

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

*عامر فاضل داود

*جامعة ديالى-كلية العلوم-قسم الكيمياء

جامعة تكريت-كلية التربية للعلوم الصرفة-قسم الكيمياء

الخلاصة

في هذا البحث تم إزالة صبغة الأيوسين من المحاليل المائية على سطح نباتي (مخلفات دبس التمر). تم تحديد زمن الاتزان لعملية الامتزاز فوجد إنّه (90 min.) باستعمال مطيافية فوق البنفسجية - الأشعة المرئية وبينت النتائج أنّ أفضل وزن لسطح الماز هو (0.2 g). كذلك أجريت الدراسة في مدى من الدوال الحامضية (pH=1-10). تم استعمال أيزوثيرم (لانكماير، فرنلش، دوينين وتمكن) إذ وجد أنّ أفضل أيزوثيرم هو أيزوثيرم دوينين. وكذلك تم حساب كمية الامتزاز في مدى من درجات الحرارة (20-40 °C) فوجد إنّ كمية الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة وهذا يبين ان التفاعل باعث للحرارة وتم حساب قيم الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز وأجريت دراسة حركية للامتزاز فوجد ان الامتزاز يتبع معادلة المرتبة الثانية الكاذبة وحسبت ثوابت السرعة والدوال الترموديناميكية للتنشيط للتفاعلين الامامي والعكسي.

كلمات مفتاحية: -الامتزاز، أيزوثيرمات، دراسة حركية، صبغة الأيوسين، مخلفات دبس التمر.

Study Eosin Dye Adsorption on the Surface Waste of Molasses Dates**Production**

Amer Fadhil Dawood*

Dr. Abd AL-Rahman Khudheir AL- Taie

Marwa Ismail

Mubarak

*Diyala University - College of Science - Chemistry Department

Tikrit University - College of Education for Pure Science - Chemistry Department

Received 4 May 2016 ; Accepted 5 June 2016

Abstract

In this paper has been removed from the Eosin dye aqueous solutions on the surface Plant (waste of molasses dates production). It was determined to equilibrium time the process of adsorption and found that (90 min.) Spectroscopy using ultraviolet - visible rays and the results showed

that the best weight for the surface of the adsorbent is (0.2 g). Moreover, the study was conducted in a range of acidic state (pH = 1-10). Isotherm been used (for Langmuir, Freundlich, Dubinin, Temkin) as it was found that the best Isotherm is Isotherm Dubinin. And the amount of adsorption was calculated in the range of temperatures (20-40 °C) and found that the amount of adsorption decreased with increasing temperature and this shows that the interaction exothermic was calculated valuable thermodynamic functions and was conducted kinetic study of the adsorption and found that the adsorption follows the equation second false constants were calculated velocities and thermodynamic functions activation of front and reverse reaction

Keywords:-adsorption, Isotherms, Kinetic study, Eosin dye, Waste of molasses dates production

المقدمة

إنّ التلوث من مشاكل العصر الراهن التي تتطلب معرفة كيفية التخلص منها وهذه المشكلة تزداد خطورة بسبب الدور الواضح الذي يلعبه الانسان في تفاقمها (1). ومن أحد أنواعه التلوث البيئي والذي يشمل تلوث التربة بسبب المواد الكيميائية او نتيجة سقوط أمطار حامضية (2). إنّ تلوث المياه الجوفية ومياه الصرف الصحي يأتي أيضا من المؤسسات العامة والتجارية لنفايات الصناعية السائلة (3) وللذين لهما أثار سيئة وسلبية على صحة الانسان (4). وتزداد مشكلة التلوث البيئي في البلدان النامية والمتطورة في الصناعات وخاصة مشكلة تلوث مياه الصرف الصحي وحسب المنظمات الإنسانية والعالمية اعتبر ذلك مصدر قلقٍ ومن هذه الصناعات التي تزيد مشكلة تلوث مياه الصرف الصحي هي صناعات صبغ المنسوجات والجلود ولوحظ أنّ العديد من هذه الصبغات مسرطنة وسامة وتسبب تشوهات خلقية (5). توجد عدة طرق لمعالجة تلوث المياه منها التناضح العكسي والتبادل الايوني والاكسدة الكيميائية والترشيح والامتزاز ويعد الامتزاز إحدى الطرق السهلة والأمنة والفعالة في معالجة تلوث المياه. إنّ عملية إزالة الصبغة عن طريق الامتزاز باستخدام ماز بأقل تكلفة عملية ناجحة اقتصادياً ومن أمثلة المواد المازة هي وقشور الأرز (6) وقشور الفاكهة ومخلفات دبس التمر والمطاط (7). وهناك نوعين من الامتزاز كيميائي وفيزيائي وهناك عدة عوامل تؤثر على الامتزاز منها حجم الجزيئات الممتازة ومسامية السطح الماز ودرجة الحرارة وزمن الاتزان والدالة الحامضية.

المواد والطرق

المواد والأجهزة

الصبغة التي استعملت في هذه الدراسة هي صبغة الأيوسين وتسمى أيضا (eosin yellowish، eosin Y ws). إن المادة المازة (السطح) التي تم استعمالها في هذه الدراسة هي مخلفات دبس التمر إذ تم غسل مخلفات دبس التمر عدة مرات لإزالة الشوائب ومن ثم تم تجفيفها في الفرن لمدة ساعتين ودرجة حرارة 120 مئوية ومن ثم طحنت بشكل مسحوق بقطر 75 μm. أما الأجهزة التي استخدمت فهي: -مطياف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Visible) لتحليل ومعرفة تركيز المادة الممتزة عند التوازن وحمام مائي ذي هزاز ومسيطر على درجة حرارته.

طريقة العمل

تم تعيين أيزوثرمات الامتزاز لصبغة الأيوسين من خلال تحضير عشرة تراكيز من (20-2 ppm) من التركيز الأصلي لصبغة الأيوسين والذي هو (25 ppm) إذ تم سحب (30ml) من كل تركيز ووضعت في قناني زجاجية سعة (50ml) وبتماس مع الوزن المحدد للسطح الماز والذي هو (0.2 g) لمخلفات دبس التمر وتم تغطيتها جيدا ووضعت في حمام مائي مزود بهزاز بسرعة (185 rpm) ومسيطر على درجة الحرارة عند 25 مئوية وبعد الوصول الى زمن الاتزان المحدد يتم ترشيحها وتوضع في انبوبة اختبار بلاستيكية وتوضع في جهاز الطرد المركزي لمدة (15 min) وبقوة (3500 rpm) ومن ثم تم ترشيحها مرة أخرى وقيست لها الامتصاصية وتم حساب كمية المادة الممتزة (Q_e mg/g) بحسب العلاقة التالية (8):-

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V_{sol} \dots \dots \dots (1)$$

وتم دراسة حركية الامتزاز لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر من خلال تحضير 12 قنينة زجاجية سعة (50ml) ويوضع في كل قنينة (30ml) من صبغة الأيوسين ذو تركيز (10ppm) و(0.2g) من مخلفات دبس التمر ويتم تغطيتها بأطباق بلاستيكية ووضعها في الحمام المائي المزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة عند 25 مئوية وبعده مرور خمسة دقائق تسحب القنينة الأولى ويتم ترشيحها بأوراق الترشيح وتوضع في جهاز الطرد المركزي لمدة (15 min) وبسرعة (3500 rpm) ومن ثم يتم ترشيحها مرة أخرى وتقاس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز المطيافية الأشعة المرئية - فوق البنفسجية وبعده مرور عشرة دقائق تسحب القنينة الثانية وتعاد نفس الخطوات التي اتبعت مع القنينة الأولى اي بعد مرور كل خمسة دقائق تسحب قنينة وهكذا لمدة (90 min). وتكرر العملية عند درجة حرارة 20,30,35,40 مئوية.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

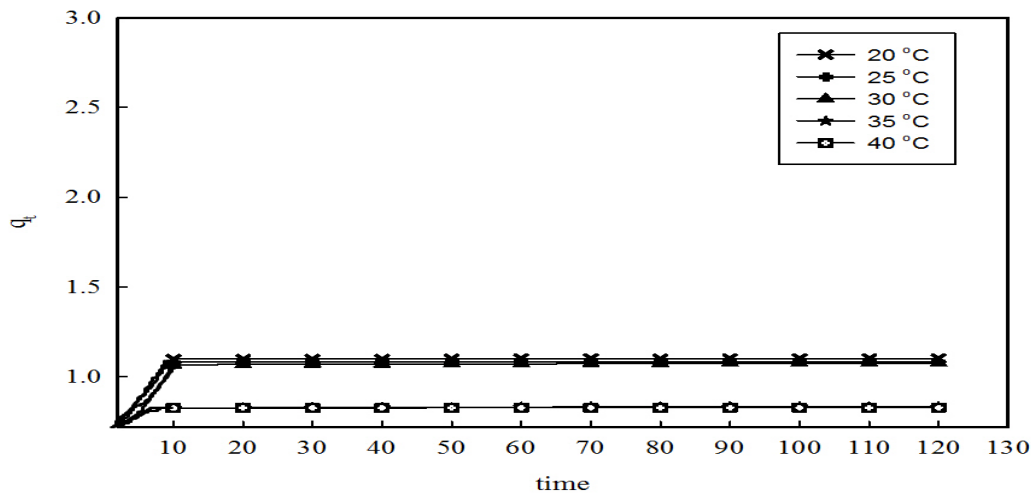
عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

النتائج والمناقشة

تحديد زمن الاتزان

هذه الخطوة مهمة من البحث بإجراء دراسة حركية تهدف إلى متابعة تغير امتزاز لصبغة قيد الدراسة مع الزمن وتحديد الزمن اللازم لوصول نظام الامتزاز الى التوازن وتمت الدراسة بتركيز ثابت من صبغة الأيوسين (10ppm) ودالة حامضية ثابتة وكمية ثابتة من السطح الماز (0.2 g). إذ أوضحت الدراسة أنّ عملية الوصول إلى حالة الاتزان في زمن (90 دقيقة) لمخلفات دبس التمر والنتائج موضحة في شكل (1) لمخلفات دبس التمر.



شكل (1) زمن الاتزان لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر وبدرجات حرارية مختلفة.

من خلال النتائج الموضحة أعلاه يتبين ان كمية المادة الممتزة بعد مرور 10 دقائق تزداد وتستمر هذه الزيادة إلى زمن معين ثم تبدأ من بعدها تقل تدريجياً أو تثبت تقريباً⁽⁹⁾. إنّ الزمن الذي تبدأ كمية المادة الممتزة تقل أو تثبت عنده يسمى زمن الاتزان أي الزمن الذي تصل فيه المادة الممتزة الى الاتزان مع السطح الماز، إنّ السبب الذي يؤدي الى ان كمية المادة الممتزة تثبت هو ان عند بداية الامتزاز تبدأ جزيئات الصبغة بدخول داخل مسامات السطح الماز (مخلفات دبس التمر) إذ إنّ السطح يكون نشطاً جداً وله ألفة عالية نحو جزيئات الصبغة الى ان يتشبع السطح بجزيئات الصبغة بعدها تبدأ كمية المادة الممتزة تقل أو تثبت تدريجياً بسبب مقاومة انتشار هذه الجزيئات وبذلك يمكن الاستنتاج ان انتشار جزيئات الصبغة داخل مسامات السطح هي الخطوة المسيطرة على الامتزاز.

تأثير وزن السطح الماز

إنّ تأثير وزن سطح الماز على امتزاز صبغة الأيوسين تم دراسته من خلال تغير وزن السطح الماز (مخلفات دبس التمر) ضمن مدى (0.05-0.5g) مع بقاء تركيز الأصلي لصبغة الأيوسين ثابت وهو (10ppm) والدالة الحامضية ثابتة والحرارة

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

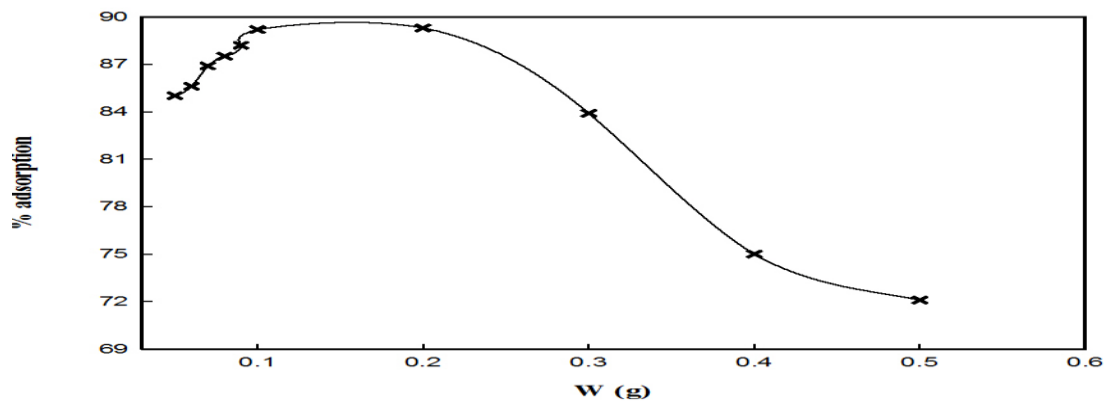
مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

ثابتة عند (25 °C) وزمن ثابت (90 min) لسطح مخلفات دبس التمر. إذ إنّ النتائج موضحة شكل (2). ويمكن حساب نسبة المئوية للامتزاز (% adsorption) من العلاقة التالية: -

$$\% \text{adsorption} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$



شكل (2) وزن السطح الماز ونسبة المئوية للامتزاز لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

إنّ نسبة المئوية للامتزاز نجد أنّها تزداد مع زيادة وزن السطح وصولاً إلى وزن (0.2g) نجد عنده أقصى نسبة بعد هذا الوزن النسبة تقلّ فمن المحتمل إنّ السبب يعود إلى توفر كبير في مواقع التبادل أو زيادة المساحة السطحية⁽¹⁰⁾، وصولها للتشبع.

تأثير الدالة الحامضية

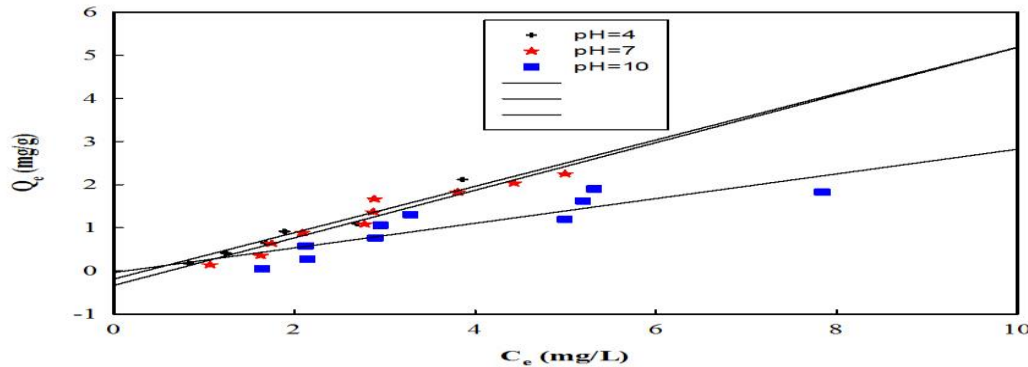
إنّ تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر تم دراسته بتغيير الدالة الحامضية ضمن مدى (4-7-10) وبتراكيز مختلفة من صبغة الأيوسين ضمن مدى (2-20ppm) مع الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة عند 25 °C وزمن الاتزان (90min). إذ إنّ النتائج موضحة في شكل (3).

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود



شكل (3) تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر عند درجة حرارة 25 °C.

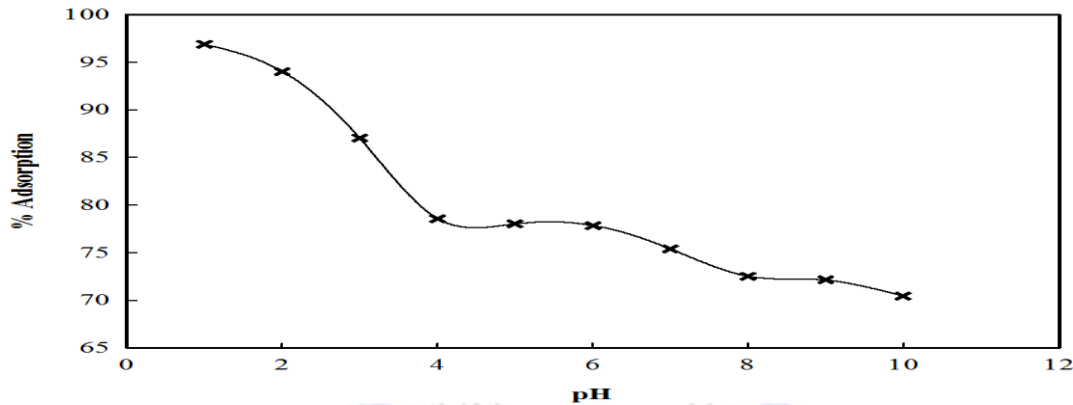
إنّ الدالة الحامضية تؤثر على السطح الماز والمادة الممتزة وعلى التداخلات التي تحدث بينهما. في الدراسة تم التوصل إلى ان النسبة المئوية للامتزاز على سطح مخلفات دبس التمر تقل مع زيادة الدالة الحامضية ان السطح يحتوي على مجاميع (OH) وفي المحلول الحامضي ذو (pH=4) تزداد الشحنة الموجبة على السطح نتيجة كثرة البروتونات، ومن ناحية أخرى فان زيادة تركيز ايونات الهيدروجين يعمل على إزاحة (Na⁺) من مجاميع (-ONa و-CO₂) في صبغة الأيوسين ويحل محلها من غير ان يغير في اللون أو الطول الموجي الأعظم لذلك نسبة التداخل تزداد بين الصبغة والسطح من خلال الارتباط بين ذرات الاوكسجين لصبغة الأيوسين والسطح. بالتالي يزداد ميل الصبغة للارتباط بسطح أكثر من ميلها للارتباط بجزيئات المذيب. لذلك تزداد كمية المادة الممتزة في الوسط الحامضي. إمّا في الوسط القاعدي ذو (pH=10) فتقل النسبة المئوية للامتزاز يعزي إلى تحول هذه الصبغة إلى ملح إذ تتحول مجموعة الهيدروكسيل إلى ايون الفينوكسيد مولدة شحنة سالبة على ذرة الاوكسجين وبذلك تزداد قابليتها على الذوبان بسبب قابليتها على التداخلات الجزيئية في وسط الامتزاز وبذلك تضعف من نسبة الامتزاز وان السطح سوف يكتسب شحنة سالبة من خلال المحلول. وإنّ مجموعات الهيدروكسيل تعمل على سحب (Na⁺) من صبغة الايوسين من مجموعة (-ONa و-CO₂) وتجعل هذه المجموعة تحمل شحنة سالبة ولكن من دون تغيير اللون او الطول الموجي الأعظم. بالتالي سوف يحدث تنافر شديد للشحنات المتماثلة للصبغة والسطحين فتقل كمية المادة الممتزة على السطح لحدوث تنافر الالكتروستاتيكي بينهما. إمّا عند دراسة أفضل دالة حامضية لسطح فوجدت عند (pH=1) حيث كلما يكون الوسط حامضي تزداد نسبة المئوية للامتزاز على السطح ونتائج موضحة في شكل (4).

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

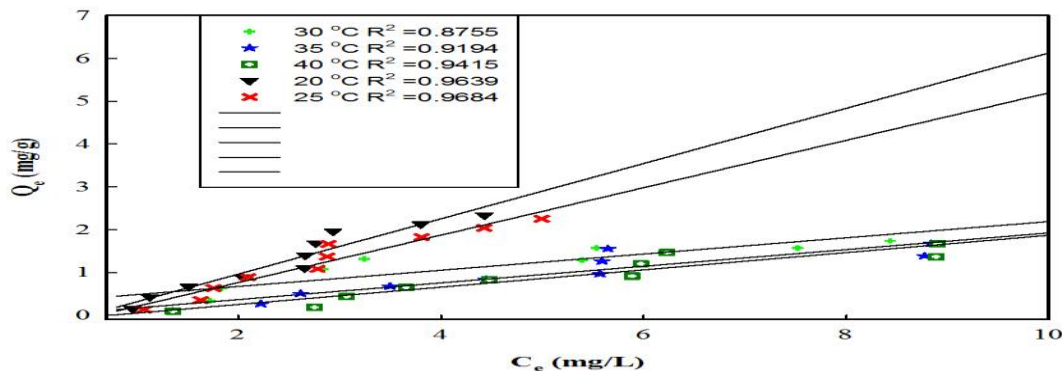
عامر فاضل داود



شكل (4) تأثير تغير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الأيوسين في مدى (20-40 °C) على سطح مخلفات دبس التمر. إن النتائج موضحة في شكل (5). النتائج تشير إلى إن كمية الامتزاز لصبغة الأيوسين تقل مع زيادة درجة الحرارة. إذ يمكن تفسير هذا النقصان في الكمية أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى قلت سرعة انتشار الجزيئات على السطح وبالتالي يضعف الفعل المتبادل بين السطح الماز وجزيئات المادة الممتزة وسوف تتفصل الروابط بينهما⁽¹¹⁾. ويتطابق هذا الكلام مع الدوال الترموديناميكية والتي وجدت أن التغير في الأنثالبي (ΔH°) هو سالب أي إن عملية الامتزاز باعثة للحرارة.



شكل (5) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

حساب الدوال الترموديناميكية

تعد قيم الدوال الترموديناميكية مهمة جدا في تفسير الكثير من التفاعلات (ولاسيما عملية الامتزاز) من حيث اتجاه سيرها وطبيعة القوى المسيطرة عليها فضلا عن أنها تعطي وصفا جيدا عن طبيعة انتظام الجزيئات في الانظمة المختلفة الناتجة عن التدخلات الجزيئية بجميع انواعها. إذ تمثل قيمة الحرارة أو الأنتالبي (ΔH^0) مقياسا مباشرا لقوى التداخل بين الجزيئة الممتزة والسطح الماز وتم حساب قيمة الأنتالبي باستخدام معادلة فونت هوف والتي هي: -

$$K_c = A e^{-\Delta H^0/RT} \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln X_m = -\frac{\Delta H^0}{RT} + k \dots \dots \dots (4)$$

إذ إن: -

$\ln X_m$ = أظم كمية ممتزة (mg/g). k = ثابت معادلة فانت هوف. R = الثابت العام للغازات (8.314 J/mol.K). T = درجة الحرارة بالكلفن. من خلال رسم العلاقة بين $\ln X_m$ ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) نحصل من الميل على (ΔH^0) كما في شكل (6). ونتائج الدوال الترموديناميكية موضحة في جدول (1). ويمكن الحصول على التغير في الطاقة الحرة (ΔG^0) والتي يتم التعرف من خلالها على تلقائية أو عدم تلقائية التفاعل من العلاقة التالية: -

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \dots \dots \dots (5)$$

إذ تبين أن امتزاز صبغة الأيوسين على سطح تكون تلقائية ومن خلال علاقة جيبس يمكن تحديد التغير في الانتروبي (ΔS^0) من العلاقة التالية: -

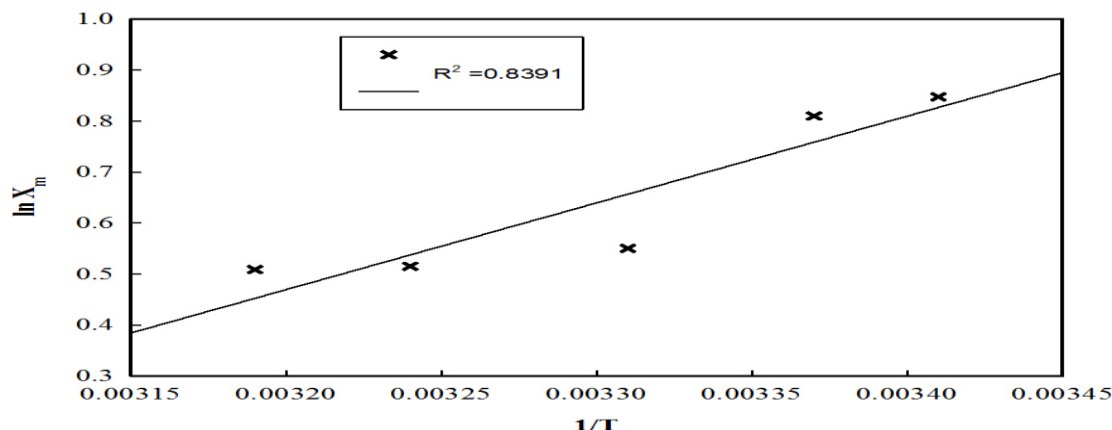
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \dots \dots \dots (6)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \dots \dots \dots (7)$$

إذ إن تغير في الانتروبي لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر يكون سالب هذا يدل على أن جزيئات الممتزة صبغة الايوسين تنتظم على السطح أكثر من محلول.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

عامر فاضل داود عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي مروة إسماعيل مبارك



شكل(6) كميات الامتزاز العظمى ($\ln X_m$) ودرجات الحرارة (T) المختلفة بكلفن (K) لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

جدول (1) قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر وبخمس درجات حرارية (20,25,30,35,40 °C).

C _e (mg/L)	Thermodynamic parameters	20 °C	25 °C	°C 30	°C 35	40 °C
20ppm	ΔH^0 kJ.mol ⁻¹			-14.143		
	ΔG^0 kJ.mol ⁻¹	-3.062	-2.724	-0.793	-0.597	-0.572
	ΔS^0 J.mol ⁻¹ K ⁻¹	0.0378-	0.0383-	0.0440-	0.0439-	0.0433-

حركية الامتزاز

أجريت الدراسة الحركية على امتزاز صبغة الأيوسين باستخدام طريقة الوجبة (Batch method) وعند تركيز (10ppm) وفي مدى من الدرجات الحرارية (293-313K) مطلقة وتم تطبيق معادلة الآتي:-

$$\ln(a - x) = \ln a - k_1 t \dots \dots \dots (8)$$

أو

$$\ln(C_o - q_t) = \ln C_o - k_1 t \dots \dots \dots (9)$$

نحصل من الميل على ثابت سرعة للتفاعل الأمامي (K_1) من التقاطع على ($\ln q_e$) وتمثل هذه المعادلة المرحلة الابتدائية للتفاعل الأمامي إذ ان الحركية تمر بمرحلتين. وجد ان قيم معامل الارتباط (R^2) (correlation coefficient) هي (0.953, 0.966, 0.974, 0.978, 0.991) وبدرجات الحرارة التالية ($20, 25, 30, 35, 40$ °C) على التوالي كما في شكل (7). وتم تحليل النتائج امتزاز صبغة الأيوسين وفق معادلات المرتبة الأولى الكاذبة لأرجركرين للتفاعل العكسي وهي تمثل مرحلة الثانية ومعادلة هي:-

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (K_1 + K_{-1})t \dots \dots \dots (10)$$

من خلال الرسم بين ($\ln (q_e - q_t)$) والزمن من ميل نحصل على ثابت السرعة التفاعل الأمامي و ثابت السرعة التفاعل العكسي. اذ تم تحليل النتائج وفق معادلات المرتبة الأولى الكاذبة لي لأرجركرين. وجد ان قيم معامل الارتباط (R^2) (correlation coefficient) هي (0.854, 0.984, 0.667, 0.825, 0.679) وبدرجات الحرارة التالية ($20, 25, 30, 35, 40$ °C) على التوالي كما في الشكل (8). وتم تحليل النتائج وفق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة⁽¹²⁾ وهي:-

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (11)$$

$$h = K_2 q_e^2 \dots \dots \dots (12)$$

وجد ان قيم معامل الارتباط (R^2) (correlation coefficient) هي (0.986, 1.000, 1.000, 1.000, 1.000) وبدرجات الحرارة التالية ($20, 25, 30, 35, 40$ °C) على التوالي كما في الشكل (9). من قيم معامل الارتباط يتبين أنّ هذه المرتبة ملائمة لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر. من خلال النتائج إنّ عملية الامتزاز تمر بمرحلتين مرحلة ابتدائية تكون سريعة عملية الامتزاز عالية بحيث يصعب تتبع دراستها مركب ولا يمكن حساب طاقة التنشيط منها ويتبعها مرحلة بطيئة بعدها يصل النظام الامتزاز الى حالة التوازن وعلى غرار التفاعلات المعاكسة وبالاستفادة من وصول الامتزاز الى حالة الاتزان نستخدم نموذج لأرجركرين. وعند دراسة عملية الامتزاز في درجات حرارية مختلفة وباستخدام معادلة ارهينوس والتي تصف العلاقة بين قيمة ثابت السرعة للتفاعل مع درجة الحرارة وهي:-

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (13)$$

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

والتي من خلال رسم العلاقة بين $(\ln k_1)$ مقابل مقلوب درجة الحرارة بكلفن نحصل من الميل على قيمة طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي ومن رسم العلاقة بين $(\ln k_{-1})$ مقابل مقلوب درجة الحرارة بكلفن نحصل من ميل على قيمة طاقة التنشيط للتفاعل العكسي. وكذلك إنَّ ثابت الاتزان يساوي حاصل قسمة ثابت السرعة التفاعل الأمامي على ثابت السرعة التفاعل العكسي كما في شكل (10) و شكل (11). إنَّ متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة مدرجة في جدول (2). ويمكن حساب الدوال الترموديناميكية لتنشيط لكلا الاتجاهين باستخدام المعادلات الآتية: -

$$\Delta H^* = E - RT \dots \dots \dots (14)$$

فيما يمكن حساب قيمة (ΔS^*) من معرفة قيمة معامل التردد أي إنَّ: -

$$A = \frac{KT}{h} e^{(1 + \frac{\Delta S^*}{R})} \dots \dots \dots (15)$$

إذ إنَّ K ثابت بولتزمان $(1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})$ و h ثابت بلانك $(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}^{-1})$ و A معامل التردد بوحدة الثانية ويؤخذ ln لمعادلة الأخيرة مع إعادة الترتيب فتصبح كالآتي:-

$$\Delta S^* = R \left[\ln A \cdot \ln \left[\frac{KT}{h} \right] - 1 \right] \dots \dots \dots (16)$$

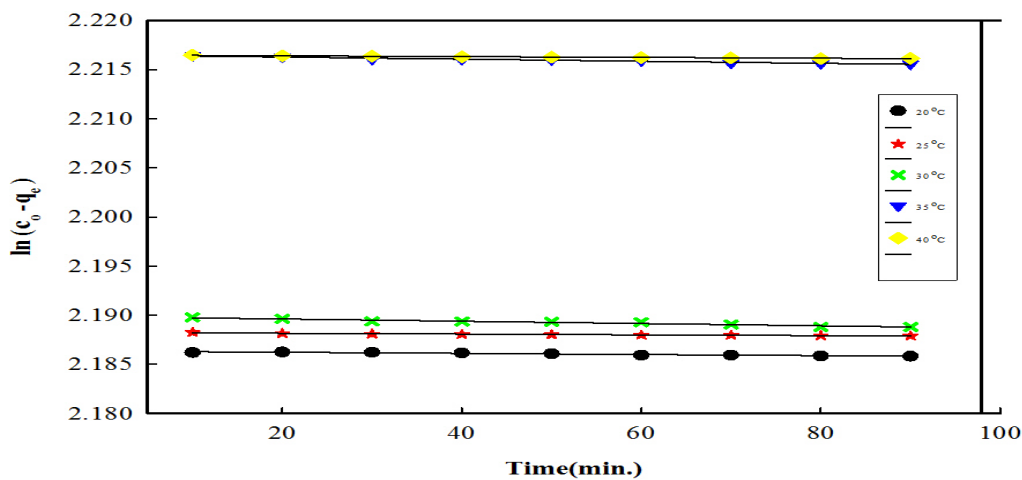
دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

عامر فاضل داود عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي مروة إسماعيل مبارك

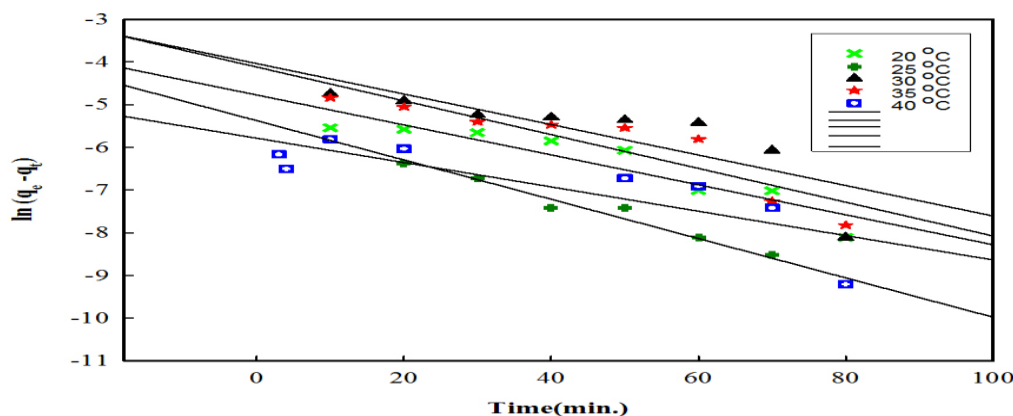
وتكون (ΔS^*) الناتجة بوحدة ($J.K^{-1}.mol^{-1}$). يمكن حساب طاقة الحرة للتنشيط بوحدة ($J.mol^{-1}$) من المعادلة الآتية :-

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots \dots \dots (17)$$

كذلك تشير القيم الموجبة (ΔH^*) الى الطاقة العالية للمعقد الفعال (الحالة الوسطية) مقارنة مع الحالة الاولية والنهائية لعملية الامتزاز ويمكن حساب قيمة أنثالبي الامتزاز من الفرق بين أنثالبي الامتزاز للتنشيط في الاتجاه الأمامي والعكسي (ومن الملاحظ أيضا ان قيم ثابت السرعة التفاعل بالاتجاهين تزداد مع زيادة درجة الحرارة). وإنذ قيمها مدرجة في جدول (3).



شكل (7) معادلة المرحلة الابتدائية لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.



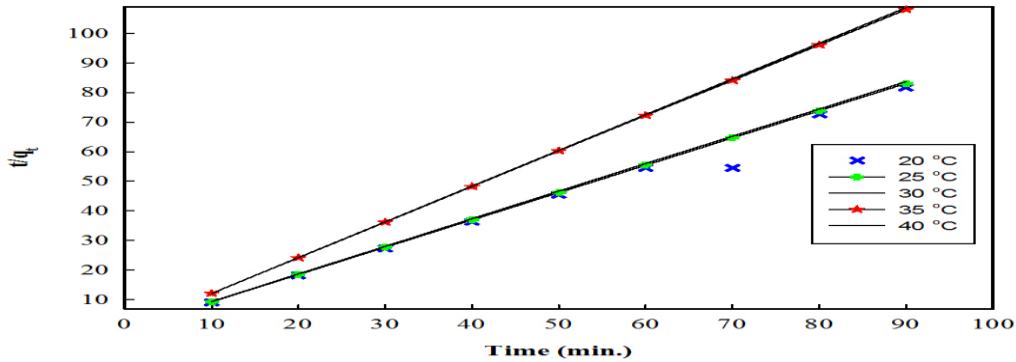
شكل (8) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

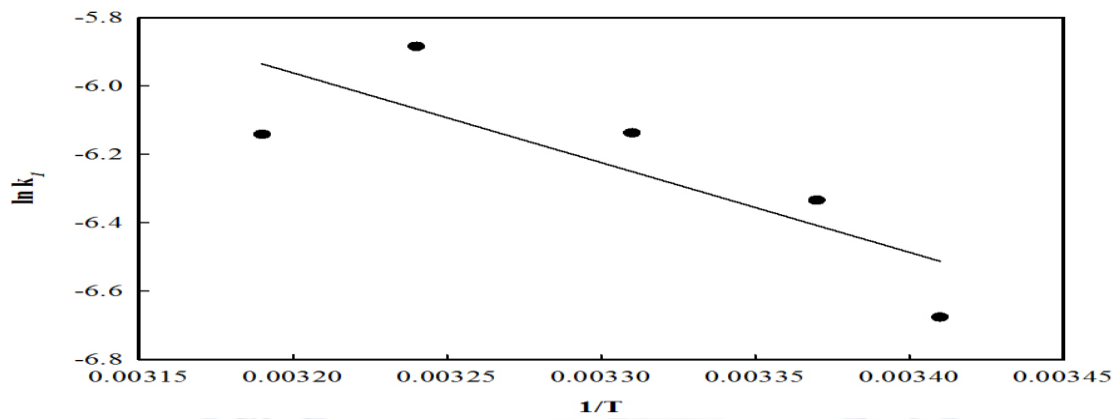
مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

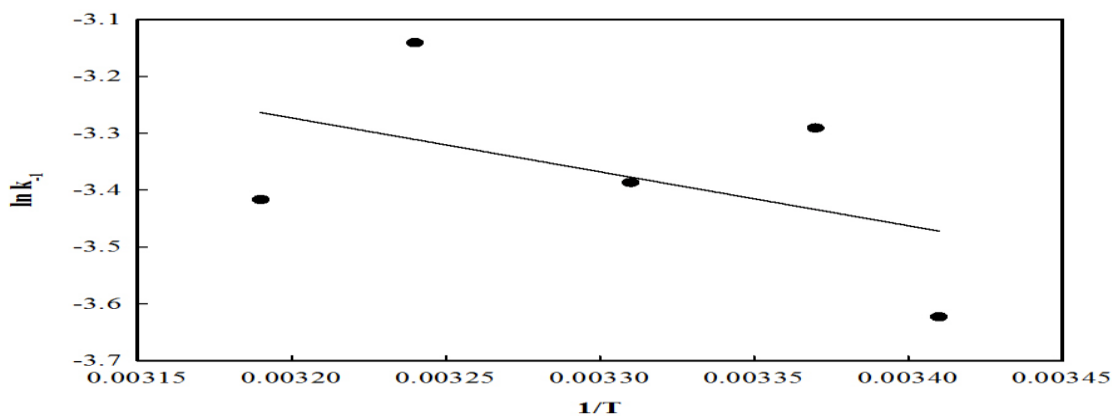
عامر فاضل داود



شكل (9) المرتبة الثانية الكاذبة لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.



شكل (10) معادلة أرهينوس لتفاعل بالاتجاه الأمامي لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.



شكل (11) معادلة أرهينوس لتفاعل بالاتجاه العكسي لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

جدول (2) متغيرات مرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

C ₀ 10ppm	T (c ⁰)	q _e (exp.)	pseudo-first -order			pseudo-second –order			
			q _e (calc.)	K ₁ min ⁻¹	R ²	q _e (calc.)	K ₂ g.mg ⁻¹ . min ⁻¹	H	R ²
	20	1.101	8.899	5.800	0.854	1.140	1.303	1.696	0.985
	25	1.083	8.917	3.966	0.984	1.083	17.75	20.820	1.000
	30	1.075	8.926	1.166	0.667	1.076	5.076	5.878	1.000
	35	0.833	9.170	1.056	0.825	0.834	5.809	4.043	1.000
	40	0.828	9.171	4.100	0.679	0.828	15.66 6	10.903	1.000

جدول (3) ثوابت السرعة بالاتجاه الأمامي والعكسي ودوال الترموديناميكية للمعدن المنشط لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

T (c ⁰)	التفاعل بالاتجاه الامامي				التفاعل بالاتجاه العكسي			
	K ₁	ΔH*	ΔS*	ΔG*	K ₋₁	ΔH*	ΔS*	ΔG*
20	-6.676	-2308.336	-216.187	61034.513	-3.623	-2154.921	-238.451	68442.11
25	-6.334	-2349.906	-216.323	62114.526	-3.291	-2196.491	-238.592	68904.103
30	-6.137	-2391.476	-216.466	63197.903	-3.387	-2238.061	-238.730	70097.310
35	-5.884	-2433.046	-216.602	64280.646	-3.141	-2279.631	-238.867	71291.404
40	-6.141	-2474.616	-216.736	65364.180	-3.417	-2321.202	-239.001	72486.048
E*	127.6656				281.08054			

أيزوثرمات الامتزاز

إنّ معلومات التي تعطيها أيزوثرمات الامتزاز مهمة. إذ أنّها تعطي فكرة عن كيفية توزيع الجزيئات بين الطور السائل والطور الصلب عند وصول الامتزاز إلى التوازن. تم دراسة أيزوثرمات الامتزاز لصبغة الأيوسين بتركيز (20-20ppm) وبدرجات حرارية (20,25,30,35,40 °C) ونتائج موضحة في شكل (5). إنّ كل أيزوثرمات الامتزاز لصبغة الأيوسين تشير إلى أنّها من نوع S بحسب تصنيف Giles. الأيزوثرم من نوع S يعتمد على افتراضيات أيزوثيرم فرنديك، والتي تتضمن أنّ السطح

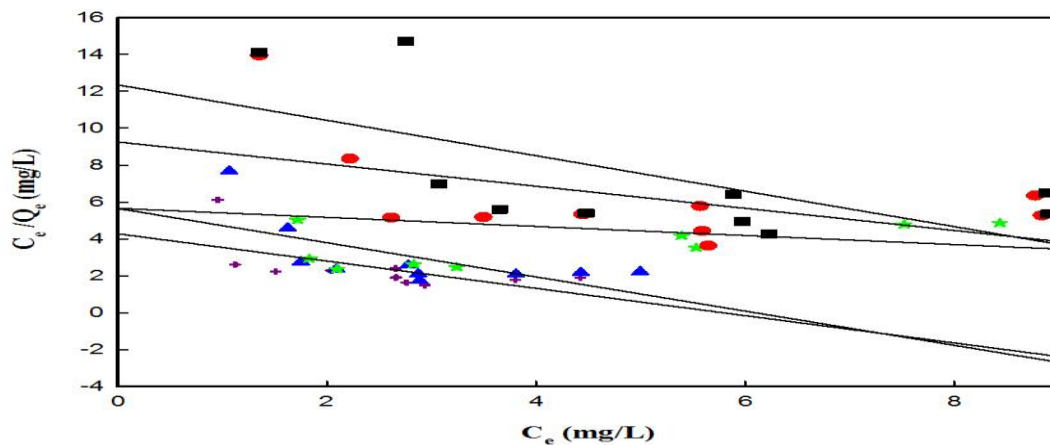
دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

عامر فاضل داود عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي مروة إسماعيل مبارك

الماز يكون غير متجانس. وهذه الخاصية عامة والسبب يعود إلى اختلاف مواقع الامتزاز الغير مشبعة واختلاف الطاقة. إنّ نتائج الامتزاز حلت وفق أيزوثيرم لانكماير الخطية كما في شكل (12) والتي هي: -

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_1 q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \dots \dots \dots (18)$$

إنّ قيم معامل الارتباط (R^2) والتي تكون بين مدى (0.034-0.420) نلاحظ أنّها قليلة مما يدل على عدم ملائمة هذه المعادلة لنتائج امتزاز صبغة الأيوسين على السطح مخلفات دبس التمر.



شكل (12) أيزوثيرم لانكماير لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

وتم تحليل نتائج امتزاز صبغة الأيوسين على السطح مخلفات دبس التمر وفق أيزوثيرم فرنديخ⁽¹³⁾ الخطية والتي هي: -

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (19)$$

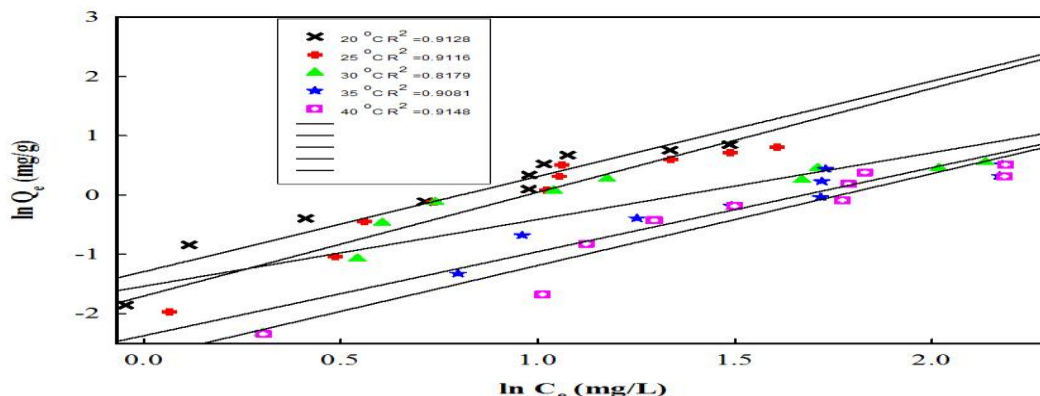
دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

ونائج موضحة في شكل (13) لسطح مخلفات دبس التمر. ومتغيرات أيزوثيرم فرنديلخ موضحة في جدول (4).



شكل (13) أيزوثيرم فرنديلخ لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

إن قيم معامل الارتباط (R^2) والتي تكون بين مدى (0.818-0.915) إذ نلاحظ ملائمة معادلة فرنديلخ لنتائج امتزاز صبغة الأيوسين على السطح مخلفات دبس التمر. 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، إذ إن قيم n تتراوح بين (1.126-1.750) فنجد أنها أكبر من واحد مما يدل على ان الامتزاز فيزيائي (أي تربطه قوى طبيعية). إن قيمة n تتراوح بين (1-10) يدل على ان الامتزاز جيد. وتم تحليل النتائج وفق أيزوثيرم دوبنين الخطية والتي تعتبر أعم من لانكماير وفرنديلخ على السطح الغير متجانس ومعادلته الخطية هي: -

$$\ln Q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots (20)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots (21)$$

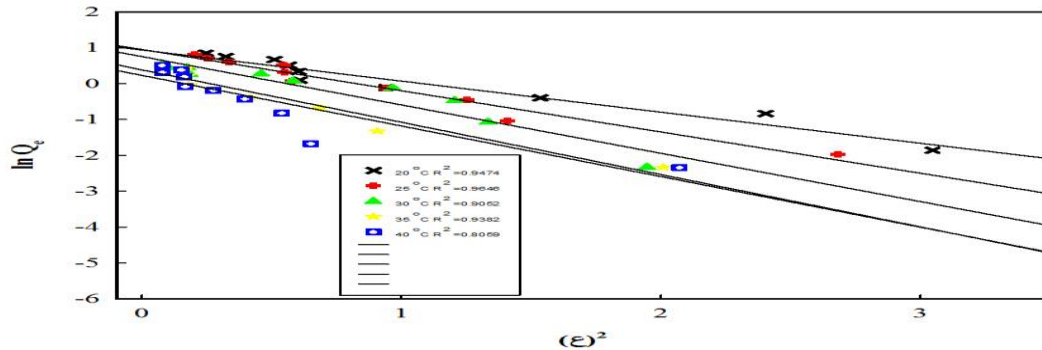
إذ إن: - (R) ثابت العام للغازات وقيمته هنا ($8.314 \cdot 10^{-3} \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). إمّا طاقة الامتزاز (E) فتحسب من خلال المعادلة التالية: - $E = (-2\beta)^{-0.5}$. ونتائج موضحة في شكل (14). ومتغيرات أيزوثيرم دوبنين موضحة في جدول (4).

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود



شكل (14) أيزوثيرم دوينين لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

إن معادلة الطاقة تعطينا تصور عن ميكانيكية الامتزاز، إذ إن $E < 8 \text{KJ/mol}$ يدل على ان القوى الفيزيائية هي المؤثرة على الامتزاز وان $E > 16$ يدل على انتشار الجزيئات وعندما تكون E بين (8-16) يدل على ان الامتزاز يوجه بواسطة التبادل الايوني الكيميائي، ونتائج الطاقة المدرجة في جدول (4) تتراوح بين (0.595-0.760) إذ نجد أنها اقل من 8 مما يدل على ان القوى هي فيزيائية أي الامتزاز فيزيائي وهذه نفس النتيجة التي توصلنا لها من أيزوثيرم فرنديخ. كذلك نجد ان الطاقة تقل مع زيادة درجة الحرارة هذه يلانم مع قيم الدوال الترموديناميكية التي تشير إلى ان قيمة التغير في الأنتالبي سالب أي باعثة للحرارة. ان قيم معامل الارتباط (R^2) تتراوح (0.806-0.965) نلاحظ من قيم عالي أي ان هذه المعادلة تلائم امتزاز صبغة الأيوسين على السطح مخلفات دبس التمر، كذلك نجد ان قيمة السعة القصوى للامتزاز (q_{\max}) لسطح مخلفات دبس التمر تقل مع زيادة درجة الحرارة وهذه يتفق مع كمية المادة الممتازة التي تقل مع زيادة درجة الحرارة وقيمها تتراوح بين (-1.256) 2.550. تم تحليل النتائج وفق أيزوثيرم تمكين كما في شكل (15) والمتغيرات مدرجة في جدول (4).

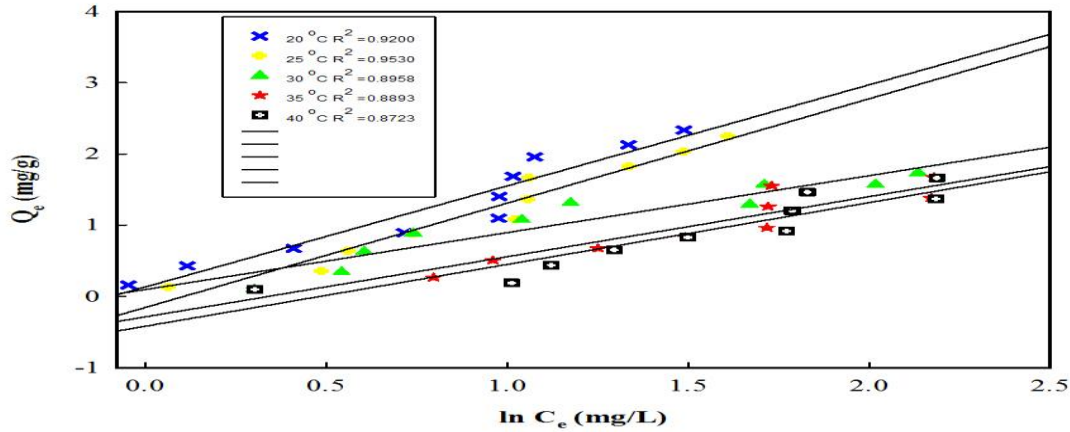
والمعادلة الخطية هي:

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots \dots \dots (22)$$

من خلال قيم معامل الارتباط التي تتراوح بين (0.872-0.953) أنها تلائم امتزاز صبغة الأيوسين على السطح مخلفات دبس التمر ان أكثر معادلة تلائم امتزاز صبغة الأيوسين على السطح مخلفات دبس التمر هي أيزوثيرم دوينين وذلك من خلال قيم معامل الارتباط العالية لها.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر

عامر فاضل داود عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي مروة إسماعيل مبارك



شكل (15) أيزوثيرم تمكّن لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

جدول (4) متغيرات ايزوثيرم فرنديخ ودوبنين وتمكّن لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

فرنديخ				دوبنين				تمكّن		
T °C	K_F	n	R^2	β	q_{max}	E	R^2	K_T	B	R^2
20	0.274	1.606	0.913	-0.000867	2.550	0.760	0.947	1.097	1.420	0.920
25	0.182	1.750	0.912	-0.00115	2.586	0.659	0.965	0.899	1.466	0.953
30	0.215	1.126	0.818	-0.001348	2.121	0.609	0.905	1.127	0.800	0.896
35	0.093	1.416	0.908	-0.00146	1.464	0.585	0.938	0.711	0.845	0.889
40	0.065	1.548	0.915	-0.001411	1.256	0.595	0.806	0.616	0.868	0.872

المصادر

1. Nassar, N.N., Marei, N.N., Vitale, G. and Arar, L.A. (2015), "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), pp: 1965-1974.
2. Tadesse, B., Teju, E. and Megersa, N. (2015), "The Teff straw: a novel low-cost adsorbent for quantitative removal of Cr (VI) from contaminated aqueous samples". Desalination and Water Treatment, 56(11), pp: 2925-2935.
3. Wang, Y., Tang, X.W. and Wang, H.Y. (2015), "Characteristics and mechanisms of Ni (II) removal from aqueous solution by Chinese loess". Journal of Central South University, 22 (11), pp: 4184-4192.
4. Mane, S., Ponrathnam, S. and Chavan, N. (2016), "Selective solid-phase extraction of metal for water decontamination". Journal of Applied Polymer Science, 133, p: 1.
5. Zhang, Z.F., Wang, W.B. and Wang, A.Q. (2015), "Highly effective removal of Methylene Blue using functionalized attapulgite via hydrothermal process". Journal of Environmental Sciences-China, 33, pp: 106-115.
6. Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G. and Vlaev, L.T. (2015), "Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash". Journal of Molecular Liquids, 211, pp: 938-947.
7. Sandeep Keshari Bhoi (2010), "Adsorption charecterstics of congo red dye on to PAC and GAC based on S/N ratio: ataguchi approach". A Project, ORISSA - 769 008, INDIA.
8. Randhawa, N.S., Dwivedi, D., Prajapati, S. and Jana, R.K. (2015), "Application of manganese nodules leaching residue for adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution". International Journal of Environmental Science and Technology, 12 (3), pp: 857-864.

9. Liu, M.X., Dong, F.Q., Kang, W., Sun, S.Y., Wei, H.F., Zhang, W., Nie, X.Q., Guo, Y.T., Huang, T. and Liu, Y.Y. (2014), "Biosorption of Strontium from Simulated Nuclear Wastewater by *Scenedesmus spinosus* under Culture Conditions: Adsorption and Bioaccumulation Processes and Models". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11 (6), pp: 6099-6118.
10. Smaranda, C. 1, Gavrilesco, M .1 and Bulgariu, D. 2, (2010), "Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil ". Al. I .Cuza, University of Iași Romania.
11. Jadhav, S. R. N. Varma, A. Sharma and P. K. Bhattachary (2001), "Flux and retention analysis during micellar enhanced ultrafiltration for the removal of phenol and aniline". *Sep. Purif. Technology* 24, pp: 541–547.
12. Hacıyakupoglu, S., Orucoglu, E., Esen, A.N., Yusan, S. and Erenturk, S. (2015), "Kinetic modeling of selenium (IV) adsorption for remediation of contaminated aquatic systems based on meso-scale experiments". *Desalination and Water Treatment*, 56 (5), pp: 1208-1216.
13. Samuel, M.S., Abigail, E.A.M. and Chidambaram, R. (2015), "Isotherm Modelling, Kinetic Study and Optimization of Batch Parameters Using Response Surface Methodology for Effective Removal of Cr (VI) Using Fungal Biomass". *Plos One*, 10, p: 3.