المائية ؛ لذا أصبح لزاما استعمال طرائق عدة لإزالتها من مخلفات المياه قبل رميها إلى الأنهار، ومن هذه الطرق الفعالة والتي يمكن استعمالها لمديات واسعة من التراكيز هي طريقة الإمتزاز على السطوح الصلبة المسامية..

حيث أجريت التجارب العملية للإمتزاز بطريقة الوجبة، وتم دراسة اعتبارات كل من درجات الحرارة والاوزان والعديد من الطرق، لإزالة هذه الأصباغ من محاليلها المائية على سطح (الفحم المشتق من بذور الرمان) ضمن مختلف الظروف التجريبية مثل التراكيز للصبغة، زمن الإتزان، الدالة الحامضية، وزن السطح الماز ودرجة الحرارة. واشتملت الدراسة على اختبار تطبيق نماذج إيزوثيرمات كل من لنكماير، فريندلش، على بيانات الإمتزاز العملية للصبغه قيد الدراسة باستعمال مطيافية الأشعة المرئية– فوق البنفسجية، وأوضحت معطيات التوازن التجريبية لآيزوثيرمات الإمتزاز الى أن السلوك العام لعملية الامتزاز، أن الصبغه الرودامين أنتج فريندلش (إمتزاز متعدد الطبقات)، وبالاعتماد على حساب قيم ثابت التوازن. إذ أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة، بالنسبة للصبغه الرودامين، تشير القيمة الموجبة لـ AG الى أن عملية الأمتزاز غير تلقائية ضمن الظروف التجريبية، بينما تشير قيمة الانتروبي السالبة الى انخفاض في تركيز الصبغة على السطح البيني صلب / سائل وهذا يؤدي الى انخفاض في العشوائية خلال عملية الامتزاز، لكل من الصبغة والسطح. ان قيم دوال الدينمية الحرارية تشير الى ان عملية الامتزاز تقع في حدود الامتزاز الفيزيائي.

تمهيد preface :

يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكالها المختلفة سواء كان تلوث الهواء او الماء او التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية اللاعضوية الضارة او بسبب الازدياد او النقص في بعض المكونات الاساسية فى البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحصل ذلك من جراء تدخلات الانسان او بفعل بعض الظواهر الطبيعية. ويعد خصيصا تلوث المياه من اهم مشاكل التلوث لما للماء من دور

كبير فى الحياة اليومية، اذ ان الماء يكمن فيه سر الحياة لكل من دب على الارض وما يخرج من نبات فضلا عن ان الماء يعد عنصرا اساسيا في الصناعة، اذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تتطلبها كل صناعة. وياخذ تلوث المياه صورا متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية او المبيدات او المنظفات او التلوث الناتج عند الاثراء الغذائي او التلوث الحراري او التلوث بالمواد النفطية او غيرها الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا. وتعد الاصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب فى ذلك إلى اهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفى الطباعة وفى الوان التصوير الفوتوغرافي وكمضافات فى الصناعات النفطية فضلا عن استخدامها في مجالات واسعة اخرى لا مجال لحصرها هنا. وينتج من هذه الاصباغ سنويا ما يقارب ١٠٦٧٥ طن في انحاء العالم كافة. ويستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة(١). ويفقد ما يقارب ١٠–١٥ من هذه الأصباغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة (٣،٢) والتي تطرح الى مصادر المياه او التربة مسببة مشاكل كبيرة للنبات والحيوان والانسان.

اتجه العديد من الباحثين بعد تفاقم مشاكل التلوث في السنوات السابقة الى التفكير في إيجاد طرق ملائمة ومناسبة لإزالة هذه الملوثات التي أصبحت مشكلة حقيقية ولاسيما عند مستويات وتراكيز واطئة، اهم التقنيات التي استخدمت لمعالجة التلوث هي الامتزاز **(Adsorption)** على سطح صخري او طيني وأيضا بعض الطرائق الكيميائية مثل السيليكا جل، والكاربون المنشط، والتشبع بالأوزون **(Ozonation)**، والتنافذ العكسي (٤) إحدى اهم التقنيات المستخدمة هو الامتزاز بسبب الكفاءة العالية في تنقية المياه واستخدامه السهل لهذا الغرض وكلفته الواطئة اقتصاديا بمقارنته مع الطرق الأخرى. في الآونة الأخيرة توجه العديد من الباحثين الى تطوير مادة مازة جديدة باستخدام بعض المواد طبيعية المنشأ واي صناعة في وقتنا الحالي لا تكاد تخلو من وحدات معالجة ملوثات المياه قبل طرحها الى البيئة.

((**الفصل الأول**))

المقدمة Introduction:

١–١ : الأمتزاز Adsorption.

تعريفه Definition:

يعد الأمتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح **(Chemistry Surface)**، إذ أضحى الأمتزاز والعامل المساعد حاليا علمين بالغي الأهمية، لا تكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة فى عصرنا الحالي من الاستفادة منهما، كما وان صناعات البترول والزيوت والألبان والأصباغ خير

مثال على أهمية الأمتزاز والفعل المساعد فى نموها وتطورهـا (٥). إن الاسـتفادة مـن تطبيقـات الأمتزاز لا تقتصر على الجانب الصناعي وإنما تتعدى إلى جوانب أخرى من أهمها التلـوث البيئـي والمجالات الطبية وما يتعلق منها في معالجة حالات التسمم وتحضير العقاقير فهو يعد من الوسـائل التي تعمل على إزالة الملوثات العضوية والغير العضوية من محاليها المائية والكحولية أو مزيجهمـا عند تراكيز واطئه يتعذر إزالتها بالطرائق الكيميائية أو البايلوجية التقليدية. (٦,٧)

هو ظاهرة التصاق او تجمع مادة غازية او سائلة بشكل جزيئات او ذرات او ايونات لمادة يطلق عليها المادة الممتزة (adsorbate) على سطح مادة اخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة (adsorbent).

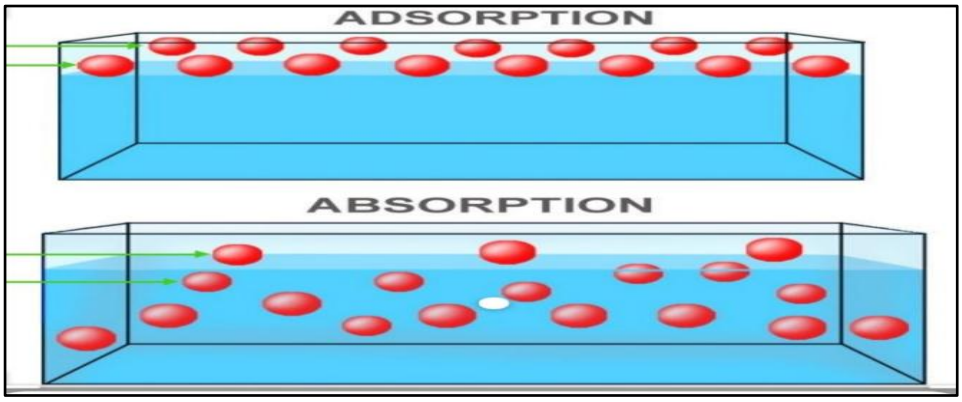
والأمثلة على الأمتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيـواني وفيـه تتجمع جزئيات الحامض على سطح دقائق الفحم، وأمتزاز الهيدروجين على أسطح بعض الفلـزات كالنيكل والحديد.

قد يقتصر الأمتزاز على تكوين طبقة جزئية واحدة على السـطح المـاز، وتـدعى عندئـذ بالأمتزاز الأحادي الجزئية (**Adsorption Unimolecular**). ويشمل الأمتزاز احيانا على تكـوين عدة طبقات جزيئية على السطح المـاز وتسـمى العمليـة عندئـذ بـالأمتزاز متعـدد الجزئيـات (**Adsorption Multimolecular**) يصحب الأمتزاز عادة نقصـان فـي الطاقـة الحـرة (**AG Energy Free**) للسطح الماز (**Adsorbent**)، كما يرافقة نقص في الأنتروبي (**ΔS**) **Entropy** لان الجزئيات التى تعاني الأمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض من درجات حريتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الأمتزاز. ويترتب على تناقص الطاقة الحـرة **ΔG** والانتروبي **ΔS** في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري (**Content Heat**) (**ΔH**)) .

بموجب العلاقة الثرموداينمكية التى تربط الكميات الثلاث معا فى درجة حرارة معينة:-

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

وبالاستناد على هذه العلاقة فانة قيمه الانثالبي ذات قيمه سالبة وبصورة عامة سوف يكـون الامتزاز عملية باعثة للحرارة وهذا لا مانع من أن يكون الامتزاز ماص للحرارة.(٩,٨)



(١-١) شكل يوضح حدوث عملية الامتزاز (١٠)

١-٢ : أنواع الامتزاز Types of Adsorption

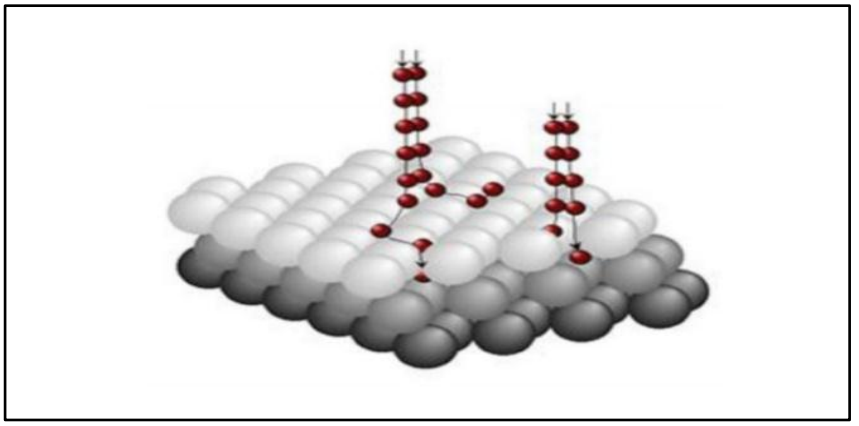
يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات او ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح المـاز من حيث نشاطه الالكتروني. وعليه يمكن ان يصنف الامتزاز على نوعين :

١. الامتزاز الفيزيائي ADSORPTION PHYSICAL

ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي او امتزاز فاندرفالز (**Waals Adsorption Vander**) عبارة عن قوى تجاذب طبيعية (على نمط القوى التي تسبب اسالة الغاز) تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات او الايونات التي تم امتزازها بتكوين عدة طبقات جزيئه على السطح الماز.(١١) ويكون الامتزاز الطبيعي شبيها في طبيعه وميكانيكيه بظاهرة تكثف بخار المادة مع سطح السائل المادة نفسها (١٢). والقوة المؤثرة في الامتزاز الفيزيائي وهي قوى فاندر فالز هي قوى فيزيائيه طبيعية ضعيفة تعمل على جهل السطح الماز والمادة التي تعاني امتزاز في حالة من التوازن كلما زاد اقترابها من السطح ،اي أنة لا توجد مشاركه ام مساهمه أو فقدان في الالكترونات للسطح الماز والمادة الممتزة تحدث بسبب قوى التشتت الغير القطبية وتعرف بأنها نوع من التداخلات الجزيئية المتبادلة بين السطح الماز والمادة الممتزة لذلك فأنا قد يتعدى الطبقة الواحدة إلى عدة طبقات من المادة الممتزة على السطح عند ظروف مناسبة.(١٤,١٣)وتعد قيمة حرارة الامتزاز من احسن المعايير المستخدمة للتمييز بين نوعى الامتزاز الفيزيائي والكيميائي اذ تكون قيمتها فى الامتزاز الفيزيائي اقل من (40mol/J) حوالي(25mol/J) فهو يحدث فى الظروف الاعتيادية وعند الدرجات الحرارية المنخفضة أي ان طاقة تنشيطه واطئة، وتكون للذرة او الجزيئة الممتزة على السطح في هذا النوع قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة ويمكن ان تتجمع المادة الممتزة بطبقات على السطح الصلب ويسمى بذلك امتزاز متعدد الجزيئات. (١٥)

خصائص الأمتزاز الفيزيائي:-

- ينخفض الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة.
- المزيد من مساحة السطح هو معدل الامتزاز.
- يعتمد الامتزاز أيضًا على تركيز المذاب في المحلول.
- يعتمد الامتزاز أيضًا على طبيعة الممتزات. (١٦)



شكل (١-٢) الامتزاز الفيزيائي (١٧)

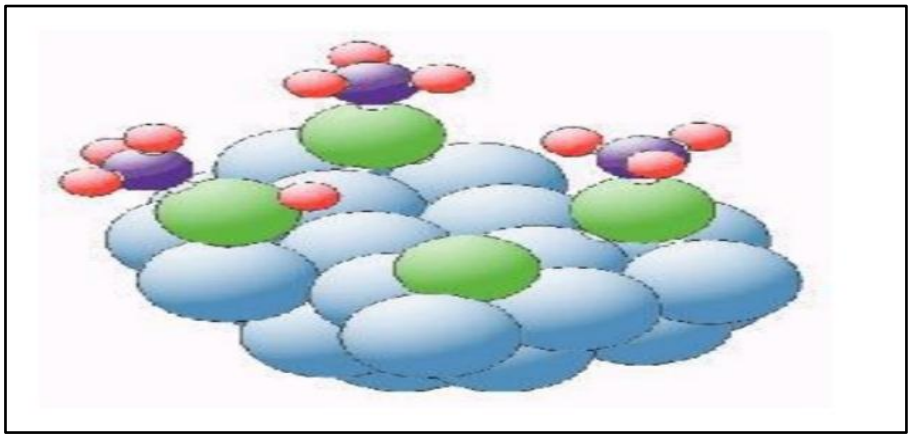
٢- الامتزاز الكيميائي ADSORPTION CHEMICAL

يعرف بالامتزاز النشط من ميزاته تكوين اصرة كيميائية بين السطح والـذرات الجزيئـات الممتزة علية ،ويصاحب هذا النوع من الامتزاز تكوين طبقة أحادية الجزيئه على السطح الماز ويحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح النشطه الغير مشبعة الالكترونيا اذا تميل فئة السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات الجزيئات التي يتم امتزازها على اللسطح ومن أهم ما يميز هذا النوع انة يمتاز بالخصوصية يحدث في ظروف معينة ولا يحدث في سطح اخر عند الظروف نفسها أو أنة قـد لا يحدث على السطح نفسة عند تغير هذا الظـروف مـن ضـغط ودرجـة الحـرارة.(١٨-١٩-٢٠).ويحدث هذا النوع انتقال الالكترونات بين الدقيقه الممتزة ذرات السطح الماز وبذلك بعـد هـذا الامتزاز الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي لذلك سوف يحتاج إلى طاقة تنشـيط عاليـة تقـدر ب (KJ/mol85) ويكون هذا النوع من الامتزاز الغير العكسي ومحدد بطبقه امتزاز أحاديه.

خصائص الامتزاز الكيميائي :

- العملية المحددة تعني أنها ستحدث فقط إذا كان هناك تكوين رابطة كيميائية بين الممتز والامتزاز.
- إنها عملية طاردة للحرارة وتكون العملية مصحوبة بزيادة في درجة الحرارة.
- يحدث ببطء عند درجة حرارة منخفضة ويحدث بمعدل أعلى مع زيادة الضغط.
- يكون الامتصاص الكيميائي متناسبًا بشكل مباشر مع مساحة السطح وبالتالي يـزداد مـع زيـادة مساحة السطح.

- بما أن العملية تنطوي على تكوين رابطة كيميائية، فإن المحتوى الحراري مرتفع يتطلب طاقة معينة من التنشيط.(16)



شكل (١-٣) الامتزاز الكيميائي (21)

جدول (١-١) الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي(22)

ت	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
١-	الروابط بين جزئيات المادة الممتزة وسطح الامتزاز روابط طبيعية	الروابط بين جزئيات المادة الممتزة وسطح الامتزاز روابط كيميائية تتضمن انتاقل ألكترونات
٢-	حرارة الامتزاز أقل من ٤٠ جول/مول	حرارة الامتزاز تتراوح بين (٤٠-٤٠٠) كيلو جول/مول
٣-	يحدث مع كل أنظمة غاز صلب بشرط توافر ظروف مناسبة من الضغط ودرجة الحرارة وهو من النوع الاختياري.	يحدث فقط في حالة إمكانية الانتقال الإلكتروني بين الغاز والسطح الصلب وهو من النوع الاختياري

١-٣ اهمية الامتزاز The importance of adsorption.

يدخل الامتزاز والفعل المساعد في معظم العمليات الحيوية التي تحدث في أجسام الكائنات الحية، ويعود الفضل في ثبات الغرويات والمستحلبات وسير عمليات الفصل الكروماتوغرافي والتبادل الابواب آلة دور الامتزاز على السطوح، والامتزاز فعلة المباشر في تاكل الغازات والمعادن (٥) ويعد الخطوة التالية في اي تفاعل كيميائي غير متجانس، وعلية فانة تفهم هذه التفاعلات يتطلب البحث عن كيفية حدوث الامتزاز وفهم العوامل التي تتحكم فيه.

وتستعمل تقنية الامتزاز لإنجاز كثير عن عمليات الفصل ولاسيما تلك التي يتعذر إنجازها أو يكون إنجازها غير عملي وغير مجدي باستعمال الطرق التقليدية المعروفة مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى الاستعمال المنظمة ذات الأساس الغشائي (٢٣) .ربما تقع أكثر التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز شيوعا ضمن الاصناف المتاحة وتقنية (٢٤) المياه الملوثة ولاسيما تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي؛ وذلك لأزاله اي اثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة من التلوث وتوسع تطبيق الامتزاز في الاواني الأخيرة بسرعه كبيرة جدا ؛بسبب الحاجة المتزايدة إليها وارتفاع المتطلبات البيئة بصورة واسعه كما ونوعا وسهل هذا التطبيقات التطور

التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير المواد الماز وهذا الأمر يساعد على إنجاز كثير من التطبيقات المهمه في عمليات الامتزاز والاغراض متنوعه.

١-٤ : العوامل المؤثرة على عمليه الامتزاز:

Factors affecting adsorption

١-٤-١ تأثير درجة الحرارة Temperature effect

يعد تأثير درجة الحرارة من العوامل المهمة والمؤثرة على مادة الامتزاز عن طريق تأثيرها في التداخلات بين المادة الممتزة والسطح،والتداخلات التي تحدث بين جزيئات المادة الممتزة نفسها وكذلك تداخلات المذيب مع السطح وفي تداخلات المذيب نفسة (٢٥)وعملية الامتزاز تتم بزيادة معدل الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع انخفاض الحراة، على الرغم من ذلك فان عملية الامتزاز تعد عملية باعثة للحرارة (Exothermic)، ومدى الامتزاز في درجات الحرارة المنخفضة سوف يزداد وينخفض strength ionic of Effect مع ارتفاع درجة الحرارة(٢٦).

١-٤-٢ تأثير الدالة الحامضية Effect of acidic function

تؤدي تغيير حموضة المحلول (فعالية ايون الهيدروجين) دورا رئيسا في عملية الامتزاز وذلك يحدث بسبب تأثير الدالة الحامضية على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب. إذ أن التغيرات الحامضية التي تودي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول وتقلل من كمية للامتزاز على السطح (٢٧). (هذا التأثير يظهر من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على ايونات (H^-) و(H) ونتيجة لذلك فانها تؤثر إيجابا او سلبا على عملية الامتزاز وتؤثر أيضا على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز وفي كمية او سعة المادة الممتزة على سطح المازة من مركب الى مركب اخر (٢٨)

١-٤-٣ طبيعة المادة الممتزة nature of the adsorbent

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من إذ الخصائص الفيزيائية إذ يـزداد الامتـزاز بزيادة الكتلة. الجزيئية للمادة الممتزة، كما عملية الامتزاز تتأثر بالخصائص الكيميائية للمادة الممتـزة من إذ وجود المجاميع الفعالة والمستقطبة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، فضـلا عـن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، إذ كلما كانت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول اقل كلمـا زادت سعة الامتزاز. هذه العوامل جميعها لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة الممتزة وكفـاءة الامتزاز، وهذا الاختلاف في الصفات يؤدي الى حدوث الامتزاز لاحد المكونين عوضا عن الاخر أي حدوث امتزاز انتقائي (adsorption Selective) ولاسيما في الأنظمة ذات المكونات المتعددة (٢٩)

١-٤-٤ طبيعة المادة المازة The nature of the adsorbent

تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الكيميائية والفيزيائية، وبصورة أساسية علـى التركيـب الكيميائي المساحة السطحية للسطح الماز في ما يتعلق بوجود المجاميع القطبيـة أو المجـاميع غيـر القطبية ووجود المجاميع القاعدية او الحامضية وتوزيع وحجم المسامات على السطح تأثير ظاهر في عملية ٠الامتزاز، إذ إن المساحة السطحية لها تأثير كبير في عملية الامتزاز، فكلما المساحة السطحية زادت بنقصان حجم دقائق المادة المازة كلما ازداد عدد المواقع الفعالة على السـطح المـاز، وهـذا يؤدي الى زيادة في سعة الأمتزاز(٣١,٣٠)

١-٤-٥ المساحة السطحية للسطح الماز:

The surface area of the Mez surface

يزداد الامتزاز بزيادة المساحة السطحية للسطح الماز، وهذا يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، لذلك يعد من العوامـل المهمـة فـي الامتـزاز (٣٣,٣٢)

١-٤-٦ تركيز المادة الممتزة adsorbate of Concentration

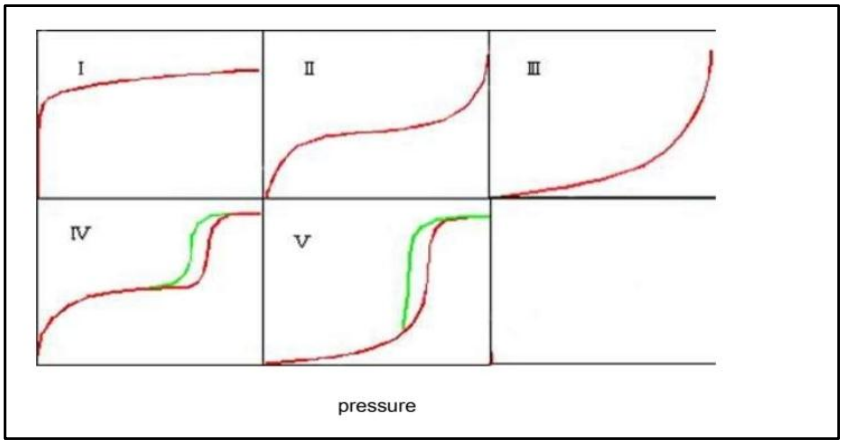
مع زيادة التركيز تزداد كمية المادة الممتزة، وذلك يؤدي الى زيادة في سعة الامتـزاز بسـبب زيادة معدل انتشار وانتقال الكتلة على السطح الماز. (٣٤)

١-٥ ايزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherm

يعرف متساوي درجة الحرارة (الإيزوثيرم) بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة (Qe) على سطح ما، وتركيز الإتزان (Ce) للمادة الممتزة في المحلول عند درجة حرارة ثابتة ،ويمكن تعريفه على أنه وصف للعلاقة بين كمية المادة الممتزة (Adsorbate) على سطح المادة المازة (Adsorbent) ،والتركيز الإبتدائي للمحلول عند درجة حرارة ثابتة (٣٥) والإيزوثيرم عبارة عن علاقة رياضية يثم اشتقاقها وتطويعها لوصف نظام إمتزاز معين للحصول على بعض البيانات الضرورية ذات العلاقة الضرورية بطبيعة المواد المازة والممتزة ودراسة كفاءة الإمتزاز. وتختلف إيزوثيرمات الإمتزاز بالاعتماد على ميكانيكية الإمتزاز وطاقة الإمتزاز، تصنف إيزوثيرمات الإمتزاز استنادا على تصنيف Emmett Brunauer (٣٦) إلى أنواع من (٣٨,٣٧) كما مبين في الشكل (٢-١)

الشكل (١ – ٤) تصنيف Brunauer لايزوثيمات الامتزاز (٣٩)

يبين الصنف (I) إن كمية المادة المميزة من قبل كمية محددة من المادة المازة تزداد بشكل كبير جدا بازدياد التركيز وتتوقف هذه الزيادة عندما يغطي السطح الماز بجزيئات المادة المميزة، إما الصنف (II) فيكون الأمتزاز عنده متعدد الطبقات وغالبا ما يحدث عند امتزاز الغازات إذ يشير إلى

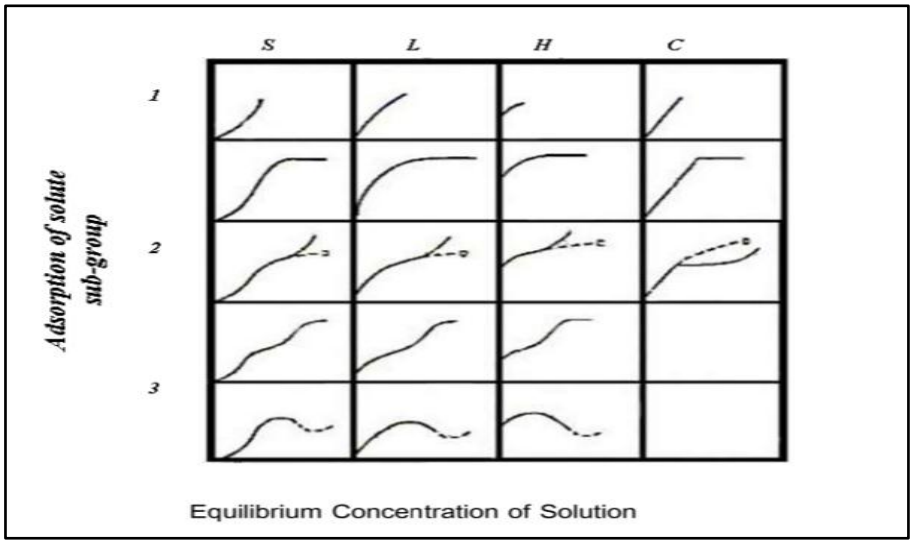


أن الأمتزاز يزداد زيادة كبيرة جدا عندما يبدأ تكاشف الغاز. الصنف (III) يكون التداخل فيه بين الطبقة الأولى وبين المادة المميزة أضعف بكثير من التداخل مع الطبقة الثانية، أما الصنف (IV) فهو يحتوي على حدين لكمية المادة المميزة بدل الحد الواحد الموجود في الصنف (I). الصنف (V) فهو اقتراح مشترك للصنفين () و(II) وعلى العموم يكون الأمتزاز الكيميائي من النوع (I) بينما الامتزاز الفيزيائي محتمل أن يمثل الأنواع الخمسة.

أما العالم [Giles] فلقد صنف ابن ارگاد من أربعة أصناف رئيسة هي (S , L , H , C) وتوجد ضمن هذه الأصناف الرئيسة مجاميع ثانوية هي (١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، max).

الشكل (١-٥) أنواع مختلفة من ايزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيف (Giles)

يشير الصنف **(S)** إلى أن المذيب قد يعاني أمزازة شديدة على السطح الماز ويكون توجه



الجزيئات المميزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز.

إما الصنف **(L)** فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما إن الأمتزاز يكون أحادي الطبقة.

ويلحظ الصنف **(H)** في المحاليل المخففة جنة وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات.

الصنف **(C)** إلى حصول امتزاز كيميائي إذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت (ty **Constant partition)** بين المادة المميزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى.

١-٥-١ معادله لانكماير للامتزاز : Langmuir Adsorption Equation

وضع العالم Langmuir معادلة خاصة بالامتزاز اعتمادا على افتراضات نظرية، إذ وضعت المعادلة أساسا لتفسير امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة. افترض Langniuir أن الغازات المميزة لا يمكن أن تكون أكثر من طبقة واحدة أحادية الجزئية كما أنه صور عملية امتزاز الغازات بأنها عمليتان متعاكستان وهي تكاثف الحالة الغازية على السطح وتبخر الجزيئات من السطح إلى الحالة الغازية عندما يبدأ الامتزاز فان أي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمر عليه وباستمرار عملية

الامتزاز يصيح من غير الممكن أن تمتز كل جزئية تصطدم بالسطح بل إن الجزئية التي تمتز هي التي تصطدم بموقع فارغ فقط (٤٠). كذلك يمكن تطبيق معادلة Langmuir لامتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة، إذ يمكن التوصل إلى معادلة لانكماير التي تعبر عن عملية الامتزاز من المحاليل بالمعادلة الآتية (٤١) :

$$Ce/qe=1/KL\ qm+Ce/qm \quad \ldots\ldots 1-1$$

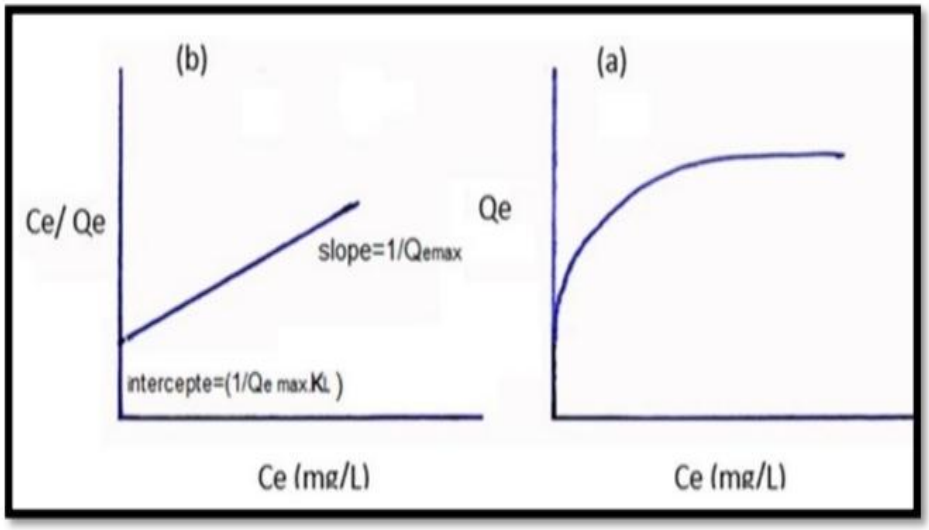
حيث :-

Ce :- تمثل تركيز المذاب عند الاتزان mg/L.

qe:- تمثل كمية المادة الممتزة mg/g.

qm:- تمثل كمية المادة الممتزة نظريا ووحدتها mg/g

KL:- يمثل ثابت الانكماير التجريبي ويمكن الحصول علية عن طريق رسم العلاقة بين Ce/qe وCe وكما موضح في الشكل (١-٦):



الشكل(١-٦) (a) ايزوثيريم لانكماير للامتزاز.

(b) صورة خطية لايزوثيرم لانكماير.

١-٥-٢ معادلة فريندلش للامتزاز Freundlich Equation Adsorption

وضع العالم الألماني Freundlich معادلة وصفية مهمة في الامتزاز (٤٢) تعالج الأمتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك الامتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وانما متعدد الطبقات (Multilayer). إن هذه المعادلة خاصة بالامتزاز من المحاليل على السطوح غير المتجانسة (Heterogeneous) المعادلة هي :-

$$Lnqe=logKf+1/n\ lnCe \quad \ldots\ldots 1-2$$

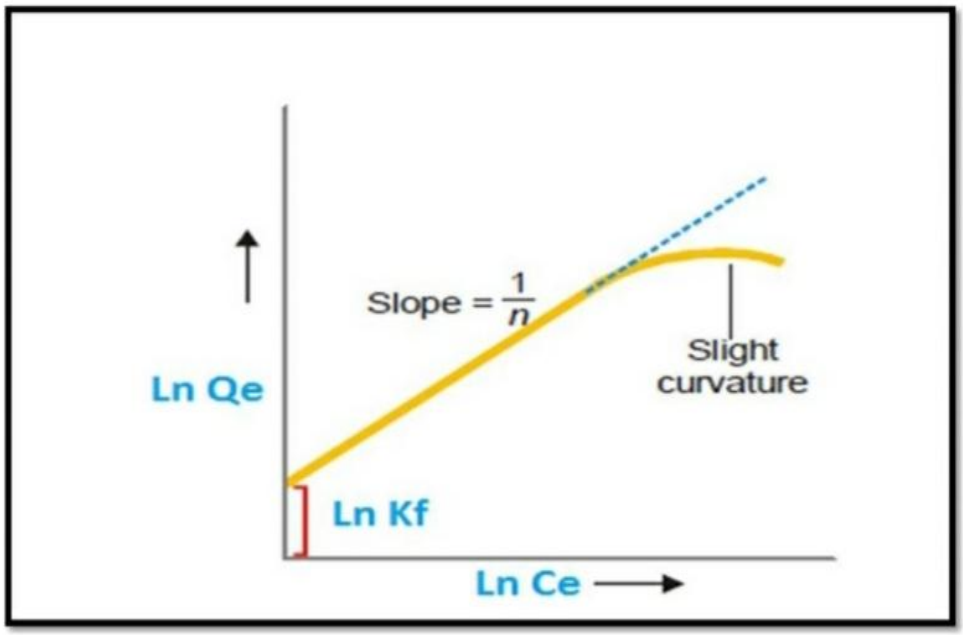
حيث:-

Ce :-تمثل تركيز المذاب عند الاتزان mg/m.

qe :- تمثل كمية المادة الممتزة mg/g.

Kf:-يمثل ثابت فريندلش التجريبي وهو معانا الامتزاز أو التوزيع.

1/n :-ثابت يعبر عن شدة الامتزاز وكلما يقترب من الصفر يعني السطح أكثر تجانسا.



شكل (١-٧) صورة خطية لايزوثريم فريندلش للامتزاز.

١-٦ السطح الفحم المشتق من بذور الرمان

Surface charcoal derived from pomegranate seeds

هو عبارة عن مادة سوداء خفيفة الوزن وسريعه الاشتعال مكونة من مادة الكربون ورماد الكربون وذلك نتيجة نزع الماء والمكونات المتطايرة من المواد النباتية أو الحيوانية الفحم النباتي ينتج عن عملية معالجة الخشب، أو قشور جوز الهند حراريًّا من دون وجود الهواء، وعلى درجات عالية تتراوح من ٦٠٠ – ٩٠٠ درجة مئوية. وهو معروف منذ القدم بخصائصه المطهّرة، حيث قام كيميائي فرنسي في عام ١٨١٣ بإثبات معارضته لقضية ما، بابتلاع الزرنيخ مغلّفًا بالفحم، من دون أن يعرّض صحته للخطر.(٤٣).

شكل (١-٨) يبين الفحم النباتي (٤٣)

مميزات الفحم النباتي :

١- توفير الطاقة اللازمة للتدفئة والطهي.

٢- منح الطاقة التي تحتاجها المصانع لتصنيع مختلف المنتجات.

٣- قلة تكلفة انتاجة.

٤- سهولة عملية نقل من مكان إلى آخر.

٥- توفير مساحة شاسعة لتخزينه

١-٧ طريقة تصنيع الفحم النباتي

طريقة صنع الفحم النباتيّ تُختار المناطق الواسعة ذات التربة الرمليّة التي تبعد عن الحدائق، والمباني السكنيّة. تُجمع القطع الخشبيّة، وتُكوّم مع بعضها البعض. تُوضع أكوام الخشب في التربة الرملية، وذلك عن طريق عمل حفرة بيضاوية الشكل، أو يُوضع الخشب داخل التربة دون عمل حفرة، أو عمل حدود في التربة ووضع الأخشاب بها مع عمل حفرة صغيرة لردم الجمر، كما يُمكن وضع الأخشاب في حفرة داخل التربة، وتغطيتها بالطين. يُحدد اتجاه الهواء عن طريق نثر حفنة من التراب ومراقبة اتجاه غبارها. تُشعل أكوام الخشب باتجاه حركة الهواء من الطرف، وتُدفن الأكوام في التراب، أو تُشعل من الوسط، ويُحرك الجمر، ويُدفن في حفرة جانبية، ثم تُجمع الأكوام على بعضها، وتُكرر العملية، أو تُشعل أكوام من الطرف، وتُدفن على شكل أكوام صغيرة. يُترك الجمر على هذا الحال لمدة لا تقلّ عن أربع وعشرين ساعة. يُزال التراب عن الأكوام، ويتم التأكد من عدم وجود حرارة للفحم، ثم تُجمع، وتُوضع في أكياس خاصّة، وتوزع وطريقة تحضيرة تسمي بالتقطير الاتلافي (الحرق بمعزل عن الهواء) إن وجود الأنسجة النباتية في الفحم النباتي والحجري يدل على أنهما من

أصل نباتي. والفحم النباتي يصنعه الإنسان بتسخين الخشب، ولونه الأسود سببه وجود عنصر الكربون، أما كون الفحم النباتي أخف من الخشب فلأن الخشب يفقد كمية من الماء عند تحويله إلى فحم نباتي وتزداد نسبة المسامات فيه. والماء في الخشب هو المسئول أيضاً عن الدخان الكثيف عند حرقه. أما كون الفحم الحجري أثقل من الفحم النباتي فيرجع إلى المكونات المعدنية التي توجد في الفحم الحجري ولا توجد في الفحم النباتي.(٤٤,٤٥).

١-٨ مواصفات الفحم الجيد

وهناك عوامل كثيرة تحدد جودة الفحم المنتج بواسطة أي طريقة لإنتاجه وهذه العوامل هي :-

١- نوعية الأخشاب المستخدمة:

حيث لنوع الخشب أهمية كبري لجودته ومنذ قديم الأزل يعرف الفلاح المصري هذه المعلومة فمثلا في مصر والدول العربية يفضلون الفحم الناتج من خشب أشجار الحمضيات مثل شجر البرتقال والجوافة والمانجو والزيتون وهي أفضل الأنواع لإنتاج فحم جيد وهذا يرجع لمكونات السيليوز المكون الرئيسي للخشب وتفاوت نسب امتصاصه لمكونات التربة.

٢- نسبة الكربون:

ودرجات الحرارة لها أهمية كبري في جوده الفحم المنتج وكلما زادت درجات الحرارة عن ٤٠٠ درجة مئوية قلت جودة الفحم الناتج حيث ينخفض الكربون وهو المكون الرئيسي للفحم الجيد.

٣- نسبة الرطوبة في الفحم :

وهي أيضا من عوامل جوده الفحم فكلما ذادت نسبة الرطوبة قلت جودته.

٤- كمية الرماد الناتج ولونه :

ويحدده أيضا المكون الرئيسي للخشب المستخدم وكمية الأملاح والمكونات التي تتخلل السليلوز.

٥-حجم الفحم :

ينتج عن صناعة الفحم وتداوله ونقلة من مكان إلي آخر ينتج عن ذلك تكسر نسبة لا بأس بها من الفحم الذي لا يصلح للاستخدام فللحجم المناسب أهمية أيضا.(٤٦)

١-٩ صبغة الرودامين Rhodamine 6G

هي صبغة عائلة رودامين عالية الفلورسنت. غالبًا ما يستخدم كصبغة تتبع داخل الماء لتحديد معدل واتجاه التدفق والنقل. تتألق أصباغ رودامين ويمكن بالتالي اكتشافها بسهولة وبتكلفة زهيدة باستخدام أجهزة تسمى مقاييس الفلور. تستخدم أصباغ رودامين على نطاق واسع في تطبيقات

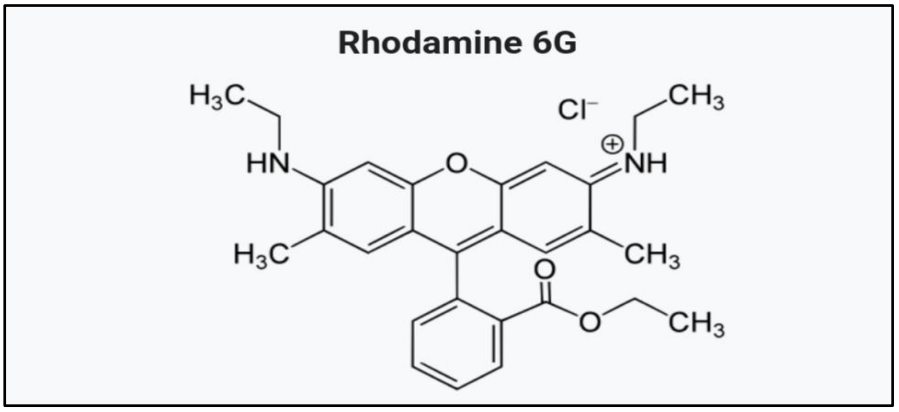
التكنولوجيا الحيوية مثل الفحص المجهري الفلوري، قياس التدفق الخلوي، مطياف الارتباط الفلوري. الصيغة الكيميائية هي $C_{28}H_{31}N_{203}Cl$ الكتلة المولية ٤٧٩.٠٢ غم / مول.

شكل (١-٩) Rhodamine 6G في الماء

تبدو هذه الصبغة بشكل مسحوق صلب محمر داكن أو بني أو أسود متبلور صلب الكثافة ١.٢٦ جم / سم ٣ الذوبان في الماء ٢٠ غم / لتر (٢٥ درجة مئوية) الذوبان في الميثانول ٤٠٠ جم /لتر. صبغة رودامين6G، وتذوب في الماء والكحول وفي الايثانول لتشكل محلولا متفلور (٤٧).

شكل (١-١٠) تركيب الكيميائي ل Rhodamine 6G (٤٨)

١- ١٠ المسح في الادبيات Literary reviews



لقد تم تطبيق الأصباغ في جميع مجالات حياتنا اليومية تقريبا من أجل طلاء وصباغة الورق والجلد والملابس، وما إلى ذلك. حتى منتصف القرن التاسع عشر، كانت الأصباغ المطبقة ذات أصل طبيعي. تم استخدام أصباغ غير عضوية مثل أكسيد المنجنيز والهيمانتين والحبر. بالإضافة إلى ذلك، تم تطبيق الأصباغ العضوية الطبيعية، وخاصة في صناعة النسيج. هذه الأصباغ هي جميع المركبات العطرية التي تأتي أساسا من النباتات، مثل (اليزارين والنيلي). ولدت صناعة الأصباغ

الاصطناعية في عام ١٨٥٦ عندما كان الكيميائي الإنجليزي "وليام هنري بيركين"، في محاولة لتجميع الكينيين الاصطناعي لعلاج الملاريا، حصل على أول صبغ اصطناعي يدعى" البنفسجي" (الأنيلين، الصبغة الأساسية). قام براك ببراءة اختراعه وقام بتأسيس خط إنتاج، سيتبعه الأخرون وريبا. تم تحفيز هذه العملية من خلال اكتشاف الهيكل الجزيئي للبنزين في عام ١٨٦٥ من قبل "éKekul". ونتيجة لذلك، في بداية القرن العشرين، كانت الأصباغ الاصطناعية تقريبا تحل محل الأصباغ الطبيعية تماما. (٤٩)

***لقد تمكن الباحث درس (د. موسى عمران وجماعته)** تحضير صبغة ثنائية الازو [١، ١- Bi phenyl]-4□, 4'-bis- [Resorcinol] 4, 4'diylbis- (azo)]-bis- 4, 4 ودراسة ثر وديناميكية لامتزازها على سطح الفحم النباتي وحدد زمن وتركيز الاتزان طيفيا بواسطة جهاز الأشعة المرئية- فوق البنفسجية، وطبقت معادلتي فرندلش ولانكماير الايزوثيرميتن على النتائج المستحصلة، وأوضحت النتائج أن الامتزاز على سطح الفحم يتبع معادلة فرندلش (Frendlich) للامتزاز ومن نوع S4 عند مدى من درجات الحرارة (٢٩٨-٣٢٨K)، كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة والحامضية في امتزاز الصبغة على سطح الفحم المنشط وأوضحت النتائج أن كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الجرارة أي أن الامتزاز ماص للحرارة Endothermic وزيادة قاعدية المحلول، كما تم حساب الدوال الثرموداينمكية ($\Delta S°$, $\Delta H°$, $\Delta G°$).(٥٠)

***لقد قام العديد من الباحثون (٥١)**امكانية استخدام السطح المستخدم الطين خاوة كسطح مازة فعالة لإزالة صبغة الرودامين من المحاليل المائية حيث بلغت ازلة النسبة المئوية لصبغة الرودامينB على سطح الطين خاوة(٩٨.٢%).و النسبة المئوية للامتزاز تزداد بزيادة وزن المادة المازة وزيادة درجة الحرارة. بينت الدراسة ان للدالة الحامضية تأثير على النسبة المئوية لإزالة صبغة والرودامينB حيث وجد ان النسبة المئوية لأزاله صبغة الرودامينB تقل بزيادة الدالة الحامضية. من خلال الدراسة لحركية امتزاز صبغة والرودامين B يتبع معادلة المرتبة الثانية الكاذبة.

***لقد تمكن الباحثون كل من Panpailin (Suwaphit, Phoemphoonthanyakit Seeharaj)** من تقييم استخدام جزيئات الحديد النانوية المغناطيسية Fe_3O_4 في امتصاص محلول الرودامين 6G عن طريق مطيافية الامتصاص والفلورة باستخدام مطياف UV-Vis. تم تحديد آلية امتصاص رودامين 6G على Fe_3O_4 فيما يتعلق بجرعة الممتز (٢.٥-١٠ مجم / لتر) ووقت العلاج (٠-١٥٠ دقيقة). أظهرت البيانات التجريبية أن المحصول الكمي الفلوري للرودامين 6G يتناسب عكسيا مع النسبة المئوية لإزالة الصبغة. تم الحصول على أعلى كفاءة لإزالة الصبغة عند ١٠ مجم / لتر Fe_3O_4، وكانت سعة الامتزاز حوالي ١٥٠ مجم / جم، مع وقت

معالجة منخفض قدره ٣٠ دقيقة، بسبب الامتصاص النشط لـ Fe_3O_4. نعتقد أن دراستنا تقدم مساهمة كبيرة في الأدبيات لأنه تم العثور على جزيئات النانو المغناطيسية Fe_3O_4 لتكون قادرة على إخماد جزيئات صبغة رودامين G٦، مما سيساعد في القضاء على الملوثات السامة والخطرة من صبغ مياه الصرف الصحي، والتي تكون ضارة بطريقة أخرى البيئة وصحة الإنسان.(٥٢,٥٣).

***لقد تمكن الباحث (Wissam L. BBenyan)** من إزالة رودامين 6G من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز باستخدام بولي (حمض الفوماريك – حمض الأكريليك المشترك) كسطح ممتز. تمت دراسة العديد من المتغيرات التي تؤثر على الامتصاص بما في ذلك جرعة الممتزات ووقت التلامس ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة والقوة الأيونية. تشير النتائج إلى أن الهيدروجيل لديه قدرة قوية على إزالة صبغة رودامين 6G مباشرة من المحاليل المائية. يتم تحليل بيانات امتصاص التوازن باستخدام ثلاثة نماذج امتصاص شائعة: Langmuir و Freundlich و Temkin. يتم حساب المعلمات الديناميكية الحرارية ΔH و GΔ و ΔS لامتصاص رودامين 6G على هيدروجيل.(٥٤).

الهدف من البحث :

تهدف الدراسة الحالية إلى دراسة قابلية امتزاز الصبغه الرودامين G٦ على سطح الفحم المشتق من بذور الرمان عن طريق التالي :-

١- دراسة العوامل المؤثرة على كفاءة عملية الامتزاز للصبغه الرودامين من حيث تأثير الزمن، التركيز، ودرجة الحرارة وتأثير الدالة الحامضية.
٢- تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز بأنواعها على البيانات العملية بدرجة حرارة مناسبة.
٣- دراسة ثر وديناميكية وحركية عملية الامتزاز على الصبغه الرودامين.
٤- حساب دوال الدينمية الحراري ($\Delta S°, \Delta H°, \Delta G°$) لعملية الامتزاز.

((الفصل الثاني))

الجزء العملي Experimental Part

٢-١ الاجهزة المستعملة Lnstruments

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

- مقياس طيف ضوئي مرئي للأشعة فوق البنفسجية، شعاع واحد، UC٧٨٠، إنجلترا.

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

- حمام المائي كوريا.

3- Electronic balance , Sartorius Lab. L420 B , + 0.0001g , Germany

– ميزان الكتروني بمعمل سارتوريوس. L420 B، 0.0001g +.

4– pH – Meter , HANNA , Electronic Ltd , Romania

– مقياس الأس الهيدروجيني – Electronic Ltd،HANNA ، رومانيا

٢-٢ المواد الكيميائية المستخدمة

في الجدول جميع المواد الكيميائية المستخدمة بالإضافة إلى الماء المقطر لتخفيف المحاليل.

جميع المواد الكيميائية المستخدمة الجدول (٢-١).

الرقم	المادة	الصبغة الكيميائية	الكتلة الجزيئية	الشركه
١	Rhodamine 6G	C28H31N203Cl	g/mol٤٧٩.٠٢	
٢	الفحم المشتق من بذور الرمان			

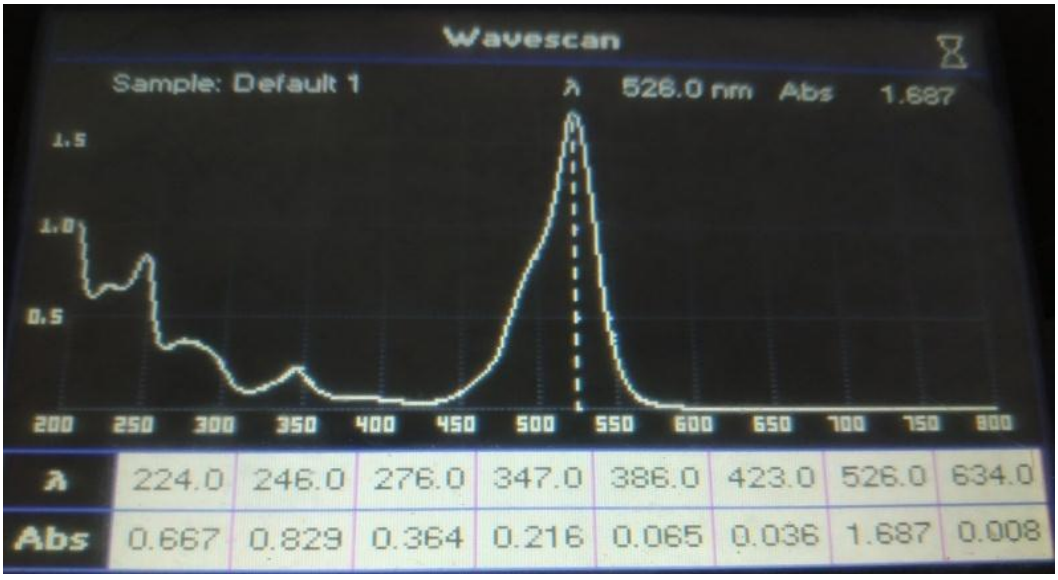
٢-٣ تحضير المحاليل القياسية Preparation of standard solutions

حضرت محاليل الصبغة المدروسة بأذابة(0.1) من الصبغة في ١ لتر من الماء لمقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز لغرض تعيين الطول الموجي الأعظم (و من هذا المحلول تم تحضير محاليل مخففة بتراكيز تراوحت من 1ppm الى 10ppm.

٢-٤ طيف امتصاص الصبغة ومنحني المعايرة

Dye the Curveof Ca1ibration and Spectra Absorption

لآجل تعيين الطول الموجي الذي يحصل عند أعلى امتصاص (1.687) للصبغة وباستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية وضمن المدى وجد إن قيمة للصبغة المستخدمة عند (526nm). ومن خلال تحضير محاليل عدة بتراكيز مختلفة ورسم قيمة الامتصاص مقابل التركيز.تم الحصول على منحني المعايرة لكلا المادتين إذ كان مدى التراكيز المستعملة والتي تطاوع قانون لامبرت بير بين (1–10ppm).



شكل(٢-١) طيف UV–VIS للصبغة الرودامين.

جدول (٢-٢) قياسات الامتصاصية لمنحني المعايرة

التراكيز	الامتصاصيات
1ppm	0.226
2ppm	0.361
3PPm	0.646
4ppm	0.825
5ppm	1.070
6ppm	1.238
7ppm	1.414

8ppm	1.547
9ppm	1.573
10ppm	1.687

٢-٥ تحديد زمن الاتزان لنظام الأمتزاز

Systems Adsorption for Time Equilibrium of Determination

لغرض تعيين الزمن اللازم لامتزاز صبغه على سطح يتم اظافة (0.05g) من السطح في خمس دوارق، بعدها تم إضافة (20mL) من صبغة (رودامين) بتركيز (10 ppm) في خمس دوراق وتم وضع هذه الدوارق الخمسة في حمام مائي Shaker (يحتوي على مسيطر درجة حرارة وهزاز)، وثبتت درجة الحرارة عند (293 K). تم رج الدوارق بسرعة (200 rpm) بفترات زمنية مختلفة. إذ كانت صبغة (رودامين) بمدة زمنية (نص ساعة، ساعة، ساعة ونص، وساعتين، ساعتين ونص)، وذلك عن طريق فصل الرائق عن الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وتم اخذ الرائق لقياس تركيز المحلول بواسطة جهاز مطياف الاشعة المرئية– فوق البنفسجية (UV–VIS) من خلال متابعة قياس تغير الامتصاصية مقابل الزمن نحدد زمن الاتزان للمادة الممتزة. وأوضحت النتائج ان افضل مدة زمنية لحدوث الاتزان لصبغة (الرودامين) هي ساعتين ونص.

٢-٦ ايزوثرمات الامتزاز : Adsorption isotherms

تم تعيين ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة الرودامين من خلال تحضير تراكيز مختلفة من المادة الصبغة (Adsorbate) وأضيف لكل (20ml) من هذه التراكيز(1 ppm – 9 ppm) ومن ثم يتم اضافة(O.O5g) السطح الفحم كمادة مازة (Adsorbent) ووضعت هذه المحاليل في جهاز الرج المسيطر على درجة الحرارة عند درجة (293K) ثم ضبط سرعة الرج (200 rpm). وعند مرور ساعتين ونصف تم فصلها عن جهاز الطرد المركزي وبعد قياس امتصاص المحاليل الرائقة بمطيافية الأشعة المرئية عند الطول الموجي الأعظم (526nm) ومن معرفة قيم الامتصاص تم تعيين التركيز عند الاتزان من منحني المعايرة وبعدها وجدت كمية المادة الممتزة.

جدول (٢-٣) قياسات الايزوثيرم

التراكيز	الامتصاصيات
1ppm	0.007
2ppm	0.36
3ppm	0.37
4ppm	0.50

5ppm	0.162
6ppm	0.233
7ppm	0.286
8ppm	0.246
9ppm	0.338
10ppm	0.411

٢-٧ تأثير درجة الحرارة Temperature effect

تم تعيين درجة الحرارة لصبغة الرودامين مع تغير درجات الحرارة عند (25C° و35C° و45C°) من خلال تحضير تراكيز مختلفة من المادة الصبغة (Adsorbate) وأضيف لكل (20ml) من هذه التراكيز(1ppm–10ppm)ومن ثم يتم اضافة(0.05g) السطح الفحم كمادة مازة (Adsorbent) ووضعت هذه المحاليل في جهاز الرج المسيطر على درجة الحرارة عند درجة (293K) ثم ضبط سرعة الرج (200 rpm). وعند مرور ساعتين ونصف تم فصلها عن جهاز الطرد المركزي وبعد قياس امتصاص المحاليل الرائقة بمطيافية الأشعة المرئية عند الطول الموجي الأعظم (526nm) ومن معرفة قيم الامتصاص تم تعيين التركيز عند الاتزان من منحني المعايرة وبعدها وجدت كمية المادة الممتزة.

جدول (٢-٤) قياسات درجات الحرارة

التراكيز	الامتصاصية عند 291K	الامتصاصية عند 298K	الامتصاصية عند 308K	الامتصاصية عند 318K
1ppm	0.226	0.008	0.15	0.021
2ppm	0.361	0.020	0.11	0.081
3ppm	0.646	0.037	0.029	0.035
4ppm	0.825	0.064	0.63	0.235
5ppm	1.070	0.142	0.098	0.344
6ppm	1.238	0.202	0.199	0.160
7ppm	1.41	0.219	0.139	0.192
8ppm	1.547	0.252	0.221	0.202
9ppm	1.573	0.482	0.541	0.358
10ppm	1.687	0.346	0.330	0.488

٢-٨ تأثير الدالة الحامضية Effect of acidic function

تم دراسة تأثير حامضية المحلول؛ وذلك عن طريق دراسة إيزوثيرمات الإمتزاز بأوساط مختلفة من الدوال الحامضية ضمن المدى (pH 10-2)، وتم تعديل حامضية المحلول عن طريق محاليل قياسية من هيدروكسيد الصوديوم للحصول على دالة قاعدية أو بإضافة حامض الهيدروكلوريك للحصول على دالة حامضية إذ يتم سحب عدة قطرات من المحاليل المحضرة ثم تقاس الإمتصاصية للمحاليل العشرة قبل الإمتزاز وذلك بعد وضع (ml20) من الصبغه في قنينة حجمية سعة (25 mL) وتضبط الدالة باستعمال جهاز قياس الدالة ثم يضاف لها الكمية المحسوبة من سطح الفحم المشتق من بذور الرمان، ثم توضع المحاليل في حمام مائي مزود بهزاز كهربائي عند درجة حرارة 298K، وعند الوصول إلى زمن الإتزان لكل صبغة يتم استخراج القناني من الحمام المائي ثم ترشح، وتقاس الإمتصاصية لكل منها ثم يتم حساب كميات الإمتزاز.

جدول (٢-٥) قياسات الدالة الحامضية

الإمتصاصية	الدالة الحامضية
0.850	**2=pH**
0.502	**4=pH**
0.389	**6=pH**
0.28	**8=pH**
0.239	**10=pH**

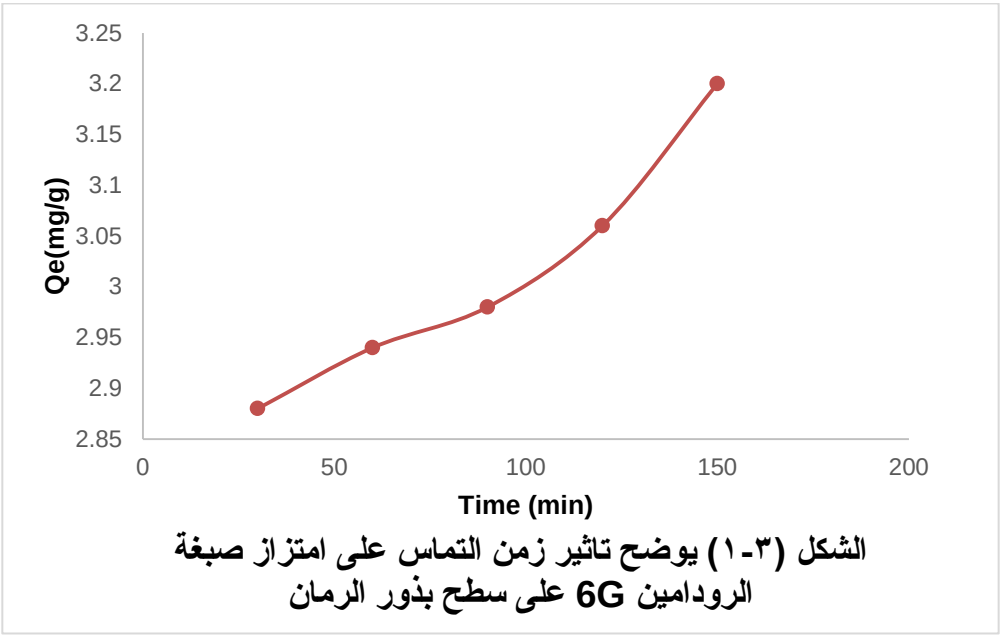
((الفصل الثالث))

النتائج والمناقشة Results and discussion

٣-١ زمن التماس (الاتزان): The effect of equilibrium time

يعد زمن الإتزان من المعطيات المهمة ولا سيما في أنظمة معالجة مخلفات المياه الصناعية، حيث أجريت عملية الامتزاز لحساب زمن التماس الصبغه قيد الدراسة على السطح الفحم المشتق من بذور الرمان حيث أظهرت النتائج ان افضل زمن الاتزان لصبغة (G6 هو min150) هي أكثر مادة ممتزة على السطح وان التناقص في التركيز هذه الصبغه بزيادة زمن الاتزان مع السطح ويوضح الشكل(٣-١) تأثير زمن الاتزان بالدقائق على القيم النسبة المئوية للإزالة وعند الدالة الحامضية 7،

ودرجة الحرارة 298K،وتشير النتائج إلى أن النسبة المئوية للإزالة الصبغه هـو 80%مـن كميـة الاتزان.

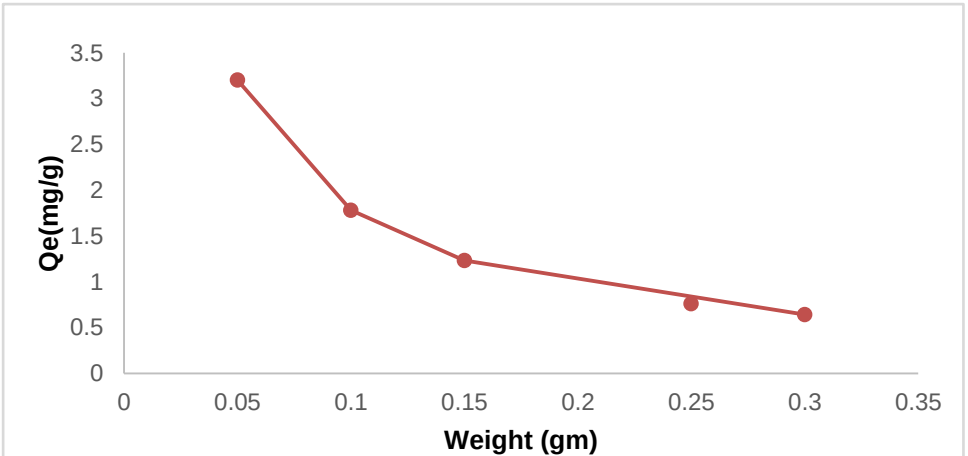


الشكل (٣-١) يوضح تاثير زمن التماس على امتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

٣-٢ تأثير كمية السطح الماز على عملية الإمتزاز:

Process Adsorption on Dosage Adsorbent of Effect

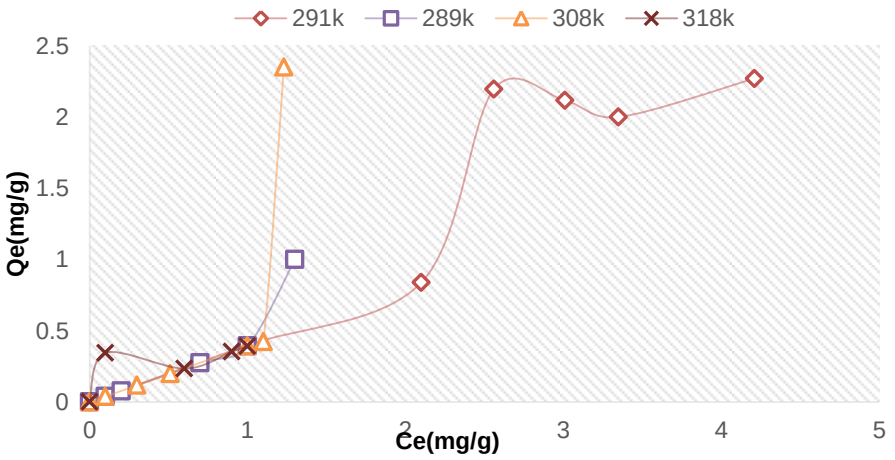
تعد دراسة تأثير وزن السطح الفحم على النسبة المئوية للإزالة مع ثبوت الزمن اللازم لحدوث عملية الإتزان وعند درجة حرارة 298K، ودالة حامضية(7-1)، وبتركيز ابتدائي (20mL)للصبغه المستعملة، إذ تم استعمال(٦) أوزان مختلفة (٠.٠٠٥، ٠.١، ٠.١٥، ٠.٣، ٠.٢، ٠.٢٥ mg) ولوحظ أن أفضل كمية من السطح الماز اي افضل وزن ل صبغه هو٠.٠٠٥ mgوحساب زمـن الاتـزان ل وزن الافضل حيث ظهرت (3.2) يقابلة أعلى نسبة من الإزالة الصبغه من محاليلهـا المائيـة هـي 80% كما مبين في الشكل (٣-٢).



٣-٣ تأثير التركيز الابتدائي للصبغة:

Concentration Dye Initial of Effect

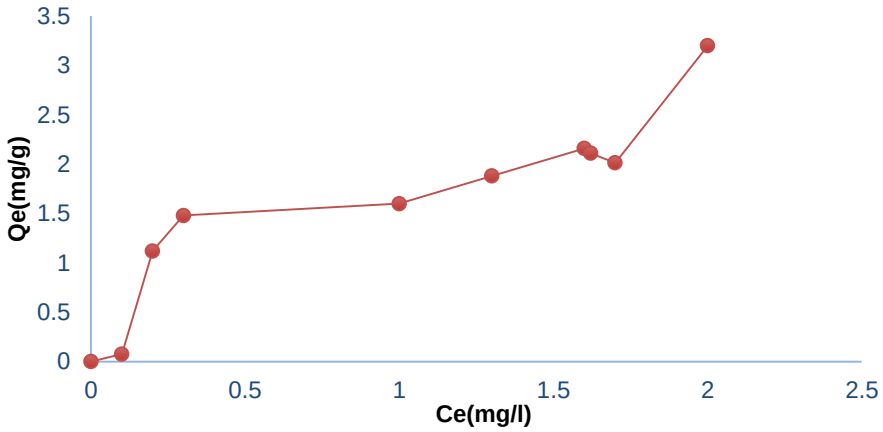
يبين الشكل (٣-٣) كميات الإمتزاز على سطح بذور الرمان لصبغه الـرودامين 6G عنـد مدى من التراكيز(10-1) وكدالة حامضية عندي (12.3) pH=7 علاقة كميات الإمتزاز مع التركيز الابتدائي ضمن الظروف التجريبية، والذي نلاحظ من الأشكال إن كميـة الإمتـزاز تـزداد بزيـادة التركيز.



الشكل (٣-٣) يوضح تاثير درجة الحرارة لامتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

٣-٤ ايزوثيرمات الامتزاز .Adsorption isotherms

لقد درس الامتزاز صبغه الرودامين على السطح الفحم المشتق من بذور الرمان ذو حجـم ٢٠ مل ضمن حدود مدى التراكيز عند درجات الحرارة متعددة لحساب كمية المادة الممتزة لكل قيمه من تراكيز الاتزان ثم رسمت المنحني المدرج اعلاة لدرجات الحرارة المستعملة كما في الشـكل (٣-٤) أما عند مقارنة منحني الايزوثيرم الامتزاز التي تم الحصول علية مع منحنيات الايزوثيرمات الامتزاز نجد أنها تتبع الصنف Sحسب تصنيف جيليز.



الشكل (٣-٤) يوضح ايزوثيرم امتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

هنالك العديد من الايزوثيرمات الامتزاز التي تفسر النتائج المستحصلة الايزوثيرمات :-

٣-٤-١ معادلة لانكماير The Lancemire equation.

تم تطبيق معادلة لانكماير الامتزاز الصبغه الرودامين على السطح الفحم المشتق من بـــذور الرمان عند درجة حرارة 291k ،من الميل والقاطع ورسم Ce/e مقابل Ce لصبغه الرودامين 6G ويتم استخراج ثابت لانكماير من خلال المعادلة الآتية :-

$$Ce/qe=1/KL\ qm+Ce/qm \quad \text{.....1-1}$$

حيث :-

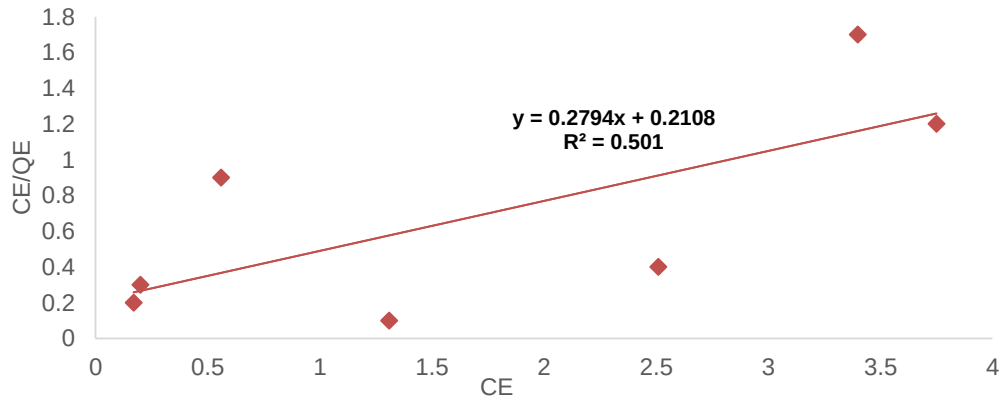
Ce :- تمثل تركيز المذاب عند الاتزان mg/L.

qe:- تمثل كمية المادة الممتزة mg/g.

qm:-تمثل كمية المادة الممتزة نظريا ووحدتها mg/g

KL:- يمثل ثابت الانكماير التجريبي ويمكن الحصول علية عن طريق رسم العلاقـــة بـــين Ce/qe وCe وكما موضح في الشكل (٣-٥)

ومن خلال المعادلة أعلاه عند درجه الحرارة 291K لعملية الامتزاز صبغه الرودامين على السطح الفحم المشتق من بذور الرمان وجد ان ثابت لانكماير هو(0.0108) وقيمه معامل الارتبـــاط (0.501).



الشكل (٣-٥) يوضح مستقيمات لانكماير لامتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

٣-٤-٢ معادلة فريندلش Frendelsh equation.

تم تطبيق معادلة فريندلش على امتزاز الصبغه الرودامين على السطح الفحم المشتق من بذور الرمان عند درجة حرارة291K. ومن ميل والمقاطع ورين lnQeمقابل lnCeالصبغه وكما موضح في الشكل (٣-٦) ،تم استخراج ثوابت فرندلش المتمثلة (n)والذي يعبر عن شدة الامتزاز ،وهو مقدار التقويم المنحني الذي يتشبع فئة السطح وKfالذي يعبر عن سعة الامتزاز للسطح وكما مبين في الجدول... .... حسب المعادلة الآتية :-

$$Lnqe=logKf+1/n\ lnCe \quad \ldots\ldots 1-2$$

حيث:-

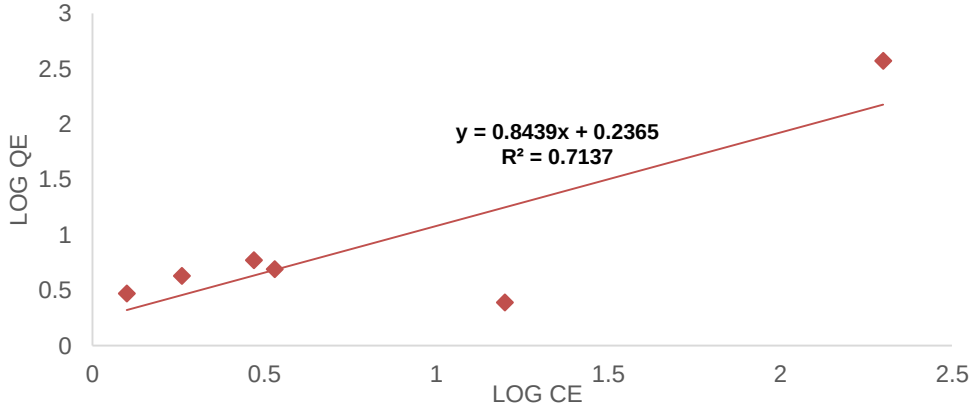
Ce :-تمثل تركيز المذاب عند الاتزان mg/m.

qe :- تمثل كمية المادة الممتزة mg/g .

Kf:-يمثل ثابت فريندلش التجريبي وهو معانا الامتزاز أو التوزيع.

1/n :-ثابت يعبر عن شدة الامتزاز وكلما يقترب من الصفر يعني السطح أكثر تجانسا.

ومن خلال المعادلة أعلاه عند درجه الحرارة291K لعملية الامتزاز صبغه الرودامين على السطح الفحم المشتق من بذور الرمان وجد ان ثابت فرندلش هو(1.672) وقيمه معامل الارتباط (0.713).



الشكل (٣-٦) يوضح مستقيمات فرندلش لامتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

من خلال الملاحظة ل قيم لانكماير وفرندلش وقيمه معامل الارتبـــاط وجـــد ان الصـــبغه الرودامين تتوافق بنحو كبير مع معادلة فريندلش.

٣-٥ الدينمية الحرارية لعملية الإمتزاز:

Adsorption of Thermodynamic Process

تم حساب دوال الدينمية الحرارية الأنثالبي(ΔH)، الأنتروبي (ΔS)،وطاقة كبس الحـــرة(ΔG) لعملية الإمتزازبموجب المعادلات التالية :

Keq=qe/Ce.. .....(1)

حيث أن :-

Keq:-هو ثابت الاتزان

qe :-كمية الإمتزاز للأصباغ عند الإتزان.

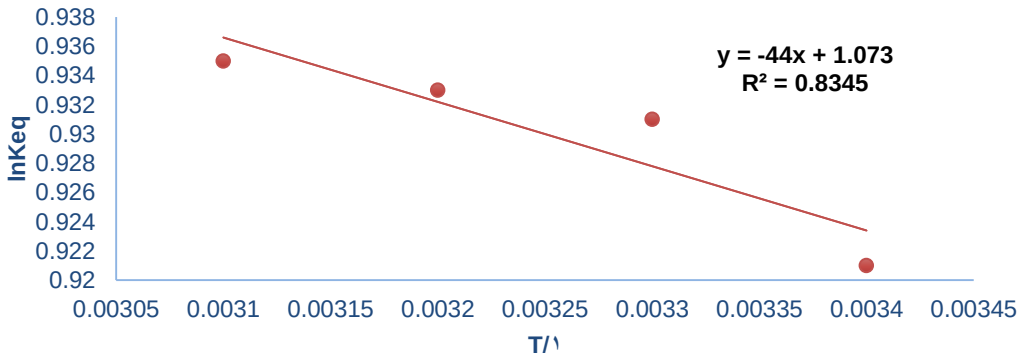
Ce :-هو تركيز الأصباغ عند الإتزان.

أما قيم الأنثالبي والأنتروبي فتم حسابها من معادلة فأنت هوف :

LnKeq=ΔS/R −ΔH/R.....(2)

وذلك من قيم كل من الميل والقاطع للعلاقة الخطية الناتجة من رسم قيم lnKeq مقابل قـــيم I/T ،ومن ثم الحصول على طاقة كبس الحرة **ΔG** عن طريق معادلة الدينمية الحرارية (٥٥) :

ΔG=ΔH−TΔS.. .....(3)



الشكل (٣-٧) يوضح العلاقة بين مقلوب درجة الحرارةوثابت الاتزان لامتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

الجدول (٣-١) يبين القيم الثرموداينمكية لصبغه الرودامين6G عند درجه الحرارة 291K:-

Dye	ΔG J / mole	ΔS J / mole	ΔH J / mole
Rhodamine 6G	8.92	-29. 398	**0.365**

نلاحظ من قيمه ΔH في الجدول إعلاه أن حرارة الامتزاز الناتجة قليلة هذا يعني أن الامتـــزاز فيزيائي. اي في هذا الحالة قد تنطوي عملية الامتزاز على تكوين طبقة امتزاز بسمك عدد جزيئـــات. وقيمه (ΔG) الموجبة تعني أن عملية الامتزاز عملية غير تلقائية. وكذلك قيمه (ΔS) السالبة تكـــون مؤشرا على عملية الارتباط الجزئيات الممتزة بالسطح الماز.

٣-٦ تأثير الدالة الحامضية Effect of acidic function

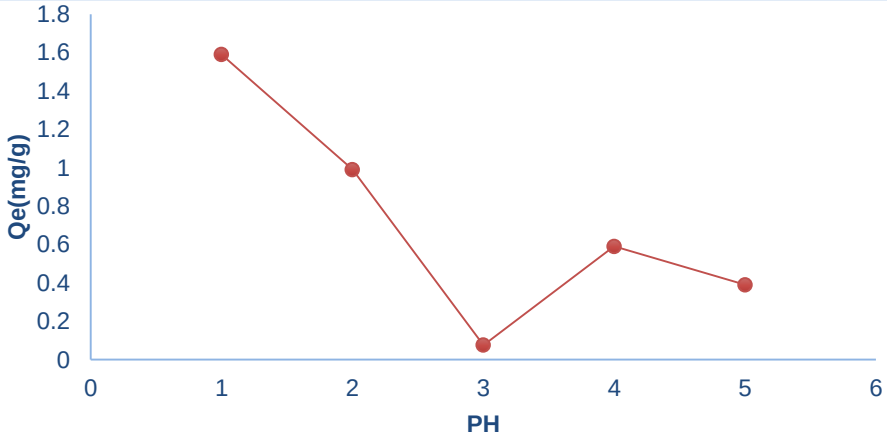
إن اثر الدالة الحامضية ينبغي أن ينظر إليه من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما. في دراستنا هذه توصلنا إلى أن للدالة الحامضية تأثير كبيـــر على السطح وعلى الأصباغ ويختلف تأثيرها من صبغة لأخرى إذ أظهرت النتائج أن كمية أمتـــزاز صبغة رودامين٦G،على السطح الفحم المشتق من بذور الرمان تقل مع زيادة قيمة الدالة الحامضـــية وبحسب الترتيب الأتي:

pH =١٠<٨<٦<٤<٢

والشـــكل (٣-٨) تبـــين تـــأثير الدالـــة الحامضـــية الامتـــزاز لهـــذه الصـــبغة عنـــد pH مختلفة(١٠,٨,٦,٤,٢) ويمكن تفسير ذلك بان سطح الفحم المشتق من بذور الرمان فهو تحتوي علـــى

الكثير من مجموعات الهيدروكسيل الفعالة وفى المحلول الحامض(PH=2) تزداد الشحنات الموجبة على سطح نتيجة لوفرة البروتونات.

أما فى المحلول القاعدي pH=١٢ نلاحظ أن السطح يكتسب شحنات سالبة أكثر بتأثير هذا المحلول، أما بالنسبة للصبغة فان مجموعات الهيدروكسيل في المحلول القاعدي تعمل على سحب الـ (Na+) من مجموعة C0– وON– وتجعل هذه المجموعات تحمل شحنة سالبة أيضا لذلك سوف نلاحظ حدوث عمليات تنافر شديدة بين الصبغة، والسطح للشحنات المتماثلة فيها مما يجعل قدرة أمتزاز السطح للصبغة ضعيفة لحدوث عمليات تنافر ألكتروستاتيكي.



الشكل (٣-٨) يوضح تاثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة الرودامين 6G على سطح بذور الرمان

((الفصل الرابع))

الاستنتاجات والمقترحات Conclusions & proposals

٤- الاستنتاجات والمقترحات

٤-١ الاستنتاجات (Conclusions)

إمكانية استعمال سطوح الفحم المنشط أو المشتقه مثل السطح الفحم المشتق من بذور الرمان لمعالجة مياه الصرف الصناعي الثقيله والامتزاز الصبغات مثل صبغه الرودامين G 6 بكفاءه عاليه لاسيما عند التراكيز الواطئة.

٤-٢ المقترحات (The proposals)

١- وجد أن استعمال مخلفات صناعية أو زراعية أو مواد طبيعية أخرى كسطوح مازة رخيصة ومتوفرة ليس لها أي تأثيرات جانبية على الكائنات الحية لإمتزاز الأصباغ نفسها عليها.

٢- أثبتت النتائج إن سطح الفحم المشتق من بذور الرمان له قابلية معتدلة على إمتزاز الصبغات قيد الدراسة.

٣- ويمكن استعمال أصباغ أخرى غير التي ذكرت أو مواد عضوية أو لاعضوية، ودراسة إمتزازها على سطح الفحم المشتق من بذور الرمان.

المصـــــادر :-

1- E.A. AL-Hyali, O.M. Ramadhan and S.A. ALDobone, (2005), "Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH", Raf. Jour. Sci., Vol.16, No. 3, pp.68-78.

2- U. Gurses, A. Danis and N. Canpolat, (1998), "Removal of some azo dyes from wastewater for using PAC as adsorbent". 1* International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya. Turkey.

3- L. Young and Yu Jian, (1997), "Ligninase-catalyzed decolorization", Wat. Res., 31, 5, 1187-1193،

4- A. Al-Jarjary, (2005). "Study of the Factors Affecting the Adsorption of same Azo Dyes Complexes and Calculations of the Thermodynamic Functions".

5- J. M. Saleh, " Surface Chemistry", 1" edition, Baghdad University press, Baghdad (1980).

6- KB. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, PE. Poh, A.Z. Abdullah and B. Salamatinia, "Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms", Separation and Purification Technology 150: 229-242, (2015).

7- M. Šafaříková, L. Ptáčková, I. Kibrikova, and I. Safařík, "Biosorption water-soluble dyes on magnetically modified Saccharomyces cerevisi subsp. Uvarum cells", Chemosphere, 59: 831-835, (2005).
8- P. W. Atkins, (2006). "Physical chemistry", 8th edition, Oxford University Press, Oxford.
9- K. K. Sharma, L. K. Sharma, (1986). "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Vani educational books, India, 551-553.
10- %D9%87%D9%88-%D8%A7%D9%84%D8%A7%D9%85% D8%AA% D8%B2%D8%A7%D8%B2.
11- F. Daniels, J.W. Williams, P. Bender, and R. A. Alberty, "Experimental Physical Chemistry", MeGraw-Hill, New York (1962).
12- J. M. Saleh, "Surface Chemistry", Ist edition, Baghdad University press, Baghdad (1980).
13- D.Clifford, S. Subramanian, and T.J. Song, "Water treatment processes inorganic III. Removing dissolved contaminants from water", Emvironmental seience & technology, 20: 1072-1080, 14-.P.W. Atkins and de Paula Julio, "Physical Chemistry for the Life Sciences", Oxford UK: Oxford University Press,466-467, (2006).
14- https://chemitechnical.blogspot.com/2020/05/adsorption.html? hl=ar
15- hhttps://www.almrsal.com/post/918068.
16- G. Z. Kadhim, (2010). "A Study of Adsorption of some Heavy Metal on Selected Iraqi Surfaces", M.Sc. thesis, College of Science for Women-University of Baghdad, Iraq.
17- A. I. Liapis, and D. W. T. Rippin, "The simulation of binary adsorption in activated carbon columns using estimates of difusional resistance within the carbon particles derived from batc", Chemical Engineering Science, 33: 593-600, (1978).
18- B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", Acudemic press, London, P.1-6, 50-53, (1955).
19- C.H. Giles, D. Smith, and A.A. Huitson, general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. L. Theoretical", Journal of colloid and interface science, 47: 755-765, (1974).
20- C. N. Sawyer, (1979). "Chemistry for. Environmental Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1161-1165.. 119-124 : uelall ä5 -jYl dala. "slauls jiall elas". (2004) ilae
21- https://www.slideserve.com/burke-bolton/6510890
22- Z. Aksu, "Reactive dye bioaccumulation by Saccharomyces cerevisiae", Process Biochemistry,38: 1437-1444, (2003).
23- K. S. Knaebel, "Adsorbent selection", Article, Adsorption Research In Dublin, Ohio, 43016, 1-23(2003).

24- S.D. Faust, and A. Zarins, "Interaction of diquat and paraquat with Ci minerals and earbon in aqueous solutions", In Decontamination Pesticide Residues in the Environnmental, 29: 151-170, (1969). 48.H. Herden.
25- L. D. Benefield, J. F. Jr. Judkins, & B. L. Weand1 (1982). "Prentice-Hall", Englewood, 191.
26- R. Malarvizhi and Ho. Yuh-Shan, "The pH the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon", Desalination264(1-2): (2010).
27- A. V. Kiselev, & V. V, Khopina, (1969). "Influence of properties of Adsorbent, and of the Surface and Bulk Solutions on Adsorption from Solution", Transactions of the Faraday Society, 65, 1936-1942.
28- V. Warren, & M. J. Hammer, (2005). "Water Supply and Pollution control", 7th edition. Prentice – hall, ISBN 0-13-140970-0, USA, pp.42.
29- J.A. Scharmke, S. F. Murphy, W. J. Doucctte, & W. D. Hintze, (1999). "Chemosphere",38 (10), 2381.
30- D. G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry". New York. P.
31- D.G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry ", New York, p. 33.
32- P.W. Atkins, (2002). "Physical Chemistry ", 7th edition. Oxford University Press, Oxford.
33- H. R. Kruyt, & J.T.G Over Book, (1964). "Introduction to Physical Chemistry". Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91.
34- D L Sparks, "Environmental soil chemistry" 2nd ed., Elsevier science Academic Press, New York, (2003).
35- D M. Ruthven, "Principle of Adsorption and Adsorption Processes, University of New Brunswick, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 208, (1984).
36- G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", Applied geochemistry, 22:249-275, (2007).
37- K.Y. Foo, and B.H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", Chemical engineering journal, 156: 2-10, (2010).
38- S. Brunauer, " The Adsorption of gases and vapours", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton (1974).
٣٩- **نجيب، ليلى محمد (الكيمياء الفيزيائية)، جامعة الموصل (١٩٨٩).**
40- I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 40, 1361(1918)
41- K Othmer , (1964) , " Encyclopedia of chemical technology " , 1 " ed. , John Wiley and Sons Inc. , New York , Vol. 4. Pp. 149-156.
42- https://learnchemistry12.com/2017/05/charcoal.h
43- Vegetable charcoal information at aleph.nkp.cz". aleph.nkp.cz. Archived from the original on December 10, 2019.

44- Vegetable charcoal information at jstor.org". jstor.org. Archived from the original on January 9, 2020.
45- http://www.alrfeq.com/what-is-charcoal-and-its-most-important-uses
46- R. F. Kubin and A. N. Fletcher, "Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes." J. Luminescence 27 (1982) 455.
47- F. J. Duarte and L. W. Hillman (Eds.), Dye Laser Principles (Academic, New York, 1990).
48- N. Oubagch. Décontamination des eaux contenant les colorants. Textles et adjuvnts bar des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister. 2011.
49- Dr. Musa Omran, Azhar Yassin, Obaid Majida, "Journal of the College of Education," Dhi Qar University, College of Education, January 13, 2012.
50- Http://ceps.uobasrah.edu.iq/index.php/2017-12-07-23-20-06 /9315-b.html
51- A. Khorshid and M. Hajnajafi, "Degradation of rhodamine 6G in aqueous solution by using Au/Fe3O4 core/shell nanoparticles," Journal of Applied Chemistry, vol. 13, no. 47, pp. 21–34, 2018.View at: Google Scholar .
52- N. T. K. Thanh, Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles, CRC Press,Boca Raton, FL, USA, 2018.
53- Wissam L. Benyan Adsorption removal of rhodamine 6G from an aqueous solution using poly hydrogels (fumaric acid-Co-acrylic) Al-Qadisiyah University December 2019.
54- D. A. Kadhim , and S. A. Hassan , " The performance of cement kiln dust in removal of some dyes from aqueous solutions ". Am. J of Pharm. Tech Res , 6 : 298 - 324 , (2016).