

دراسة امتزاز بعض أصباغ الازو من محاليلها المائية باستعمال Silica Sand بطريقتي الدفعات وعمود الفصل

ايجاد عمار صيهود
جامعة الكوفة / كلية طب الأسنان

مهند حازم ناجي
جامعة الكوفة / كلية العلوم / قسم الكيمياء

الخلاصة :

تم في هذا البحث دراسة قابلية مادة silica sand للعمل كمادة امتزاز جديدة لامتزاز وإزالة بعض أصباغ الازو من محاليلها المائية . وكانت الأصباغ المستعملة في هذا البحث هي (Acid Orange 7 ، Acid Yellow 23 ، Direct Yellow 28 ، Basic Yellow 28 و Disperse Blue 79) . في البداية ، استعملت طريقة الدفعات لتحديد أفضل نسبة امتزاز من بين التراكيز المستعملة للأصباغ والتي تراوحت بين (10-50) mg/L فأظهرت النتائج أن أفضل تركيز يعطي أفضل نسبة امتزاز كان (50 mg/L) وكانت نسبة الامتزاز (55.0%) بالنسبة لصبغة Acid Orange 7 و(51.2%) بالنسبة لصبغة Acid Yellow 23 و(92.1%) بالنسبة لصبغة Direct Yellow 28 و(95.5%) بالنسبة لصبغة Basic Yellow 28 و(88.6%) بالنسبة لصبغة Disperse Blue 79 ، كما تمت دراسة فترة الرج وتأثير الدالة الحامضية . وبعد تثبيت أفضل الظروف لكل صبغة استعملت طريقة عمود الفصل فكانت النسبة المثوية للامتزاز عند تركيز (50 mg/L) هي (40.4%) بالنسبة لصبغة Acid Orange 7 و(60.1%) بالنسبة لصبغة Acid Yellow 23 و(84.3%) بالنسبة لصبغة Direct Yellow 28 و(97.9%) بالنسبة لصبغة Basic Yellow 28 و(63.2%) بالنسبة لصبغة Disperse Blue 79 . طبقت طريقة عمود الفصل على نموذج مأخوذ من معمل نسيج الديوانية وتم إجراء معالجة له وأظهرت النتائج إن نسبة الامتزاز كانت 80% .

Abstract :

In this work a study was carried out to estimate the ability of silica sand as a new adsorbent for adsorption and removal of some azo dyes from aqueous solutions. The dyes that used in this work were (Acid Orange 7, Acid Yellow 23, Direct Yellow 28, Basic Yellow 28 and Disperse Blue 79). At first, the batch method was used to determine the best adsorption from the concentration of dyes between (10-50) mg/L, and the result show that the best concentration of dyes were given the best sorption ratio was (50 mg/L) and the sorption ratio was 55.0% for Acid Orange 7, 51.2% for Acid Yellow 23, 92.1% for Direct Yellow 28, 95.5% for Basic Yellow 28 and 88.6% for Disperse Blue 79. The shaking time and the effect of pH were studied. The column method was used after fixing the best conditions for each dyes and the sorption ratio when the concentration (50 mg/L) was 40.4% for Acid Orange 7, 60.1% for Acid Yellow 23, 84.3% for Direct Yellow 28, 97.9% for Basic Yellow 28 and 63.2% for Disperse Blue 79. The column method was used on the sample taken from Al-Dewania factory for textile industry and it's treatment showed that sorption ratio was 80%.

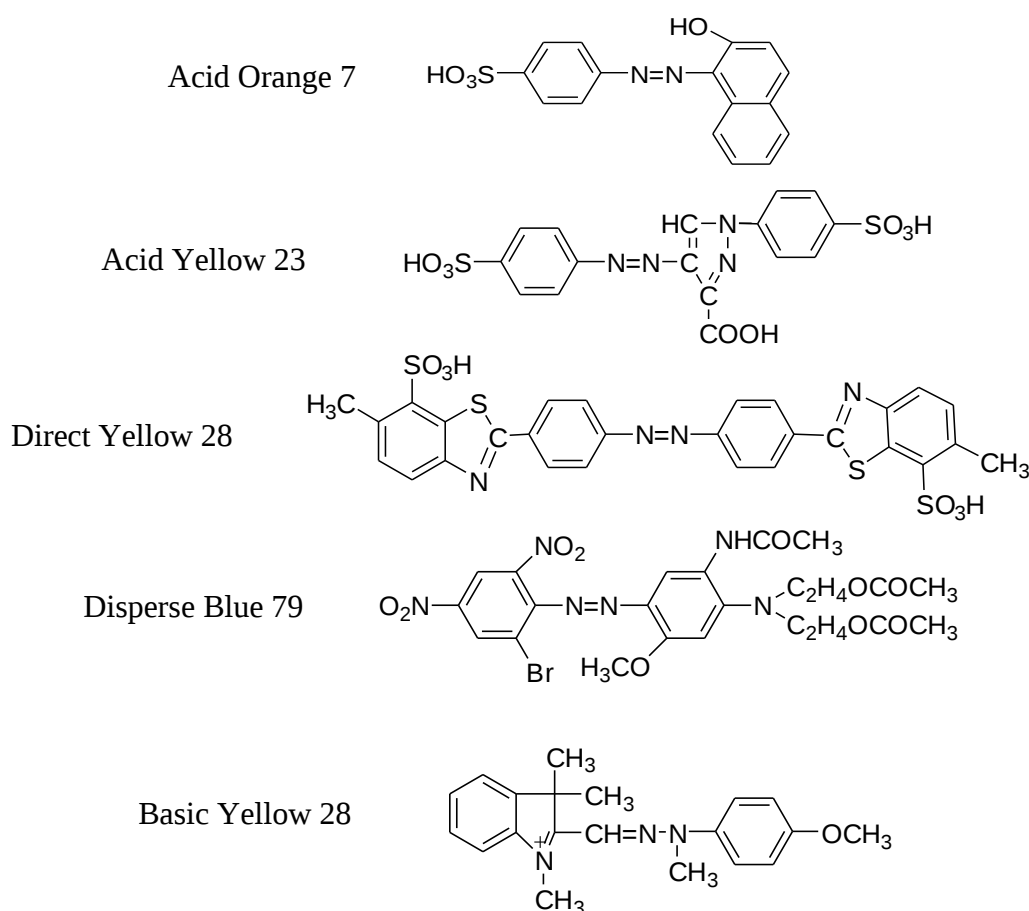
المقدمة :

من بين مختلف الملوثات في الأنظمة المائية ، تعد الأصباغ واحدة من اكبر واهم المجاميع المستخدمة في الصناعة الكيميائية في العالم حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام (1996) إلى (4.5) مليون طن⁽¹⁾ ومعظم هذه الكميات من الأصباغ منتجة لغرض استعمالها في الصناعات التكميلية في صبغ الأنسجة⁽²⁾ .

تكون معظم الأصباغ خاملة أو غير سامة على الرغم من وجود بعض الأصباغ التي تتصف بسميتها العالية على الإنسان مثل الأصباغ المنتشرة⁽³⁾ ، حيث تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية إذ إن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة مثل ضوء الشمس والدالة الحامضية لذلك فإن وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحليلها وإزالتها⁽⁴⁾ . إن

إزالة مثل هكذا مركبات من الأنظمة المائية إلى حدود واطئة يعد من المسائل الصعبة، ولكن من بين أهم الطرق المستخدمة لهذا الغرض هو الامتزاز على سطوح مختلفة مثل activated carbon ⁽⁵⁾ ، manganese oxide ⁽⁶⁾ و silica gel ⁽⁷⁾ . إضافة إلى الفحم الحيواني والأطيان النارية وبعض المواد ذات التكاليف القليلة المنتجة على أساس كونها مواد امتزاز صناعية ⁽⁸⁾ . هذا بالإضافة إلى التقنيات الفيزيوكيميائية مثل المعاملة بالأوزون ⁽⁹⁾ والتناضح الازموزي العكسي ⁽¹⁰⁾ . إما بالنسبة إلى الطرق الحياتية فتعتبر ذات أهمية قليلة تجاه التخلص من الأصباغ ⁽¹¹⁾ .

إن الغرض من هذا البحث هو دراسة إمكانية إزالة بعض أصباغ الازو من الماء الخارج من معمل نسيج الديوانية الواقع في محافظة القادسية عن طريق امتزازها باستعمال مادة silica sand المتوفرة محليا بطريقة الدفعات وعمود الفصل . حيث تم اختيار خمسة أنواع من الأصباغ وكما موضح في الشكل رقم (1) وهي Acid Orange 7 ، Acid Yellow 23 ، Direct Yellow 28 ، Disperse Blue 79 و Basic Yellow 28 .



الشكل رقم (1) التركيب الكيميائي للأصباغ المختارة لعملية الامتزاز

طريقة العمل :

1- تحضير مادة الامتزاز :

تم الحصول على مادة silica sand من دائرة المسح الجيولوجي التابعة لوزارة الصناعة والمعادن في بغداد حيث تم غسل مادة الامتزاز بمحلول حامض الهيدروكلوريك المخفف لغرض إزالة أملاح الكاربونات والبيكاربونات ⁽¹²⁾ وبعدها تم غسلها مرتين بالماء المقطر ثم ترك النموذج ليجف في فرن التجفيف (memmert 30⁰C-220⁰C W.Germany) بدرجة 105⁰C . والجدول رقم (1) يوضح التركيب الكيميائي لمادة silica sand .

الجدول رقم (1) التركيب الكيميائي لمادة silica sand

Oxides	Wt %
SiO ₂	80.361
Al ₂ O ₃	5.301
CaO	4.369
BaO	3.135
Fe ₂ O ₃	2.988
MgO	1.456
Na ₂ O	1.232
K ₂ O	1.101
MnO	0.053
ZnO	0.004

2- تحضير محاليل الأصباغ القياسية :

تم تحضير محاليل الأصباغ القياسية بتركيز (100 mg/L) كلاً على حدة ومنها حضرت بقية التراكيز المختلفة للأصباغ بطريقة التخفيف والتي تراوحت ما بين (1-50) mg/L .

3- بناء منحنيات المعايرة :

تم قياس امتصاصية محاليل الأصباغ باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية أحادي الشعاع من نوع (PD-303 Spectrophotometer) لكل صبغة بعد تثبيت الطول الموجي الأعظم وكما مبين في الجدول رقم (2) .

جدول (2) الأطوال الموجية العظمى بوحدات (nm) لمحاليل الأصباغ والدالة الحامضية لها في الماء المقطر

Dyes	$\lambda_{max.}$ (nm)	M.Wt.	pH of Dyes
Acid Orange 7 (AO-7)	490	328	5.5
Acid Yellow 23 (AY-23)	420	456	5.8
Direct Yellow 28 (DY-28)	390	636	6.8
Basic Yellow 28 (BY-28)	428	322	8.1
Disperse Blue 79 (DB-79)	542	625	7.3

4- الامتزاز بطريقة الدفعات :

تم امتزاز الأصباغ من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث استعمل (1.00 gm) من مادة silica sand لكل (25 ml) من الصبغة وبعد الرج باستعمال (Shaker PA 75) لفترات زمنية محددة تم فصل الأصباغ عن طريق استعمال جهاز الطرد المركزي (Hettich EBA35) بسرعة (3000) دورة/دقيقة لمدة (5) دقائق وبعدها تم قياس امتصاصية الراشح باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية عند الأطوال الموجية الموضحة في الجدول (2) ومنه حسب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع إلى منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً لكل صبغة .

5- تعيين قيم نسبة الامتزاز :

تم إيجاد قيم نسبة الامتزاز بعد معرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة وحسب المعادلة الآتية ⁽¹³⁾ :

$$\%Sorption = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100$$

حيث أن :

%Sorption = النسبة المئوية للامتزاز .

C_i = التركيز الابتدائي للصبغة .

C_t = التركيز النهائي للصبغة بعد المعالجة .

6- دراسة تأثير الدالة الحامضية :

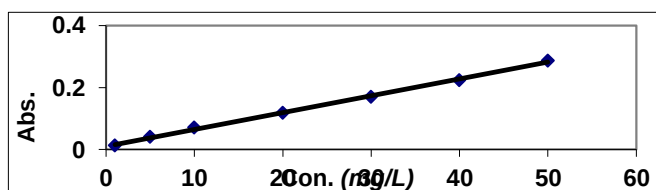
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية باستعمال جهاز (pH-inolab 720) على محاليل الأصباغ المختلفة بعد تثبيت أفضل تركيز وأفضل زمن للأصباغ المستعملة وذلك ضمن مدى pH تراوح بين (1-10) حيث تم تغيير pH الأصباغ باستعمال محلول HCl المخفف ذي تركيز (0.01 M) أو محلول NaOH المخفف ذي تركيز (0.01 M) .

7- الامتزاز باستعمال عمود الفصل :

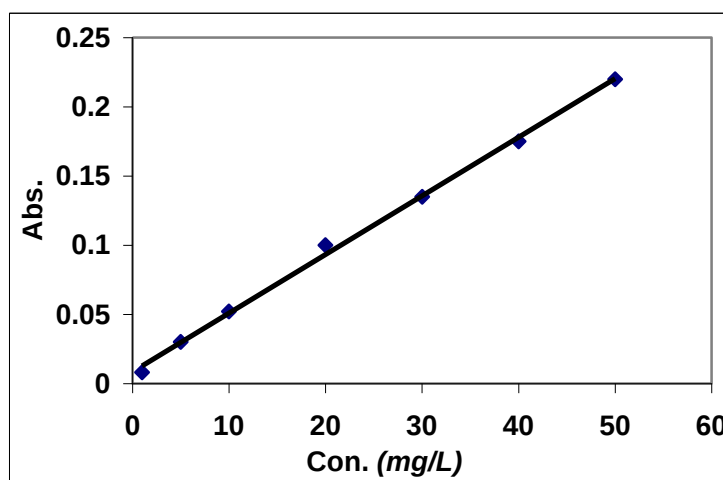
تم استعمال أعمدة فصل متشابهة لغرض الامتزاز حيث كان قطر العمود الداخلي (1.5 cm) وارتفاعه (10.9 cm) . تم ملئ عمود الفصل بمادة Silica sand وبوزن (5 gm) حيث تم إضافتها من أعلى العمود ببطء شديد والتأكد من عدم وجود أي فقاعات هواء بين جزيئات المادة . بعدها تم إضافة محاليل الصبغة كلاً على حدة وبحجم (200 ml) وتركيز (50 mg/L) بعد تثبيت أفضل دالة حامضية لكل صبغة وكانت سرعة الجريان مساوية إلى (10 ml/min) .

النتائج والمناقشة :

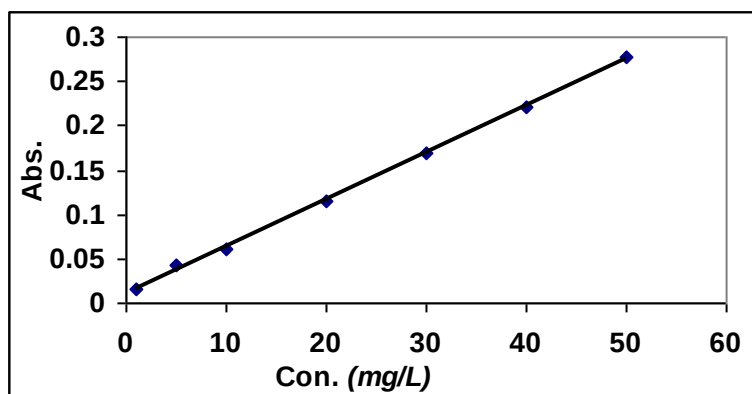
1- بناء منحنيات المعايرة : الإشكال من (2-6) توضح منحنيات المعايرة للأصباغ المختلفة



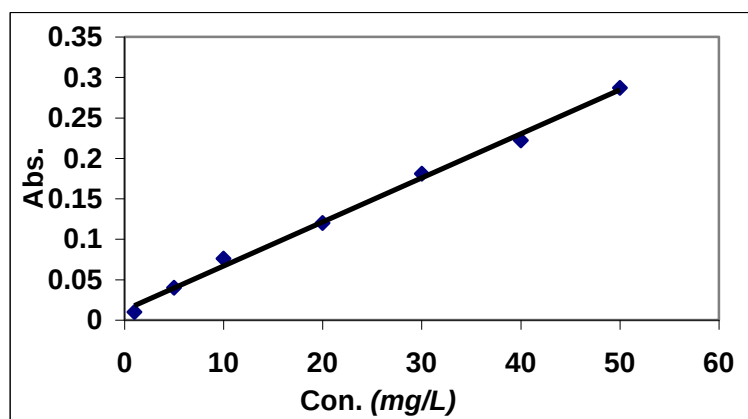
الشكل رقم (2) منحنى المعايرة لصبغة Acid Orange 7 عند $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$



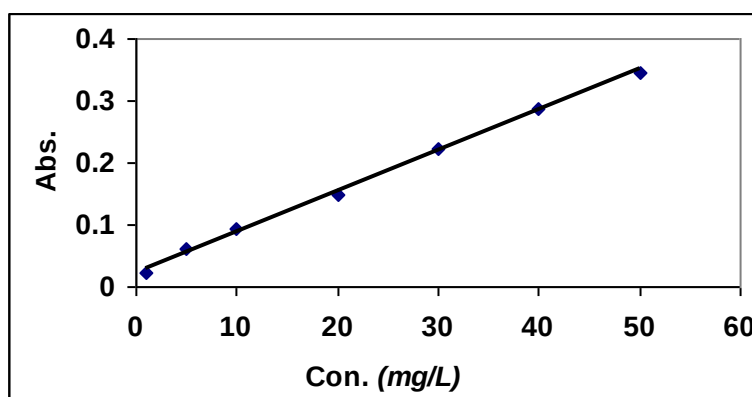
الشكل رقم (3) منحنى المعايرة لصبغة Acid Yellow 23 عند $\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$



الشكل رقم (4) منحنى المعايرة لصبغة Direct Yellow 28 عند $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$



الشكل رقم (5) منحنى المعايرة لصبغة Basic Yellow 28 عند $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$



الشكل رقم (6) منحنى المعايرة لصبغة Disperse Blue 79 عند $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$

2- الامتزاز بطريقة الدفعات :

2-1- دراسة تأثير تركيز الصبغة :

تم دراسة تأثير تركيز الأصباغ على نسب الامتزاز ووجد بان أفضل تركيز للأصباغ يحقق أفضل امتزاز كان عند تركيز (50 mg/L) للأصباغ المختلفة ، حيث تشير النتائج إلى إن النسبة المئوية للامتزاز تزداد بزيادة تركيز الصبغة وهذا الشيء متوقع نتيجة لزيادة عدد الجزيئات المهيئة للارتباط مع مادة الامتزاز حيث ترتبط الأصباغ مع المواقع الفعالة المكونة لمادة الامتزاز

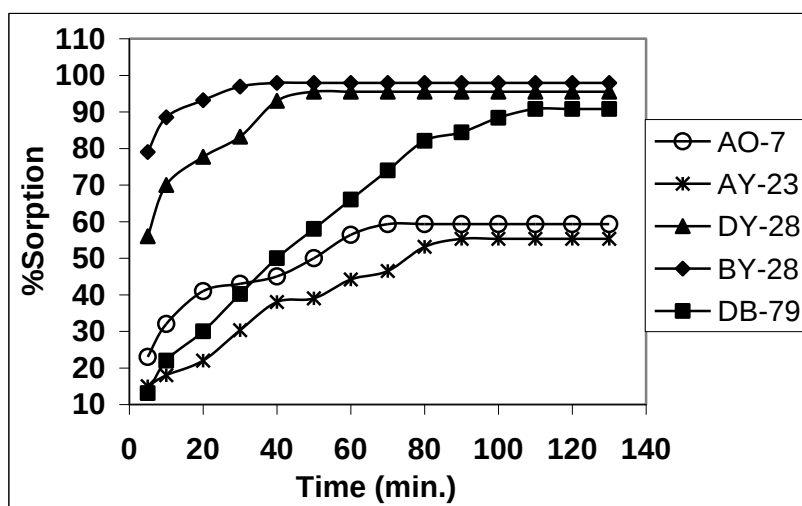
silica sand إما عن طريق التكتل كما في صبغة Disperse Blue 79⁽¹⁴⁾ أو ترتبط بأواصر قوية كما في صبغة Basic Yellow 28 نتيجة لاحتوائها على شحنة موجبة تسهل الارتباط مع ايون الأوكسجين التابع لمجموعة السيلانول في مادة الامتزاز ومن الممكن أن ترتبط الأصباغ عن طريق أواصر ضعيفة (قوى فاندرفال مثلاً) وذلك تبعاً للمجاميع الفعالة لكل صبغة⁽¹⁵⁾ وكما موضح في جدول رقم (3) .

الجدول رقم (3) يوضح تأثير تركيز كل صبغة على عملية الامتزاز

C _i mg/L	Acid Orange7		Acid Yellow 23		Direct Yellow 28		Basic Yellow 28		Disperse Blue79	
	%Sor.	C _t	%Sor.	C _t	%Sor.	C _t	%Sor.	C _t	%Sor.	C _t
10	40.1	5.99	38.2	6.18	79.2	2.03	82.5	1.75	69.5	3.05
20	46.3	10.74	43.6	11.28	83.1	3.38	88.4	2.32	73.0	5.40
30	50.8	14.76	46.1	16.17	88.0	3.60	90.1	2.97	78.7	6.39
40	52.1	19.16	48.5	20.6	90.9	3.64	92.2	3.12	81.3	7.48
50	55.0	22.5	51.2	24.4	92.1	3.95	95.5	2.25	88.6	5.7

2-2- حساب زمن الرج :

تم دراسة فترة الرج على عملية الامتزاز لتركيز (50 mg/L) لكل من الأصباغ المستعملة والموضحة في الشكل (7) حيث يلاحظ بان الأصباغ المستعملة تصل إلى حالة الاتزان عند ألامان (110,30,50,90,70) دقيقة للأصباغ (DB-79,BY-28,DY-28,AY-23,AO-7) على التوالي. إن سبب النقاوت في زمن الرج هو طبيعة التركيب الكيميائي للأصباغ وقابلية ارتباطها بمادة الامتزاز حيث يلاحظ بان أقصر فترة رج كانت عند استعمال صبغة Basic Yellow 28 وهذا يعود إلى احتوائها على شحنة موجبة ومواقع فعالة تسهل ارتباطها بمجموعة السيلانول العائدة لمادة الامتزاز .

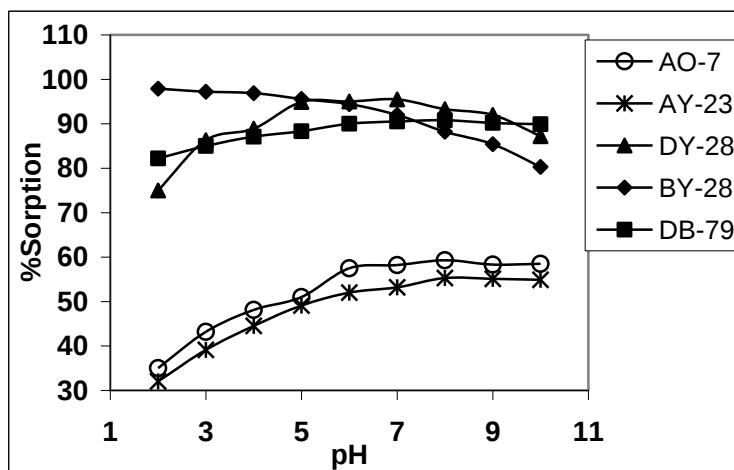


شكل رقم (7) يوضح تأثير زمن الرج على عملية الامتزاز

2-3- دراسة تأثير الدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على الأصباغ المختلفة ووجد بان الأصباغ (DB-79,DY-28,AY-23,AO-7) أعطت أفضل نسبة امتزاز في الأوساط المتعادلة والقاعدية الضعيفة وهذا يعود إلى زيادة المواقع الفعالة العائدة لمادة الامتزاز في مثل هكذا أوساط . حيث ترتبط المواقع الفعالة العائدة للأصباغ بمادة الامتزاز إما عن طريق أواصر كيميائية قوية أو قوى ضعيفة مثل قوى فاندرفال تبعاً للتركيب الكيميائي للصبغة .

اما بالنسبة لصبغة (BY-28) فقد أعطت أعلى نسبة امتزاز في الأوساط الحامضية القوية وبنسبة امتزاز وصلت إلى (97.1%) وهذا يعود إلى كون الصبغة مشحونة بشحنة موجبة تسهل ارتباطها بالمجموعة الفعالة العائدة لمادة الامتزاز بينما يلاحظ في الأوساط القاعدية بان مجموعة الهيدروكسيل من الممكن أن تتفاعل مع المجموعة الموجبة للصبغة مما يقلل من قابلية الصبغة على الارتباط بمادة الامتزاز . وكما موضح في الشكل رقم (8) .



الشكل رقم (8) يوضح تأثير الدالة الحامضية على نسبة الامتزاز

3- الامتزاز باستعمال عمود الفصل :

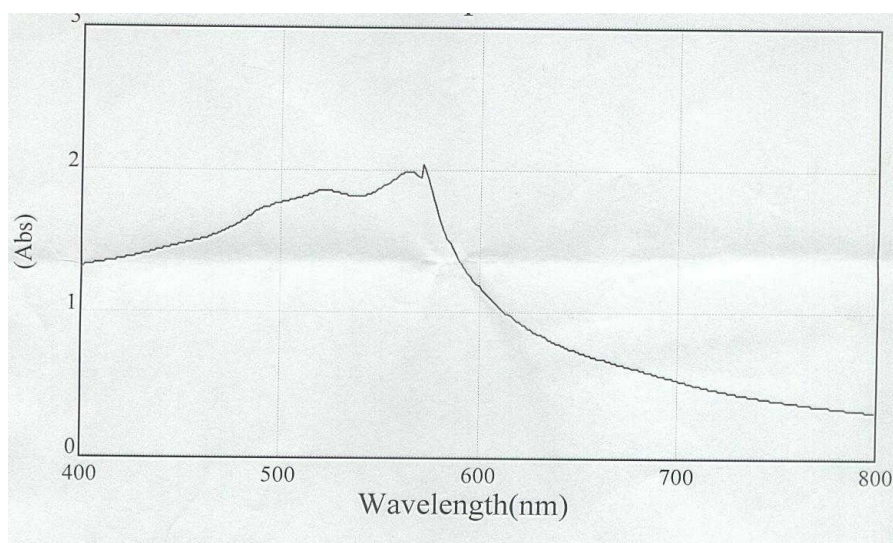
تم اعتماد طريقة العمل المثبتة في الفقرة رقم (7) وتم جمع النموذج النازل من العمود بحيث جمع (25 ml) من الصبغة في كل مرة بعدها تم معرفة تركيز الصبغة المتبقي من خلال معرفة امتصاصية المحلول النازل باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وإن نسبة الامتزاز أو الإزالة للأصباغ باستعمال العمود كانت وفق الترتيب الآتي :

(AO-7 = 40.4 % , AY-23 = 60.1% , DY-28 = 84.3% , BY-28 = 97.9% , DB-79 = 63.2%)

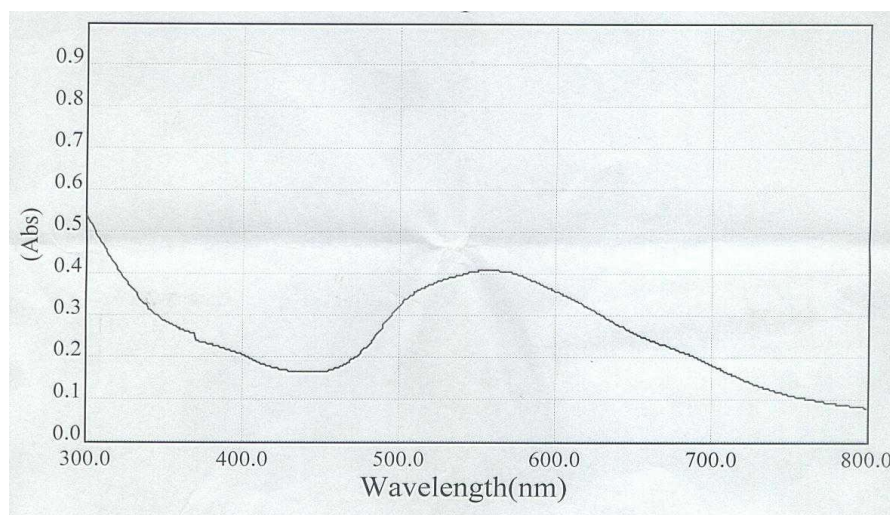
إن الاختلاف الكبير في نسبة الامتزاز باستعمال طريقة الدفعات وعمود الفصل يعود إلى كون المساحة السطحية لمادة الامتزاز المهيئة للارتباط بالأصباغ تكون قليلة هذا بالإضافة إلى قصر زمن الاتزان باستعمال العمود مقارنة بطريقة الدفعات حيث يصل زمن الاتزان إلى حوالي (20 min) باستعمال العمود .

التطبيقات على المياه الصناعية :

تم إجراء تطبيق للطريقة المتبعة في الدراسة (عمود الفصل) حيث اخذ نموذج من الماء الخارج من معمل نسيج الديوانية الواقع في محافظة القادسية والذي يحتوي على عدد كبير من الأصباغ بضمنها الأصباغ قيد الدراسة واجري له مسح طيفي باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (Cintra 5 GBC Scientific Equipment) بعدها تم امرار النموذج على عمود الفصل واجري له مسح طيفي بنفس التقنية ووجد بان نسبة الإزالة للأصباغ وصلت إلى 80% وكما موضح في الاشكال (9) و (10) .



الشكل رقم (9) المسح الطيفي للنموذج المأخوذ من معمل النسيج قبل المعالجة



الشكل رقم (10) المسح الطيفي للنموذج المأخوذ من معمل النسيج بعد إجراء المعالجة

الاستنتاجات :

من خلال النتائج المستحصلة من هذه الدراسة ، نستنتج ما يأتي :

- 1- كانت نسبة الامتزاز باستعمال طريقة الدفعات للصبغات المختلفة وبتركيز (50 mg/L) هي (55.0%) بالنسبة لصبغة Acid Orange 7 و (51.2%) بالنسبة لصبغة Acid Yellow 23 و (92.1%) بالنسبة لصبغة Direct Yellow 28 و (95.5%) بالنسبة لصبغة Basic Yellow 28 و (88.6%) بالنسبة لصبغة Disperse Blue 79 .
- 2- ان لزمن الرج والدالة الحامضية تأثير كبير على عملية الامتزاز .
- 3- عند استعمال طريقة عمود الفصل لكل صبغة على حدا كانت نسب الامتزاز كالآتي (40.4%) بالنسبة لصبغة Acid Orange 7 و (60.1%) بالنسبة لصبغة Acid Yellow 23 و (84.3%) بالنسبة لصبغة Direct Yellow 28 و (97.9%) بالنسبة لصبغة Basic Yellow 28 و (63.2%) بالنسبة لصبغة Disperse Blue 79 .
- 4- من خلال النتائج باستعمال الطريقتين وجد بان مادة Silica sand ذات قابلية امتزاز جيدة للصبغات المستعملة وخصوصا بالنسبة لصبغة Basic Yellow 28 .

5- تم إجراء تطبيق للطريقة المتبعة في الدراسة (عمود الفصل) حيث اخذ نموذج من الماء الخارج من معمل نسيج الديوانية يحتوي على عدد من الأصباغ ومن ضمنها الأصباغ المستعملة في البحث حيث تم امرار النموذج على عمود الفصل ووجد بان نسبة الإزالة الأصباغ وصلت إلى 80% .

المصادر :

1. A. P. McGinn; *J. State of The World*, **3**, (2002), P.17.
2. G. Baughman and T. A. Perenich; *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, (1988), P.183.
3. I. G. Laing; *Rev. Prog. Coloration*, **21**, (1991), P.56.
4. R. Anliker, E. A. Clarke and P. Moser; *Chemosphere*, **10**, (1981), P.263.
5. I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis and E. Tsatsaroni; *Chemosphere*, **18**, (1989), P.1707.
6. N. Nyholm, B. N. Jacobsen, B. M. Pedersen, O. Poulsen, A. Damborg and B. Schultz; *Water Resources*, **26**, (1994), P.339.
7. P. Mavros, A. C. Daniilidou, N. K. Lazaridis and L. Stergiou; *Flotation. Environ. Techol*, **15**, (1994), P.601.
8. G. Mckay, G. Ramprasad and F. P. Mosli; *Watew, Air and Soil Poll.*, **114**, (1999), P.423.
9. I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis and E. Kavlentis; *Chemosphere*, **16**, (1987), P.2523.
10. M. Pollock; *American Dyestuff Reporter*, **62**, (1973), P.21.
11. L. Davis and C. Randal; *J. WPCF*, **50**, (1978), P.382.
12. A. Ghaffar; *EJEAFChe*, **5(2)**, (2006), P.1286.
13. F. W. Fifield and D. Kealey; *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, Blackwell Science Ltd., New York, (2000), P.85.
14. T. H. Kim, C. Park, J. Yank and S. Kim; *J. Hazard Mater*, **9**, (2004), P.95.
15. Y. Ma, Y. Xia, X. Yang and M. Ym; *Sheng. Wu. Yi.*, **20(2)**, (2003), P.311.