

Thermodynamic and Kinetic Study of Adsorption of Azo Dyes Derived for 4-amino Anti pyrene by Activated Carbon

Emad A. S. Al-Hyali^{1*}; Salah H. M. Sheet²

^{1,2} Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Iraq.

Email: ^{1*} emadabd2006@yahoo.com, ² salahhekmat@yahoo.com

(Received July 14, 2019; Accepted October 24, 2019; Available online June 01, 2020)

DOI: [10.33899/edusj.2019.125920.1006](https://doi.org/10.33899/edusj.2019.125920.1006), © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

A commercial activated carbon was used for the study of adsorption of two di- azo dyes from aqueous solution employing batch method. These dyes were synthesized in our laboratory from the reaction of 4-amino-antipyrene 4-AAP and β -Naphthol with p-amino phenol and p-amino benzaldehyde via diazonium ions. The effect of pH, temperature, and contact time on dye removal was investigated. The apparent thermodynamic parameters were estimated and the obtained results concluded that, the dyes adsorbed onto activated carbon are driven by entropy effect, exothermic and spontaneous processes. The kinetic study of adsorption of the considered dyes was conducted by applying four models the pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intra particules diffusion kinetic models. The results showed that, the second order equation fit better the experimental data. The intra particule diffusion model indicates that, there are more than mechanism controlling the adsorption process.

Key words: Adsorption kinetic, Thermodynamic of adsorption, 4-amino-antipyrene

دراسة تيرموداينمكية وحركية لامتنزاز أصباغ أزو مشتقة من مركب 4-أمينو انتي بايرين على الكربون المنشط

عماد عبد الاله صالح الحياي^{1*} و صلاح حكمت محمد شيت²

^{2,1} جامعة الموصل ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، قسم الكيمياء

الخلاصة

تضمن البحث استخدام نوع من الكربون المنشط التجاري لدراسة امتزاز اثنين من أصباغ ثنائية الازو من محاليلها المائية بطريقة الوجبة الواحدة. هاتان الصبغتان حضرتا في مختبراتنا من تفاعل مشتقات ال 4-امينو انتي بايرين والبيتا نفثول مع بارا أمينو فينول والبارا أمينو بنزالديهايد باتجاه تكوين ايون الدايزونيوم.

وقد اشتمل هذا البحث على اختبار تأثير بعض المتغيرات على إزالة الأصباغ من محاليلها المائية مثل الدالة الحامضية لوسط الامتنزاز ودرجة الحرارة وزمن التماس مع الصبغة. وقد تم حساب الدوال الترموداينمكية الظاهرية للنظام المدروس. أشارت النتائج التي

تم الحصول عليها ان امتزاز هذه الصبغة على الكاربون المنشط يسير بتأثير الانتروبي وان عملية الامتزاز هي عملية تلقائية وباعثة الحرارة. ودرست حركية الامتزاز من خلال تطبيق أربع نماذج حركية هي نموذجي معادلتين المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة فضلا عن معادلة الوفيج ومعادلة الانتشار الجزئي الضمني. أظهرت نتائج الدراسة الحركية ان معادلة المرتبة الثانية هي أكثر ملائمة للنظام المدروس وتطبق بصورة أفضل على البيانات العملية للامتزاز كما أظهرت معادلة الانتشار الجزئي الضمني ان عملية الامتزاز تحدث من خلال أكثر من ميكانيكية واحدة وان عملية الانتشار الجزئي الضمني هي ليست الميكانيكية الوحيدة التي تتحكم بعملية الامتزاز للأنظمة المدروسة .

الكلمات المفتاحية: حركية الامتزاز ، ثيرموداينمكية الامتزاز، 4- أمينو انتي بايرين

Introduction: المقدمة

ان الحاجة الى توفر مياه الشرب والاستخدامات اليومية للأغراض الإنسانية فضلاً عن ضرورة توفر هذه المياه بمواصفات معينة للحفاظ على البيئة بعناصرها سواء كان ذلك للإنسان او الحيوان او النبات دفع الباحثين الى إيجاد برامج منظمة للتحكم بمواصفات المياه والسيطرة عليها من خلال السيطرة على مصادر التلوث لاسيما المياه الناتجة من المخلفات الصناعية والتي تطرح الى البيئة سواء الى الأنهار او التربة والتي تنتقل بدورها الى النبات فالإنسان مثل الصناعات النسيجية والاصباغ ومستحضرات التجميل وغيرها. (2,1)

وتعد الاصباغ بأنواعها من اكبر الملوثات المعروفة في مثل هذه الصناعات لاسيما ان كميات كبيرة منها تنتج كمخلفات لهذه الصناعات وتطرح الى المياه الناتجة كمخلفات للصناعات المختلفة وتشكل اصباغ الازو النسبة الأكبر في الاستخدام في مثل هذا النوع من الصناعات . فقد بلغت كمية الاصباغ الازو المنتجة لعام م 1999 ما يقارب 4.5 مليون طن . وبالرغم من ان الكثير من هذه الاصباغ يعد غير ساما الى ان قسما منها يعد ساما فضلا عن نواتج التحلل البيولوجي لها يعطي مركبات سامة ومسرطنة. (3)

ان اصباغ الازو عبارة عن مركبات ذات حلقات اروماتية تربط بينها جسور من مجموعة الازو (-N=N-) واحدة او اكثر والتي تزيدها استقرارا وتعطيها المجاميع المعوضة على الحلقات الوان زاهية ومتنوعة. (4)

ان وجود مثل هذا النوع من الملوثات في مياه المخلفات الصناعية دفع العديد من الباحثين في البحث عن طرائق معالجة للتخلص من اخطارها وفرض على الصناعات المختلفة إيجاد وحدة تحكم لمعالجة التلوث قبل طرح هذه المخلفات الى البيئة . من هذه الطرق هي الاكسدة والمعالجة بالأوزون والتناضح العكسي والطرق البيولوجية. (5) ويعد الامتزاز من أبسط هذه الطرق وأكثرها في إزالة الاصباغ من المياه الملوثة وقلها كلفة اقتصادية. (6)

تعد الاصباغ الثنائية الازو من الاصباغ المهمة التي شاع انتشارها مؤخرا بسبب ثباتيتها والوانها المميزة فضلا عن استخداماتها الواسعة لاسيما في الصناعات النسيجية ولهذا السبب فقد وجدت نسبة كبيرة من مخلفات المياه الصناعية .

واصبح البحث عن مواد مازة كفاءة لإزالتها فضلا عن الصبغات الأحادية الازو من مياه المخلفات الصناعية من الضروريات المهمة في الصناعة . وقد تعددت أنواع ومصادر المواد المازة المستخدمة في إزالة الملوثات على أنواعها من الاصباغ ولاسيما الازو منها. فمنهم من استخدم الكاربون المنشط والاطيان (7,8) وصوف الزجاج المحور (9) والبوليمرات (10) وفي دراسة أخرى استخدمت دقائق النانو للحديد ذو التكافؤ الصفري المثبت على أنبوب الكاربون النانو متعدد الجدران (11) لإزالة صبغة الحمراء المباشرة 23 ثنائية الازو او غيرها من الدراسات التي لا يمكن حصرها هنا .

وقد تركزت دراستنا هذه على تحضير صبغتين جديدتين ثنائية الأرو باستخدام مركب 4-امينو انتي بايرين (4-AAP) والبيتا نفثول كأجزاء أساسية في تركيب الصبغات مع وجود مركب وسطي يختلف بكلى الصبغتين . تتميز الصبغتين المحضرتين باللون متميزة وثباتيه عالية وقد تم اختبار ازلتها من مخلفات المياه الملوثة بهما باستخدام كاربون المنشط تجاري .

Kinetic models: نماذج الحركية للامتزاز

وفي هذه الدراسة استخدمت اربعة موديلات لمعادلات حركية لاختبار البيانات التجريبية لنظام (صبغة-كاربون منشط) للتنبؤ عن حركية عملية الامتزاز , هذه الموديلات هي نموذج معادلة المرتبة الاولى الكاذبة⁽¹²⁾ والمرتبة الثانية الكاذبة⁽¹³⁾ والانتشار الضمني للجزيئات⁽¹⁴⁾ ومعادلة الوفيج .

Pseudo first order model: نموذج المرتبة الاولى الكاذبة

ان اول وصف للبيانات الحركية للامتزاز كان من قبل Lagergren وكان ذلك بوساطة نموذج معادلة المرتبة الاولى الكاذبة والتي تعد اول معادلة تستخدم لوصف معدل سرعة الامتزاز بالاعتماد على سعته ثم استخدمها بعد ذلك العديد من الباحثين⁽¹⁵⁾ . وبصورة عامة يمكن التعبير عن معادلة Lagergren كما يلي:-

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303)t \text{ ————— (1)}$$

حيث ان q_e و q_t تمثلان كمية الصبغة الممتزة على الكاربون (mg/g) عند الاتزان وعند زمن t على التوالي . كما يمثل k_1 ثابت معدل السرعة للامتزاز من المرتبة الاولى (min^{-1}).

وعندما يعطي رسم العلاقة بين $\log(q_e - q_t)$ مقابل الزمن t علاقة خطية مع تطابق القيمة المحسوبة ل (q_e) مع القيمة العملية يكون ذلك دلالة على انطباق هذا النموذج على البيانات العملية .

Pseudo second order model : نموذج المرتبة الثانية الكاذبة

يمكن ايضا استخدام نموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة لوصف حركية الامتزاز وهذا النموذج يبين كيفية اعتماد معدل السرعة على سعة الامتزاز للمادة المازة الصلبة وليس على تركيز المادة الممتزة وان ميكانيكية الامتزاز هي الخطوة المحددة لمعدل السرعة والتي قد تتضمن قوى تكافئية من خلال المشاركة او التبادل بالإلكترونات بين الصبغة والمادة المازة⁽¹⁶⁾ . ويمكن التعبير عن معادلة حركية التفاعل من المرتبة الثانية كما يلي:-

حيث ان k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) يمثل ثابت سرعة الامتزاز (2) لثانية وان الشكل الخطي المتكامل للمعادلة أعلاه بعرض $\frac{dq}{dt}$ التكامل عند حدود من $t = 0$ الى $t = t$ ومن $q = 0$ الى $q = q_e$ هو

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{ ————— (3)}$$

ولغرض انطباق هذه المعادلة على البيانات العملية للامتزاز فان رسم العلاقة بين t/q_e مقابل الزمن يجب ان يعطي علاقة خطية فضلا عن تطابق القيمة العملية q_e مع تلك المحسوبة .

Intra particle diffusion model : نموذج الانتشار الجزيئي الضمني

ان نموذج معادلة الانتشار الضمني للجزيئية يمكن ان يمثل بالمعادلة التالية:-

$$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C \quad (4)$$

حيث ان k_{diff} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) هو ثابت معدل سرعة الانتشار الضمني الجزيئي وان C ($mg.g^{-1}$) هو قيمة المقطع. ان قيمة k_{diff} يمكن حسابها من ميل الخط المستقيم الناتج من رسم قيمة q_t مقابل الجذر التربيعي للزمن. وتعطي قيمة C دليلا على سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول وتأثيرها, اذ ان القيمة العالية لـ C تشير الى تأثير اكبر لهذه الطبقة. ويمكن الاستدلال على ان ميكانيكية الامتزاز تتبع نموذج الانتشار الضمني الجزيئي اذ كان الخط البياني الناتج من رسم العلاقة بين q_t مقابل الجذر التربيعي للزمن $t^{1/2}$ هو علاقة خطية وتمر من نقطة الاصل. اما في حالة وجود اكثر من ميكانيكية تؤثر على عملية الامتزاز فان هناك احتمال وجود اكثر من خط مستقيم لا يمترون بنقطة الاصل وسبب هذا الانحراف عن نقطة الاصل هو ان هناك اختلافا في معدل سرعة انتقال الكتلة في الخطوة الابتدائية والنهائية من عملية الامتزاز. هذه النتيجة تقترح ان عملية الانتشار الجزيئي هي ليست الخطوة الوحيدة المسيرة لعملية الامتزاز.

نموذج معادلة الوفيج: Elovich kinetic model

يعد نموذج معادلة الوفيج احد النماذج المستخدمة والمعروفة في الدراسات الحركية للامتزاز. ان معادلة معدل سرعة التفاعل لهذا النموذج تعتمد ايضا على سعة الامتزاز ويمكن ان يعبر عنها بالمعادلة العامة التالية:-

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5)$$

حيث ان α هي معدل سرعتها الامتزاز الابتدائي ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) وتمثل β ثابت الابطزاز

Desorption constant ($g . mg^{-1}$) خلال أي تجربة واحدة. وهما ذات علاقة بمدى تغطية المادة الممتزة للسطح الماز وطاقة تنشيط الامتزاز الكيميائي⁽¹⁷⁾.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

ولأجل نجاح تطبيق معادلة الوفيج على نظام الامتزاز فان رسم العلاقة بين q_t مقابل $\ln(t)$ يجب ان يعطي علاقة خطية. عندئذ يمكن حساب ثوابت الوفيج α و β من قيمة المقطع ($1/\beta \ln(\alpha\beta)$) والميل ($1/\beta$) على التوالي.

المواد وطرق العمل: Materials and methods

المادة المازة: Adsorbent

تم استخدام الكربون المنشط التجاري كمادة مازة في هذه الدراسة والمجهز من شركة Fluka وهو بشكل مسحوق , وقد تم تسخينه في الفرن لمدة (24) ساعة وبدرجة حرارة ($110^{\circ}C$) للتخلص من الرطوبة وقد تم حفظه بعلبة مغلقة .

الاصباغ (المواد الممتزة): Adsorbate⁽¹⁸⁾

حضرت صبغتين ثنائية الازو في هذه الدراسة بحيث يتم جعل مركب 4-أمينو انتي بايرين 4-AAP من جهة ومركب البيتا نفثول من جهة أخرى كونها المركبات الاساسية ويتوسط هذين المركبين اثنين من مركبات الامينات الاروماتية والتي تكون متغايرة في الصبغات المحضرة بهدف دراسة تأثير المعوضات وتركيب الصبغة على عملية الامتزاز. ان تراكيب الصبغات المحضرة مدرجة في

الجدول رقم (1) . وقد حضرت الصبغتين بالطرق التقليدية المعروفة عن طريق املاح الدايازونيوم (عملية الازوتة) وبخطوتين رئيسيتين وكما يلي:-

تحضير صبغة S3 و S4

أولاً . تحضير صبغات أحادية الازو:

الخطوة الاولى: تحضير املاح الدايازونيوم⁽¹⁹⁾:

أ. اذيب (3.048 g) من (4-AAP) في (15 ml) HCl في بيكر سعة (250ml) باستخدام التحريك المغناطيسي المستمر (Magnetic stirrer) مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول في مدى يتراوح بين (0-5 C°) .

ب. اذيب (1 g) من نترت الصوديوم (Sodium nitrite) (NaNO_2) في بيكر سعة (75 ml) ويحتوي على (10 ml) ماء مقطر في درجة حرارية بين (0-5C°) واضيف هذا المحلول بشكل دفعات الى المحلول (أ) مع التحريك ومع الحفاظ على درجة حرارة المزيج بين (0-5C°) باستخدام الثلج .

الخطوة الثانية:

تحضير محلول p-aminophenol

حضر (9 ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (10 %) ووضع في الثلج, اذيب (1.626g) من p- aminophenol في محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول بين (0-5C°) وبعدها اضيف المحلول المحضر في الخطوة الاولى الى محلول الخطوة الثانية ببطء مع التحريك المستمر الى ان تكونت بلورات المادة المطلوبة, ثم وضع المزيج لمدة نصف ساعة في حمام ثلجي ثم رشح وغسل بالماء المقطر وجفف. و حضرت الصبغة الأخرى المستخدمة في هذه الدراسة بالطريقة نفسها والموضحة في الجدول رقم (1).

ثانياً . تحضير صبغات ثنائية الازو :

الخطوة الاولى: تحضير املاح الدايازونيوم⁽²⁰⁾:

أ. اذيب (0.322 g) من مركب (4-AAP azo m-Phenylenediamine) في (15 ml) HCl في بيكر سعة (250ml) باستخدام التحريك المغناطيسي المستمر (Magnetic stirrer) مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول في مدى يتراوح بين (0-5 C°) .

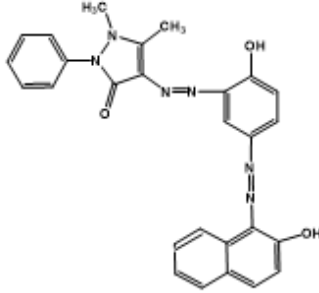
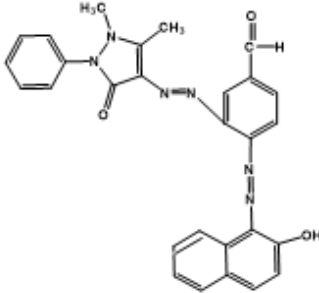
ب . اذيب (1 g) من نترت الصوديوم (NaNO_2) في بيكر سعة (75 ml) ويحتوي على (10 ml) ماء مقطر في درجة حرارية بين (0-5C°) واضيف هذا المحلول بشكل دفعات الى المحلول (أ) مع التحريك ومع الحفاظ على درجة حرارة المزيج بين (0-5C°) باستخدام الثلج .

الخطوة الثانية:

أ. تحضير محلول β -naphthol

حضر (9 ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (10 %) ووضع في الثلج، اذيب (0.435g) من β -naphthol في محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول بين (0-5°C) وبعدها اضيف المحلول المحضر في الخطوة الاولى الى محلول الخطوة الثانية ببطء مع التحريك المستمر الى ان تكونت بلورات المادة المطلوبة، ثم وضع المزيج لمدة نصف ساعة في حمام ثلجي ثم رشح وغسل بالماء المقطر وجفف. وحضرت الصبغات الأخرى المستخدمة في هذه الدراسة بالطريقة نفسها .

جدول (1) : أسماء وتراكيب وبعض الصفات الفيزيائية للصبغتين S3,S4

Dye	Structure	color	MP (°c)	$\lambda_{Max}(nm)$	MLWt g/mol	ϵ_{Max} L/mol.cm-1
4-((2-hydroxy-5-((2-hydroxy-7,8-dihydronaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)diazenyl)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one		brown	110-112	360	478.5	6011.9
2-((1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)diazenyl)-4-((2-hydroxy-7,8-dihydronaphthalen-1-yl)diazenyl)benzaldehyde		orange	140-142	490	490.4	6154.6

دراسة التوازن: Equilibrium study

أجريت تجارب الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة ، وتمت اضافة (0.01 g) من الكربون المنشط بـ (25ml) من محلول يحتوي على كميات معينة من الأصباغ المدروسة. تم ضبط الدالة الحامضية لمحلول الصبغة باستخدام محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الهيدروكلوريك.

تم التحكم في درجات الحرارة المختلفة لمحاليل الصبغة °C (55,45,35,25,15) عن طريق استخدام جهاز مبرمج وهو من نوع Julabo Sw23 ويؤدي عملاً مزدوجاً إذ يستخدم كهزاز لرج المحاليل المائية بالسرعة المطلوبة فضلاً عن إمكانية تنظيم درجة الحرارة للحصول على الدرجة المطلوبة لإجراء عملية الامتزاز عندها ، وقد تم التأكد من عمل الثرموستات ودقته باستخدام المحرار

الزئبقي. وكان وقت التوازن يقدر (70-90 min). تم تقدير تراكيز الصبغات قيد الدراسة في محاليلها المائية عن طريق جهاز الطيف نوع (T92+Uv Spectrophotometer PG Instruments).

ويمكن التعبير عن سعة امتزاز المادة المازة للصبغة بالمعادلة التالية:-

$$qe (mg / g) = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \quad (6)$$

حيث تمثل C_i قيمة التركيز الابتدائي للصبغة في الطور السائل (mg/liter) و C_e التركيز المتبقي للصبغة في المحلول عند الاتزان (mg/liter) و M هو وزن المادة المازة (الكربون المنشط) (g). و V حجم محلول الصبغة المستخدم تجريبيا عند دراسة الامتزاز (Liter).

كما يمكن حساب النسبة المئوية للصبغة المزالة (الممتزة) او ما يسمى بكفاءة الامتزاز باستخدام المعادلة التالية:-

$$\% Adsorption = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

دراسة حركية الامتزاز : Kinetic study

انجزت الدراسة الحركية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة على الفحم المنشط وفق الخطوات التالية:-

1. حضر (100ml) من محلول الصبغة وبتركيز ($3 \times 10^{-4} M$) ووضع (25ml) من المحلول في كل دورق من ثمان دورق معدة للدراسة وتحتوي بداخلها على (0.01g) من الفحم المنشط مع ضبط الوقت ووضع فارق زمني بين كل دورقين يكفي لترشيح الصبغة المتبقية.

2. رجحت المحاليل بسرعة ثابتة داخل الحمام المائي عند درجة حرارة معينة تم ضبطها مسبقا.

3. رشحت المحاليل في ازمان مختلفة (5 و 10 و 20 و 30 و 40 و 50 و 60 و 70 و 80 و 90) min وتم تقدير كمية الصبغة الممتزة والمتبقية باستخدام منحنى المعايرة للصبغة.

4. تم تطبيق البيانات المحصل عليها على نماذج المعادلات الحركية وهي معادلة الرتبة الاولى الكاذبة ومعادلة الرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة الانتشار الضمني الجزئي ومعادلة الوفيج.

النتائج والمناقشة: Results and Discussion

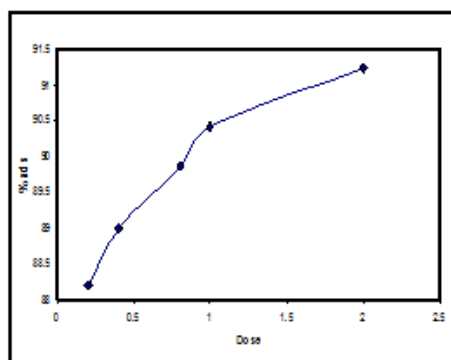
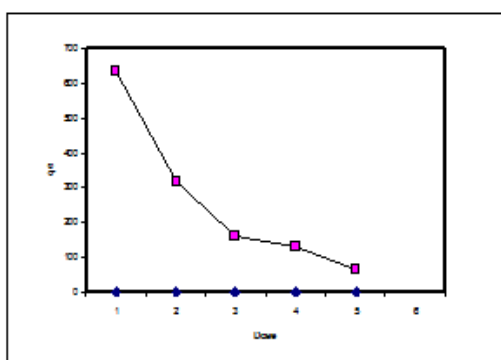
تأثير كمية المادة المازة: Effect of adsorbent dose⁽²¹⁾

درس تأثير كمية الكربون المنشط على امتزاز الصبغات قيد الدراسة عند تركيز ابتدائي

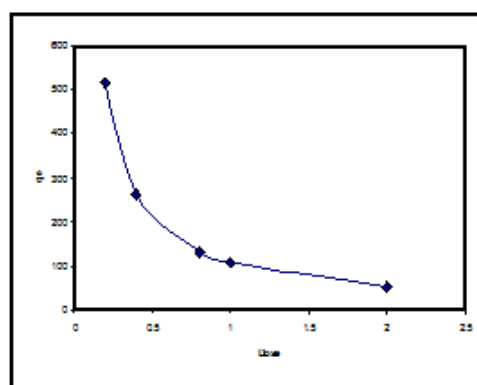
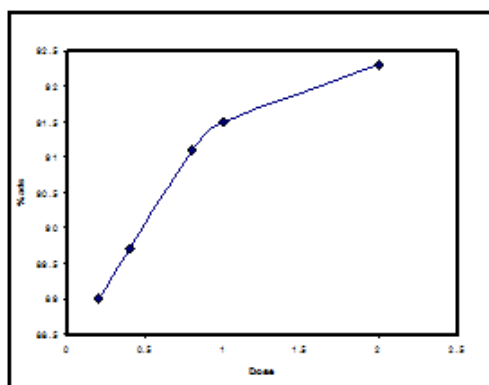
($3 \times 10^{-4} M$) مع تغير كمية المادة المازة في مدى جرعة بحدود (0.2 - 2) g/L. ان اختيار هذه الكميات قد تم على ضوء اختبارات مسبقة . أجريت هذه التجارب العملية مختبريا عند درجة حرارة (25C°) والدالة الحامضية الطبيعية للصبغتين. النتائج التي تم الحصول عليها للصبغات ادرجت في الجدول (2) وقد وضحت بيانيا في الاشكال (1) و (2) على التوالي:

جدول (2): تأثير الكربون المنشط على سعة الامتزاز والنسبة المئوية للامتزاز للصبغتين (S3.S4)

Dyes	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	Dose (gm/L)	q _e (mg/gm)	%Ads
S3	143.55	16.82	0.2	633.65	88.20
		15.79	0.4	319.39	89.00
		14.23	0.8	161.65	89.86
		13.76	1.0	129.79	90.41
		12.58	2.0	65.48	91.23
S4	116.19	12.72	0.2	517.35	89.00
		11.96	0.4	260.55	89.70
		10.34	0.8	132.31	91.10
		9.83	1.0	106.36	91.50
		8.91	2.0	53.640	92.30



شكل (1): التغير في سعة الامتزاز ونسبته المئوية مقابل كمية الكربون المستخدم في عملية الامتزاز لصبغة S3



شكل (2): التغير في سعة الامتزاز ونسبته المئوية مقابل كمية الكربون المستخدم في عملية الامتزاز لصبغة S4

من الجدول (2) والاشكال (1) و (2) فان النتائج التي تم تحليلها اظهرت بان سعة الامتزاز لكلا الصبغتين وعند نفس التركيز تتخضع مصحوبة بازياد كفاءة امتزاز الصبغات مع زيادة جرعة الكربون المنشط وعبر المديات المختارة. ولغرض توضيح هذا التباين الظاهر في علاقة سعة الامتزاز وكفاءته مع تغير جرعة الكربون المنشط، سيتم ربط زيادة كفاءة الكربون المنشط مع زيادة كثافة المواقع الفعالة على سطحه والتي يرافقها نقصان في سعة الامتزاز المحسوبة رياضيا بدلالة كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة المازة (mg/g) اذ ان زيادة جرعة الكربون المنشط يرافقه زيادة مواقع فعالة للامتزاز فارغة عند استخدام تركيز ثابت من الصبغات،

وهناك علاقة للتداخلات الجزيئية الضمنية بين جزيئات مواد الامتزاز والتي تؤدي الى تكتلها وكنتيجة لذلك فان المساحة السطحية الكلية للمادة المازة تقل مما يؤدي الى زيادة طول مسالك انتشار الجزيئات الممتزة خلالها. أظهرت نتائج الامتزاز العملية المبينة في الجدول بانه يمكن اعتماد الجرعة الممثلة ب (0.4 g) من الكربون المنشط لكل لتر من المحلول كونها أعطت سعة مقبولة قابلة لاستيعاب كميات اكبر من المحلول في حالة دراسة مؤثرات مختلفة والتي سيتم اعتمادها في التجارب اللاحقة .

تأثير زمن التماس : Effect of contact time

درس زمن التماس للصبغات في مذيب بشكل مزيج من (ماء-ايتانول) بنسبة حجمية متكافئة (50%) مع تثبيت كافة المؤثرات التي تؤثر في كفاءة الامتزاز باستثناء الزمن. تم حساب تأثير الزمن عند تركيز ابتدائي هو ($3 \times 10^{-4} M$) لجميع الصبغات وعند الدالة الحامضية الطبيعية الخاصة لكل صبغة وذلك برح حجم معين (25ml) من محلول الصبغة وبسرعة ثابتة (100rpm) دورة /دقيقة خلال فترات زمنية مختلفة (5، 10، 20، 30، 40، 50، 60، 70، 80، 90) min وباستخدام كمية ثابتة من الكربون المنشط وبوزن (0.01 g) وعند درجة حرارة ($25\text{ }^{\circ}C$). النتائج التي تم الحصول عليها مبينة في الجدول رقم (3).

جدول (3): تأثير الزمن على سعة الامتزاز ونسبته المئوية للصبغتين (S3,S4)

Dyes	Time(min)	Ct(mg\l)	Q (mg\g)	%Ads
S3	5	52.63	227.30	63.30
	10	47.85	239.25	66.50
	20	44.50	247.62	69.00
	30	38.28	263.17	73.30
	40	35.88	269.17	75.00
	50	35.40	270.37	75.30
	60	33.49	275.15	76.60
	70	32.05	278.75	77.60
	80	29.18	285.92	79.60
	90	29.18	285.92	79.60
S4	5	20.10	317.55	86.30
	10	19.6	318.80	86.60
	20	19.12	320.00	87.00
	30	18.63	321.22	87.30
	40	18.39	321.82	87.50
	50	18.26	322.15	87.60
	60	17.65	323.67	88.00
	70	17.16	324.90	88.30
	80	16.67	326.12	88.60
	90	16.67	326.12	88.60

من ملاحظة النتائج في الجدول رقم (3) نجد ان عملية الامتزاز تكون سريعة جدا في الدقائق الخمس الأولى، بعدها لوحظ تباطؤ عملية الامتزاز بشكل تدريجي لغاية وصولها الى حالة الاتزان. ان هكذا تغاير في قيمة سعة الامتزاز (qe) وسرعة حدوثه يمكن ان يعزى الى توفر مواقع فعالة فارغة يمكن ان تكون موجودة على سطح الكربون المنشط ومؤهلة للارتباط بالصبغات والتي من الطبيعي ان تكون اعدادها كبيرة جدا في المرحلة المبكرة لحدوث عملية الامتزاز. ومع مرور الزمن سوف يحدث تناقص تدريجي في عدد هذه المواقع الفعالة مصحوبا بازيادة التنافس بين جزيئات الصبغة للارتباط بها مؤدية بذلك الى انخفاض معدل سرعة الامتزاز لحين وصول النظام الى حالة الاتزان. ان اشغال ما تبقى من مواقع فارغة غير ممتزة على السطح الماز للكربون بعد عملية الاتزان يكون احتمال حدوثه منخفضا بشكل كبير والسبب في ذلك يعود الى تنامي قوى التنافر بين الجزيئات الموجودة على سطح الكربون

المنشط مع الجزيئات المتبقية في المحلول اضافة لقوى التنافر بين الجزيئات الاخيرة والناجمة عن تنافسها مع بعضها للارتباط بالمواقع المتبقية (21).

لقد وجد ان جميع الصبغات قيد الدراسة تصل الى حالة الاتزان في وقت يتراوح بين 70-90 min وقد تم اختيار الزمن 70 min لانجاز الدراسات اللاحقة لكلا الصبغتين.

تأثير الدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز : Effect of pH on Adsorption Efficiency

تضمن البحث اختبار كفاءة امتزاز الصبغات المحضرة عند محاليل الدالة الحامضية الطبيعية لها والمبينة في الجدول (4) ، فضلا عن دراستها في الوسط المتعادل عند (pH = 7) والوسط القاعدي عند (pH = 9) ، والنتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة مدرجة في الجدول (4).

جدول (4) : تأثير الدالة الحامضية على سعة الامتزاز والنسبة المئوية له للصبغتين (S3 وS4)

Dyes	pH	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	%Ads
S3	4.67*	14.35	323	90
	7	33.49	275.15	76.6
	9	71.77	179.45	50
S4	4.96*	18.63	321.22	87.3
	7	30.89	290.57	79
	9	31.87	288.12	78.3

* الدالة الحامضية الطبيعية لمحلول الصبغة =

تظهر النتائج في الجدول (4) بان كفاءة الامتزاز في الوسط الحامضي تزداد ثم تتناقص تدريجيا في الوسط المتعادل وصولا للوسط القاعدي وبنسب متفاوت حسب طبيعة وموقع المجموعة الفعالة الموجودة على الحلقات الاروماتية في كل صبغة. هذا التناقص في كفاءة الامتزاز يمكن ان يكون مصدره مرتبطا بتأثير المجاميع الفعالة وتغير سلوكها باختلاف الدالة الحامضية لوسط الامتزاز. أيضا يمكن ان يرتبط ذلك مع كون الانخفاض في كفاءة الامتزاز في الوسط القاعدي لهذه الصبغات مع امكانية تحول هذه المركبات الى املاح حيث تتحول مجموعة الكاربوكسيل الى ايون الكاربوكسيلات ومجموعة الهيدروكسيل الى ايون الفينوكسيد مولدة شحنة سالبة على ذرة الاوكسجين المتعادلة وبذلك تزداد قابليتها على الذوبان في المذيب بسبب زيادة قابليتها على التداخلات الجزيئية وتكوين اواصر هيدروجينية في وسط الامتزاز والتي تحد من قابلية دفعها للإلكترونات تجاه الحلقة وبذلك تضعف من كفاءة الامتزاز. ولتوضيح انخفاض كفاءة الامتزاز في الوسط القاعدي فانه يمكن ربط ذلك مع الشحنة الكهربائية السالبة السائدة على سطح الكربون المنشط والتي سوف تتنافر مع ايونات الفينوكسيد المتكونة والتي تكون سالبة الشحنة أيضا مؤدية بذلك الى انجذابها نحو المذيب وستكون النتيجة انخفاض كفاءة وسعة الامتزاز وكما موضح في الجدول (4)، ان ما تم ايجاده في هذه الدراسة من نتائج يتوافق مع ما تم الحصول عليه في دراسات سابقة لتأثير الدالة الحامضية على الامتزاز لمركبات عضوية تحوي على مجاميع حامضية ان الدراسات أظهرت بان اختيار الدالة الحامضية الطبيعية للصبغات يكون مرغوبة اذا ما تم اخذ الجدوى الاقتصادية بنظر الاعتبار، وعليه فان الاختبارات اللاحقة في البحث الحالي تمت بالدالة الحامضية الطبيعية للصبغات (23).

تأثير التركيز الابتدائي : Effect of initial concentration

دُرس تأثير التركيز على قابلية امتزاز الصبغات وكفاءتها وذلك عبر مدى يتراوح بين ($1 \times 10^{-4} \text{M}$ - 5×10^{-4}) في درجات حرارية مختلفة بين 25°C (25) بعد تثبيت كل المتغيرات الأخرى المؤثرة. إذ رُجَّ حجم (25 mL) من محلول كل صبغة عند سرعة ثابتة بحدود (100 دورة / دقيقة) ولمدة 70 min باستخدام جرعة (0.01g) من الكربون المنشط، ثم رشحت المحاليل وقدرت كمية المادة المتبقية في المحلول بعد الامتزاز طيفيا وعند قيم

(λ_{max}) لكل صبغة. النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة مبينة في الجداول (5).

جدول (5): تأثير التركيز الابتدائي على النسبة المئوية للامتزاز

Dyes	C_i (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	%Ads
S3	47.85	0.21	119.1	99.5
	95.7	2.48	233.05	97.4
	143.55	15.791	319.398	89
	191.4	37.80	384	80.15
	239.25	62.20	442.62	74
S4	49.04	4.267	111.933	91.3
	98.08	10397	219.208	89.4
	147.12	19.862	318.147	86.5
	196.16	38.84	393.300	80.2
	245.2	77.484	419.292	68.4

أظهرت النتائج المذكورة في الجدول (5) نقصان كفاءة الامتزاز مع زيادة التركيز، إن السبب في ذلك يمكن ان يعزى إلى أن زيادة التركيز للصبغات تزيد من عدد جزيئاتها المتوفرة للامتزاز على عدد ثابت من المواقع النشطة المؤهلة للامتزاز والموجودة على سطح كمية ثابتة من الكربون المنشط متوفرة في بداية عملية الامتزاز. أيضا يمكن ان يفسر ذلك على أساس ان ازدياد كمية المادة الممتزة ومن ثم سعة امتزازها بعد فترة زمنية محددة سيؤدي إلى إشغال المواقع الفعالة الموجودة على أسطح الكربون المنشط بنسبة معينة، وإن هذه الزيادة في عدد جزيئات الصبغات التي يحدثها زيادة تراكيزها بالضرورة ستقود إلى زيادة التنافس فيما بينها للارتباط على العدد المحدود من المواقع الفعالة الموجودة على سطح وزن كمية معينة من مادة الكربون المنشط المازة. إضافة لذلك فإن زيادة التراكيز تؤدي إلى تخلف كمية أكبر من جزيئات الصبغة في المحلول بعد عملية الاتزان وهذا يقلل من كفاءة الامتزاز، عند حسابها رياضيا من النسبة بين كمية المادة الممتزة إلى كمية المادة المتبقية في المحلول. من الجدير بالذكر ان الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان في نظام الامتزاز لا يعتمد على التركيز الابتدائي للصبغة⁽²⁴⁾.

تأثير درجة الحرارة: Effect of temperature

تم في البحث الحالي الاهتمام بدراسة تأثير درجة الحرارة على الصبغات المحضرة وعند تراكيز ابتدائية متغيرة وضمن المدى ($3 \times 10^{-4} \text{M}$) وفي مدى درجات الحرارة بين $15-55^\circ \text{C}$ بعد تثبيت جميع الظروف الأخرى من دالة حامضية طبيعية للصبغات وباستخدام حجم ثابت من محلول الصبغة (25ml) وكمية ثابتة من المادة المازة (0.01g) ورجت المحاليل لمدة 70 min (زمن التماس) وبسرعة ثابتة مقدارها 100 دورة/دقيقة. ان نتائج الاختبارات العملية في هذا الجانب ادرجت في الجداول (6) والذي يوضح المتغيرات الأساسية والنتائج المستحصلة نتيجة تأثير درجات الحرارة المختلفة لتغاير كفاءة وسعة الامتزاز.

جدول (6) : تأثير درجة الحرارة على سعة الامتزاز ونسبته المئوية للصبغتين (S3,S4)

Dyes	C _i (mg/L)	Temp(C°)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	التسبية المئوية للامتزاز %
S3	143.55	15	3.87	324.2	90
		25	15.791	319.398	89
		35	18.66	312.22	87
		45	25.83	294.3	82
		55	28.71	287.1	80
S4	147.12	15	18.35	321.935	87.53
		25	19.862	318.147	86.5
		35	20.744	315.940	85.9
		45	22.068	312.63	85
		55	22.657	311.158	84.6

اظهر تحليل النتائج في الجداول (6) ان زيادة درجة حرارة وسط الامتزاز للصبغات يكون مصحوبا بتناقص كفاءة الامتزاز في كلا الصبغتين بغض النظر عن طبيعة المعوضات على الحلقة الاروماتية، وان ذلك يمثل دلالة واضحة على ان عملية امتزاز هذه الصبغات على الكربون المنشط هي عملية باعثة للحرارة، اذ ان ارتفاع درجة الحرارة يحدث تكسرا لقوى الارتباط بين الجزيئات الممتزة وسطح الكربون المنشط حيث ينجم عن ذلك عودة الجزيئات الممتزة من السطح الى محلول الامتزاز وتدعى العملية في هذه الحالة بالابتزاز (Desorption) وهي تعد ظاهرة مألوفة تماما⁽²⁵⁾.

وبصورة عامة يلاحظ ان التغير في كفاءة الامتزاز وسعته مع ارتفاع درجات الحرارة المستخدمة في البحث الحالي نتج عنه تناقص تدريجي منتظم ، وبما ان العملية هي باعثة للحرارة وان المحتوى الطاقى للنظام عال فان زيادة درجة الحرارة سوف يؤدي الى حدوث تنافر بين الجزيئة وسطح المادة المازة مع زيادة درجة الحرارة المعطاة لنظام الامتزاز . هذه النتيجة تتوافق مع ما وجدته باحثين اخرين تناولوا هذا الموضوع في الادبيات المنشورة⁽²⁶⁾.

حساب الدوال الثيرموداينميكية:

Determination of the thermodynamic functions

حسبت قيم ثابت توازن الامتزاز (K) عند درجات حرارية مختلفة عند حالة الاتزان من النسبة بين تركيز المادة الممتزة والتركيز المتبقي لمحلول الصبغة، وحسبت قيم الدوال الثيرموداينميكية للتوازن ($\Delta S, \Delta S^\circ, \Delta H, \Delta G^\circ$) باستخدام المعادلات التالية:

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

$$K = q_e / C_e \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10)$$

جدول (7): الدوال الترمودينمكية لامتماز الصبغتين S3,S4 على الكاربون المنشط التجاري

Dye	-ΔG°/ (kJ.mol ⁻¹) at					-ΔH°/ kJ mol ⁻¹	ΔS°/ J. mol ⁻¹ K ⁻¹
	288/K	298/K	308/K	318/K	328/K		
S3	-8.406	-5.175	-5.867	-4.008	-3.779	-38.438	-105.050
S4	-4.664	-4.600	-4.627	-4.584	-4.644	-4.830	-0.576

وفقاً للنتائج في الجدول (7) ، تشير القيمة السالبة لـ ΔG° إلى أن عملية الامتماز لكلا الصبغتين حدثت بشكل تلقائي باتجاه حدوث عملية الامتماز. تؤكد القيم السالبة لـ ΔH° الطبيعة الباعثة للحرارة من الامتماز (27)

تشير القيمة السالبة لـ ΔS° لـ S3 و S4 إلى امتزاز مفضل. تميز القيم السالبة للانتروبيا لانتظام المتزايد للنظام ، بسبب زيادة ارتباط جزيئات الصبغة على الكاربون المنشط. وقد يشير هذا إلى أن القوة الدافعة لعملية الامتماز ناتجة من تأثير الانتروبي.

الدراسة الحركية للامتزاز:- Kinetic study of adsorption

تم استخدام اربعة موديلات حركية لتطبيقها على البيانات العملية لامتماز الصبغات قيد الدراسة على الكاربون المنشط. هذه الموديلات ممثلة بمعادلات المرتبة الاولى الكاذبة(28) والمرتبة الثانية الكاذبة(29) والوفيج(30) والانتشار الجزيئي الضمني(31). ان انطباق البيانات العملية على النموذج الحركي المستخدم يمكن ان يعبر عنه بدلالة قيم معاملات الارتباط (R^2) والذي يجب ان تكون قيمه قريبة من الواحد الصحيح.

ان اختبار جميع النماذج الحركية التي تم اختيارها لتطبيقها على البيانات العملية للامتزاز والمذكورة اعلاه قد تم عند ظروف ثابتة من دالة حامضية الطبيعية وباستخدام نفس الكمية من الفحم المنشط (0.01 g) وعند ($25^\circ C$) وعند تركيز ابتدائي ($3 \times 10^{-4} M$). وقد رجت المحاليل بسرعة ثابتة (70 دورة / دقيقة) لفترات زمنية منتظمة ومتفاوتة (قبل الوصول الى حالة الاتزان).

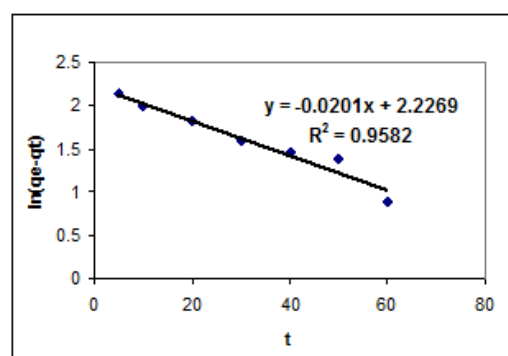
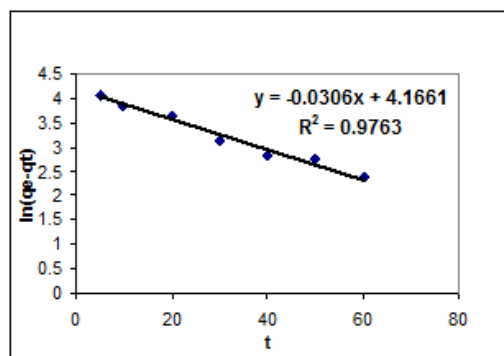
معادلة المرتبة الاولى الكاذبة:- Pseudo first order equation

وتعرف بنموذج معادلة Lagergren وقد طبقت على البيانات العملية الناتجة من عملية الامتماز للصبغات قيد الدراسة وفي الظروف التي ذكرت أعلاه والتي تعتمد على وجود مكونين يمثلان مكونات نظام الامتماز احدهما الصبغة وثانيهما هو الكاربون المنشط والموجودة بكمية كبيرة مقارنة مع تركيز الصبغة ، وتتمثل بنموذج معادلة المرتبة الاولى الكاذبة (معادلة رقم (1)) من خلال رسم العلاقة بين $\ln (q_e - q_t)$ مقابل الزمن (min) للحصول على علاقات خطية بميل مقداره (k_1) ومقطع ($\ln q_e$) والذي يمكن من خلالها حساب قيم k_1 و (q_e) على التوالي.

خلاصة النتائج التي تم الحصول عليها ادرجت في الجدول (8) ووضحت في الشكل (3).

جدول (8) : نتائج تطبيق نموذج معادلة المرتبة الأولى الكاذبة على البيانات العملية لامتماز الصبغتين (S3,S4) قيد الدراسة عند (25 C°)

Dye	$q_e(\text{Calc})\text{mg/g}$	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{exp})\text{mg/g}$	R^2
S3	1.42	0.030	319.39	0.9763
S4	0.80	0.020	318.14	0.9582



شكل (3): العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل الزمن (min) للصبغتين S3,S4.

عند التمعن بالجدول (8) نلاحظ ان قيم ($q_e(\text{cal})$) المحسوبة من مقاطع الخطوط المستقيمة المحصل عليها لا تتطابق مع القيم المحسوبة تجريبيا ($q_e(\text{exp})$). ومن متابعة الخطوط المبينة في الشكل (3) نجد انها تمثل علاقات خطية ضعيفة ويشير الى ذلك قيم R^2 المدرجة في الجدول (8). ان عملية الامتماز للصبغات قيد الدراسة لا يمكن اعتبارها من تفاعلات المرتبة الاولى حتى لو اعطت بعض الاشكال الناتجة من تطبيق هذه المعادلة قيم معاملات ارتباط جيدة نوعا ما. عندما يحدث الانتشار الجزيئي عبر المسامات في عملية الامتماز فان العلاقة بين التركيز الابتدائي للمذاب (الصبغة) ومعدل سرعة الامتماز لا يمكن ان تكون علاقة خطية. وعند متابعة الخطوط المرسومة في الشكل (3) نجد انها تمثل خطوط مستقيمة الا ان معدلة Lagergren لا تنطبق بشكل كامل على كل المدى المدروس اذ تحرف البيانات العملية للامتماز عن الاساس النظري الذي يفترضه تطبيق هذه المعادلة. وبذلك فان هذا النموذج لا يمكن ان يطبق بشكل جيد على مجمل عملية الامتماز برمتها. لهذا السبب وبالإضافة الى قيم R^2

الضعيفة والاختلاف الذي تم ملاحظته بين القيم التجريبية والمحسوبة لسعة الامتماز (q_e) فانه لا يمكن انطباق معادلات المرتبة الأولى على نظام الامتماز قيد الدراسة⁽³²⁾.

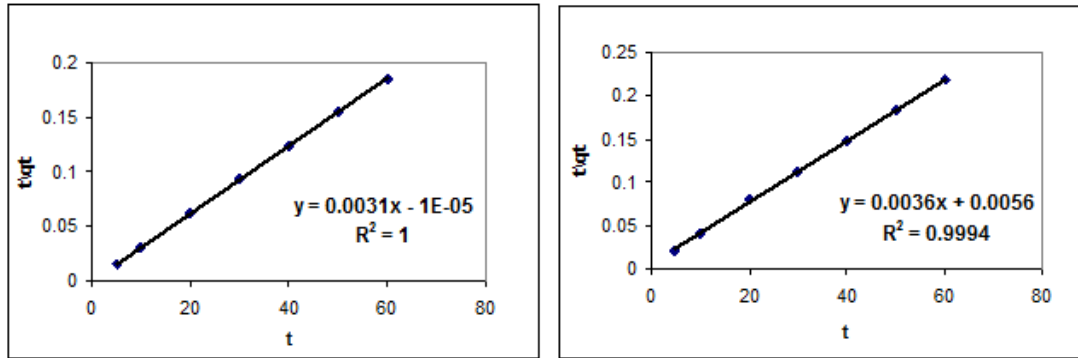
معادلة المرتبة الثانية الكاذبة: - Pseudo – second order equation

طبق هذا النموذج على البيانات العملية المستحصلة عليها من عملية الامتماز للصبغات قيد الدراسة وفي الظروف التي ذكرت أعلاه والتي تعتمد على وجود ثلاث مكونات في نظام الامتماز هم الصبغة و الكاربون المنشط والمذيب الا ان المذيب موجود بكميات كبيرة مقارنة مع المكونين الاخرين, وتتمثل بنموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة (معادلة رقم (3)) ومن خلال رسم العلاقة بين (t/q_t) مقابل الزمن (min). وقد استخدم قيم ميل ومقطع الخطوط المستقيمة المحصل عليها من الرسم البياني لحساب قيم ثابت السرعة (k_2) ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) وسعة الامتماز عند الاتزان ($q_e(\text{calc})$) (mg/g) على التوالي.

النتائج التي حصل عليها من تطبيق هذا النموذج ادرجت جميعها في الجدول رقم (9) ورسمت بيانيا في الشكل (4).

جدول (9) : نتائج تطبيق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للامتزاز عند 25 °C

Dye	$q_e(\text{calc})$ mg/g	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$q_e(\text{exp})$ mg/g	R^2
S3	277.77	0.0023	319.39	0.9994
S4	322.58	0.9610	318.14	1



شكل (4) : العلاقة بين t/q_t مقابل الزمن (min) للصبغتين S3,S4

من متابعة الشكل (4) والجدول (9) نلاحظ تطبيق نموذج المعادلة من المرتبة الثانية اعطت علاقات خطية ممتازة وبالعكس ما تم ملاحظته عند تطبيق نموذج المعادلة الاولى الكاذبة حيث وجدنا ان رسم العلاقة

بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل الزمن لم تعط علاقات مستقيمة جيدة على طول الفترة الزمنية المخصصة لعملية الامتزاز. ويشير الى ذلك قيم معاملات الارتباط (R^2) المدرجة في الجدول (9) فضلا عن ذلك فان قيم سعة الامتزاز المحسوبة من ميل الخطوط المستقيمة ($q_e(\text{calc})$) كانت مساوية تقريبا للقيم التجريبية ($q_e(\text{exp})$) مما يدل على ان عملية نظام الامتزاز قيد الدراسة يخضع لنموذج المعادلة الحركية من المرتبة الثانية الكاذبة وعلى طول الفترة الزمنية المحددة لعملية الامتزاز⁽³³⁾.

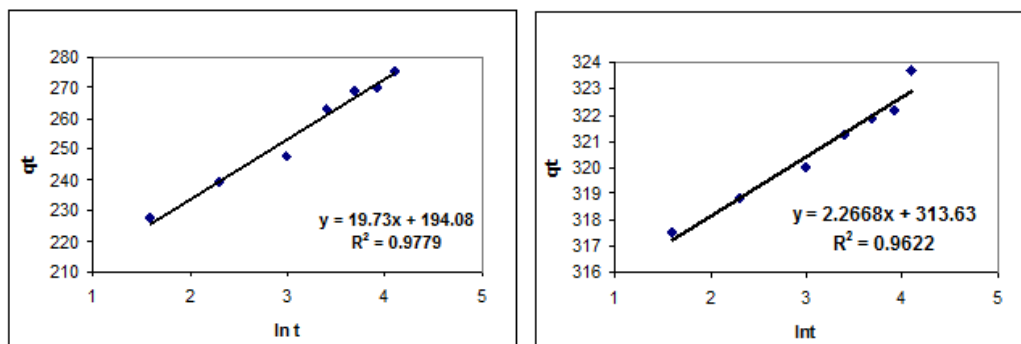
معادلة الوفيج الحركية:- Elovich kinetic equation

طبق نموذج معادلة الوفيج الحركية على البيانات العملية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة على الكربون المنشط وعند الظروف التي تم ذكرها سابقا, من خلال رسم العلاقة بين سعة الامتزاز عند أزمان معينة (q_t) مقابل

(Int). هذه العلاقة يجب أن تعطي خطوطا مستقيمة في حالة خضوع البيانات العملية للامتزاز لهذا الانموذج الحركي, عندها يمكن حساب قيم ثوابت هذا النموذج الممثلة بـ α معدل سرعة الامتزاز الابتدائي (α) التي يعبر عنها بوحدة ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) وثابت الابتزاز (β) الذي يعبر عنه بوحدة (g.mg^{-1}) واللذان يحسبان عادة لكل تجربة منفردة. والنتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا النموذج أُدرجت في الجدول (10). وحسبت من الميل والمقطع للشكل (5).

جدول (10) : نتائج تطبيق معادلة الوفيج على بيانات الامتزاز العملية عند 25 C°

Dye	β (g.mg ⁻¹)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
S3	0.050	3.741E5	0.9779
S4	0.441	2.777E60	0.9622



شكل (5): العلاقة بين qt مقابل لمتازة الوفيج للصبغتين S3,S4

وعند تدقيق النظر في العلاقات الخطية التي تم الحصول عليها والموضحة في الشكل (5)

وحسبما يشير الى ذلك قيم (R²) المذكورة في الجدول (10) نجد ان اغلب الخطوط المستقيمة هذه تميل الى الانحراف والثبات بعد فترة من زمن الامتزاز والسبب في ذلك هو وصول البعض من هذه الاصباغ الى حالة الاتزان لذلك من الممكن تحسين هذه العلاقات الخطية من اهمال هذه النقاط عند انجاز الرسوم البيانية.

ومن ملاحظة قيم ثوابت الوفيج (α و β) المحسوبة للناظمة المدروسة والمدرجة في الجدول (10) نجد انها تتفاوت من صبغة الى أخرى . إن قية (β) والتي تعود لثابت مغادرة جزيئات الصبغة لسطح الكربون المنشط الماز إلى المحلول كانت أقل من قيمة الواحد لجميع الصبغات قيد الدراسة أي أن الجزيئات المغادرة لسطح الامتزاز قليلة ضمن درجة (298K°) بسبب انخفاض قيمة ثابت الابتزاز (β). دُرست السرعة الابتدائية α لامتزاز الصبغات قيد الدراسة والنتائج أدرجت في الجدول (10) ونلاحظ أنها ذات قيم عالية ومتفاوتة حسب نوع الصبغة. (34)

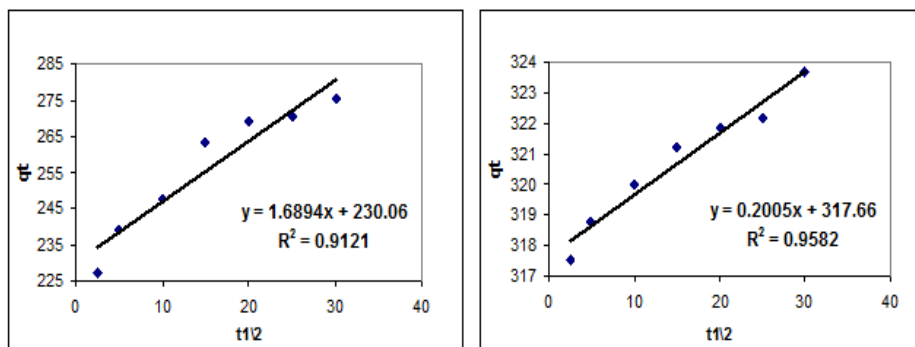
نموذج الانتشار الجزيئي الضمني:- The intraparticle diffusion model

ان تطبيق هذا النموذج الحركي على البيانات العملية للنظام قيد الدراسة يتم من خلال رسم العلاقة بين سعة الامتزاز عند ازمان مختلفة (qt mg\L) مقابل (t^{1/2}). ومن خلال العلاقة الخطية المحصل عليها يمكن حساب قيم C من مقطع الخط المستقيم والذي له علاقة بسماك الطبقة الحدية للسائل المجاورة للسطح الصلب (mg\L) وقيمة K_{diff} (ملغم/غم. دقيقة^{1/2}) والذي يمثل ثابت معدل سرعة الانتشار الجزيئي الضمني.

النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا النموذج الحركي على البيانات العملية لنظام الامتزاز قيد الدراسة ادرجت في الجدول رقم (11) وقد وضحت بيانيا بالرسوم المبينة في الشكل (6).

جدول (11) : نتائج تطبيق نموذج معادلة الانتشار الجزئي الضمني على البيانات العملية لامتماز الصبغتين S3,S4 عند 25 C°

Dye	Kdiff.(mg.g ⁻¹ .min ^{-½})	C(mg/g)	R ²
S3	1.6894	230.06	0.9121
S4	0.2005	317.66	0.9582



شكل (6) : العلاقة بين qt مقابل t^{1/2} للصبغتين S3,S4

عند متابعة الشكل (6) نجد بالرغم انها لم تعط خطوطا مستقيمة بمعاملات ارتباط جيدة ولا تمر بنقطة الأصل أي نحصل على مقطع (Intercept) المحصل عليه من تقاطع هذه الخطوط مع محور (qt) وتمثلة بقيم (C) (سمك الطبقة الحدية) . ويمكن القول ان عملية الانتشار الجزئي الضمني لها أهمية كبيرة في عملية الامتماز ولكنها ليست الخطوة المحددة لعملية الامتماز , حيث ان الامتماز الذي يحدث نتيجة ارتباط جزيئات الصبغة بسطح الكاربون المنشط في البداية والامتماز الذي يحصل بواسطة الانتشار الجزئي الضمني ضمن الفجوات والذي يحدث في نهاية عملية الامتماز كلاهما يعملان بصورة مترافقة خلال حصول حالة التماس بين محلول الصبغة والكاربون المنشط , ويستدل على ذلك من خلال قيم (q_e) التي وجدت بانها يمكن ان تعطي خطين مستقيمين وبميلين مختلفين عند رسمها مقابل (t^{1/2}). وان قيم (K_{diff}) يمكن تقييمها مباشرة من ميل الخط الثاني ويمكن حساب قيم C من تقاطع هذا الخط مع محور (qt). ان قيم (C و K_{diff}) ادرجت في الجدول رقم (11). ان الخطوط المستقيمة المرسومة في الشكل (6) لقيم (qt) مقابل (t^{1/2}) تثبت ان عملية امتماز الصبغة على كمية ثابتة من الكاربون المنشط تمثل عمليات مستقلة عن بعضها وكل منها يبدي عادة خطين مستقيمين بميلين مختلفين يعتمد كل منها على ميكانيكية معينة⁽³⁵⁾ بطاقة تنشيط تختلف عن الأخرى .

References

1. Bradshaw, C. J., & Brook, B. W. National Academy of Sciences, 111(46), 16610-16615.(2014).
2. Greenstone, M., & Hanna, R. American Economic Review, 104(10), 3038-72. (2014).
3. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. science, 209, 172-184. (2014).
4. M.A.S. Al-Gouti Queens University of Belfast. ,(2004).

5. Welham, A. ,(2004), 116(5), 140-3. ,(2004),
6. Al-Ghouti, M. A., Al-Degs, Y. S., Khraisheh, M. A., Ahmad, M. N., & Allen, S. J. Journal of environmental management, 90(11), 3520-3527. (2009).
7. Tie, J., Fang, X., Wang, X., Zhang, Y., Gu, T., Deng, S., ... & Tang, D. Journal of Environmental Studies, 26(3). (2017).
8. Toor, M., & Jin, B.. Chemical Engineering Journal, 187, 79-88. (2012).
- .9. Roy, A., Chakraborty, S., Kundu, S. P., Adhikari, B., & Majumder, S. B. Journal of Applied Polymer Science, 129(1), 15-27. (2013).
10. Lučić, M., Milosavljević, N., Radetić, M., Šaponjić, Z., Radoičić, M., & Krušić, M. Separation and Purification Technology, 122, 206-216. . (2014).
11. Reza Sohrabi, M., Mansouriieh, N., Khosravi, M., & Zolghadr, M. Water Science and Technology, 71(9), 1367-1374. (2015).
- .12. Lin, J., & Wang, L. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 3(3), 320-324. (2009).
13. Rudzinski, W., & Plazinski, W. The Journal of Physical Chemistry C, 111(41), 15100-15110. (2007).
14. Malash, G. F., & El-Khaiary, M. I. Chemical Engineering Journal, 163(3), 256-263. (2010).
15. Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F.. Ecological Engineering, 91, 317-332. (2016).
16. Zhou, C., Wu, Q., Lei, T., & Negulescu, I. I. Chemical Engineering Journal, 251, 17-24. (2014).
17. S.S. Reddy, B. Kotaiah, N.S.P. Reddy, M. Velu, .Turk. J. Eng. Env. Sci., 30, 370. (2006).
18. Ahmad, A. A., & Hameed, B. H.. Journal of hazardous materials, 175(1-3), 298-303. (2010).
19. Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. Journal of Hazardous Materials, 186(1), 891-901. (2011).
20. Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. Journal of Hazardous Materials, 186(1), 891-901. (2011).
21. Mondal, P., Majumder, C. B., & Mohanty, B. Journal of Hazardous Materials, 150(3), 695-702. . (2008).
22. Chen, Y. G., Ye, W. M., Yang, X. M., Deng, F. Y., & He, Y, China. Environmental Earth Sciences, 64. (2011).
23. Alkaim, A. F., Aljeboree, A. M., Alrazaq, N. A., Baqir, S. J., Hussein, F. H., & Lilo, A.. Asian Journal of Chemistry, 26(24). (2014).
24. Zhou, Y., Zhang, Y., Li, P., Li, G., & Jiang, T. Powder Technology, 251, 1-8. (2014).
25. Y.S. Ho, G. McKay. water Res. 34. 735-742. (2000).
26. Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. Water Research, 34(3), 927-935. (2000).

27. Alagumuthu, G., & Rajan, M. Chemical Engineering Journal, 158(3), 451-457. (2010).
27. Thommes, M. Chemie Ingenieur Technik, 82(7), 1059-1073. (2010).
28. K. R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, , I& Ec Fundam. 5, 212-223. (1966).
29. S.A. AL- Rahman.M. Sc. Thesis, Duhok University. (2009).
30. G. Crini, H.N. Peindy, F, Gimbert, C. Robert. Sep. Purif. Technol. 53, 97-110. (2007).
31. A.A. Dima, M. Sc. Thesis, University of Addis Ababa. (2008).
32. A. Khaled, A.El Nemr,A.El-Sikaily, O. Abdelwahab, J. Hazard. Mater. 165, 100-110. (2009).
33. M.S. Chiou., H. Y. Li, chemo. 50, 1099. (2003).
34. Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. Water Sa, 30(4), 533-539. (2004).
35. Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. Journal of hazardous materials, 186(1), 458-465. (2011).