

# دراسة تأثير نوع المعوضات على كفاءة امتزاز اصباغ البيتا نفثول - انيلين باستخدام الفحم المنشط

احمد سعيد عثمان

قسم الهندسة الكيماوية ، كلية الهندسة ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

## المخلص

تضمن هذا البحث دراسة امتزاز مجموعة من أصباغ الأزو المحضرة من تفاعل البيتا - نفثول مع الانيلين وعدد من معوضاته (m-NO<sub>2</sub>,p-NO<sub>2</sub>-o-) (NO<sub>2</sub>,m-OH,p-OH,o-OH,H) وتأثير هذه المعوضات على كفاءة الامتزاز إضافة إلى تأثير التركيز ودرجة الحرارة والدالة الحامضية مع حساب قيم ثابت الاتزان للامتزاز عند درجات حرارية مختلفة في مدى (١٠-٦٠) درجة مئوية . وأظهرت نتائج الدراسة ان الظروف المثلى لامتزاز هذه الأصباغ هي عند التراكيز المخففة (4X10<sup>-4</sup>-1X10<sup>-5</sup>) مولاري وعند مديات الدالة الحامضية المحصورة بين (3.1-3.7) الاعتيادية وان افضل زمن للحصول على حالة الاتزان هو (٧٠) دقيقة وعند سرعة رج(40rps) واشتملت الدراسة حساب للدوال الثرموداينميكية ، إذ أظهرت قيم (ΔH) إن امتزاز المركبات قيد الدراسة باعث للحرارة وذات طبيعة فيزيائية في حين بينت قيم (ΔG) ان الامتزاز هو عملية تلقائية ، وأشارت النتائج الى ان قيم العشوائية (ΔS) لا تتغير في مدى من الدرجات الحرارية المدروسة وان قيمها تتفاوت قيمها مع تغير المجموعة المعوضة على جزيئة الصبغة .

واشتملت الدراسة أيضاً على اختبار تطبيق نموذج لانكماير وفرندلخ على بيانات الامتزاز العملية للمركبات قيد الدراسة ، وقد أعطت نتائج الاختبار علاقات خطية وبمعاملات ارتباط جيدة .

وإجمالاً أظهرت نتائج الدراسة الدور الكبير للتأثير الهيدروجيني ، وبعض قوى التجاذب الأخرى ، فضلاً عن عوامل التأثير الحثي والرنين وعامل الإعاقة الفراغية في تحديد كفاءة امتزاز الصبغات المدروسة .

## المقدمة

الفحم المنشط هو بديل جيد يمكن استخدامه لازالة الاصباغ من مياه الفضلات الناتجة من الصناعات النسيجية. واثبت (Robert) (٩) ان السبب في كفاءة استخدام الفحم المنشط كمادة مازة لازالة المواد المذابة في الماء يعود الى الاعداد الهائلة من المسامات السطحية والتي تجعل المساحة السطحية المعرضة للامتزاز واسعة نسبة الى الحجم الفعلي المؤثر . وان كفاءة الامتزاز تقل بمرور الزمن ، لذلك يتطلب استبدال الفحم المنشط او إعادة تنشيطه بوساطة الحرارة والتركيز . وان سعة الامتزاز (Adsorption Capacity) تقل مع زيادة درجة الحرارة.

كما قام (Pala) وجماعته (١) بمقارنة فعالية ازالة اللون من المحاليل المائية لثلاثة من اصباغ الازرو باستخدام مساحيق مختلفة من الفحم المنشط ، بعضها تجارية وبعضها محضر مختبرياً ومحفر بطرق فيزيائية ، وقد اظهرت النتائج تباين كفاءة فعالية هذه المواد المازة بقابليتها على ازالة اللون من المحاليل المائية .

ودرس (AL-Hyali) وجماعته (٧) تأثير كل من التركيز ودرجة الحرارة والدالة الحامضية للوسط على امتزاز بعض الاحماض الكربوكسيلية الاروماتية فضلاً عن تأثير بعض المعوضات في الموقع أورشو على النسبة المئوية للامتزاز ، وبما ان وجود الاحماض الكربوكسيلية الاروماتية يعد كمادة ملوثة للبيئة في المخلفات الصناعية حتى وان كانت بكميات ضئيلة جداً ، الامر الذي جعل التخلص منها بهذه الطريقة فعالاً وحيوياً . وأظهرت الدراسة ان كفاءة الامتزاز تزداد عند التراكيز الواطنة وان سعة الامتزاز تقل مع زيادة درجة الحرارة ، وان افضل نسبة مئوية للامتزاز هي عند الدالة الحامضية الطبيعية لمحلول الحامض الكربوكسيلي.

وتسمى العلاقة بين كمية المادة الممتزة (سعة الامتزاز) لمدى من التراكيز

يعد تلوث المياه من أهم مشاكل التلوث لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية على مختلف الأصعدة ، فهو سر الحياة للإنسان والحيوان والنبات فضلاً عن انه يعد عنصراً أساسياً في الصناعات المختلفة اذ لا تكاد تخلو أي صناعة من حاجتها إلى المياه المستخدمة في الصناعة من حيث كمياتها ودرجة نقاوتها تبعاً لطبيعة الصناعة المستخدم فيها (١) وتعد الأصباغ من أهم المركبات العضوية المسببة لتلوث المياه بسبب استخدامها الواسع في الصناعة . فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي الوان التصوير الفوتوغرافي وكمضافات في الصناعات النفطية وفي مجالات أخرى كثيرة لا مجال لحصرها

هنا .وهي تنتج بكميات كبيرة وبأنواع مختلفة يتم تحضيرها باستخدام اعداد كبيرة من المركبات العضوية التي تتباين في صيغها وتركيبها الكيميائي. وهذه الاصباغ تطرح بكميات (١٠-١٥) % كمخلفات صناعية الى المياه لذلك اصبح من الضروري بل من المهام الحيوية معالجتها ويعد الامتزاز من أهم التقنيات المستخدمة في هذا المجال بسبب كفاءته العالية في انجاز هذا النوع من المعالجات ففي عام (١٩٧١) استخدم الفحم المنشط والفحم الخام كمادة مازة لازالة الاصباغ الحامضية والقاعدية من المحاليل المائية (٢)

وبين (Booh&Harry) (٣) ان المركبات الاروماتية تمتاز بصورة اكبر من الليفاتية ووضح دور المجاميع الفعالة المعوضة في ذلك واستخدم (Nouri) وجماعته (٤) الفحم المنشط لامتزاز ثلاثة انواع من الهيدروكربونات الاروماتية الحاوية على مجاميع فعالة مختلفة . وتضمن البحث دراسة تأثير الدالة الحامضية والتركيز على طبيعة الامتزاز ، اذ وجد ان كفاءة الامتزاز تعتمد على حجم المجموعة الوظيفية الفعالة وطبيعتها وميلها للمادة الممتزة والمساحة السطحية ، وقد اظهرت نتائج الدراسة ان

في الطور السائل (او الضغوط الجزئية او البخار) عند درجة حرارة ثابتة لحين وصول الامتزاز الى حالة من الاتزان يسمى بالايزوثيرم وهناك العديد من ايزوثيرمات الامتزاز<sup>(٩,٨)</sup> ويفيد تعددها في الحصول على معلومات مفيدة عن طبيعة الامتزاز وكما تفيد في الحصول على قيم الدوال الثيرموداينميكية الخاصة بعملية الامتزاز ، وعلى معلومات خاصة بتوجه الجزيئات الممتزة وعدد الطبقات وغير ذلك من المعلومات<sup>(١٠)</sup>. وتعد معادلة فريندلخ<sup>(١١)</sup> ومن أكثر ايزوثيرمات الامتزاز المستخدمة في أنظمة الامتزاز من نوع سائل - صلب هي معادلة فريندلخ<sup>(١١)</sup> حيث تم صياغتها لتمثيل التغير في مقدار المادة الممتزة على وحدة المساحة او كتلة المادة ألمازة مع التركيز عند الاتزان وكما في المعادلة:

$$q_{eq} = k C_{eq}^{1/n} \dots\dots\dots(1)$$

إذ تمثل (K ، n) ثابتا فرندلخ التجريبيان وتعتمد قيمتهما على طبيعة كل من المادة والسطح الماز ودرجة الحرارة. كما انه حسب معادلة فرندلخ فان الامتزاز لا يصل إلى حالة التشبع ، أي انه لا يصل الى حالة قصوى. وبذلك فان نموذج فرندلخ هو نموذج عملي تم صياغته بالاعتماد على البيانات الناتجة من عملية الامتزاز ، ويفترض هذا النموذج ان سطح المادة المازة غير متجانس طافيا هو الأكثر استخدام<sup>(١٢)</sup>.

ويمكن الحصول على الثابتين (K و n) من الصيغة اللوغارتمية للمعادلة رقم ( ١ ) التي يمكن كتابتها بالشكل التالي :

$$\log q_{eq} = \log K + 1/n \log C_{eq} \dots\dots\dots(2)$$

إذ إن :

$$C_{eq} = \text{تركيز الصبغة غير الممتزة عند الاتزان.}$$

$$q_{eq} = \text{كمية الصبغة الممتزة عند الاتزان.}$$

## الجزء العملي

### ١ . المواد الكيميائية المستخدمة في البحث

١.١. الانيلين

٢. بيتا- نفتول

٣. اورثو ، ميتاوبارا - نايتروانيلين .

٤. اورثو ، ميتاوبارا - هيدروكسي انيلين .

٥. اورثو- ميثيل انيلين .

٦. نترت الصوديوم .

٧. هيدروكسيد الصوديوم .

٨. حامض الهيدروكلوريك .

٩. الايثانول المطلق .

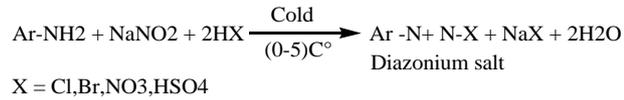
١٠. الفحم المنشط .

ان جميع المواد المذكورة اعلاه تم استخدامها دون اجراء أي عملية تنقية عليها ما عدا المركبات الاتية:

الانيلين : نقي باستخدام طريقة التقطير التجزيئي<sup>(١٤)</sup> ( Fractional distillation) وعند درجة غليان ١٨٤ م° .

### ٢ . طريقة تحضير أصباغ الازو of Preparation of Azo Dyes Method

تم تحضير إصباغ الازو عن طريق املاح الدايازونيوم<sup>(١٥)</sup> وكما في المعادلة العامة



### ٣ . تشخيص الاصباغ المحضرة

تم تشخيص الاصباغ المحضرة باستخدام تقنية الاشعة تحت الحمراء ومتابعة حزمة مط (N=N) المتكونة في مدى من التردد (١٤٨٨-١٥٤٤) cm<sup>-1</sup> ، ومطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية اضافة الى درجات الانصهار واللون والجدول التالي يبين بعض من هذه الخصائص الفيزيائية لها:

جدول (١): يوضح أسماء الصبغات وصيغها التركيبية ودرجة انصهارها وألوانها

اسم الصبغة	الصبغة التركيبية	اللون	درجة الانصهار المستحصلة عملياً (م°)	$\lambda_{max}$ in ethanol
$\alpha$ -Phenyl-azo- $\beta$ -naphthol (-H)		اصفر	107 - 109	476
2-Nitrophenyl-azo- $\beta$ -naphthol (o-NO <sub>2</sub> )		برتقالي غامق	181-183	491
3-Nitrophenyl-azo- $\beta$ -naphthol (m-NO <sub>2</sub> )		اصفر فاتح	169-167	424
4-Nitrophenyl-azo- $\beta$ -naphthol (p-NO <sub>2</sub> )		برتقالي محمر	241-243	483
2-Hydroxyphenyl-azo- $\beta$ -naphthol (o-OH)		احمر مسود	208-211	505
3-Hydroxyphenyl-azo- $\beta$ -naphthol (m-OH)		اصفر فاتح	148-150	422
4-Hydroxyphenyl-azo- $\beta$ -naphthol (p-OH)		احمر مصفر	102-105	415
2-Methylphenyl-azo- $\beta$ -naphthol (o-CH <sub>3</sub> )		برتقالي	97-100	487

#### ٥. تحديد زمن الاتزان لانظمة الامتزاز : Determination of Equilibrium Time for Adsorption Systems

لتعيين الزمن اللازم لاتزان عملية امتزاز الصبغات على سطح المادة المازة (الفحم المنشط ) اخذ (400ml) من محلول كل مركب (صبغة) وبتركيز مناسب  $M(2 \times 10^{-4})$  ثم وزع المحلول بالتساوي على ثماني قناني حجمية سعة (100ml) تحتوي كل قنينة بداخلها على (0.05g) من المادة المازة ، وبذلك احتوت كل قنينة (50ml) من الصبغة بالاضافة الى الكمية نفسها من المادة المازة.

وضعت القناني في جهاز الهزاز (حمام مائي مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة) وقد ثبتت الحرارة عند  $(295K^{\circ})$  وتم تحريك القناني عند نفس درجة الحرارة . وبعد الرج المتواصل ، رشحت المحاليل الثمانية وبأزمان مختلفة ( 10 , 20 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 ) دقيقة على

#### ٤. تعيين $\lambda_{max}$ ومنحنى المعايرة: Determination of Curve $\lambda_{max}$ and Calibration

لقد تم تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) لمحاليل المركبات التي شملتها الدراسة عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستخدام مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية في المدى من (350nm) الى (800nm) .

وللحصول على منحنى المعايرة فقد حضرت ثمانية محاليل من كل مركب (صبغة) ذات تراكيز تقع كما في المدى من (350nm) الى (800nm) ثم ثبتت ( $\lambda_{max}$ ) الخاصة بكل مركب واخذت الامتصاصية لتلك الصبغات وباستخدام ( الايتانول ) كمحلول مرجعي (Blank) وذلك لتعيين منحنى المعايرة الذي تم رسمه استنادا الى قانون بير- لامبرت ( - Beer Lambert Law) الذي يعطي العلاقة بين الامتصاصية و التركيز <sup>(١٦١٧)</sup>.

المائي بعد ضبط الدرجة الحرارية بوساطة المحرار وترك الحمام المائي ليستقر عند كل درجة لمدة نصف ساعة على الأقل قبل اجراء التجربة .

٣. رشحت المحاليل وسجلت قيم الامتصاص لتحديد النسبة المئوية للامتزاز .

#### ٩. تأثير الدالة الحامضية The Effect of Acidity Function

درس تأثير الدالة الحامضية على الامتزاز وفق الخطوات الاتية :

١. عينت الظروف المثلى للامتزاز من تركيز ، ودرجة الحرارة عند الدالة الحامضية الطبيعية للمركبات المحضرة ، والتي تراوحت قيمها (pH=3.1-3.7) وكما موضحة في الجدول رقم ( ٣ ) في فصل النتائج.

٢. درس الامتزاز عند هذه الظروف وعند دالة حامضية (٧) ، اذ حضرت محاليل كل من الصبغات قيد الدراسة بتركيز  $2 \times 10^{-4}$  M ، وتم ضبط الدالة الحامضية لكل محلول باستخدام (pH Meter) ومحلول تركيز 0.1N من NaOH لتحويل المحلول من pH الطبيعية الى pH اعلى ( ٧-٩ ) ومحلول 0.1N من HCl لتحويل المحلول من pH عالية الى pH اوطى للوصول الى الدالة الحامضية المطلوبة . اذ اضيفت (٠,٠٥) غم الى المحاليل من المادة المازة، ورجت المحاليل لمدة (٧٠) دقيقة ثم رشحت وتم تقدير كمية المادة الممتزة من خلال قياس طيف الامتصاص عند قيم  $(\lambda_{max})$  المحددة لكل محلول.

٣. تم اعادة الخطوات نفسها في (٢ و١) لكل نموذج عند (pH=9).

التوالي ، ويتسجيل الامتصاصية مع الزمن بينت النتائج ان الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان هو من (٦٠-٧٠) دقيقة وللمركبات المدروسة نفسها .

#### ٦. الامتزاز Adsorption

وجد أن أفضل كمية مستخدمة من المادة المازة كانت (0.05g) وأفضل التراكيز المستخدمة كان  $2 \times 10^{-4}$  M لكل الصبغات.

#### ٧. تأثير التركيز The Effect of Concentration

تم دراسة تأثير التركيز على الامتزاز كما في الخطوات الآتية :

١. حضرت (٥) محاليل من كل صبغة وبتراكيز مختلفة ضمن المدى  $1 \times 10^{-5}$  M الى  $2 \times 10^{-4}$  M في قناني حجمية سعة (100ml) اذ وضع (50ml) من الصبغة في كل قنينة وأضيفت الكمية نفسها من المادة المازة (0.05g) لكل محلول.

٢. رجت المحاليل الخمس على جهاز الهزاز ( Shaker ) لمدة (٧٠) دقيقة ثم رشحت جميعها في الوقت نفسه وتم قياس الامتصاصية بوساطة جهاز (U.V.) ، إذ تم تقدير النسبة المئوية للامتزاز باستخدام الطريقة الطيفية وباستخدام منحنى المعايرة لكل مادة.

#### ٨. تأثير درجة الحرارة The Effect of Temperature

درس تأثير درجة الحرارة على الامتزاز باتباع الخطوات الاتية :

١. بعد تحديد التركيز الذي يحدث عنده اعلى نسبة امتزاز تم اختياره لتخصير (٦) محاليل تحوي على التراكيز نفسها لمحاليل الصبغة والكمية نفسها من المادة المازة.

٢. رجت المحاليل كل على حدى لمدة (٧٠) دقيقة وعند درجات حرارية (10 , 20 , 30 , 40 , 50 , 60) م° على التوالي باستخدام الحمام

#### ١٠. حساب الدوال الترموديناميكية Calculation of Thermodynamic functions

(غير الممتزة) في محلول الصبغة ولو فرضنا ان معادلة الاتزان يمكن كتابتها بالشكل الاتي :

تم حساب قيم ثابت اتزان الامتزاز (K) عند درجات حرارية مختلفة وذلك بعد حصول حالة الاتزان بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة المتبقية



At time = 0	a	0	التركيز قبل الامتزاز
At equilibrium	a- X <sub>eq</sub>	X <sub>eq</sub>	التركيز عند الاتزان

أولاً :- حسب قيم  $(\Delta G^\circ)$  من المعادلة :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \dots \dots \dots (4)$$

اذ ان :

R = ثابت الغاز .

T = درجة الحرارة المطلقة.

ثانياً :- وحسبت قيمة  $(\Delta H)$  من معادلة فانن هوف :

$$K_{eq} = K_o e^{-\Delta H/RT} \dots \dots \dots (5)$$

$$\ln K_{eq} = \ln K_o - \Delta H/RT \dots \dots \dots (6)$$

ومن رسم العلاقة بين  $(\ln K_{eq})$  مقابل  $(1/T)$  تم الحصول على خط مستقيم بميل مقداره  $(-\Delta H^\circ/R)$ .

فان قيمة ثابت اتزان الامتزاز يمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$K = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}} \dots \dots \dots (3)$$

إذ أن :

$K_{eq}$  = ثابت الاتزان .

$X_{eq}$  = كمية المادة الممتزة عند الاتزان .

a = التركيز الكلي لمحلول الصبغة .

$a - X_{eq}$  = تركيز الصبغة الحرة (غير الممتزة) عند الاتزان .

وحسبت قيم الدوال الترموديناميكية للتوازن  $(\Delta S^\circ, \Delta H^\circ, \Delta G^\circ)$  كما مبين في المعادلات الاتية <sup>(١٥)</sup>:-

(min)	(0.004)gm	(0.02)gm	(0.05) gm
0	1.478	1.478	1.478
10	1.477	0.691	0.389
20	1.270	0.652	0.372
30	1.241	0.620	0.355
40	1.209	0.588	0.329
50	1.061	0.552	0.322
60	1.055	0.545	0.311
70	1.048	0.542	0.311
80	1.045	0.542	0.310

ويتضح من الجدول ايضا ان افضل زمن للوصول الى حالة الاتزان هو (٧٠) دقيقة وهذا ما تم اعتماده

### ٣. تأثير التركيز على الأمتزاز Effect of Concentration on Adsorption

درس تأثير التغير في التركيز الابتدائي على الامتزاز للصبغة في مدى يتراوح بين  $(1 \times 10^{-5} M - 2 \times 10^{-4} M)$  وعند درجة حرارة (22) مئوية وعند الدالة الحامضية الطبيعية لهذه المركبات وبأستخدام (0.05gm) من المادة المازة . وحسبت النسبة المئوية للامتزاز بالاعتماد على العلاقة النسبة المئوية للامتزاز = (تركيز المادة الممتزة / التركيز الكلي) \* ١٠٠ وكما في الجدول (٤):

#### جدول (٤) : يبين تأثير تركيز الصبغة على النسبة المئوية للامتزاز عند درجة حرارة (22) درجة مئوية وبأستخدام الفحم المنشط

Comp.	$1 \times 10^{-5} M$	$2 \times 10^{-5} M$	$4 \times 10^{-5} M$	$1 \times 10^{-4} M$	$2 \times 10^{-4} M$
-H	96.7	94.3	94.1	91.6	90.0
o-NO <sub>2</sub>	93.5	91.6	91.2	90.2	89.6
m-NO <sub>2</sub>	95.2	93.3	92.3	91.1	89.8
p-NO <sub>2</sub>	94.8	92.4	92.1	90.5	88.0
o-OH	88.2	86.8	84.8	81.2	79.6
m-OH	91.7	90.4	89.7	84.0	82.4
p-OH	89.0	87.6	85.8	83.1	80.2
o-CH <sub>3</sub>	92.0	91.8	90.7	88.5	85.9

ويلاحظ من الجدول ان كفاءة الامتزاز تكون عالية عند التراكيز الواطئة وتختزل النسبة المئوية للامتزاز مع زيادة التركيز بسبب تشبع المسامات المتوفرة على سطح المادة المازة ، اذ ان زيادة تركيز الصبغة في المحلول سوف يزيد من عدد جزيئات الصبغة المتوفرة للأرتباط بسطح المادة المازة ، وبما ان عدد المسامات الموجودة على كمية معينة من المادة المازة هو ثابت والفترة الزمنية المستخدمة في دراسة الامتزاز هي ثابتة فأن عدداً كبيراً من الجزيئات سوف يتنافس على المواقع المتوفرة للامتزاز مما يقلل كفاءة حدوثها<sup>(19)</sup>. وهذا يعطي دلالة على ان هذه المركبات تسلك عند

ثالثاً :- اما قيمة ( $\Delta S$ ) فقد حسبت من المعادلة الاتية :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (7)$$

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T \quad (8)$$

### النتائج والمناقشة

#### ١. تحديد التركيز المناسب للدراسة

#### Determination of The Suitable Concentrations

لوحظ ان للفحم المنشط المستخدم كفاءة عالية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة ففي خلال فترة قصيرة يمكن ان يحصل ازالة كاملة للون الصبغة المدروسة على سطح الفحم المنشط اذا كان التركيز المستخدم قليل ولا يتناسب مع كمية الفحم المستخدمة، لذا لا بد من تحديد التركيز المناسب من الصبغات الذي يمكن من خلاله متابعة الامتصاص للمادة غير الممتزة مع الزمن ولحين الوصول الى حالة الاتزان. وقد تم التوصل الى هذه الحالة من خلال استخدام تراكيز مختلفة من الصبغات وعند الدالة الحامضية الطبيعية للمحلول وبدرجة حرارة (٢٢) درجة مئوية وكما في الجدول

#### جدول (٢) : يمثل قيم الامتصاص لتراكيز مختلفة من الصبغة

المعوضة بمجموعة المثيل بموقع اورثو مع الزمن و بوجود ٠,٠٥ غم المادة المازة

Time (min)	Conc. (M)		
	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
0	0.154	1.974	3.913
10	0.127	0.392	0.989
20	0.102	0.377	0.892
30	0.095	0.367	0.777
40	0.090	0.355	0.763
50	0.084	٠,٣٤٩	0.751
60	0.083	0.340	0.747
70	0.084	0.340	0.747
80	0.076	0.340	0.742

ومن خلال الجدول يتضح ان افضل تركيز هو  $(2 \times 10^{-4} M)$  حيث يعطي امتصاص مقبول يمكن متابعته مع الزمن لحين الوصول الى الاتزان

#### ٢. تأثير وزن المادة المازة Effect of Adsorbent Weight

لاختيار الكمية المثلى للمادة المازة والتي يصل الامتزاز عندها الى حالة الاتزان دون حصول امتزاز كامل للصبغة بفترة زمنية قصيرة الأمر الذي يؤدي الى فقدان اللون من محلول الأمتزاز وبالتالي يصعب تتبع عملية الأمتزاز طيفياً ولذا تم استخدام ثلاثة أوزان مختلفة من المادة المازة وهي (0.05, 0.02, 0.004) غم كمادة مازة وقد وجد ان وزن (0.05) غم من المادة المازة يفي لاجراء الدراسة اللاحق .

#### جدول (٣) : تأثير الاوزان المختلفة من المادة المازة ( الفحم المنشط )

على حركية أمتزاز صبغة (m-OH)

Time	Abs.
------	------

المعوضة بمجموعة هيدروكسيل مع نظيراتها المعوضة بمجموعة النايترو إذ إن الأصرة الهيدروجينية البنينية القوية نسبياً والتي تكونها مجموعة الهيدروكسيل تعيق عملية الامتزاز مؤدية الى نسبة مئوية أقل .

**Comp. m-NO<sub>2</sub> > m-OH ; p-NO<sub>2</sub> > p-OH**  
**%Ads. 95.2 91.7 94.8 89**

٣. كما انه عند مقارنة الصبغات المعوضة بمجاميع (OH) في المواقع اورثو وميتا وبارا نسبة لأصرة الازو تكون النسبة المئوية للامتزاز حسب الترتيب التالي :

**Comp. m-OH > p-OH > o-OH**  
**%Ads. 91.7 89.0 88.2**

وهذا الترتيب يظهر ان للأصرة الهيدروجينية سواء كانت ضمنية ام بينية دوراً كبيراً في اعاقه عملية الامتزاز وان الأصرة الهيدروجينية البنينية التي تكونها البارا اقوى بكثير من مركبات الميتا<sup>(٢١،٢٢)</sup> . والترتيب نفسه يمكن ملاحظته في مركبات الصبغات المعوضة بمجموعة نايترو وكما يأتي - :

**Comp. m-NO<sub>2</sub> > p-NO<sub>2</sub> > o-NO<sub>2</sub>**  
**%Ads. 95.2 94.8 93.5**

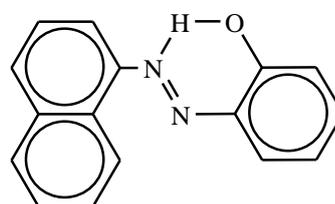
وهذا الترتيب يظهر عامل الاعاقه الفراغية في الموقع اورثو في الصبغة (o-NO<sub>2</sub>) والذي يعيق عملية الامتزاز ، كما انه عند مقارنة مركب الميتا والبارا فان الاخير يمكن ان يكون التركيب الهجين<sup>(٢٠)</sup> التالي :

امتزازها سلوك الطبقة الواحدة ، وهو مشابه لعملية امتزاز اصباغ اخرى تم ذكرها في دراسات مشابهة<sup>(٢٠،٢٣)</sup> . وعند النظر بإمعان الى الجدول رقم (4) يتضح مايلي :

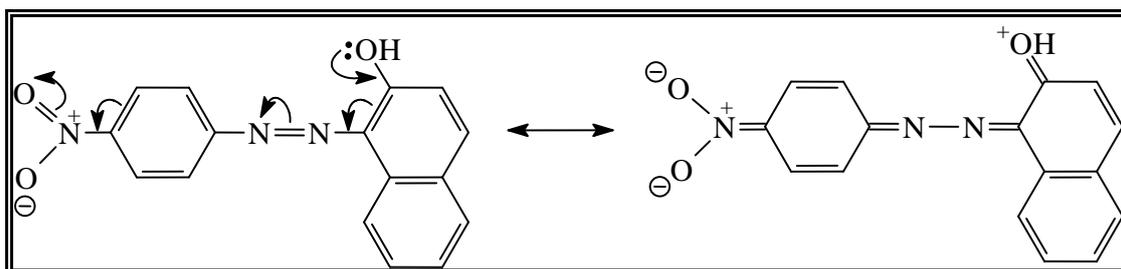
١. عند مقارنة النسبة المئوية للامتزاز عند تركيز واحد (1x10<sup>-٥</sup> M) لمركبات الصبغات التي تحتوي على مجاميع معوضة بموقع اورثو بالنسبة لأصرة الازو مع الصبغة غير المعوضة وفيما بينهما نجد انها تخضع للتسلسل الاتي :

**Comp. -H > o-NO<sub>2</sub> > o-CH<sub>3</sub> > o-OH**  
**%Ads. 96.7 93.5 92.0 88.2**

ومن الملاحظ ان النسبة المئوية للامتزاز في الصبغة (o-OH) هي اقل مقارنة بالصبغات الاخرى ويعود سبب ذلك الى قوة الأصرة الهيدروجينية الضمنية التي تكونها مجموعة الهيدروكسيل مع ذرات نيتروجين أصرة الأزو فيما يبدو دور عامل الاعاقه الفراغية واضحاً عند مقارنة الصبغات الاخرى .



٢. يظهر دور الأصرة الهيدروجينية البنينية واضحاً عند مقارنة الصبغات



وهذه النتائج تتفق مع نتائج أخرى لدراسات مشابهة في الأدبيات<sup>(10,23,18)</sup> .

٤. تأثير الدالة الحامضية على الأمتزاز

#### Effect of pH on Adsorption

اثبتت العديد من الدراسات السابقة<sup>(٧،٢٣)</sup> ان كفاءة الامتزاز للمركبات المختلفة تتأثر بصورة كبيرة بطبيعة الوسط الذي تمتز فيه ، ولدراسة افضل الظروف وتعيينها التي يتم فيها امتزاز الصبغات المحضرة تم دراسة الامتزاز عند دوال حامضية مختلفة ، كما في الجدول (٥):

o-NO <sub>2</sub>	89.6 <sub>(3.50)</sub>	69.9	64.0
m-NO <sub>2</sub>	89.8 <sub>(3.21)</sub>	74.7	72.8
p-NO <sub>2</sub>	88.0 <sub>(3.44)</sub>	70.3	66.9
o-OH	79.6 <sub>(3.51)</sub>	67.7	60.5
m-OH	82.4 <sub>(3.66)</sub>	75.2	70.4
p-OH	80.2 <sub>(3.13)</sub>	68.8	63.1
o-CH <sub>3</sub>	85.9 <sub>(3.73)</sub>	76.2	71.0

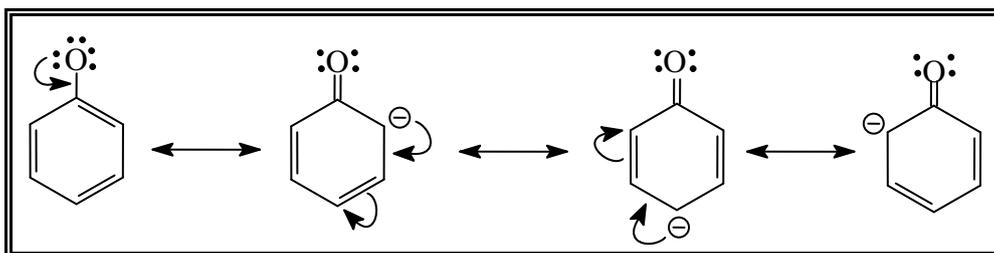
\* PH الطبيعية لكل صبغة

وتشير النتائج التي تم الحصول عليها الى ان افضل امتزاز للصبغات المحضرة هو عند محلول الدالة الحامضية الطبيعية للصبغة ، وان كفاءة الامتزاز تتناقص عند الانتقال الى الوسط القاعدي ، وقد يعود سبب ذلك الى تحول مجموعة الهيدروكسيل في هذه الصبغات الى ايون الفينوكسيد. اذ ان وجود الشحنة السالبة على ذرة الاوكسجين في ايون الفينوكسيد تجعله اكثر عرضة للتداوب داخل المذيب من انجذابه الى سطح المادة المازة فتقل بذلك من قابلية امتزازه ، هذا فضلاً عن ان هذه الشحنة

جدول(٥)تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للامتزاز باستخدام الفحم المنشط عند تركيز (2x10<sup>-4</sup>M) وبدرجة حرارة (22) درجة مئوية

Comp.	%Ads.		
	Natural pH	pH=7	pH=9
-H	90.0 <sub>(3.42)*</sub>	73.0	65.4

السالبة يمكن ان تتأرجح على الحلقات الاروماتية في جزيئة الصبغة فتقلل ذلك من طاقة الجزيئة ( تزيد من استقراريتها ) فتضعف قابليتها على الامتزاز<sup>(١٠)</sup>. وكما يأتي :



o-CH <sub>3</sub>	92.7	87.0	86.6	85.6	84.2	79.5
-------------------	------	------	------	------	------	------

٥. تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

#### Effect of Temperature on Adsorption

درس تأثير درجة الحرارة على امتزاز الصبغات العضوية قيد الدراسة على الفحم المنشط في مدى من درجات الحرارة يتراوح بين ( 283 - 333 ) مطلقاً وعند ( pH ) الطبيعية وكما مبين في الجدول (٦) :

جدول (٦) : يبين تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز

باستخدام الفحم المنشط

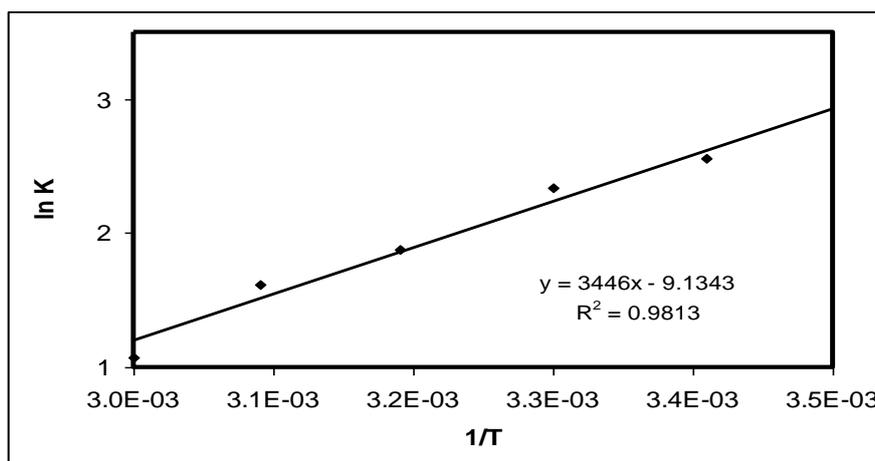
عند pH الطبيعية وعند التركيز (2x10<sup>-4</sup>M)

Comp.	%Ads.					
	283K	293 K	303K	313K	323K	333K
-H	95.2	92.8	91.2	86.8	83.6	74.6
o-NO <sub>2</sub>	92.4	92.0	89.4	88.5	87.3	85.1
m-NO <sub>2</sub>	94.3	92.3	91.9	91.3	89.3	88.5
p-NO <sub>2</sub>	93.1	90.6	90.1	89.0	88.8	87.0
o-OH	83.7	80.9	80.7	80.2	79.3	78.7
m-OH	85.8	83.5	82.3	82.3	81.2	80.0
p-OH	83.9	81.6	80.8	78.3	78.0	78.1

ويبدو واضحاً من النتائج الموجودة في الجدول (6) ان هنالك تبايناً قليلاً في نسب الامتزاز ضمن هذا المدى من درجات الحرارة لاسيما عند درجات الحرارة الواطئة بين ( 283-293 ) مطلقاً ، وقد يعود السبب في ذلك اما الى قوة الاواصر الهيدروجينية والتداخلات من نوع قوى فاندرفالز عند درجات الحرارة الواطئة او الى خطأ تجريبي اثناء القياس او الوزن للدقة المتناهية في الكميات المستخدمة من تراكيز وكمية المادة المازة او لوجود بعض المجاميع الوظيفية التي قد تؤثر بصورة موجبة على عملية الامتزاز عن طريق تحفيز المسامات الموجودة على سطح الفحم المنشط

#### ٦. حساب الدوال الترموداينمكية للامتزاز Thermodynamic Parameter for Adsorption Process

حسب انثالي الامتزاز ( $\Delta H$ ) باستخدام معادلة فان ت هوف (Vant Hoff) من رسم العلاقة بين ( $\ln K_{eq}$ ) ومقلوب درجة الحرارة ( $1/T$ ) وباستخدام طريقة المربعات الصغرى (Least Squares Method) وحسبت قيم ( $\Delta H$ ) من قيم ميل العلاقات الخطية ( $-\Delta H / R$ ) ويمثل الشكل (١) العلاقة الخطية التي تم الحصول عليها من رسم العلاقة بين ( $\ln K_{eq}$ ) مقابل ( $1/T$ )



الشكل (١) : يبين العلاقة بين  $\ln K$  ومقلوب درجة الحرارة لحساب قيم انثالي الامتزاز عند التوازن للصبغة (-H)

والجدول (٧) يبين قيم الدوال الترموداينمكية للمركبات المدروسة .

جدول (٧) : قيم الدوال الترموداينمكية لجميع الصبغات قيد الدراسة عند درجات حرارية مختلفة

Comp.	T (K)	K	$\Delta G$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup>
-H	283	19.99	-7035.05	-28650.04	-76.37
	293	12.95	-6236.16		-76.49
	303	10.40	-5894.78		-75.09
	313	6.59	-4892.28		-75.90
	323	5.10	-4350.38		-75.23
	333	2.93	-2962.35		-77.14
o-NO <sub>2</sub>	283	12.27	-5882.15	-10445.71	-16.12
	293	9.02	-5334.84		-17.44
	303	8.45	-5365.76		-16.76
	313	7.70	-5308.65		-16.41
	323	6.92	-5182.86		-16.29
	333	5.73	-4817.29		-16.90
m-NO <sub>2</sub>	283	16.74	-6611.0	-11223.06	-16.29
	293	12.00	-6041.28		-17.68
	303	11.44	-6121.51		-16.83
	313	10.58	-6115.35		-16.31
	323	8.35	-5693.09		-17.12
	333	7.72	-5647.86		-16.74
p-NO <sub>2</sub>	283	13.67	-6140.96	-9585.21	-12.17
	293	9.68	-5529.72		-13.84
	303	9.18	-5567.29		-13.26
	313	8.17	-5464.78		-13.16
	323	7.98	-5558.81		-12.46
	333	6.71	-5260.26		-12.98
o-OH	283	5.13	-3835.16	-4492.71	-2.32
	293	4.26	-3507.84		-3.36
	303	4.18	-3602.37		-2.93
	313	4.05	-3617.16		-2.79
	323	3.84	-3598.46		-2.76
	333	3.70	-3599.12		-2.68
m-OH	283	6.07	-4235.14	-5694.17	-5.15
	293	5.09	-3946.32		-5.96
	303	4.66	-3854.28		-6.07
	313	4.66	-3981.48		-5.47
	323	4.33	-3920.71		-5.49
	333	4.02	-3848.29		-5.54
p-OH	283	5.22	-3882.21	-6330.61	-8.65
	293	4.45	-3629.64		-9.21
	303	4.22	-3753.51		-8.50
	313	3.62	-3330.91		-9.58
	323	3.54	-3383.62		-9.12
	333	3.57	-3516.07		-8.45
o-CH <sub>3</sub>	283	12.82	-5999.79	-15123.16	-32.23
	293	6.73	-4628.4		-35.81
	303	6.49	-4710.79		-34.36
	313	5.97	-4632.05		-33.51
	323	5.35	-4484.65		-32.93
	333	3.89	-3765.24		-34.10

ومن ملاحظة الجدول (7) نجد ان قيم (K) تقل بزيادة درجة الحرارة لكون الارتفاع بدرجة الحرارة يعمل على عودة المادة الممتزة من السطح الماز الى محلول الأمتزاز وهذا يتفق مع الطبيعة الفيزيائية للأمتزاز الباعثة للحرارة .  
تشير قيم  $\Delta H$  الى ان امتزاز الصبغات المدروسة على الفحم المنشط ذات طبيعة فيزيائية<sup>(24)</sup> [  $\Delta H$  ] اقل من 40 كيلو جول/ مول [وان العملية بمجملها باعثة للحرارة فيما توضح قيم  $\Delta G$  ] امكانية حدوث الامتزاز تلقائياً .  
وتشير قيم  $\Delta S$  ان حالة اللانظام بالنسبة للمركب الواحد لا تتغير ضمن المدى المدروس من الدرجات الحرارية ولكنها تتفاوت مع اختلاف طبيعة المجموع المعوضة وموقعها على المركبات المختلفة اما القيم العالية لـ (K) فتبين كفاءة امتزاز عالية والى تلقائية اعلى في حدوث الأمتزاز ( $\Delta G$  سالبة عالية ) يرافقتها تحرر كمية عالية من الحرارة ( $\Delta H$  سالبة عالية) وتزداد حالة العشوائية مع ضعف الأرتباط والذي يحدث نتيجة لوجود بعض المعوقات لعملية الامتزاز مثل حالة التناثر الذي تسببه الأعاقبة الفراغية كما يحدث في الصبغة (o-CH<sub>3</sub>) او بسبب التداخلات الجزيئية البينية والضمنية كما يحدث في صبغات (o,m,p-OH)

ومن ملاحظة الجدول (7) نجد ان قيم (K) تقل بزيادة درجة الحرارة لكون الارتفاع بدرجة الحرارة يعمل على عودة المادة الممتزة من السطح الماز الى محلول الأمتزاز وهذا يتفق مع الطبيعة الفيزيائية للأمتزاز الباعثة للحرارة .  
تشير قيم  $\Delta H$  الى ان امتزاز الصبغات المدروسة على الفحم المنشط ذات طبيعة فيزيائية<sup>(24)</sup> [  $\Delta H$  ] اقل من 40 كيلو جول/ مول [وان العملية بمجملها باعثة للحرارة فيما توضح قيم  $\Delta G$  ] امكانية حدوث الامتزاز تلقائياً .

( والتي لها القابلية العالية على تكون اواصر هيدروجينية . وهذا الأمر يمكن ملاحظته بوضوح من خلال المقارنة التالية للنتائج :

Dye	m-NO <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub>	o-NO <sub>2</sub>
K	16.30	13.6	12.2
$\Delta H(\text{KJ.mole}^{-1})$	-11.22	-9.58	-10.44
$\Delta G(\text{KJ.mole}^{-1})$	-6.61	-6.14	-5.88
$\Delta S(\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1})$	-16.29	-12.17	-16.12

Dye	m-NO <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub>	o-NO <sub>2</sub>
K	6.07	5.22	5.13
$\Delta H(\text{KJ.mole}^{-1})$	-5.69	-6.33	-4.49
$\Delta G(\text{KJ.mole}^{-1})$	-4.23	-3.88	-3.83
$\Delta S(\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1})$	-5.15	-8.65	-2.32

وعند التدقيق بقيم ثوابت الاتزان المحسوبة للصبغات المعوضة بمجموعة النايترو ( NO<sub>2</sub> ) نجد انها تدل على كفاءة امتزاز عالية مقارنة مع نظيراتها المعوضة بمجموعة (OH) أي ان: ( p-NO<sub>2</sub> > p-OH ; m-NO<sub>2</sub> > m-OH ; o-NO<sub>2</sub> > o-OH ) وهذا يوضح القيم السالبة العالية لـ (  $\Delta G$  ) و (  $\Delta H$  ) لأصباغ النايترو فضلاً عن أنه يفسر حالة النظام والعشوائية في أنظمة الأمتزاز المختلفة لهذه المركبات.

#### ٧.٧ . تطبيق معادلات الأيزوثيرم على الأمتزاز the Isotherm Equations on Adsorption

تم استخدام نموذجين من معادلات الأيزوثيرم احدهما لفرندلخ (Freundlich) والآخر للانكماير (Langmuir) ، وذلك لوصف العلاقة بين الصبغات قيد الدراسة مع سطح الفحم المنشط . وتمثل العلاقات الرياضية لفرندلخ ولانكماير بالعلاقات الخطية الآتية :-

Freundlich isotherm:-

$$\text{Log } q_{\text{eq}} = \text{log } K + 1/n \text{ log } C_{\text{eq}}$$

Langmuir isotherm:-

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_{\text{eq}}}{Q}$$

إذ تمثل :

b = ثابت ايزوثيرم لانكماير ( لتر / ملغم ) وله علاقة بطاقة الأمتزاز

C<sub>eq</sub> = تركيز الصبغة غير الممتزة ( الحرة ) عند الاتزان ( ملغم / لتر )

q<sub>eq</sub> = كمية الصبغة الممتزة ( ملغم / غم من المادة المازة )

Q = السعة القصوى للأمتزاز للمادة المازة ( ملغم / غم ) ملغم من الصبغة الممتزة لكل غرام من المادة المازة الصلبة .

K = ثابت فرندلخ

ويبين الجدولين (8) و (9) النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج فرندلخ ولانكماير على البيانات العملية للأمتزاز على التوالي فيما تبين الاشكال من ( 2-5 ) العلاقات الخطية التي تم الحصول عليها من تطبيق هذين النموذجين على التوالي .

جدول (٨) : يبين النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج فرندلخ على المركبات قيد الدراسة

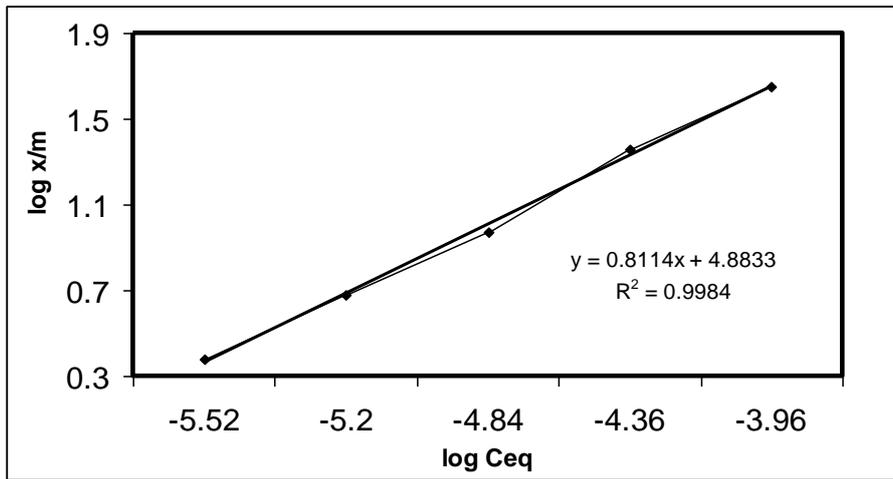
Comp.	معامل الارتباط (R)	n=1/Slope	K
-H	0.9973	1.396	35768.44
o-NO <sub>2</sub>	0.9991	1.159	188712.20
m-NO <sub>2</sub>	0.9989	1.259	100207.44
p-NO <sub>2</sub>	0.9981	1.280	79542.63
o-OH	0.9998	1.233	50839.35
m-OH	0.9982	1.322	36517.41
p-OH	0.9998	1.245	49636.36
o-CH <sub>3</sub>	0.9991	1.232	76436.36

جدول (٩) : يبين النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج لانكماير

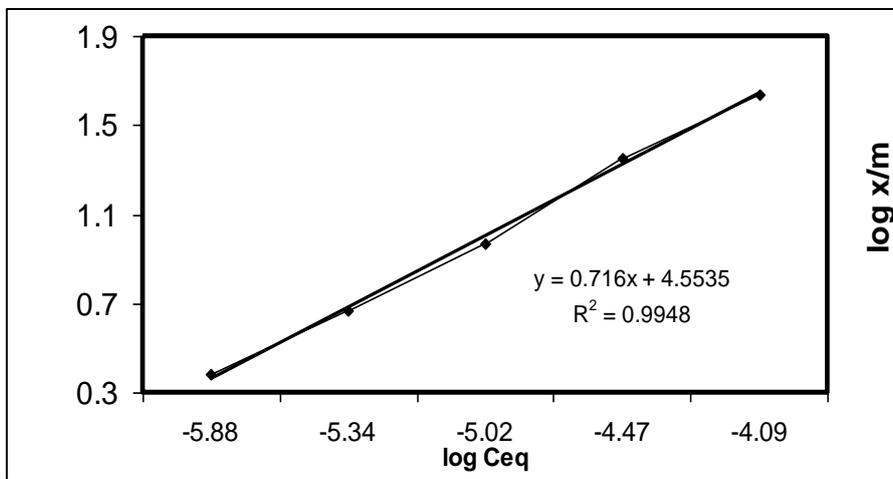
على المركبات قيد الدراسة

Comp.	معامل الارتباط (R)	Q = 1/ Slope (mg/g)	b(liter/mg)
-H	0.9313	71.42	17502.10
o-NO <sub>2</sub>	0.9743	90.90	17875.01
m-NO <sub>2</sub>	0.8906	104.16	13715.16
p-NO <sub>2</sub>	0.9343	104.16	12000.76
o-OH	0.9334	89.28	5600.35
m-OH	0.9472	74.62	13401.23
p-OH	0.9590	93.45	5350.45
o-CH <sub>3</sub>	0.9840	94.33	10601.08

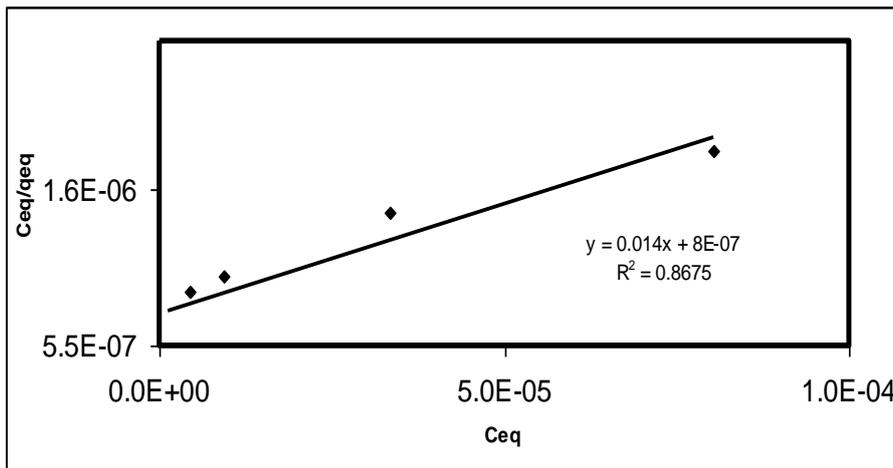
كما تبين الاشكال (٢-٥) العلاقات الخطية للمعادلات اعلاه



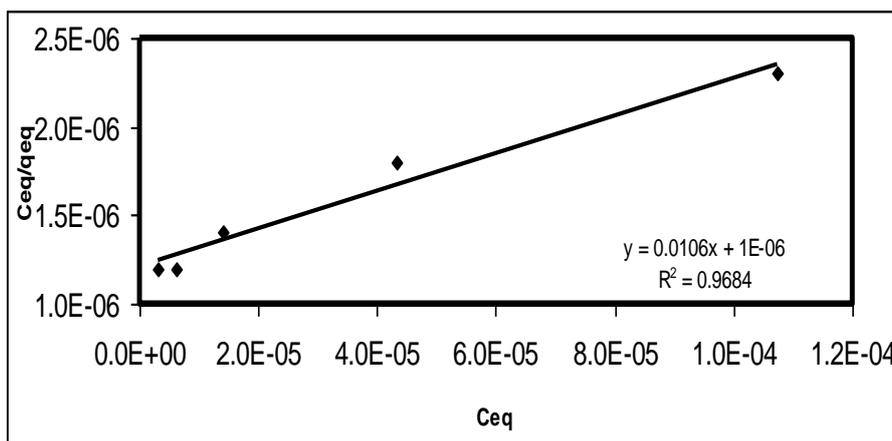
شكل (2): ايزوثيرم فريندلخ للصبغة (0-CH<sub>3</sub>)



الشكل (3): ايزوثيرم فريندلخ للصبغة (-H)



الشكل (4): ايزوثيرم لانكماير للصبغة (-H)



الشكل (5): ايزوثيرم لانكماير للصبغة (o-CH<sub>3</sub>)

الأواصر الهيدروجينية الضمنية والبينية والتي تقلل من حدوث عملية الأمتزاز .

كذلك تظهر نتائج تطبيق ايزوثيرم لانكماير ان قيم سعة الأمتزاز تتفق مع قيم عامل الإعاقه الفراغية إذ تترتب قيم سعة الأمتزاز للصبغات المعوضة بموقع اورثو كما يأتي :

Dye	o-CH <sub>3</sub>	o-NO <sub>2</sub>	o-OH	-H
Q	94.33	90.90	89.28	71.42
%Adsorption	92.7	92.4	83.7	95.2

ويشذ عن هذا الترتيب الصبغة غير المعوضة ، وهذا يدل على ان عامل الاعاقه الفراغية هو ليس العامل الوحيد والمهيمن على عملية الامتزاز وان هناك عوامل اخرى تشترك في تحديد كفاءة امتزاز هذا النوع من الاصباغ . تتناسب قيم ثابت لانكماير ( b ) طرديا مع قيم النسبة المئوية للامتزاز ، مع ملاحظة حدوث شذوذ في مركبات الاورثو ناتج عن وجود الاواصر الهيدروجينية الضمنية او عامل الاعاقه الفراغية .

أظهرت النتائج في الجدول (8) التابعة لتطبيق فرندلخ ما يأتي :  
1. اعطى تطبيق هذا النموذج في جميع الصبغات علاقات خطية جيدة للبيانات المحصل عليها عملياً وبمعامل ارتباط جيد كما موضح في الشكلين (٢-٣) .

٢. عند مقارنة قيم ثابتي فرندلخ ( n و K ) مع كفاءة الأمتزاز نلاحظ ان قيم ( n ) تزداد مع زيادة كفاءة الأمتزاز يرافقتها تناقص في قيم ( K ) ويشذ في ذلك المركبات المعوضة بموقع اورثو نتيجة لوجود عامل الإعاقه الفراغية او لتكوينها الأواصر الهيدروجينية الضمنية . وعند ملاحظة النتائج المستحصلة من تطبيق نموذج لانكماير والمدرجة في الجدول (9) تبين ما يأتي :

1. اظهر تطبيق نموذج لانكماير على جميع المركبات قيد الدراسة علاقات خطية جيدة باستثناء حالات قليلة مثل الصبغة ( m-NO<sub>2</sub> ) وتشير قيم معامل الارتباط ( R ) إلى هذه النتيجة. والموضحة في الشكلين (٤-٥)  
٢. تظهر النتائج ان قيم سعة الأمتزاز ( Q ) لاتتغير بشكل نمطي واضح مع كفاءة الامتزاز ألا انه يلاحظ ان سعة امتزاز مركبات النايترو ( NO<sub>2</sub> ) أعلى من مثيلاتها المعوضة بمجموعة الهيدروكسيل ( OH ) ويمكن ان يعزى سبب ذلك إلى قابلية أصباغ الهيدروكسي العالية على تكوين

## References

1. S.Goto , N.Hayashi and M.Goto,(1986) , Environ. Sci .Tecnol. , Vol. 20,p.463.
2. S. P. Nandi, P. L. Walker and Jr, (1971), "Adsorption of Dyes from aqueous solution by charcoals and active carbons", fuel. 50,4,P.345-366.
3. D. Barry and M. Cooh,(1975), J. of phy. Chem.,79(23),P.2555-2562.
4. S. Nouri, F. Haghshert and L. Max , (2003), "Adsorption of aromatic compounds by activated carbon : effect of functional groups and molecular size" , Abstract from Adsorption Science and Technology , Vol. 20,P.1.
5. C. H. Robert, (1996), Class Notes , CE 4104 water and wastewater Design , Virginia . Tech.,(37),P.48.
6. A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), "Removal of some reaction dyes from textil processing wastewater using powderd activated carbon" , Processing of the First International Conference on Environmental Research and Assessment Bucharest, Romania , P.114-122.
7. E. A. Al-Hyali, O. M. Ramadhan and S. A. Al-Dobone, (2004), " Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic and their relation to concentration , temperature and pH", Accepted for Publication by Raf. Jour .Sci.
8. Kent. S. Knaebel, (2003), "Adsorbent selection" , Adsorption Research , Inc, Dublin , Ohio, 43016, p. 1-23.
9. J.M. Chern and Y.W.Chien , (2001) , " Adsorption isotherms of benzoic acid on to activated carbon and breakthrough curves in fixed -bed columns " , Ind., Eng.,Chem., Res., 40, p.3775-3780 .
10. I. A. Al-Jarjary, (2005), "Study of the factors affecting the Adsorption of same Azo Dyes

- complexes and calculations of the thermodynamic functions" M.Sc.Thesis, Mosul University
11. **K.J.Laidlor and J.H.Meiser**, (1982),"Physical Chem.",Benjamin Cummings publishing company, californnia , P.775 .kk
  12. **k.Ivo. Safarik, K. Nymburska and M. Safarikova**, (1997), "Adsorption of water soluble Organic Dyes on magnetic charcoal", J. Chem. Tech. Biotechnol., ٦٩, p. 1-4.
  13. **A.P.Terzyk** , (2003)Abstract from Adsorption science and Technology ,Vol.20,P.1
  14. **G.Robertson and T.Jacobs** , ( 1962) , " Laboratory Practice of Organic Chemistry " , 4<sup>th</sup> ed., p.74.
  15. **I.Vogel**, (1964) , " A Textbook of practical Organic Chemistry " ,3<sup>rd</sup> ed. , Longmans , Green and Co. Ltd., London, P.622-623 .
  - ١٦ .**ع.ع. الحيدري**، (١٩٩٢) ، " التحليل الكيميائي الالي " ، جامعة بغداد ، ص.٧٣-٨٤ .
  17. **P.W.Alkines** , (1996) , " Physical Chemistry " , 4<sup>th</sup> ed., Oxford University press .
  18. **R.T.Al-Abady**,(2005) , " Thermodynamic and Kinetic Study of Adsorption of Some Azo Dyes on Activated Carbon and Other Developed Adsorbents" , M.Sc.Thesis.Mosul University
  19. **M.M.Aslam , I.Hassan , M.Malik and A. Matin** ,(2005) , " Removal of Copper from Industrial Effluent by Adsorption with Economical Viable Material Institute of Environmental Sciences and Engineering National University of Sciences and Technology Pakistan, Available on Email : masud 92 [pak@hotmail.Com](mailto:pak@hotmail.Com).
  20. **T. A. Al-Banis, D. G. Hela, T. M.Sakellarides and T. G. Danis**, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, Global Nest., The Int. J., 2, 3, p. 237-241.
  - ٢١ .**ر.ط.ح. الحيايي** ، (٢٠٠٤) ، " دراسة ثوابت الاستقرار لبعض معقدات الازو المحضرة من مركب البيتا نفثول وحساب الدوال الترموداينمكية " ، رسالة ماجستير ، جامعة الموصل .
  22. **T. Favere** , (1998), "Adsorption of anionic dyes on the biopolymer Chitin.", J. Braz. Chem. Soc., 9, 5, p. 435-440.
  23. **A.Reiser** ,(1957), " Hydrogen Bonding " , D.Hadzi and H.W.Thompson , Pergamon Press , p.443.
  24. **S. Lucas and M. J. Cocero**, (2003), "Study and modeling of furfural adsorption on activated Carbon under supercritical conditions", Available on E-Mail: [Susana@19.uva.es](mailto:Susana@19.uva.es)

## Effect of substituents types on the adsorption of $\beta$ -naphthol aniline derivatives over the activated carbon

Ahmed saeed Othman

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Tikrit University, Tikrit, Iraq*

### Abstract

This study included investigation of the adsorption of a number of azo dyes ( $\beta$ -naphthol with aniline and some of its substations).( $H,o-NO_2,p-NO_2,m-NO_2,o-CH_3,m-OH,o-OH,p-OH$ ) and the effect of substitute in the dye on the percentage ratio of adsorption in addition to the effect of concentration , temperature and pH of the medium.

The adsorption equilibrium constant is determined from the ratio between the adsorbed and the un adsorbed dyes . The study was conducted at different temperatures with in the range (10-60) $^{\circ}C$ .

This study showed that the optimum condition of adsorption are, concentration arrange ( $4*10^{-5} - 1*10^{-5}$ )M, and pH range (3.1-3.7) with a best time for reaching equilibrium is (70) min. with a shaking speed (40)rps.

The thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , and  $\Delta S$ ) are calculated . The values of ( $\Delta H$ )concluded that the process of adsorption of the dyes on activated carbon is exothermic and physical in nature . The negative values of ( $\Delta G$ ) show that the adsorption process of the dyes is spontaneous in most cases. The ( $\Delta S$ )values are not affected within the studied temperature range but are changed with varying the type and position of the substitutions.

The data collected are applied to adsorption isotherm models of Freundlich and Longmuir which show that both models are correlated satisfactory.

Overall results reveal that the inter and intra molecular hydrogen bonding ,other attracting forces , resonance ,inductive effect and steric factor have great influence on the adsorption efficiency.