CC BY

College of Basic Education Research Journal

www.berj.mosuljournals.com

# Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies of adsorption of Vitavax on carbon prepared from stems of Eucalyptus trees.

**Ahmed M. M. Hassan**
**Emad A. S. Al-Hyali**
Univ. of Mosul , College of Edu. for Pure Sci., Dept. Chem

**Article Information**

***Article history:***
Received: May 2,2023
Reviewer: June 5,2023
Accepted: June 5,2023
Available online

***Keywords:***
Eucalyptus trees, adsorption, activated carbon, pesticide (Vitavax), equilibrium study, thermodynamics

***Correspondence:***

**Abstract**

This research included the preparation of a new type of activated carbon using the stems of eucalyptus trees obtained from the forests of the city of Mosul. It was found that this type of prepared carbon is of the nano type whose particle size is less than (100 nm), as its particle sizes ranged from (41.11, 58.64, 65.27 nm). This type of carbon was used to remove Vitavax pesticide, (in which the active substance is the carboxine) from its aqueous solutions. This research included the application of the Freundlich and Langmuir isotherms, and the results showed that the practical data of the system under study follows more of the Langmuir isotherms. This is indicated by the high ($R^2$) values, where the $R^2$ value of Freundlich was (0.9825), while the Langmuir value of $R^2$ was (0.991). The thermodynamic study of adsorption in the system under consideration showed that it is a spontaneous process through (negative $\Delta G^o$) values and leads to greater uniformity after the adsorption process, in addition to the force that controls the bond between the pesticide and the carbon surface, are physical forces ($\Delta H$ = -8.558). The research also included the application of four kinetic models on the practical data of the system under study, namely, pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra particle diffusion. The results showed that the adsorption system used in this research follows the pseudo second-order reaction equation, and that the process of intra particle molecular diffusion is not the only mechanism that dominates the adsorption process.

**ISSN: 1992 – 7452**

# دراسة اتزان وحركية وثرموداينميكية لامتزاز مبيد Vitavax على الكاربون المحضر (من سيقان أشجار اليوكالبتوس)

**احمد محمود محمد حسن** **عماد عبدالأله صالح الحيالي**

**جامعة الموصل – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء**

**الخلاصة:**

تضمن هذا البحث تحضير نوع جديد من الكاربون المنشط باستخدام سيقان أشجار اليوكالبتوس المحصل عليها من غابات مدينة الموصل وقد وجد ان هذا النوع من الكاربون المحضر من النوع النانو الذي يكون حجم دقائقه اقل من (100nm) حيث تراوحت حجوم دقائقه (65.27nm , 58.64 , 41.11) وقد تم استخدام هذا النوع من الكاربون في ازالة مبيد (Vitavax) الذي تكون فيه المادة الفعالة (الكاربوكسين) من محاليله المائية وقد تضمن هذا البحث تطبيق ايزوثيرمي فرندلخ ولانكماير وكان نموذج لانكماير اكثر انطباقا على البيانات العملية للنظام المدروس, تشير الى ذلك نتائج قيم($R^2$) عالية حيث كانت قيمة $R^2$ لفرندلخ (٠,٩٨٢٥) , اما لانكماير فكانت قيمة $R^2$ (٠,٩٩١) كما اظهرت الدراسة الثرموداينميكية للأمتزاز في النظام قيد الدراسة بانه عملية تلقائية من خلال قيم ($\Delta G^o$ السالبة ) ويؤدي الى انتظام اكبر بعد عملية الامتزاز (قيم $\Delta S^o$ سالبة) فضلاً عن ان القوة التي تتحكم بالارتباط بين المبيد وسطح الكاربون هي قوى ذات طبيعة فيزيائية ($\Delta H$= -8.558 kJ/mole) وان الامتزاز هنا هو عملية باعثة للحرارة كما تضمن البحث تطبيق ثلاث نماذج حركية وهي الرتبة الاولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة والانتشار الجزيئي الضمني واظهرت النتائج ان نظام الأمتزاز المستخدم في هذا البحث يتبع معادلة تفاعل الرتبة الثانية الكاذبة وان عملية الانتشار الجزيئي الضمني هي ليست الميكانيكية الوحيدة المهيمنة على عملية الامتزاز.

**الكلمات المفتاحية :** اشجار اليوكالبتوس , امتزاز , كاربون منشط , مبيد (Vitavax), دراسة الاتزان, ثيرموداينمك

**المقدمة**

يعد التلوث البيئي احد المشاكل الكبيرة التي يعاني منها العالم الحديث وأكثرها انتشاراً بسبب التقدم الزراعي والصناعي والتزايد في سكان العالم. وتعد الصناعة من اكثر الملوثات للبيئة [١]. اذ يعد الماء من الضروريات التي لا يمكن الاستغناء عنه في العديد من الجوانب الاقتصادية كالزراعة والصناعة والنقل فضلا عن الجوانب الحياتية كمياه الشرب واستخداماته المنزلية الاخرى [٢], اذ يمكن ان تتعرض مياه الانهار والبحيرات والمياه الجوفية للتلوث وذلك من خلال ما يتم تسريبه اليها من مواد كيميائية مع مياه الصرف الزراعي ناتجة من تكثيف استخدام الأسمدة الكيمياوية ومبيدات الحشرات والاعشاب ونواتج تحللها البيولوجي[٣] . اما بالنسبة لتلوث الاراضي الزراعية بطرق مباشرة من خلال معاملة التربة ذاتها بالمبيدات لأجل مكافحة الآفات التي تعيش في التربة او حماية المجموع الخضري للنباتات او بطرق غير مباشرة من خلال الرش المتكرر للآفات الضارة حيث من الممكن ان تتساقط قطرات من المبيد وتصل الى التربة, الامر الذي يسبب تدمير التربة وبالنتيجة التأثير على خصوبتها وتلوثها بالمبيدات , كما ان ابقاء المبيدات في الاراضي الزراعية يؤدي الى القضاء على الكثير من الكائنات الحية التي تعيش على النباتات المزروعة في تلك الاراضي ,فعلى سبيل المثال يتم تحويل بعض المبيدات الموجودة في التربة الى مواد سامة يتم امتصاصها بواسطة

النباتات وعندما يتغذى الانسان او الحيوان على هذه النباتات فمن الطبيعي ان يتاثر بالكثير من الامراض والتي من الممكن ان تؤدي الى الموت [٤]. هذا الامر دفع العديد من الباحثين بالعمل بهذا المجال. ويعد الأمتزاز احد وادق واسهل الطرق المستخدمة للتخلص من الملوثات العضوية والمواد السامة والاصباغ من مخلفات المياه لاسيما مياه الصرف الصحي والمياه الناتجة من المخلفات الصناعية [٥] والتي لا يمكن التخلص منها بالطرق التقليدية كالتخثر والتلبد والتناضح وغيرها كونها مكلفة اقتصادياً ولها مساوئ اخرى , ويعد الامتزاز طريقة كفوءة واقتصادية وسهلة الانجاز للتخلص من المواد الملوثة من خلال امتزازاها على سطوح المواد المازة التي تمتلك الصفة المسامية كما في الكاربون المنشط والزيولايت [٦] والرماد المتطاير والاطيان المسامية [٧]. في هذا البحث حضر نوع جديد من الكاربون المنشط من اشجار اليوكالبتوس من غابات الموصل ,اما المادة الممتزة فتضمن الدراسة بهذا البحث على مبيد(Vitavax) حيث يعتبر مبيد الفيتافاكس من المبيدات الفطرية الجهازية لتعقيم البذور ضد الامراض الفطرية المتواجدة في الاغلفة الخارجية للبذور او الكامنة بداخلها وذلك من خلال تجهيز ميكانيكية خاصة لمعالجتها, وعند المعالجة من المفضل تعريض البذور لدرجة حرارة عالية ورطوبة منخفضة نسبيا. والمحصلة النهائية لاستخدام هذا المبيد هو الحصول على بدرات جيدة ومتماثلة في القدرة الانتاجية [٨].

وبقدر تعلق الامر بنا فإننا لم نجد دراسة في الادبيات تشابه دراستنا في تحضير الكاربون المنشط من شجرة اليوكالبتوس بنفس الطريقة ولم تستخدمه في معالجة التلوث من المبيدات مع وجود دراسات محدودة لاستخدام هذا النوع من الاشجار في ازالة بعض العناصر من محاليلها المائية[٣٨]. وعليه فقد تضمنت الدراسة في هذا البحث اختبار كفاءة وسعة الأمتزاز ودراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز وتطبيق الدراسة الحركية والثرموداينمكية لنظام الامتزاز بالإضافة الى تطبيق البيانات العملية عند الاتزان على نوعين من الايزوثيرمات للتعرف على طبيعة النظام المدروس .

**- أيزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms**

**١- أيزوثيرم فرندلخ Freundlich Isotherm**

تعتبر معادلة فرندلخ احد موديلات الأيزوثيرمات المعروفة والتي بالإمكان تطبيقها بنجاح على الانظمة الاحادية المكون , حيث يفترض هذا النموذج على ان سطح المادة المازة غير متجانس وذلك لعدم انتظام الطاقة الكامنة عليها نتيجة لامتلاك مواقع الامتزاز مستويات متفاوتة من الطاقة, وأن قوة العلاقة الخطية بالإمكان التعبير عنها من خلال قيمة معامل الارتباط ($R^2$) حيث ان هذه القيمة تستخدم في تقييم مدى أمكانية تمثيل البيانات التجريبية للامتزاز من خلال هذا الأيزوثيرم.

ويمكن التعبير عن النموذج الخطي بالمعادلة رقم (١) :

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث ان $n, K_f$ يمثلان ثوابت أيزوثيرم فرندلخ أما قيمة $q_e$ فتمثل كمية المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة والتي تعرف بسعة الامتزاز (في حالة الاتزان) (mg/g) اما $C_e$ فتمثل تركيز المادة المتبقية اي الغير ممتزة عند الاتزان (mg/L) وعند رسم العلاقة بين $\log q_e$ مقابل $\log C_e$ فانه يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي (1/n) والذي يمثل مقياساً لشدة الامتزاز ومقطع مقداره يساوي $\log K_f$ والذي يكون دالة لسعة الامتزاز , حيث ان مقدار القيمة n يشير الى الأفضلية لنظام المادة المازة – الممتزة ودرجة عدم التجانس لسطح المادة المازة حيث عندما تكون قيمتها محصورة بين (١-١٠) فهذا يعني ان الامتزاز جيد ومفضل اما عندما تكون قيمة n اقل من الواحد فأن هذا الامتزاز ضعيف وغير مفضل أما عندما تكون n=1 فأن هذا الامتزاز يكون خطياً حيث عندما n<1 يكون الامتزاز كيميائي اما عندما n>1 يكون امتزاز فيزيائي [٩،١٠].

**٢- أيزوثيرم لانكماير Langmuir Isotherm**

ان هذا النموذج يفترض على ان الجزيئات تمتز على عدد محدد من الفتحات(المسامات) الموجودة على وزن معين من السطح الماز, والتي تكون متكافئة طاقياً وكل فتحة بالإمكان ان تحمل جزيئة ممتزة واحدة فقط , وأن الجزيئات الممتزة على السطح الماز لا تتداخل مع بعضها ولا مع الجزيئات الاخرى المهاجمة والمتواجدة في المحاليل ولذلك فأن طبقة واحدة من الجزيئات الممتزة تتشكل على السطح الماز. وبحسب هذا النموذج فأن ظاهرة الأمتزاز تكون سريعة في البداية ومن ثم تصل الى حالة الأتزان بعد تساوي معدل السرعة النسبي لارتباط الجزيئات على سطح المادة المازة ومعدل رجوعها الى المحلول [١١،١٢]. وبحسب هذا النموذج فأن كمية المادة الممتزة تتناسب مع الجزء المعرض لظاهرة الأمتزاز , في حين ان كمية الجزيئات العائدة تتناسب مع الجزء المغطى من السطح .

ويمكن التعبير عن هذا النموذج بالمعادلة الخطية رقم (2) :

$$C_e/q_e = 1/bQ_{max} + C_e/Q_{max} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث ان (b) ثابت أيزوثيرم لانكماير ويشير الى قوة ارتباط المبيد على سطح المادة المازة , اما قيمة ( $Q_{max}$ ) فتمثل اقصى لسعة نظرية للامتزاز المادة المازة ( ملغرام من المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة) , أما قيم $C_e$ و $q_e$ فهما التركيز المتبقي وسعة الامتزاز عند الاتزان على التوالي .

**-الدراسة الحركية Kinetic Study**

من اجل الحصول على المعلومات الدقيقة التي توضح ميكانيكية الأمتزاز والقوى المؤثرة عليها لقد تمت دراسة النماذج الحركية على المبيد المدروس وبالشكل التالي :

**١- معادلة الرتبة الاولى الكاذبة Pseudo First Order Equation**

ان اول وصف للبيانات الحركية للأمتزاز كان من قبل Lagergren وكان ذلك من خلال معادلة المرتبة الاولى الكاذبة والتي تعتبر اول معادلة تستعمل لوصف معدل السرعة للامتزاز وذلك بالاعتماد على سعته وبعد ذلك أستخدمها العديد من الباحثين[١٣،١٤]. ويمكن التعبير عن معادلة المرتبة الاولى الكاذبة بالمعادلة رقم (٣) :

$$\ln(q_e-q_t) = Lnq_e-k_1t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

ولأجل انطباق هذا النموذج على البيانات العملية للامتزاز من خلال رسم العلاقة بين $\ln (q_e-q_t)$ مقابل الزمن t يجب ان يعطي علاقة خطية ويحصل تطابق بين قيمة سعة الامتزاز المحسوبة والعملية.

**٢-معادلة الرتبة الثانية الكاذبة Pseudo Second Order Equation**

يستخدم هذا النموذج ايضاً لوصف حركية الامتزاز اذ أن هذا النموذج يوضح كيفية اعتماد معدل السرعة على سعة الامتزاز للمادة المازة الصلبة وليس على تركيز المادة الممتزة وبخلاف بقية النماذج الحركية الاخرى فانه يتنبأ بسلوك الامتزازعلى طول الفترة الزمنية للامتزاز , وذلك يتفق مع ميكانيكية امتزاز تتضمن فيها الخطوة المحددة لمعدل السرعة والتي قد تتضمن قوى تكافئيه من خلال المشاركة او التبادل بالإلكترونات بين المحلول والمادة المازة, حيث يمكن التعبير عن معادلة المرتبة الثانية الكاذبة بالمعادلة رقم (٤)

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2+ \ 1/q_e \ .t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

ولأجل انطباق هذا النموذج على البيانات العملية للامتزاز من خلال رسم العلاقة بين $t/q_t$ مقابل الزمن t يجب ان يعطي علاقة خطية ويحصل تطابق بين قيمة سعة الامتزاز المحسوبة والعملية [١٥،١٦]. كما يمكن استخدام ثابت معدل سرعة الامتزاز $k_2$ لا يجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة رقم (٥)

$$h = k_2 \ . \ (q_e)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

**٣-نموذج انتشار الدقائق الضمني Intra-particle Diffusion Model**

ان معدل السرعة الكلي للامتزاز سوف يحدد بواسطة الخطوة الأبطأ والتي قد تكون أما الانتشار من الحدود الخارجية للسائل الى السطح الماز . او الانتشار الجزيئي الضمني داخل المسامات للمادة المازة . ان معدل سرعة الأمتزاز على المواقع الفعالة يفترض ان يكون سريعاً, وأن من الامور الهامة التي يجب ايجادها وتحديدها هو جهد معدل السرعة المحدد لميكانيكية الأمتزاز وطبقا ل Morris-Weber فانه اذا كان الانتشار الجزيئي الضمني [١٧] هو العامل المسيطر على معدل سرعة التفاعل فان عملية أزاله المواد الممتزة تتغير مع الجذر التربيعي للزمن , وبالنتيجة فانه من الممكن حساب معدل سرعة الأمتزاز وذلك من خلال حساب سعة الأمتزاز للمادة المازة كدالة للجذر التربيعي للزمن . حيث ان نموذج الانتشار الجزيئي الضمني يمكن تمثيله بالمعادلة رقم (٦) [١٨،١٧،١٩]

$$q_t = K_{diff}\, t^{1/2} + C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

ان $K_{diff}$ ( $mg.g^{-1}.min^{-1/2}$) يمثل ثابت معدل السرعة للأنتشار الجزيئي الضمني , اما C ($mg.g^{-1}$) هو قيمة المقطع , وان قيمة $K_{diff}$ يمكن ايجادها من ميل الخط المستقيم.

**الجزء العملي : تضمن الجزء العملي الأتي:**

**- الأجهزة المستخدمة Instruments Used**

١- مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية : هذا الجهاز ثنائي المسار ذو منشأ ياباني (Shimadzu موديل UV-١٨٠٠ )

**2- ميزان ألكتروني حساس :** من نوع CR-٢٠٠ ذو اربع مراتب عشرية بعد الفارزة

**3- فرن التجفيف** : استخدم هذا الفرن لأغراض التجفيف والكربنة.

**4- جهاز قياس الدالة الحامضية** : صنع من شركة Jenway موديل ٣٥١٠

**٥- الهزاز ذو الحمام المائي** : وهو من نوع Typ. Bs-11 من شركة Jwrio tech ذو منشأ كوري.

**6- جهاز الطرد المركزي Centerifuge** : استخدم لعزل النماذج (فصل الراسب عن المحلول) وهو ذو منشأ الماني من نوع Hermle Z200A مجهز من قبل شركة HERME LABORTECHNIK

٧- **جهاز المسح الالكتروني SEM:** من طراز MIRA3LMU وقد اجريت القياسات في جامعة تبريز في ايران.

**- المواد الكيمياوية Chemical materials**

١- حامض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid

٢- أيثانول Ethanol

٣- هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium Hydroxide

٤- ماء مقطر Distilled water

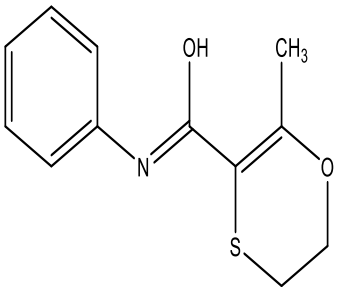
٥- **المادة المازة**( كاربون منشط محضر) Synthesized Activated Carbon (SAC)

في هذه الدراسة حضر نوع جديد من الفحم من سيقان شجر اليوكالبتوس اليابسة والتالفة بعد تنظيفها وتقطيعها وغسلها لعدة مرات وتجفيفها تحت الهواء الطلق ثم في فرن كهربائي عند ١٠٥-١١٠ م لمدة ٤٨ ساعة. لغرض الكربنة سخن الخشب بعد مزجه مع KOH بنسبة ٢.٥ :١ وزن (KOH : خشب) الى درجة ٥٠٠ لمدة ثلاث ساعات. برد المزيج وغسل بالماء المقطر عدة مرات الى ان اصبح pH ماء الغسل =٧ ثم غسل بالحامض وصعد لمدة ثلاث ساعات اخرى ثم غسل الى ان وصلت الدالة الحامضية لمياه الغسل ٧. جفف

الفحم المحضر جيدا ثم تم سحقه ميكانيكيا واستخدمت المناخل الجزيئية لعزله وحفظه بعبوات محكمة الغلق للدراسة اللاحقة.

**-المادة الممتزة (مبيد Vitavax) :**

الجدول (١) : المبيد المستخدم وبعض الخواص والشركة المجهزة له

| اسم المبيد التجاري | اسم المادة الفعالة | الصيغة التركيبية | اللون | الشركة المجهزة | $\lambda_{max}$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| Vitavax | Carboxin |  Carboxin | بنفسجي | Chemtura-Italy | ٥٨٨ |

**تقدير كمية المادة الممتزة Determination Of Adsorbate**

ان كل من كفاءة وسعة الامتزاز تستخدم في التعبير عن كمية المادة الممتزة وذلك من خلال تقدير الكمية المتبقية من المادة في المحلول وبما ان المبيد الذي تم دراسته ملون فان الطريقة الطيفية في المنطقة المرئية والفوق البنفسجية التي تقع ضمن المدى (300–800 nm) كانت الأمثل والأفضل في الحساب ويتم حساب كمية المادة الممتزة من خلال الفرق بين التركيز الابتدائي والتركيز المتبقي في المحلول وقد اعتمد منحني المعايرة لإيجاد هذه التراكيز تم ايجاد كل من المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز وسعة الامتزاز من خلال استخدام المعادلات رقم (٨,٩)

$$A = \varepsilon\, bCL \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

$$\%\ \text{Adsorption} = \frac{Ci-Ce}{Ci} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

$$q_e = \frac{Ci-Ce}{m} \times V_L \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(9)$$

حيث ان( A) تمثل الامتصاص , و(ε) معامل الامتصاص المولاري , و (C) التركيز, اما (L) فتمثل عرض الخلية (L=1cm) وان ($C_i$) يمثل التركيز الابتدائي , اما ($C_e$) فيمثل التركيز المتبقي , في حين يمثل ($C_i - C_e$) التركيز الممتز والذي يرمز له ($C_{ads}$) , اما ($q_e$) فتمل سعة الامتزاز , اما بالنسبة ($V_L$) حجم محلول المبيد باللتر , وان (m) هو وزن المادة المازة (غم) . ان جميع التراكيز بوحدة (mg/L) ppm.

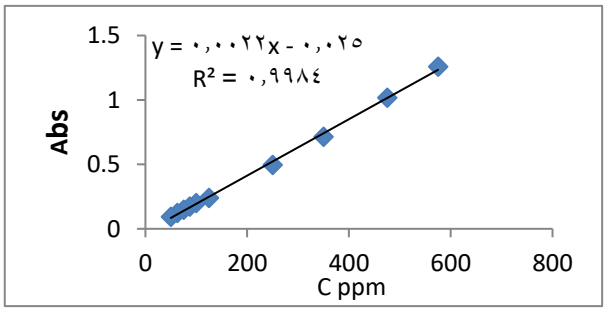
**استخدام طريقة الدفعة الواحدة Batch method**

أنجزت كافة الدراسات من تأثير العوامل على عملية الأمتزاز والدراسات الحركية لها والتي تتضمن تطبيق الدراسة بطريقة الدفعة الواحدة من خلال تغير بعض المتغيرات وتثبيت البعض الاخر وكما يلي:

حضرت محاليل مختلفة التراكيز من المبيد في دوارق زجاجية مخروطية الشكل محكمة السد وبنفس الظروف. ثم أضيف أليها كميات من المادة المازة من الكاربون المنشط التجاري والكاربون المنشط المحضر حيث رجت رجاً مستمراً وبأوقات زمنية معينة وبمعدل رج (١٠٠ دورة/ دقيقة) باستخدام جهاز الهزاز ذو الحمام المائي بعد ضبط درجة الحرارة.

**تحديد الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة**

جرى تعيين أعظم طول موجي ( $\lambda_{max}$) عند أعلى امتصاص للمحلول الذي تم تحضيره من المبيد قيد الدراسة وذلك من خلال تسجيل طيف الامتصاص لمحلول المبيد ذا تركيز ملائم والتي تم من خلالها تحديد أعلى طول موجي لمحلول المبيد الملون عند قراءة أعلى قيمة امتصاص . ومن ثم تحضير محلول للمبيد وبتراكيز مختلفة ومن ثم قياس امتصاص المحلول عند تلك التراكيز وبعدها يتم رسم العلاقة بين شدة الامتصاص والتراكيز والذي يجب أن ينطبق عليها قانون بير– لا مبرت. لقد وجد ان قيمة ( $\lambda_{max}$) لهذا المبيد هي (588nm)

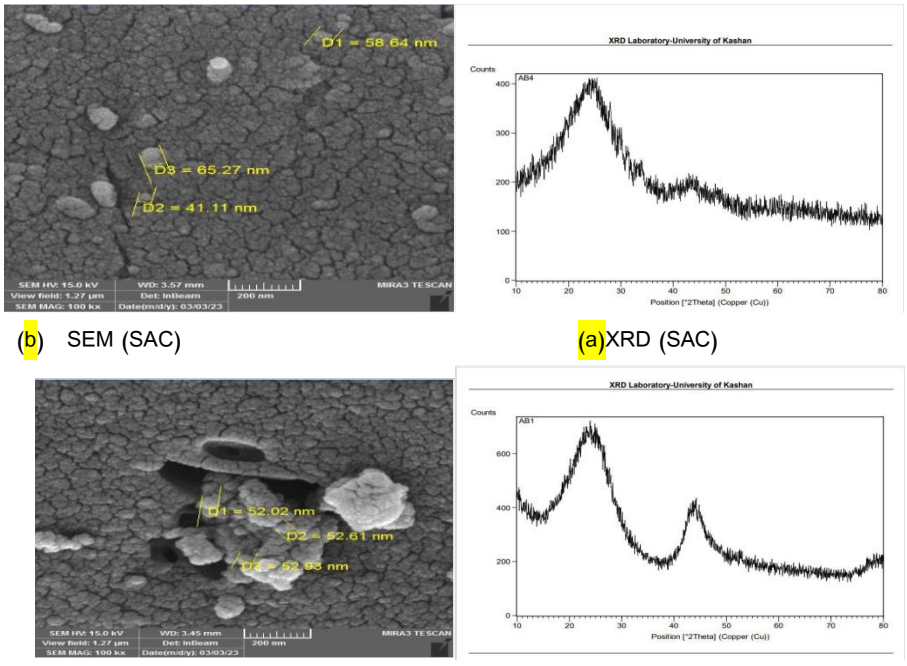



شكل (١) منحني المعايرة لمبيد Vitavax

**النتائج والمناقشة**

**المادة المازة:**

لغرض تشخيص شكل سطح الكاربون المحضر استخدمت تقنية حيود الاشعة السينية XRD والمجهر الالكتروني الماسح SEM لنموذجين احدهما كاربون تجاري (Commercial Activated Carbon)(CAC) والاخر للكاربون المحضر في هذه الدراسة (Synthesized Activated Carbon, SAC) لغرض المقارنة وكما هو مبين في الشكل رقم (٢).




(b) SEM (SAC) (a)XRD (SAC)

(c)XRD (CAC) (d)SEM(CAC)

شكل (٢): اشكال (a وc) XRD و SEM (b , d) لسطوح الكاربون المحضر (SAC) والكاربون التجاري (CAC) .

اظهرت نتائج قياسات المجهر الالكتروني الماسح تباين في حجم الدقائق للكاربون المحضر (شكل ٢(٢)) وجميعها كانت بالحجم النانو (٤١.١١ و ٥٨.٦٤ و ٦٥.٢٧ nm) في حين كانت احجام دقائق الكاربون التجاري كالاتي (٥٢.٠٢ و٥٢.٠٣ و ٥٢.٦١ nm) شكل (٢ (٤)) كما استخدمت XRD لدراسة الاشكال البلورية لسطح الكاربون. اعطى سطح الكاربون المحضر في هذه الدراسة حزمتين بموقع (2Theta) احدهما قوية تقع في المدى (١٨ – ٢٠) والاخرى اقل تقع في المدى (٤٠–٤٨) وهذا يعطي اشارة الى تكون دقائق بحجم النانو

**تأثير كمية المادة المازة The effect of adsorbent weight**

النتائج التي تم الحصول عند دراسة تأثير كمية المادة المازة موضحة بالجدول رقم (٢)

الجدول (٢) تأثير كمية المادة المازة على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن ٦٠ دقيقة ودرجة حرارة ٢٥ مئوية وسرعة رج ١٠٠ دورة \ دقيقة وحجم محلول المبيد ٢٥ مللتر

| Carbon Type | $C_i$ (mg/L) | Wt. of C (gm) | $C_e$ (mg/L) | ads % | $q_e$ (mg/gm) |
|---|---|---|---|---|---|
| CAC | ٥٧٥ | ٠,٠١ | ٢٩٦,٣٦٣ | ٤٨,٤٥٨ | ٦٩٦,٥٩٢ |
| | | ٠,٠٣ | ١٨٣,٦٣٦ | ٦٨,٠٦٣ | ٣٢٦,١٣٦ |
| | | ٠,٠٥ | ١١١,٨١٨ | ٨٠,٥٥٣ | ٢٣١,٥٩١ |
| | | ٠,٠٧ | ٧٨,١٨١ | ٨٦,٤٠٣ | ١٧٧,٤٣٥ |
| | | ٠,١ | ٦٠,٩٠٩ | ٨٩,٤٠٧ | ١٢٨,٥٢٢ |
| SAC | ٥٧٥ | ٠,٠١ | ٣٢٤,٥٤٥ | ٤٣,٥٥٧ | ٦٢٦,١٣٧ |
| | | ٠,٠٣ | ١٩٩,٠٩٠ | ٦٥,٣٧٥ | ٣١٣,٢٥٧ |
| | | ٠,٥ | ١٥٥,٩٠٩ | ٧٢,٨٨٥ | ٢٠٩,٥٤٥ |
| | | ٠,٠٧ | ١٣٤,٥٤٥ | ٧٦,٦٠٠ | ١٥٧,٣٠٥ |
| | | ٠,١ | ١٠٨,١٨١ | ٨١,١٨٥ | ١١٦,٧٠٤ |

نلاحظ من الجداول أعلاه أن زيادة كمية المادة المازة تعمل على زيادة نسبة الأمتزاز بشكل طردي ، أما سعة الأمتزاز فعلى العكس فقد انخفضت بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح المادة المازة لارتباط جزيئات المادة المراد امتزازها وهذه النتيجة تتوافق مع نتائج سابقة [22,21,20]. وعليه سوف نقتصر دراستنا بهذا البحث على استخدام الفحم المحضر لكونه متوفر بكميات كبيرة فضلاً عن تكلفته القليلة بالمقارنة مع الفحم التجاري ويمكن زيادة كفاءته للامتزاز من خلال زيادة كميته لكون الكمية تتناسب طردياً مع كفاءة الامتزاز .

**٢- تأثير التركيز الابتدائي The effect of Initial concentration**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير التركيز الابتدائي موضحة بالجدول رقم(٣)

الجدول (٣): تأثير التركيز على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن ٦٠ دقيقة وحجم المحلول ٢٥ مللتر وكمية المادة المازة 0.1g ودرجة حرارة ٢٥ مئوية وسرعة رج ١٠٠ دورة \دقيقة وحجم محلول المبيد ٢٥ مللتر

| نوع المادة المازة | $C_i$ mg/L | $C_e$ mg/L | % | $q_e$ mg/g |
|---|---|---|---|---|

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| الكاربون المحضر | ٤٧٥ | ٨٢,٧٢٧ | ٨٢,٥٨٣ | ٩٨,٠٦٨ |
| | ٥٧٥ | ١٠٨,١٨١ | ٨١,١٨٥ | ١١٦,٧٠٤ |
| | ٦٧٥ | ١٣١,٨١٨ | ٨٠,٤٧١ | ١٣٥,٧٩٥ |
| | ٧٧٥ | ١٥٧,٢٧٢ | ٧٩,٧٠٦ | ١٥٤,٤٣١ |
| | ٩٠٠ | ١٨٩,٠٩٠ | ٧٨,٩٨٩ | ١٧٧,٧٢٧ |
| | ١٠٥٠ | ٢٥٦,٨١٨ | ٧٥,٥٤١ | ١٩٨,٢٩٥ |
| | ١١٥٠ | ٣٠٠,٩٠٩ | ٧٣,٨٣٤ | ٢١٢,٢٧٢ |
| | ١٢٧٥ | ٣٨٧,٧٢٧ | ٦٩,٥٩٠ | ٢٢١,٨١٨ |

لقد اظهرت النتائج المذكورة في الجداول اعلاه على ان سعة الأمتزاز تزداد مع زيادة التركيز , أما كفاءة الامتزاز (النسبة المئوية للامتزاز) تتناقص مع زيادة التركيز ويمكن ان يعود السبب في ذلك على ان استخدام كمية ثابتة من المادة المازة التي تحتوي على عدد محدد من المواقع الفعالة يؤدي الى زيادة التنافس بين جزيئات المبيد للارتباط بالمواقع الفعالة والذي يؤدي الى تخلف كمية اكبر من المبيد في المحلول بعد عملية الاتزان والذي يقلل من كفاءة الامتزاز عند حسابها رياضيا من خلال النسبة بين كمية المادة الممتزة الى كمية المادة المتبقية في المحلول .

**3-تأثير الزمن التماس Effect of contact time**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير الزمن موضحة بالجدول رقم(٤)

الجدول (٤) تأثير زمن التماس على كفاءة وسعة الامتزاز عند درجة حرارة ٢٥° وكمية (0.1gm) من الفحم المحضر وتركيز ابتدائي 575ppm وسرعة رج ١٠٠دورة/ دقيقة وحجم محلول المبيد٢٥مللتر

| t. (min) | $C_e$ mg/L | % | $q_t$ mg/g |
|---|---|---|---|
| ١٠ | ٢٣٢,٢٧٢ | ٥٩,٦٠٤ | ٨٥,٦٨٢ |
| ٢٠ | ١٧٩,٠٩٠ | ٦٨,٨٥٣ | ٩٨,٩٧٧ |
| ٣٠ | ١٤٣,٦٣٦ | ٧٥,٠١٩ | ١٠٧,٨٤١ |
| ٤٠ | ١١٩,٠٩٠ | ٧٩,٢٨٨ | ١١٣,٩٧٧ |
| ٥٠ | ١١٠,٤٥٤ | ٨٠,٧٩٠ | ١١٦,١٣٦ |
| ٦٠ | ١٠٨,١٨١ | ٨١,١٨٥ | ١١٦,٧٠٤ |
| ٧٠ | ١٠٧,٢٧٢ | ٨١,٣٤٣ | ١١٦,٩٣١ |
| ٨٠ | ١٠٧,٢٧٢ | ٨١,٣٤٣ | ١١٦,٩٣١ |

ان النتائج التي تم الحصول عليها بالجداول اعلاه والخاصة بتأثير الزمن تشير على ان عملية الأمتزاز في الدقائق الاولى تكون سريعة جداً وبعدها تبدأ بالتباطؤ التدريجي الى ان يصل الامتزاز الى حالة الاتزان حيث ان عملية الامتزاز بعد حدوث الاتزان تبقى ثابتة تقريبا[23] . حيث ان وصول عملية الأمتزاز الى السرعة التي يكون فيها ارتباط جزيئات المادة الممتزة (المبيد) بسطح المادة المازة مساويا لسرعة انبعاث جزيئات اخرى من السطح الماز الى المحلول وهذا ما يسمى (بحالة الاتزان) حيث وجد ان المادة قيد الدراسة وصلت الى حالة الاتزان في وقت يتراوح بين ( ٧٠ –٨٠) دقيقة , وان حدوث هذا الاختلاف في سرعة الامتزاز يعود الى وفرة المواقع الفعالة الفارغة الموجودة على سطح المادة المازة والمؤهلة للارتباط بالمادة الممتزة في بداية عملية الامتزاز بالإضافة الى ان تركيز المادة الممتزة في بداية الامتزاز يكون عاليا , والذي يسهل عملية انتقال جزيئات المادة الممتزة الى سطح المادة المازة , وبمرور الوقت يقل عدد المواقع المؤهلة للامتزاز

ويزداد معها التنافس بين جزيئات المحلول للارتباط بهذه المواقع فينتج بذلك تناقص في سرعة حدوث عملية الأمتزاز الى ان يصل النظام الى حالة الاتزان .

**٤-تأثير درجة الحرارة Effect Of Temperature**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير درجة الحرارة موضحة بالجدول رقم (٥)

الجدول(٥) تأثير درجة الحرارة على كفاءة وسعة الامتزاز باستخدام كمية المادة المازة 0.1g وتركيز ابتدائي 575ppm وزمن 70 دقيقة وسرعة رج ١٠٠ دورة\ دقيقة وحجم محلول المبيد ٢٥ مللتر

| Temp. °C | $C_e$ (mg/L) | % | $q_e$ (mg/gm) |
|---|---|---|---|
| ١٥ | ١٠٣,١٨١ | ٨٢,٠٥٥ | ١١٧,٩٥٤ |
| ٢٥ | ١٠٧,٢٧٢ | ٨١,٣٤٣ | ١١٦,٩٣١ |
| ٣٥ | ١١٨,١٨١ | ٧٩,٤٤٦ | ١١٤,٢٠٤ |
| ٤٥ | ١٢٦,٨١٨ | ٧٧,٩٤٤ | ١١٢,٠٤٥ |
| ٥٥ | ١٤٦,٣٦٣ | ٧٤,٥٤٥ | ١٠٧,١٥٩ |
| ٦٥ | ١٨٤,٥٤٥ | ٦٧,٩٠٥ | ٩٧,٦١٣ |

ان النتائج المدرجة بالجداول اعلاه الخاصة بتأثير درجة الحرارة تشير على ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى تناقص كفاءة الامتزاز ( النسبة المئوية ) وسعة الأمتزاز حيث ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في عملية عودة جزيئات المادة الممتزة من سطح المادة المازة الى المحلول (Desorption) [24] وذلك نتيجة تكسر القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز , وهذا يدل على ان عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة (Exothermic) [25] مما يشير على الطبيعة الفيزيائية للامتزاز في النظام المدروس وان هذا الكلام ينطبق تماما على قاعدة ليه شاتليه [23] . وان هذا تم أثباته في الدراسة الثرموديناميكية والتي سوف يتم تداولها في الفقرات اللاحقة .

**٥- تأثير الدالة الحامضية pH effect**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير الدالة الحامضية موضحة بالجدول رقم(٦)

الجدول(٦) تأثير الدالة الحامضية على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن ٧٠ دقيقة وتركيز ابتدائي575ppm ودرجة الحرارة 25C° وكمية المواد المازة 0.1g وسرعة رج ١٠٠ دورة \دقيقة وحجم محلول المبيد ٢٥ مللتر

| pH | $C_e$ mg/L | $C_{ads}$ mg/L | % | $q_e$ mg/g |
|---|---|---|---|---|
| ٢ | ٨٦,٣٦٣ | ٤٨٨,٦٣٦ | ٨٤,٩٨٠ | ١٢٢,١٥٩ |
| ٤ | ٩٨,٦٣٦ | ٤٧٦,٣٦٤ | ٨٢,٨٤٥ | ١١٩,٠٩١ |
| *٥,٨ | ١٠٧,٢٧٢ | ٤٦٧,٧٢٧ | ٨١,٣٤٣ | ١١٦,٩٣١ |
| ٧ | ١٢٢,٧٢٧ | ٤٥٢,٢٧٣ | ٧٨,٦٥٦ | ١١٣,٠٦٨ |
| ٨ | ١٤٤,٠٩٠ | ٤٣٠,٩٠٩ | ٧٤,٩٤٠ | ١٠٧,٧٢٧ |

من الجداول اعلاه الناتجة عن تأثير الدالة الحامضية لاحظنا أن سعة وكفاءة الامتزاز تنخفضان بصورة واضحة عند الانتقال بالدالة الحامضية من الوسط الحامضي ألى المتعادل ثم القاعدي ، وجد بأن عملية الامتزاز تحدث في دالات حامضية مختلفة وأقلها في الوسط القاعدي [٢].

**٦- تأثير المذيب Effect of solvent**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير المذيب موضحة بالجدول رقم(٧)

جدول (٧): تأثير المذيب باستخدام الإيثانول على كفاءة وسعة الامتزاز وباستخدام الدالة الحامضية الطبيعية عند زمن ٧٠ دقيقة وتركيز ابتدائي575ppm ودرجة الحرارة 25C° وكمية المواد المازة (الفحم المحضر ٠،١ gm)وسرعة رج ١٠٠ دورة \دقيقة وحجم محلول المبيد ٢٥ مللتر.

| $C_i$ mg/L | % للماء | $C_e$ mg/L | $C_{ads}$ mg/L | % Ads | $q_e$ mg/g |
|---|---|---|---|---|---|
| 575ppm | ١٠٠ | ١٠٧,٢٧٢ | ٤٦٧,٧٢٧ | ٨١,٣٤٣ | ١١٦,٩٣١ |
| | ٩٠ | ١١١,٣٦٣ | ٤٦٣,٦٣٦ | ٨٠,٦٣٢ | ١١٥,٩٠٩ |
| | ٨٠ | ١٢٣,٦٣٦ | ٤٥١,٣٦٤ | ٧٨,٤٩٨ | ١١٢,٨٤١ |
| | ٧٠ | ١٣٥ | ٤٤٠ | ٧٦,٥٢١ | ١١٠ |
| | ٦٠ | ١٤٨,١٨١ | ٤٢٦,٨١٨ | ٧٤,٢٢٩ | ١٠٦,٧٠٤ |
| | ٥٠ | ١٧١,٨١٨ | ٤٠٣,١٨٢ | ٧٠,١١٨ | ١٠٠,٧٩٥ |
| | ٤٠ | ١٨٥,٩٠٩ | ٣٨٩,٠٩١ | ٦٧,٦٦٨ | ٩٧,٢٧٢ |
| | ٢٠ | ٢١٦,٣٦٣ | ٣٥٨,٦٣٦ | ٦٢,٣٧١ | ٨٩,٦٥٩ |
| | ٠ | ٢٨٩,٥٤٥ | ٢٨٥,٤٥٥ | ٤٩,٦٤٤ | ٧١,٣٦٣ |

تشير النتائج المبينة بالجدول اعلاه والخاصة بتأثير المذيب على أن كفاءة وسعة الامتزاز تقلان مع زيادة النسبة المئوية للإيثانول اي انخفاض نسبة الماء مقابل زيادة نسبة الإيثانول في المزيج اي بنقصان ثابت العزل الكهربائي للمذيب، حيث من المعروف أن الماء هو أعلى المذيبات قيمة في ثابت عزله الكهربائي والتي تبلغ (80) وهو أعلى من الإيثانول الذي يبلغ (65) . لذلك فأن مزجه مع الإيثانول ينتج مذيبات بثابت عزل اقل (27). حيث أن زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب يؤدي الى زيادة ميل المادة المذابة للاتجاه نحو سطح المادة المازة اكثر من ميله للتداخلات الجزيئية من نوع (مذاب–مذاب) , و(مذيب–مذاب) ولهذا نجد أن كفاءة الامتزاز تزداد مع زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

**حساب الدوال الثرموداينمكية**

تعد الدوال الثرموداينميكي من المتغيرات الهامة التي تعطي تفسير مميز عند دراسة عملية الأمتزاز. فأنها توضح طبيعة النظام المدروس وكذلك نوع القوى التي تسيطر عليه والمسيرة لعملية الامتزاز بالإضافة على انها يمكن ان تعطي فكرة بنوع التداخلات الجزيئية التي يمكن ان تحدث اثناء عملية الأمتزاز والتي لها دور كبير في تحديد كفائتة . حيث يمكن ايجاد حرارة الامتزاز من معادلة فانت هوف (Van 't Hoff Equation) التي تمثل العلاقة بين درجة الحرارة وثابت التوازن:

$$K=K_o e^{-\Delta H / RT} \quad \text{.....(١٠)}$$

حيث ان( ΔH ) تمثل حرارة الامتزاز , اما (K) فتمثل ثابت التوازن للامتزاز في حين يمثل ($K_o$) قيمة ثابتة .

ومن اخذ ln للطرفين نحصل على الشكل التالي :

$$Ln\ K = \ln K_o - \Delta H / RT \qquad \text{.....(11)}$$

ويمكن ايجاد قيمة ΔH من خلال رسم العلاقة بين ( ln K) مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T) حيث يعطي خطاً مستقيماً مقدار ميله يساوي ( -ΔH/ R ) , ومن معرفة قيمة ثابت التوازن للامتزاز والذي يمكن ايجاده من النسبة بين تركيز المادة الممتزة الى المتبقية في المحلول

$$K = C_{ad}\ (mg/L) / C_e\ (mg/L) \qquad \text{.....(12)}$$

ومن الممكن ايجاد قيمة ΔH ومن ثم ايجاد الدوال الثرموداينمكية الاخرى ( $\Delta S^o$ , $\Delta G^o$) من خلال المعادلات التالية :

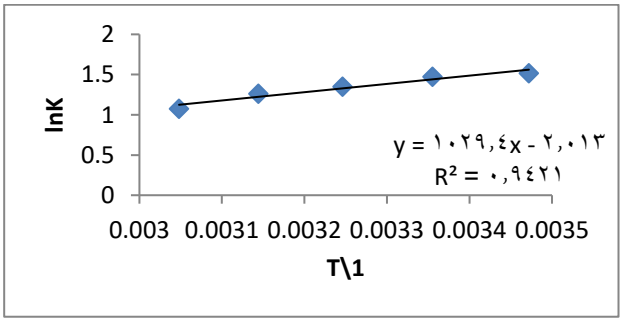
$$\Delta G^o = -RT \ln K \qquad \text{.....(13)}$$

$$\Delta G^o = \Delta H - T\Delta S^o \qquad \text{.....(14)}$$

$$\Delta S^o = ( \Delta H - \Delta G^o ) / T \qquad \text{.....(15)}$$

ان قيمة ($\Delta G^o$) تمل التغير في الطاقة الحرة القياسية في اي مرحلة من مراحل الأمتزاز , في حين تمثل (ΔG) القيمة صفر والطاقة الحرة عند ثبوت عملية الاتزان ولهذا تم ايجاد قيمة ($\Delta S^o$) والتي تمثل حالة النظام في اي مرحلة من مراحل الامتزاز [28, 29].

اما الشكل الذي تمثل العلاقة الخطية الناتجة من رسم lnK مقابل 1/T من خلال تطبيق معادلة فانت هوف (معادلة ١١)




الشكل (٣) العلاقة بين lnK مقابل 1/T لحساب الدوال الثرموداينميكية لامتزاز المبيد

الجدول (٨) ثوابت الأتزان والدوال الثررموداينميكية عند الأتزان

| Temp K° | K | ΔG° KJ.mol$^{-1}$ | ΔH KJ.mol$^{-1}$ | ΔS° J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| ٢٨٨ | ٤,٥٧٢ | -٣,٦٣٩ | -٨,٥٥٨ | -١٧,٠٧٩ |
| ٢٩٨ | ٤,٣٦٠ | -٣,٦٤٨ | | -١٦,٤٧٦ |
| ٣٠٨ | ٣,٨٦٥ | -٣,٤٦١ | | -١٦,٥٤٨ |
| ٣١٨ | ٣,٥٣٤ | -٣,٣٣٧ | | -١٦,٤١٨ |
| ٣٢٨ | ٢,٩٢٨ | -٢,٩٢٩ | | -١٧,١٦١ |
| ٣٣٨ | ٢,١١٥ | -٢,١٠٤ | | -١٩,٠٩٤ |

عند متابعة الرسم المبين في الشكل رقم(٣) نجد ان البيانات العملية للنظام المدروس عند الاتزان تخضع لمعادلة فانت هوف والذي يستدل على ذلك من خلال من قيم معامل الارتباط ($R^2$) للخط المستقيم . وعند النظر الى قيم الدوال الثرموداينميكية وكذلك قيم ثوابت الاتزان والتي تم توضيحها وأدراجها بالجداول رقم(٨) اذ يلاحظ تغيرها بالشكل التالي:

١- ان قيم ثوابت الأتزان K تتناقص مع زيادة درجة الحرارة للمبيد والذي يتفق مع ما تم أيجاده من دراسة تأثير درجة الحرارة بان كفاءة الامتزاز تتناقص مع زيادة الحرارة والذي يدل على ان القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز هي قوى فيزيائية حيث ان الزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى تكسيرها ومن ثم عودة الجزيئات الممتزة الى المحلول ويؤيد هذا الكلام بشكل جازم قيمة ($\Delta H$) (٨.٥٥٨-)

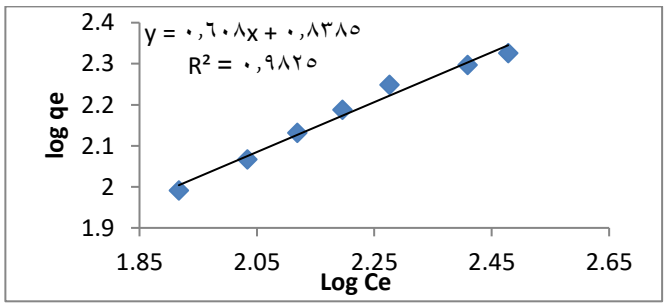
٢-ان قيمة التغير في الأنثالبي $\Delta H$ والتي تم حسابها كانت ذات إشارة سالبة والذي يدل على ان عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة , بينما تشير قيمها على ان القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز هي قوى فاندر فالز اذ ان قيمتها التي تم الحصول عليها اقل من ($40KJ.mol^{-1}$) وهو ضمن مدى طاقة الاواصر الفيزيائية [30]

٣-ان قيم $\Delta S°$ السالبة تعطي إشارة على حالة الانتظام في النظام المدروس وما تجدر الإشارة اليه ان قوة التداخل وافضلية حدوث الامتزاز على الابتزاز Desorption ولكون قيمها ضمن مدى معين ومتقاربة عند جميع الدرجات الحرارية وهذا يدعم بأن النظام ذو طبيعة فيزيائية , وان دور التغير بالأنتروبي محدود في التأثير على سير عملية الامتزاز. ويدعم هذه النتائج قيم التغير في الطاقة الحرة $\Delta G°$ حيث تشير قيمها الى التناقص في تلقائية الامتزاز مع الزيادة في درجة الحرارة .

## أيزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherms

### ١- أيزوثيرم فرندلخ Freundlich Isotherm

عند تطبيق المعادلة رقم (١) الخاصة بهذا النموذج على البيانات العملية للأمتزاز وذلك من خلال رسم العلاقة البيانية بين $\log q_e$ مقابل logCe , ومن خلالها تم حساب قيم ثوابت فرندلخ ($K_F$, n) حيث من الميل(n) ومن المقطع($K_F$) للخط المستقيم على الترتيب وكما موضح بالشكل رقم(٤):




الشكل (٤): تطبيق ايزوثيرم فرندلخ على البيانات العملية لامتزاز المبيد المدروس

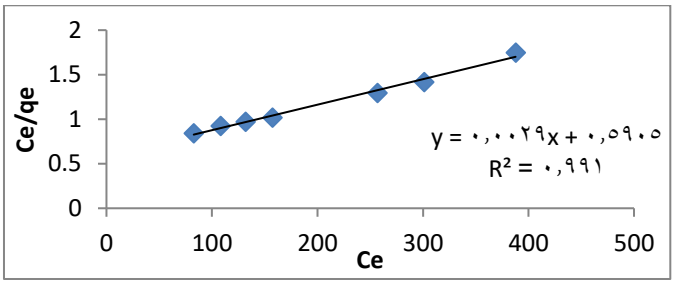
الجدول (٩): قيم ثوابت فرندلخ ($K_F$ ,n ) ومعاملات الارتباط التي حصلت من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

| n | $K_F$ | $R^2$ |
|---|---|---|
| 1.644 | 6.89 | 0.9825 |

تشير النتائج المدرجة في الجدول رقم(٩) على ان معادلة أيزوثيرم فرندلخ تنطبق على البيانات العملية لنظام الامتزاز المدروس بشكل جيد وذلك من خلال قيم معامل الارتباط القريبة من الواحد , كما تشير قيم n المحصورة ضمن المدى بين(١-١٠) على ان نظام الامتزاز من النوع المفضل ( تحكمه قوى فيزيائية) [٣١, ٣٢], وهذا يتفق ما بينته قيم $\Delta H$ اما قيم $K_f$ فهي لها علاقة بسعة الامتزازً والتي تشير قيمه العالية الى كفاءة الامتزاز[٣٣].

**١- ٢- أيزوثيرم لانكماير Langmuir Isotherm**

عند تطبيق المعادلة رقم (٢) لهذا النوذج من خلال رسم العلاقة الخطية بين $C_e/q_e$ مقابل $C_e$ والذي يعطي ميلاً مقداره يساوي $1/Q_{max}$ ومقطع مقداره يساوي $1/bQ_{max}$ (٣٤). وكما موضح بالشكل رقم (٥).




الشكل(٥) تطبيق أيزوثيرم لانكماير على البيانات العملية لامتزاز المبيد

الجدول (١٠) قيم ثوابت لانكماير ($Q_{max}$, b) ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

| $Q_{max}$ (mg/g) | b(L/mg) | $R^2$ |
|---|---|---|
| 344.827 | 0.0049 | 0.991 |

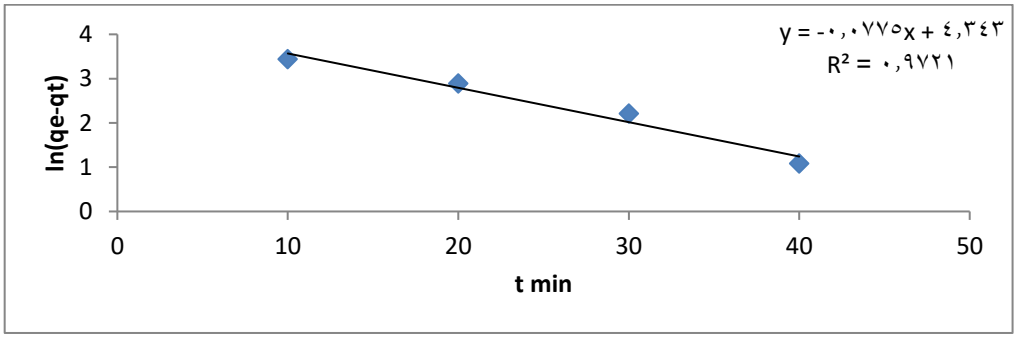
يبين الشكل رقم(٥) الحصول على علاقات خطية جيدة من خلال قيم معامل الارتباط العالية (٠.٩٩١), كذلك فان النتائج العملية للامتزاز اظهرت تطابقاً مع هذا الأيزوثيرم في وصف عملية الامتزاز من ايزوثيرم فرندلخ.

ان قيمة ثابت لانكماير ( b) الذي يمثل قوة الترابط بين جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز وهي قليلة وهذا يعني ان القوة الرابطة ضعيفة والذي يدل على ان الامتزاز فيزيائي وهذا يدعم قيمة ($\Delta H$) المحصل عليها من الدراسة الثرموداينميكية [٣٥] . كما لاحظنا ان قيمة اقصى سعة امتزاز نظرية ($Q_{max}$) لا تعتمد على طبيعة المادة المازة بوحدها وانما على امور اخرى التي تتعلق بطبيعة نظام الأمتزاز منها طبيعة المادة الممتزة والمجاميع المرتبطة بها والمساحة السطحية والشكل الهندسي وطريقة ارتباطها بالسطح الماز وكذلك التداخلات بين الجزيئات الممتزة على السطح والمهاجمة للتنافس على المواقع المتبقية وفيما بينها من جهة اخرى [٣٦].

**-الدراسة الحركية Kinetic Study**

**١- معادلة الرتبة الاولى الكاذبة Pseudo First Order Equation**

تم تطبيق نموذج معادلة الرتبة الأولى الكاذبة المعادلة رقم (٣) وذلك من خلال رسم العلاقة بين $\ln(q_e-q_t)$ مقابل (t) الزمن بالدقيقة للحصول على العلاقة الخطية مقدار ميله( $-k_1$) , ومقطعهُ ($\ln q_e$) ويمكن من خلالها أيجاد قيم( $q_e$ و$k_1$). الشكل والنتائج التي تم الحصول عليها مبينة بالشكل رقم (٦) و ومدرجة في الجدول رقم (١١).




الشكل (٦): تطبيق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز المبيد

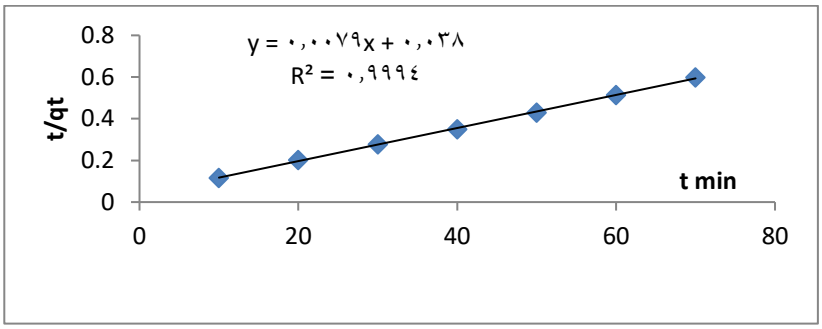
الجدول (١١): قيم ثوابت السرعة وسعة الأمتزاز العملية والنظرية للرتبة الاولى الكاذبة ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

| $q_e$(exp)mg/g | $q_e$(calac)mg/g | $k_1(min^{-1})$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| 116.931 | 76.938 | 0.0775 | 0.9٧٢١ |

عند المقارنة بين قيم سعة الامتزاز العملية أو التجريبية مع القيم النظرية لها والتي تم توضيحها في الجدول رقم(١١) , حيث تم ملاحظة ان هذه القيم غير متطابقة وغير قريبة على بعضها البعض ، وبالرغم من أن قيم معامل الارتباط ($R^2$) جيدة ، حيث يمكن تفسير هذه الحالة بالشكل التالي : وهو احتمالية حصول انطباق حركي بهذا النموذج في مرحلة معينة من عملية الامتزاز، وأن معادلة (Lagergren) المعادلة رقم(٣) لا يمكن أن تنطبق بشكل كبير مع القيم العملية للامتزاز لكون أن الأساس النظري الذي افترضته هذه المعادلة تنحرف عن القيم العملية ولان أنتشار جزيئات المبيد عبر مسامات الكاربون المنشط , لا يمكن أن يكون فيها التركيز الابتدائي للمبيد في علاقة خطية مع معدل سرعة الامتزاز على الرغم من ان العلاقة الخطية التي أعطتها تطبيق تلك المعادلة ونشير هنا الى أن هذه النتائج تمثل المرحلة الابتدائية لعملية الامتزاز وليس على جميع الفترات الزمنية لعملية الامتزاز لكون أن العملية سريعة في بدايتها وبصورة عامة يمكن التوصل الى استنتاج مفاده وهو أن تطبيق القيم العملية للامتزاز لا تتفق مع الاساس النظري لمعادلة (Lagergren) بصورة كاملة لنظام امتزاز المبيدات .

**٢-معادلة الرتبة الثانية الكاذبة Pseudo Second Order Equation**

عند تطبيق نموذج المرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للامتزاز من خلال رسم العلاقة بين $t/q_t$ مقابل الزمن t اعطى علاقة خطية تتطابق فيها سعة الأمتزاز المحسوبة والعملية [١٦،١٥]. كما يمكن استخدام ثابت معدل سرعة الامتزاز $k_2$ لا يجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة رقم (٥)




الشكل (٧) تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز المبيد

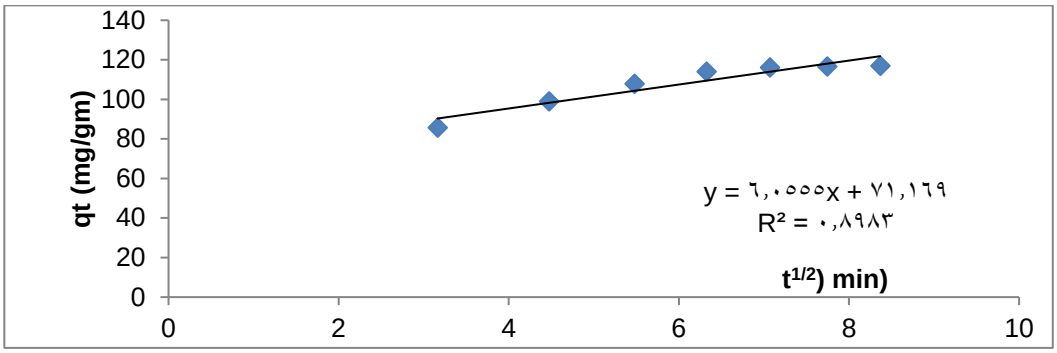
الجدول (١٢): ثابت السرعة وسعة الأمتزاز العملية والنظرية للرتبة الثانية الكاذبة ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

| $q_e$(exp)mg/g | $q_e$(calc)mg/g | $k_2$ $g.mg^{-1}.min^{-1}$ | h $mg.g^{-1}.min^{-1}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 116.931 | 126.582 | 0.00164 | 22.423 | 0.9994 |

لقد اعطى تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة علاقة خطية ممتازة والذي يشير على ذلك هو الحصول معامل ارتباط عالٍ كما موضح بالشكل رقم(٧) حيث تم تحقيق شرط تطابق هذا النموذج لحركية الامتزاز على النتائج العملية للامتزاز وذلك من خلال تطابق وتقارب القيم العملية لسعة الامتزاز عند حالة الاتزان $q_{e\ exp.}$ مع قيم $q_{e\ cal}$ التي تم حسابها نظرياً من تقاطع الخط المستقيم للرسم البياني ولأجل ذلك يمكن القول بان النتائج العملية للامتزاز تخضع لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة ضمن المدة الزمنية المحددة لعملية الامتزاز[37] وقد يكون من أسباب خضوع النتائج العملية للامتزاز مع هذا النموذج هو وجود القوى المؤثرة التي حددت سرعة الامتزاز مثل تركيز المادة الممتزة وطبيعة عملية الامتزاز، بالإضافة الى المسار الذي تتخذه جزيئات المحلول الممتزة في عملية انتقالها من المحلول الى سطح المادة المازة وانتشارها خلال مساماته الداخلية. اما قيم (h) والذي يطلق عليه بمعدل سرعة الامتزاز الابتدائية , فان النتائج المحسوبة له والمبينة بالجدول تشير على انه كلما كانت (كفاءة الأمتزاز) عالية للمبيد فان سطح المادة المازة سوف يشغل جزيئات المادة الممتزة بشكل اسرع والذي يؤدي الى تباطئ سرعة عملية الأمتزاز بصورة اكبر وهذا يتفق مع ما تم ملاحظتهُ عند دراسة تاثير الزمن على كفاءة الأمتزاز.

**٣- نموذج انتشار الدقائق الضمني Intra particle Diffusion Model**

يتم تطبيق نموذج انتشار الدقائق الضمني على البيانات العملية للأمتزاز من خلال تطبيق المعادلة رقم (٦) من خلال رسم العلاقة بين قيمة $q_t$ مقابل الجذر التربيعي للزمن , وان قيمة C تعطي دليلاً على سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول وتاثيرها حيث ان القيمة العالية ل C تشير الى تأثير اكبر لهذه الطبقة [٢٧].




الشكل (٨) تطبيق نموذج الأنتشار الجزيئي الضمني على البيانات العملية لامتزاز المبيد

الجدول(١٣): قيم ثوابت الانتشار الجزيئي الضمني ومعاملات الارتباط المحصل من تطبيقها على البيانات العملية للأمتزاز

| $C_i$(mg/L) | $K_{diff}$(mg.g$^{-1}$.min$^{-1/2}$) | C (mg/g) | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| 575 | 6.0555 | 71.169 | 0.8983 |

ان ميكانيكية عملية الامتزاز يمكن ان تحدث بثلاث خطوات هي اولا: انتقال الجزيئة الممتزة من موقعها في المحلول الى سطح المادة المازة بعد تغلبها على كل القوى البينية التي تعيق حركتها في المذيب ثم ارتباطها بالمواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز واخيرا انتشارها خلال مسامات السطح الماز الداخلية.

أن ميكانيكية الانتشار الجزيئي الضمني سوف تكون الميكانيكية الوحيدة المسيرة لعملية الامتزاز فقط عندما يعطي رسم العلاقة بين qt مقابل $t^{1/2}$ خطا مستقيما يمر في نقطة الاصل . وبما ان هذا الامر لا يحصل لهذا يستدل على ذلك بأن عملية الانتشار الجزيئي الضمني تعلب دور مهم في عملية أزالة المبيد من محاليلها المائية بواسطة الكاربون المنشط الا ان النتائج التجريبية تقترح بانها ليست الميكانيكية الوحيدة المتحكمة والمسيطرة على أمتزاز المبيد كما مبين في النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول رقم (13) ومن الشكل رقم (٨).

**الاستنتاجات :**

من خلال تتبع نتائج هذه الدراسة يمكن الخروج بالاستنتاجات الاتية:

١- تم تحويل السيقان اليابسة والاوراق المتساقطة لأشجار اليوكالبتوس والتي تعد مصدرا من مصادر تلوث البيئة وتؤثر على جماليتها الى مواد مفيدة وتدعم الجانب الاقتصادي في البلد فضلا عن كونها يمكن ان تستخدم في مكافحة التلوث في الكثير من الصناعات لاسيما صناعة الغزل والنسيج المنتشرة في مدن العراق بشكل كبير.

٢- اثبت الكاربون المحضر في هذه الدراسة انه ذا كفاءة عالية في ازالة التلوث للمبيدات ويضاهي الكاربون التجاري.

**المصادر**


1- Attia, A.A.; Girgis, B.S.; Fathy, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by $H_3PO_4$ activation: Batch and column studies . Dye. Pigment.2008, 76, 282-289 . https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.039

2-Al-Hyali Emad A. S. and Al-Neemy Mohammad Th. H., 2018, Thermodynamic Study of The Adsorption of some Azo Dyes on Activated Carbon, Diyala Journal of Chemistry, Vol: 14 No:2, April, 201-218.

3-Al-Memary Khalid A.O., Emad A.S. Al-Hyali, Toohi Homam T. S.,2019, Adsorption of New Azo Dyes Derived From 4-Aminoantipyrine from Aqueous solution by A New Type of Activated Carbon: Equilibrium and Kinetic Studies, Research J. Pharm. and Tech. 12(3), 1206-1218.

4- Aldbouni, Safwan. A.S., Alkazraji Ammar.A.H., Al-hyali Emad. A.S., 2019, Kinetic Study of Adsorption of Some Azo Dyes On A Thermally Catalyzed Local Bentonite Clay, Journal of Education and Science, Vol. 28, No.4, pp.1-17.

5- Aldbouni, Safwan. A.S., Al-hyali Emad. A.S., Alkazraji Ammar.A.H., 2019 Equilibrium and Thermodynamic Studys of Adsorption of Azo Dyes on The Local Bentonite Clay, Journal of Education and Science, Vol. 28, No.2, pp.50-70.

6- L. Markovska, V. Meshiko, V.Novski and M. Marinkovski, J. Serb. Chem. Soc., 66(7), (2001) 463.

7- V. K. Gupta, D.S. Mohan and Sharma , Sep. Sci. Technol. , 35, (2000)2097.

8- البريدي, فهد بن حمد البريدي (واخرون) ,( دليل المبيدات الزراعية في المملكة العربية السعودية), الطبعة الاولى , ٢٠١١, ص ١٩١

٩- Esmaeili A.,Ghasemi S.,Rustaiyen A.,(2008),"Evaluation of Activated Carbon Prepared of Algae Gacilaria for the Biosorption of Cu(II) from Aqueous Solutions",American-Eurasian J.Agric.&Environ.Sci., 3(6): 810-813 . https://doi.org/10.5897/AJB08.0

١٠- Dada A.O.,Olalekan A.P.,Olatunya A.M.,and Dada O.,(2012), "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubin in-Radush Kevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk", IOSR Journal of Applied Chemistry, Vol.3,pp.38-45.

11-Al-Abady Ra'ed T. Gh., Saleem N. H., Al-Hyali Emad A.S., 2021, "Kinetic and Equilibrium Studies of the Adsorption of Dichalcones on Activated Carbon", Samarra J. Pure Appl. Sci.; 3 (4): 41-55.

١٢- Awoyemi A., (2011)," Understanding the Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto Activated carbon", M.Sc. Thesis, University Toronto.

١٣- Ho Y.S.,Mckay G.,(2002),"Application of Kinetic Models to the sorption of Copper(II) on to Peat",Adsorption Science& Technology, Vol.20,No.8,pp.797-815.

14- Patil S.,Renukdas S.,Patel N.,(2011),"Removal of methylene blue, abasic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree(Tectona grandis) bark powder",Int.J.Envi.Sci.,Vol.1,No.5.

١٥- Ho Y.S., Mckay G.,(1998),"Sorption of dye from aqueous solution by peat" , Chemical Engineering Journal,70,115-124

١٦- Ho Y.S.,Mckay G.,(2000),"The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat",Wat.Res.,Vol.34,No.3,pp.735-742.
١٧- Tsibranska I., Hristova E.,(2011),"Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones", Bulgarian Chemical Communications, Vol.43, No.3, pp.370-377.
18- Itodo A.U., Abdulrahman F.W., Hassan L.G., Maigandi S.A., and Itodo H.U., (2010)," Intra particle Diffusion and Intra particle Diffusivities of Herbicide on Derived Activated carbon",Researcher,2(2),pp.74-86.
19- Bello O.S., Bello I.A., Adegoke K.A.,(2013),"Adsorption of Dyes Using Different Types of Sand: A Review",S.Afr.J.Chem.,Vol.66,pp.117-129.

20- Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste management, 27(9), pp.1129-1138. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009

21- Inbaraj, B. S., Chien, J. T., Ho, G. H., Yang, J., & Chen, B. H. (2006). Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a natural biopolymer poly (γ-glutamic acid). Biochemical Engineering Journal, 31(3), pp.204-215. https://doi.org/ 10.1016/ j.bej. 2006.08.001

22- Bulut, Y., Gözübenli, N., & Aydın, H. (2007). Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. Journal of hazardous materials, 144(1-2),pp. 300-306. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.027

23- Dima, A.A. (2008), "Adsorptive removal of reactive Azo dyes using industrial residue" , M.Sc. Thesis , University of Addis Ababa .

24- Wu, C. H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes; equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of hazardous materials, 144(1-2), 93-100. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.083

25- Losso, J. N., Ng, C., Marshall, W.E.,& Rao, R.M.(2002).Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdwred activated carbons in a geosmin-water system. Bioresource technology, 85(2), 131-135. https://doi.org/10.1016/S0960−8524(02)00093−7

26-Emad A. S. Al-Hyali, Salah H. M. Sheet, Thermodynamic and Kinetic Study of Adsorption of Azo Dyes Derived for 4-amino Anti pyrene by Activated Carbon, Journal of Education and Science, Vol. 29, No.2, 2020, pp.63-81.
27-Emad A.S. Al-Hyali, Khalid A.O. AL-Memary, Homam T. S. AL-Sayd Toohi, Preparation of Activated Carbon From ((Asphalt:Polymer)) Mixtures and Improving its Adsorption Properties by Thermal Fusion Carbonization and Microwave Technique, Journal of Education and Science, Vol. 29, No.1, 2020, pp.233-241.
٢٨- Atkins P.W. , (1996) ,physical chemistry , 4th Ed , Oxford university press. Oxford .

٢٩- Madras G., Erkey C., Akgerman A.,(1993),"Supercritical fluid regeneration of activated carbon loaded with heavy molecular weight organics", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1163.

٣٠- Awala H.A.,EL-Jamal M.M.,(2011). ”Equilibrium and kinetics study of adsorption of some Dyes onto feldspar”, J. Uni.Chem. Technology & Metallurgy,46,1,45-52.
٣1 AL-Sayd Toohi, H.T.(2019). Thermodynamic and kinetic study of the adsorption of Azo dyes derived from (4-aminoantiparerine) on activated carbon prepared from mixtures of (asphalt polymer) and development of the rheological properties of these mixtures. Ph.D. thesis, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul / Iraq.

32- Baral, S. S. (2007). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using various adsorbents (Doctoral dissertation).

33- Al-Taey, S.I. (2017), "preparation of new types of activated carbon and testing their efficiency by the adsorption of some dyes, Thermodynamic and Kinetic studies" , Ph.D. Thesis, University of Mosul.

34- Theivarasu C.,Mylsamy S.,Sivakumar N.,(2011),”Cocoa shell as Adsorbent for the Removal of Methylene Blue from Aqueous solution: Kinetic and Equilibrium Study”, Universal. J.Envir.Res. &Tec., Vol.1, pp.70-78.
35- Mohamed , H . F. Preparation of Nano scale Adsorbent Material From pomegranate peels and ceratonia Mixture and used it to Adsorb Number of Drugs from their Water Solutions . Master Thesis .University of Samarra . 2017 .
٣٦- الدبوني، صفوان عبدالستار محمد علي ،(٢٠١٨) ، " دراسة ثرمودانيميكية وحركية لامتزاز عدد من اصباغ الازو على أنواع مختلفة من الاطيان المنشطة حراريا " ، أطروحة دكتوراه ،كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة الموصل .

3٧- Chinoune, K., Bentaleb, K., Bouberka, Z., Nadim, A., & Maschke, U. (2016). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. Applied Clay Science, 123:pp. 64-75. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006

38- Abeer Al Bsoul, (2013), The use of eucalyptus leaves as adsorbent for copper ion removal, Desalination and Water Treatment, Vol. 52, Issue 40-42, Pages 7838-7844.