

تعديل سطح بلورات السليلوز النانوية بسهولة لتحقيق امتزاز فعال لصبغة الكونغو الحمراء

استبقر خلف محمد ، ثائر فاضل خليل
جامعة تكريت، كلية العلوم، قسم الكيمياء
الايمل: istbraqkhalaf109@gmail.com

مستخلص:

تم تحضير بلورات السليلوز النانوية (CNCs) بوصفها مادة امتزاز حيوية المصدر باستخدام ظروف تفاعل معتدلة وذلك عن طريق التحلل الحامضي للسليلوز المتبلور (MCC) باستخدام حامض الكبريتيك ومن ثم تحضير مركب نانوي جديد يتكون من بلورات السليلوز النانوية المعدلة بثلاثي ميثيل بروبييل امونيوم واختباره كمادة مازة لإزالة صبغة الكونغو الحمراء (CR) من محلولها المائي ، حُددت خصائص المركب النانوي المحضر والمسمى CNC_N من خلال تحليل FTIR, BET, XRD, SEM, AFM, و Zeta potential كما درست تأثيرات التركيز الابتدائي للصبغة وكمية المادة المازة و زمن التلامس والرقم الهيدروجيني pH ودرجة الحرارة وبلغت كفاءة ازالة 91.85% عند تركيز ابتدائي للصبغة قدره 100 ملغم / لتر وكمية CNC_N قدرها 30 ملغم و زمن تلامس 45 دقيقة ودرجة حموضة 10 ودرجات حرارة منخفضة (25) سيليزي كما أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة تلقائية ووجد أن سعة الامتزاز للسليلوز المعدل أعلى من المواد المازة الأخرى كما أظهرت دراسة الامتزاز ان البيانات التجريبية تنطبق بشكل جيد مع نموذج فريندليخ ($R^2 = 0.9969$) مقارنة بنموذج لانغمير ($R^2 = 0.9586$) مما يشير الى ان الامتزاز يحدث على سطح غير متجانس وباحتمالية تكوين أكثر من طبقة امتزازية تنبئ هذه النتائج بالإمكانات الواعدة لـ CNC_N كمادة مازة لإزالة الاصبغ الانيونية من المياه الملوثة بكفاءة عالية .
الكلمات المفتاحية: السليلوز، امتزاز ، الكونغو الحمراء.

Facile Surface Modification of Cellulose Nanocrystals for Efficient Adsorption of Congo Red Dye

Istbraq Khalaf Mohammed ، Thair Fadhil Khalil
Tikrit University, College of Science, Department of Chemistry
Email: istbraqkhalaf109@gmail.com

Abstract :

Cellulose nanocrystals (CNCs) were prepared as a bio-based adsorbent under mild reaction conditions by acid hydrolysis of crystalline cellulose (MCC) using sulfuric acid. A new nanocomposite was then prepared, consisting of cellulose nanocrystals modified with trimethylpropyl ammonium, and tested as an adsorbent for removing Congo Red (CR) dye from its aqueous solution. The properties of the prepared nanocomposite, named CNC_N, were determined using FTIR, BET, DRX, SEM, AFM, and Zeta potential analysis. The effects of the initial dye concentration, adsorbent quantity, contact time, pH, and temperature were also studied. The removal efficiency reached 91.85% at an initial dye concentration of 100 mg/L, a quantity of CNC_N of 30 mg, and a contact time of [missing information]. After 45 minutes of contact at pH 10 and a low temperature (25°C), the results showed that the adsorption process was spontaneously exothermic. The adsorption capacity of the modified cellulose was found to be higher than that of other adsorbents. Furthermore, the adsorption study demonstrated that the experimental data agreed well with the Freundlich model ($R^2 = 0.9969$) compared to the Langmeier model ($R^2 = 0.9586$), indicating that adsorption occurs on a heterogeneous surface with the potential for the formation of more than one adsorption layer. These results suggest the promising potential of CNC-N as an adsorbent for the efficient removal of anionic dyes from contaminated water.

Keywords: Cellulose, Adsorption, Congo Red .

المقدمة

السليلوز هو عديد السكاريد، وهو المركب الأساسي في الخلايا النباتية، وخاصةً في جدارها⁽¹⁾. كما أنه موجود في جميع أنسجة النبات. السليلوز، مثل النشا، كربوهيدرات معقدة، ويُستخرج سليلوز القطن من ألياف القطن. في حين أن الجلوكوز والسييلوبيوز قابلان للذوبان في الماء، يُظهر السليلوز مقاومة ملحوظة لمختلف المذيبات، بما في ذلك الماء. غالبًا ما تُعزى عدم قابلية السليلوز للذوبان إلى الروابط الهيدروجينية المكثفة الموجودة في المناطق البلورية منه^(2,3).

تُمثل أصباغ الأزو الفئة الأكبر من الأصباغ المستخدمة في مختلف القطاعات الصناعية، بما في ذلك المنسوجات والدهانات والأغذية ومستحضرات التجميل⁽⁴⁾. الأصباغ مواد كيميائية ملونة معروفة بقدرتها على إضافة اللون، وترتبط كيميائيًا بطريقة محددة بالمواد التي تُصبغها^(5,6).

الكنغو الحمراء هي صبغة ثنائية الأزو أنيونية صيغتها الجزيئية $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ أي أنها تحتوي على مجموعتين آزويتين (-N=N-). تتكون من ملح الصوديوم لحمض بنزدين ثنائي الأزو-ثنائي-1-نفثيلامين-4-سلفونيك، وتُعرف بأسماء شائعة عديدة، منها CR 4B, C.I. 22120، وأحمر القطن B، وأحمر القطن C، والأحمر المباشر 28، وأحمر الكون، والأحمر المباشر Y، والأحمر المباشر R⁽⁷⁻⁹⁾.

الامتزاز هو عملية التصاق الذرات أو الأيونات أو الجزيئات بسطح ما، مكونة طبقة رقيقة تُسمى المادة الممتصة (الامتزة). يختلف هذا عن الامتصاص، حيث يتخلل السائل كتلة المادة. يحدث الامتزاز نتيجةً لقوى غير مشبعة على

السطح، مما يؤدي إما إلى رابطة فيزيائية ضعيفة (الامتزاز الفيزيائي) أو رابطة كيميائية أقوى (الامتزاز الكيميائي)، وهو أساسي في تطبيقات مثل تنقية المياه، والكروماتوغرافيا، والتحفيز الكيميائي⁽¹⁰⁾. وتحدث عملية الامتزاز عادةً بين مادتين في طورين مختلفين، مثل تفاعلات السائل والصلب أو الغاز والصلب. تؤثر مساحة سطح المادة الماصة تأثيرًا كبيرًا على هذه العملية، وتكون أكثر فعالية في الأنظمة التي تكون فيها نسبة مساحة السطح إلى الكتلة عالية جدًا^(11,12).

الجزء العملي

الجزء الفيزيائي

تحضير محاليل صبغة الكونغو الحمراء

تم تحضير محلول قياسي لصبغة الكونغو الحمراء بتركيز (2000 ppm) من خلال إذابة 0.2 غم من الصبغة في لتر واحد من الماء المقطر، ثم استخدم هذا المحلول في تحضير التراكيز المختلفة المطلوبة لإجراء تجارب الامتزاز.

1. دراسة تأثير تركيز الصبغة على كفاءة الامتزاز

دُرِس تأثير تركيز صبغة الكونغو الحمراء على كفاءة الامتزاز باستخدام تراكيز مختلفة شملت (100، 110، 120، 130، 140، 150، 160 ppm). تم أخذ حجم ثابت قدره 10 مل من كل محلول صبغة، ووضِع في قناني حجمية سعة 50 مل، ثم أضيفت كمية ثابتة مقدارها 10 ملغم من المادة المازة، وهي بلورات السليلوز النانوية المعدلة بربويل ثلاثي ميثيل أمونيوم (CNCs). وُضعت القناني في حمام مائي مزود بهزاز وتركت لمدة ساعتين للوصول إلى حالة الاتزان. بعد ذلك، فُصلت المادة المازة عن المحلول باستخدام جهاز

العينات باستخدام جهاز الطرد المركزي. بعد الفصل، قيس تركيز الصبغة المتبقي في المحلول باستخدام جهاز UV-Vis، وحُسبت كمية الصبغة الممتازة والنسبة المئوية للامتزاز. أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز تزداد بزيادة زمن التلامس حتى الوصول إلى حالة الاتزان، حيث تم تحديد زمن التلامس الأمثل لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء بـ 45 دقيقة.

4. دراسة تأثير الدالة الحامضية (pH) على كفاءة

الامتزاز

تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز باستخدام أفضل الظروف التشغيلية المستخلصة من التجارب السابقة، وهي: تركيز الصبغة (140 ppm)، حجم المحلول (10 مل)، كمية المادة المازة (30 ملغم)، وزمن التلامس (45 دقيقة).

حضرت محاليل الصبغة عند قيم pH مختلفة شملت (2، 4، 6، 8، 10)، ثم حُركت مع المادة المازة للزمن الأمثل، وبعدها فُصلت بالطرد المركزي. قيس تركيز الصبغة المتبقي باستخدام جهاز UV-Vis، وحُسبت كمية الصبغة الممتازة والنسبة المئوية للامتزاز. أظهرت النتائج أن أعلى كفاءة امتزاز تحققت عند قيمة pH = 10، ويُعزى ذلك إلى زيادة الشحنة السالبة على جزيئات الصبغة وتحسن التأثير الكهروستاتيكي مع سطح المادة المازة.

5. دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز باستخدام أفضل الظروف التشغيلية المستخلصة سابقاً، عند درجات حرارة مختلفة شملت (25، 35، 45، 55، 65 °م). أظهرت النتائج أن كفاءة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء تقل بزيادة

الطرد المركزي، وتم قياس تركيز الصبغة المتبقي في المحلول بواسطة جهاز المطيافية فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis). تم حساب كمية الصبغة الممتازة اعتماداً على قانون بير-لامبرت

$$A = Ebc$$

كما حُسبت النسبة المئوية للامتزاز وفق المعادلة الآتية:

$$\% \text{ الامتزاز} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

2. دراسة تأثير كمية المادة المازة على كفاءة الامتزاز

تمت دراسة تأثير كمية المادة المازة (CNC_N) على كفاءة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء باستخدام كتل مختلفة تراوحت بين (10-100) ملغم، مع تثبيت تركيز الصبغة عند 140 ppm وحجم 10 مل. وضعت العينات في قناني حجمية سعة 50 مل، ثم حُركت في حمام مائي مزود بهزاز لمدة ساعتين. بعد ذلك، فُصلت العينات بالطرد المركزي، وقيس تركيز الصبغة المتبقي باستخدام جهاز UV-Vis، وتم حساب كمية الصبغة الممتازة والنسبة المئوية للامتزاز باستخدام المعادلات السابقة. أظهرت النتائج أن كمية 30 ملغم من CNC_N حققت أعلى كفاءة امتزاز، ويُعزى ذلك إلى التوازن بين عدد المواقع الفعالة المتاحة ومساحة السطح النوعية للمادة المازة.

3. دراسة تأثير زمن التلامس على كفاءة الامتزاز

أُجريت هذه الدراسة باستخدام أفضل تركيز صبغة تم التوصل إليه من التجربة الأولى (140 ppm)، وأفضل كمية مادة مازة من التجربة الثانية (30 ملغم من CNC_N). تم تحريك مزيج الصبغة والمادة المازة لفترات زمنية مختلفة، ثم فُصلت

مما يُقدم دليلاً قوياً على فعالية التعديل الكيميائي. وتُعزى الحزم القوية في نطاق 1000-1200 سم⁻¹ إلى اهتزازات تمدد الرابطين C-O و C-O-C المرتبطة بالروابط الجليكوسيدية للسليلوز.

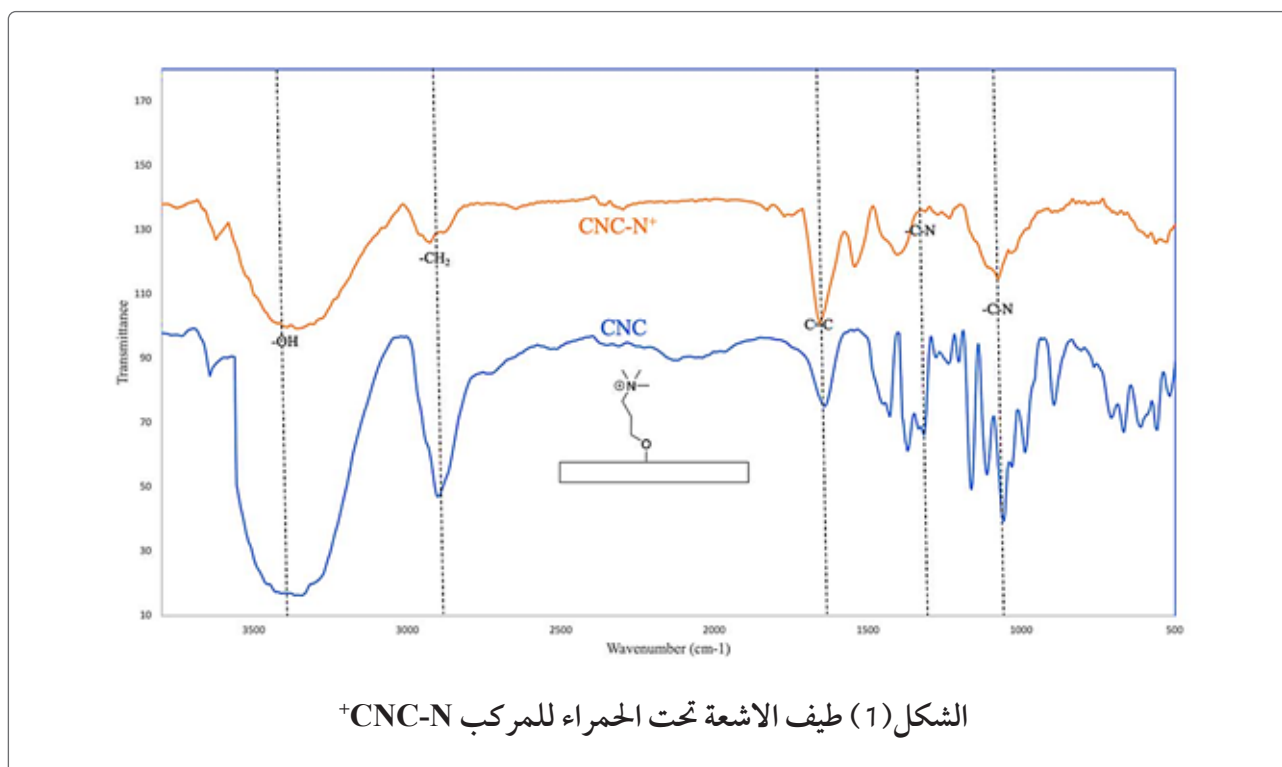
يشير استمرار هذه القمم في كلا الطيفين إلى أن بنية السليلوز الأساسية تظل سليمة بعد التعديل. وأخيراً، تحتفظ منطقة بصمة الإصبع الموجودة أسفل 1000 سم⁻¹ بأنماط امتصاص السليلوز المميزة، مما يؤكد أيضاً الحفاظ على الإطار البلوري لـ CNC. بشكل عام، تُظهر نتائج FT-IR تعديلاً ناجحاً لسطح CNC مع مجموعات وظيفية تحتوي على النيتروجين مع الحفاظ على سلامة البنية الأساسية للسليلوز.

درجة الحرارة، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز ذات طبيعة طاردة للحرارة

النتائج والمناقشة

تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) في الشكل (1) لبلورات السليلوز النانوية (CNC) وبلورات السليلوز النانوية المعدلة كيميائياً (+CNC-N). يُعزى نطاق الامتصاص العريض عند المدى 3200-3600 سم⁻¹ في كلا الطيفين إلى اهتزازات التمدد لمجموعات الهيدروكسيل (-OH)، وهي سمة مميزة لهيكل السليلوز. يشير التغير الملحوظ في شدة النطاق وشكله في طيف +CNC-N إلى حدوث تغييرات في الروابط الهيدروجينية نتيجةً للتعديل الكيميائي. يتوافق نطاق الامتصاص الظاهر عند المدى 2900 سم⁻¹ مع اهتزازات التمدد لمجموعات C-H و-CH₂ الأليفاتية .

يشير بروز هذا النطاق بشكل أكبر في +CNC-N. تُعزى الحزمة الطيفية المرصودة في نطاق 1640-1600 سم⁻¹ في طيف السليلوز النانوي البلوري (CNC) عادةً إلى اهتزازات الانحناء لجزيئات الماء الممتصة. في المقابل، تُظهر الحزمة المقابلة في طيف السليلوز النانوي المعدل بالنيتروجين (+CNC-N) تبايناً في الشدة والموقع، وهو ما قد يرتبط بوجود روابط غير مشبعة أو تفاعلات تتضمن مجموعات وظيفية نيتروجينية. ومن الجدير بالذكر أن حزم الامتصاص الجديدة التي تظهر في نطاق 1400-1500 سم⁻¹ تُعزى إلى اهتزازات تمدد الاصرة C-N، مما يؤكد نجاح دمج المجموعات الوظيفية النيتروجينية ذات الشحنة الموجبة (+N) على سطح السليلوز النانوي البلوري. وتغيب هذه الحزم في طيف السليلوز النانوي البلوري النقي،



الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب CNC-N⁺

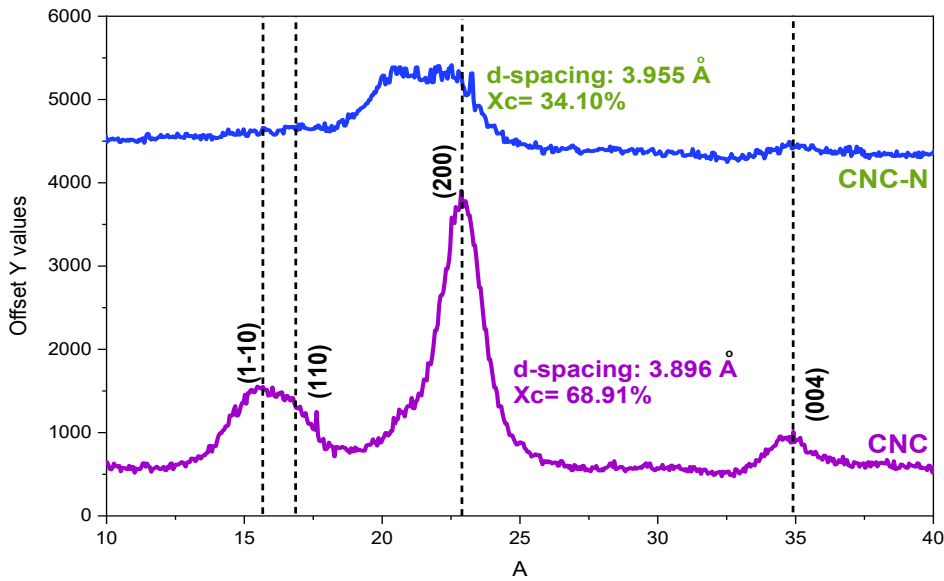
قعم CNC-N⁺ أعرض بشكل ملحوظ وأقل كثافة من قعم CNC النقي، مما يشير إلى خلل جزئي في المناطق البلورية نتيجةً للمعالجة السطحية كما في الشكل (2).

حُساب مؤشر التبلور (CrI) باستخدام طريقة سيغال. يُظهر CNC النقي مؤشر تبلور عالٍ بنسبة 68.91٪، بينما ينخفض مؤشر تبلور CNC-N بشكل ملحوظ إلى 34.10٪. بالإضافة إلى ذلك، تزداد المسافة بين المستويات البلورية (d-spacing) الموافقة للمستوى (200) من 3.836 أنغستروم لـ CNC إلى 3.855 أنغستروم لـ CNC-N⁺ مما يدل على تشوه الشبكة البلورية الناتج عن إدخال المجموعات الوظيفية المحتوية على النيتروجين. يمكن عزو انخفاض التبلور إلى تفكك الروابط الهيدروجينية بين جزيئات السليلوز نتيجةً للتعديل الكيميائي. يؤدي إدخال مجموعات النيتروجين الكاتيونية إلى إعاقة التراص المنتظم لسلاسل

نتائج حيود الأشعة السينية للمركب CNC-N⁺ للتأكد من سلامة البنية ونقاء الطور لبلورات السليلوز النانوية (CNC) بعد التعديل الكيميائي، أُجري تحليل حيود الأشعة السينية (XRD). يوضح الشكل X أنماط حيود الأشعة السينية لبلورات السليلوز النانوية الأصلية وبلورات السليلوز النانوية المعدلة (CNC-N⁺). يُظهر نمط حيود بلورات السليلوز النانوية قمم حيود مميزة عند قيم 2θ تقارب 14.8° ، 16.5° ، 22.6° ، و 34.5° ، والتي تُنسب إلى المستويات البلورية (1-10)، و(110)، و(200)، و(004) على التوالي. تُعد هذه القمم نموذجية للبنية البلورية للسليلوز من النوع الأول، مما يؤكد الطبيعة البلورية عالية التنظيم لبلورات السليلوز النانوية. بالمقارنة، تُظهر عينة CNC-N قمم حيود عند نفس قيم 2θ تقريباً، مما يدل على الحفاظ على الطور البلوري للسليلوز من النوع الأول بعد التعديل الكيميائي. مع ذلك، فإن

النانوية (CNC)، إلا أن التعديل الكيميائي يُغير بنجاح الترتيب الميكروي، مما يؤدي إلى انخفاض التبلور ويؤكد فعالية إضافة المجموعات الوظيفية إلى السطح.

السليلوز، مما ينتج عنه انخفاض في حجم البلورات وزيادة في المحتوى غير المتبلور. تؤكد نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أنه على الرغم من الحفاظ على البنية البلورية الأساسية لبلورات السليلوز

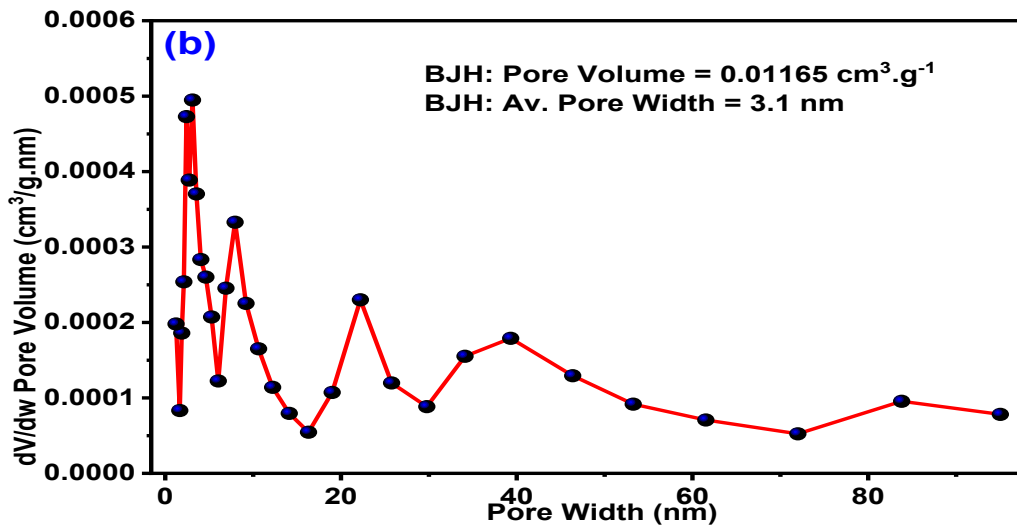
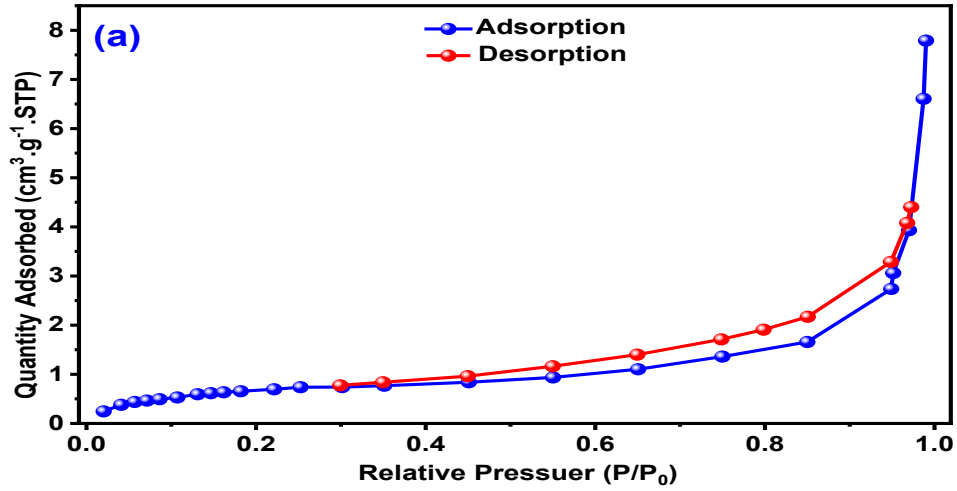


الشكل (2) نتائج حيود الاشعة السينية للمركب CNC-N*

امتصاص النيتروجين الكبير عند الضغوط النسبية العالية ($P/P_0 > 0.9$) إلى وجود مسامية كبيرة ثانوية ناتجة عن الفراغات بين الجسيمات. وبالمثل، يكشف تحليل توزيع حجم المسام باستخدام طريقة باريت-جوينر-هاليندا (BJH)، الموضح في الشكل (3) (ب)، عن توزيع متعدد الأنماط بمتوسط عرض مسام سائد يبلغ 3.1 نانومتر. يؤكد هذا الطبيعة المسامية المتوسطة للإطار، والتي، إلى جانب حجم المسام المحسوب BJH البالغ 0.01165 سم³/جم، توفر درجة عالية من إمكانية الوصول للانتشار الجزيئي وتفاعل الموقع النشط، مما يجعل المادة مناسبة للغاية لتطبيقات التحفيز أو الامتزاز.

نتائج المساحة السطحية النوعية (SBET) للمركب CNC-N*

لتقييم المساحة السطحية النوعية (SBET)، استخدمت طريقة BET؛ بينما حُسب حجم المسام وتوزيع أحجامها باستخدام طريقة BJH المطبقة على منحنى امتزاز غاز النيتروجين عند 77 كلفن وكما هو موضح في الشكل (3) (أ)، تُظهر المادة منحنى امتزاز من النوع الرابع مع حلقة تخلف واضحة من النوع H3 في نطاق الضغط النسبي من 0.45 إلى 1.0. يُعد هذا السلوك سمة مميزة للهياكل المسامية المتوسطة، وتحديدًا تلك المكوّنة من تجمعات جسيمية صفائحية تُشكّل مسامًا شقوقية الشكل. كما يُشير



الشكل (3) المساحة السطحية النوعية (SBET) للمركب +CNC-N

للتكتل. تؤكد هذه النتائج فعالية تعديل السطح وتوزيع الشحنة بشكل متجانس.

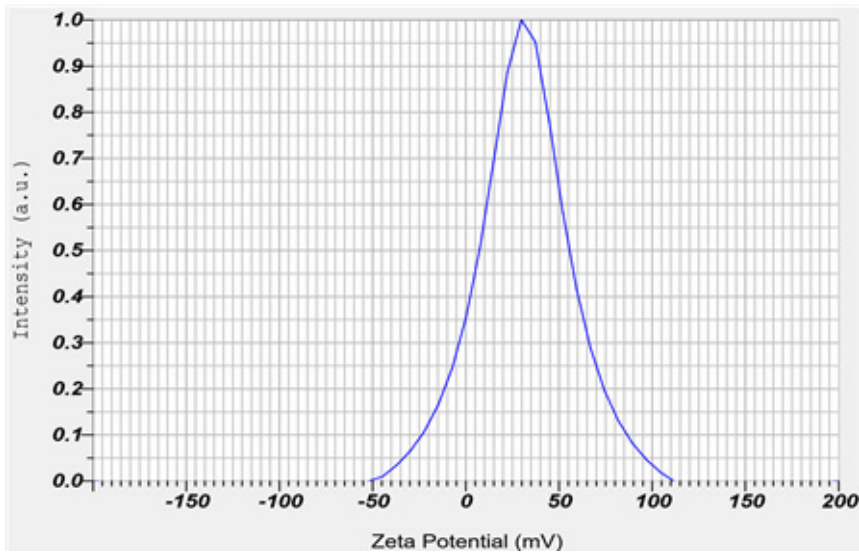
وتُظهر صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) السليلوز النانوي البلوري المعدّل للمركب (+CNC-N) في الشكل (5) والذي يتكون من جزيئات نانوية (حوالي 60-50 نانومتر). تتجمع هذه الجزيئات بكثافة عالية، مُشكّلةً عنقيد متراصّة. على الرغم من أن البلورات الأولية تقع

نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) وجهد زيتا للمركب +CNC-N

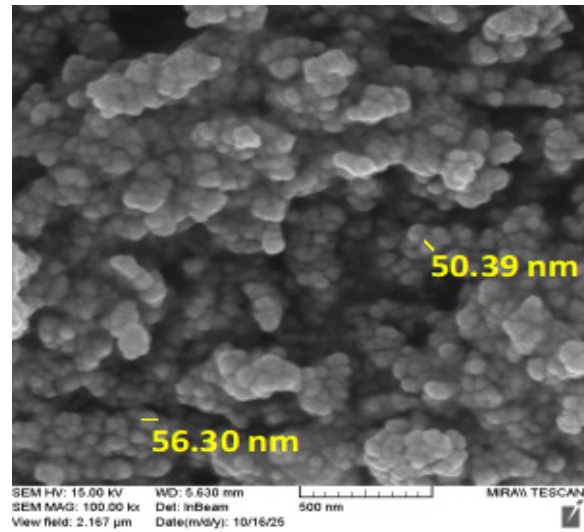
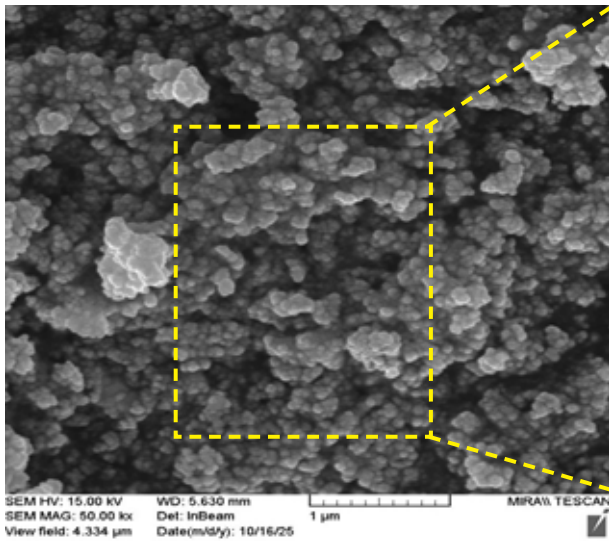
يوضح الشكل (4) توزيع جهد زيتا للمركب (+CNC-N)، حيث يظهر ذروة واحدة مركزها عند حوالي +35 ملي فولت، مما يشير إلى سطح مشحون إيجابياً. تشير قيم جهد زيتا التي تزيد عن ± 30 ملي فولت إلى تنافر كهروستاتيكي قوي بين الجسيمات، مما ينتج عنه استقرار غرواني جيد وميل منخفض

وبالتالي، تبقى مساحة السطح الخارجية المتاحة لامتصاص النيتروجين ثابتة. ويؤكد هذا الفحص انخفاض مساحة السطح النوعية (BET) إلى 2.6 متر مربع/غرام. لذا، على الرغم من أن المادة تُظهر أبعادًا نانوية، إلا أنها تتصرف كجسم صلب ذي مساحة سطح منخفضة بسبب تماسك الجزيئات.

في نطاق النانومتر، إلا أن تكتلها الواسع وتراصها الكثيف يُقلِّلان بشكل كبير من مساحة السطح المتاحة. يُعزى التلامس القوي بين الجزيئات بشكل أساسي إلى الروابط الهيدروجينية القوية بين الجزيئات والتفاعلات السطحية التي تحدث أثناء التعديل. نتيجةً لهذا التجمع، تتشكل بنية غير مسامية نسبيًا ذات فراغات مفتوحة محدودة.



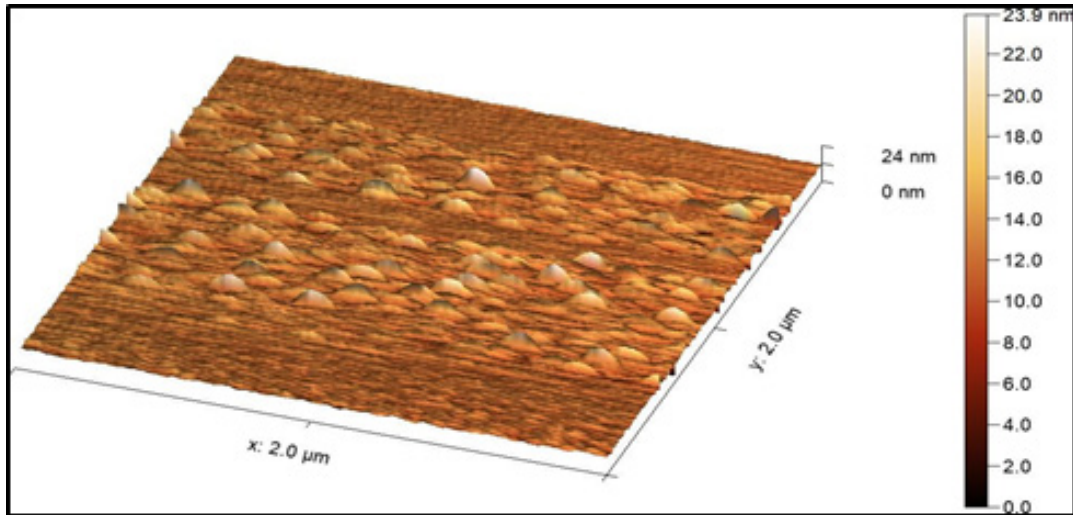
الشكل (4) جهد زيتا للمركب +CNC-N



الشكل (5) نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) للمركب +CNC-N

المحسوب وخشونة الجذر التربيعي المتوسط (RMS) حوالي 5.0 و 6.2 نانومتراً على التوالي، مما يشير إلى سطح أملس ومتناسك. يشير غياب المسام العميقة والتواءات الحادة إلى محدودية مسامية السطح وكما موضح في الشكل (6). وتؤكد التجمعات الملحوظة في صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هذا الشكل المتراص. يحد التراص الكثيف من زيادة مساحة السطح المتاحة، وتدعم هذه النتائج بقوة انخفاض مساحة سطح BET للسليولوز النانوي المعدل، والتي تبلغ 2.6 متر مربع لكل غرام.

نتائج مجهر القوة الذرية للمركب CNC-N*
تُظهر تضاريس المجهر الذري الماسح (AFM) تفاصيل دقيقة لخصائص سطح السليولوز النانوي البلوري المعدل على المستوى النانوي. من الواضح أن السطح متراصٌ نسبياً، ويتألف من نطاقات حبيبية متطاولة ومتراصة بإحكام، مما يدل على تفاعلات قوية بين الجسيمات بعد التعديل. وكما لوحظ من تحليل تباين الارتفاع، فإن خشونة السطح منخفضة إلى متوسطة، وتتراوح اختلافات الارتفاع في حدود 25 نانومتراً. بلغ متوسط الخشونة



الشكل (6) مجهر القوة الذرية للمركب CNC

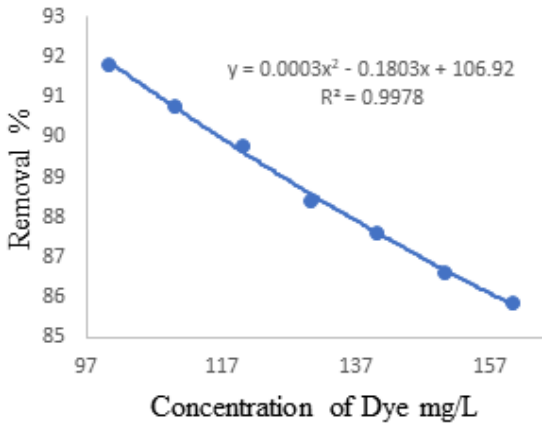
عند التراكيزين (100 و 110) ملغم/ لتر حوالي (91.85-90.81)٪، بينما ازدادت سعة الامتزاز عند الاتزان (qe) من 91.85 إلى 137.43 ملغم/غم مع ارتفاع التركيز الابتدائي. ويُعزى هذا السلوك إلى توفر عدد كبير من المواقع الفعّالة على سطح المادة المازّة في المراحل الأولى من العملية، مما يسهم في تعزيز قدرتها على التقاط جزيئات الصبغة من المحلول بكفاءة عالية⁽¹³⁾.

تأثير التركيز الأولي للصبغة

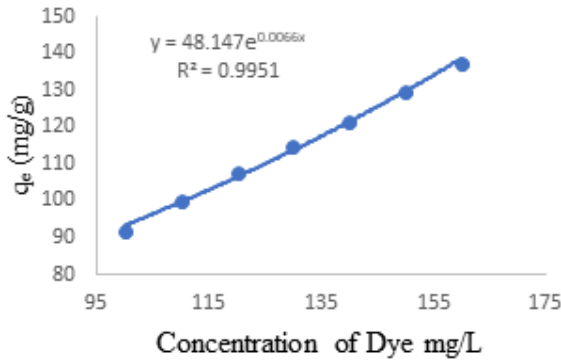
تمت دراسة تأثير التركيز الابتدائي لصبغة الكونغو الحمراء على كفاءة عملية الامتزاز ضمن مدى تراكيز يتراوح بين (100-160) ملغم/ لتر، باستخدام 30 ملغم من المادة المازّة في 10 مل من محلول الصبغة، عند درجة حرارة الغرفة. أظهرت النتائج أن كفاءة الإزالة كانت مرتفعة عند التراكيز المنخفضة ثم بدأت بالانخفاض تدريجياً مع زيادة التركيز الابتدائي للصبغة. فقد بلغت نسبة الإزالة

الجدول (1): العلاقة بين التركيز الابتدائي لصبغة الكونغو الحمراء والنسبة المئوية لامتزازها على سطح بلورات السليلوز النانوية (CNCs) عند درجة حرارة 25°C .

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	V (L)	M (gm)	q _e (mg/g)	%
100	8.15	0.01	0.01	91.85	91.85
110	10.1	0.01	0.01	99.9	90.81
120	12.2	0.01	0.01	107.8	89.81
130	15	0.01	0.01	115	88.45
140	17.31	0.01	0.01	121.3	87.64
150	20.13	0.01	0.01	129.87	86.64
160	22.57	0.01	0.01	137.43	85.89



الشكل (7): العلاقة بين التركيز الابتدائي لصبغة الكونغو الحمراء وكفاءة الامتزاز عند درجة حرارة 25°C.



الشكل (8): العلاقة بين التركيز الابتدائي لصبغة الكونغو الحمراء (C₀) وكمية الامتزاز عند الاتزان (q_e) على بلورات السليلوز النانوية (CNCs) عند درجة حرارة 25°C

يُوضّح الجدول (1) الرموز والمعاملات المستخدمة في حساب كميات الامتزاز، حيث يُمثّل C₀ و C_e التركيزين الابتدائي والاتزاني للصبغة (ملغم/ لتر) على التوالي، بينما يُشير V إلى حجم محلول الصبغة المستخدم (لتر)، و m إلى كتلة بلورات السليلوز النانوية (CNCs) المستخدمة (غرام). يتضح من البيانات أن تركيز المحلول الابتدائي (C₀) يزداد تدريجياً من 100 إلى 160 ملغم/ لتر، في حين أن تركيز التوازن (C_e) يبقى ثابتاً في كل حالة، ما يشير إلى أن التغيرات في الامتزاز تعتمد بشكل رئيسي على قيمة (C₀). وحسب المعادلة رقم (1،2) (14):

$$\text{Adsorption \%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \dots\dots(1)$$

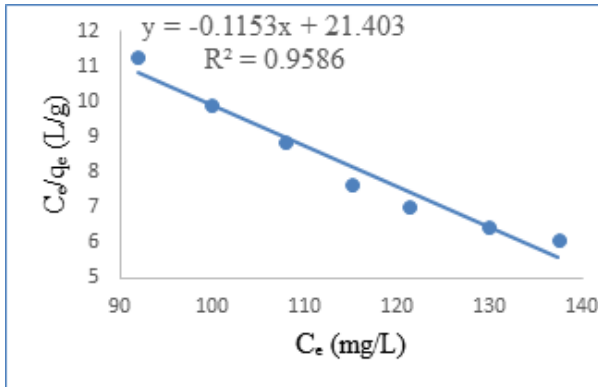
أو ثابت الاتزان الذي يمثل النسبة بين كمية المادة الممتزة والمتبقية في المحلول عند الاتزان. وفي هذه الحالة تزداد أيضاً سعة الامتزاز والتي يعبر عنها بالمعادلة الآتية:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$



الشكل (9): منحنى الامتزاز وفق نموذج لانغمير (Langmuir isotherm) لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح السليلوز النانوي المعدل (CNC) عند درجة حرارة ثابتة.

$$\text{mg/g } 0.046 = 0,1153$$

$$1/q_{\max} = 1/\text{slop}$$

$$\text{L/mg} = 0.00539$$

$$21,403/0,1153 \quad KL = \text{slop} / \text{intercept.}$$

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} = \frac{1}{1 + 0,00539 \times 140} = 0,57$$

$$R^2 = 0.9586$$

تشير نتائج دراسات الامتزاز إلى أن ثابتي التوازن RL و KL في معادلات لانغمير (6 و 7) يمثلان سلوك النظام الامتصاصي، حيث يُعبّر C₀ عن التركيز الابتدائي لصبغة الكونغو الحمراء. أظهرت القيمة المرتفعة لمعامل التحديد (R² = 0.9586) تطابقًا ممتازًا بين البيانات التجريبية

يُلاحظ في الشكل (7) و (8) أن قيمة الامتزاز عند التوازن (q_e) (بوحد ملغم/غم) تزداد مع زيادة تركيز المحلول الابتدائي؛ حيث ترتفع من 91.85 إلى 137.43 ملغم/غم. وهذا يعكس أن زيادة تركيز المادة الملوثة توفر عددًا أكبر من الجزيئات المتاحة للامتزاز على سطح المادة الممتزة، مما يؤدي إلى زيادة كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة من الماز⁽¹⁵⁾. في المقابل، تُظهر نسبة الإزالة المئوية (%) انخفاضاً تدريجياً من 91.85% إلى 85.89% مع ارتفاع التركيز الابتدائي. ويُفسّر ذلك بأن مواقع الامتزاز المتاحة على سطح المادة المازة تكون محدودة، وعند زيادة التركيز، تزداد المنافسة بين الجزيئات على هذه المواقع، مما يؤدي إلى انخفاض نسبة الإزالة الكلية رغم زيادة كمية المادة الممتزة لكل غرام. بصورة عامة، يُبين الجدول أن العملية تتبع سلوكاً نموذجياً لعمليات الامتزاز الفيزيائي أو الكيميائي، حيث تزداد السعة الامتزازية (q_e) مع زيادة (C₀)، بينما تنخفض كفاءة الإزالة نتيجة لتشبع مواقع الامتزاز عند التركيزات العالية⁽¹⁶⁾.

الدوال الترموداينميكية للامتزاز

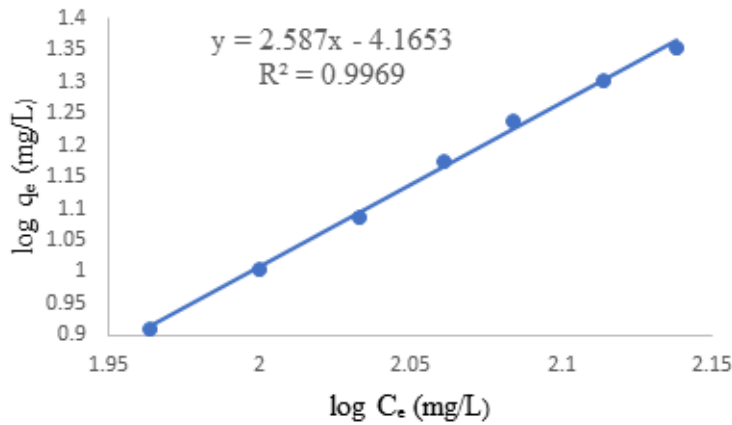
تم تطبيق نموذج Langmuir لتحليل منحنيات التوازن الامتزازي لصبغة الكونغو الحمراء (Congo Red) على سطح السليلوز النانوي المعدل (CNC)، وذلك بهدف تفسير آلية الامتزاز وتحديد سعة السطح الفعالة. يفترض هذا النموذج أن عملية الامتزاز تتم على طبقة أحادية من الجزيئات تمتص على مواقع فعالة متجانسة الطاقة دون تفاعلات بين الجزيئات الممتزة⁽¹⁷⁾.

ومفضّل حراريًا، مما يدل على امتزاز أحادي الطبقة على مواقع سطحية متجانسة الطاقة. وتؤكد هذه النتائج، المتسقة مع دراسات حديثة حول امتزاز الصبغات على المواد النانوية السيلولوزية، أن نموذج لانغموير هو الأنسب لوصف سلوك الامتزاز في هذا النظام، مما يدعم كفاءة المادة الماصة في معالجة المياه الملوثة بالأصبغ الصناعية وكما هو موضح في الجدول (2) ⁽¹⁹⁾.

والنموذج الرياضي، مما يؤكد أن عملية الامتزاز تتبع نموذج Langmuir بدقة. كما تعكس القيمة المحسوبة لـ q_{max} الكفاءة العالية للمادة الماصة في إزالة الصبغة، في حين تشير القيمة المتوسطة لـ K_L إلى امتزاز فيزيائي مفضل يتميز بقوة ارتباط معتدلة بين جزيئات الصبغة وسطح الـ CNC ⁽¹⁸⁾. كذلك يوضح الشكل (9) منحنى العلاقة بين C_e/q_e و C_e توافق البيانات مع نموذج لانغموير، إذ تشير قيم RL الواقعة بين (0-1) إلى أن الامتزاز ملائم

الجدول (2) القيم المحسوبة لثوابت نماذج الامتزاز لانكماير (Langmuir) وفريدلخ (Freundlich) لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء (Congo Red) على سطح السليلوز النانوي المعدّل (CNC) عند درجة حرارة 298 كلفن.

اسم المادة		Langmuir				Freundlich		
اسم الصبغة	Temp K	K_L	q_m (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	n L/mg	K_f mg/g	R^2
Congo Red	298	0.00539	0.046	0.00103	0.9586	0.38	$10^{-5} \times 6.8$	0.9969



الشكل (10): يمثل منحنيات تساوي الامتزاز وفق نموذج فريدلخ (Freundlich Isotherms) لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء (Congo Red) على سطح السليلوز النانوي المعدّل (CNC) عند درجة حرارة 298 كلفن .

$$K_f = 10^{\text{intercept}} \quad K_f = 10^{-4.1653}$$

$$K_f = 6.8 \times 10^{-5} \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$$

أما الشكل (10) اي (نموذج فريدلخ) فيُظهر العلاقة بين $(\log q_e)$ و $(\log C_e)$ ، حيث بلغت قيمة

$$y = 2.587x + -4.1653$$

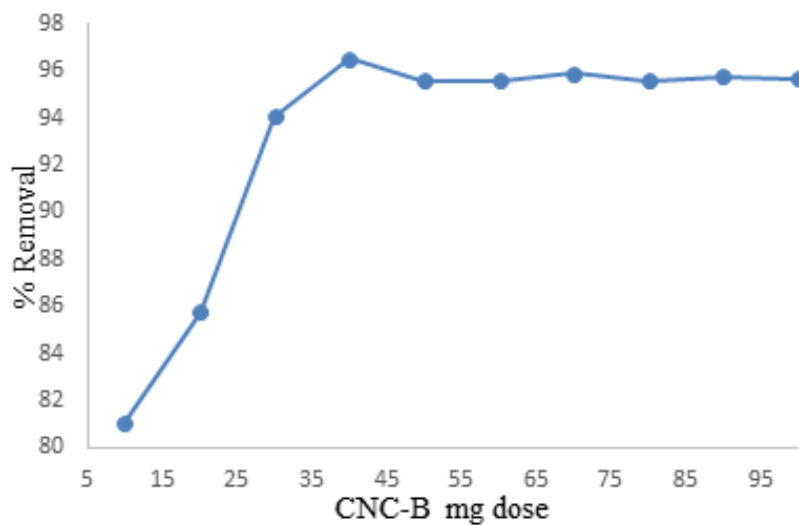
$$R^2 = 0.9969$$

$$\text{slope} = 1/n \quad n = 1/\text{slope}$$

$$n = 1/2.587. \quad n = 0.38$$

كما هو موضح في الشكل (11)، بين (10-80 ملغم) عند تركيز ثابت من صبغة الكونغو الحمراء (140 ملغم/ لتر) وحجم محلول قدره (10 مل) في درجة حرارة الغرفة. وقد تم حساب كفاءة الامتزاز لكل جرعة مضافة من المادة الممتزة. يُظهر الشكل أن نسبة إزالة الصبغة تزداد تدريجياً مع زيادة كمية المادة الممتزة من 10 إلى 30 ملغم، حيث ترتفع من نحو 90.7% إلى 96.77%، ثم تستقر تقريباً مع زيادة الجرعة حتى 80 ملغم، مع انخفاض طفيف عند القيم الأعلى. يُعزى هذا السلوك إلى أن زيادة كمية المادة الممتزة توفر عددًا أكبر من المواقع النشطة على السطح، مما يؤدي إلى تعزيز امتزاز جزيئات الصبغة في المراحل الأولى. غير أن تجاوز حد معين من الجرعة يؤدي إلى تشبع تلك المواقع الفعالة ووصول النظام إلى حالة اتزان، بالإضافة إلى احتمالية تكتل الجسيمات (Agglomer- ation) عند الجرعات العالية، مما يقلل من المساحة السطحية الفعالة المتاحة للامتزاز. ونتيجة لذلك، لا يطرأ تحسّن ملحوظ في كفاءة الإزالة عند زيادة الجرعة بعد هذا الحد⁽²¹⁾.

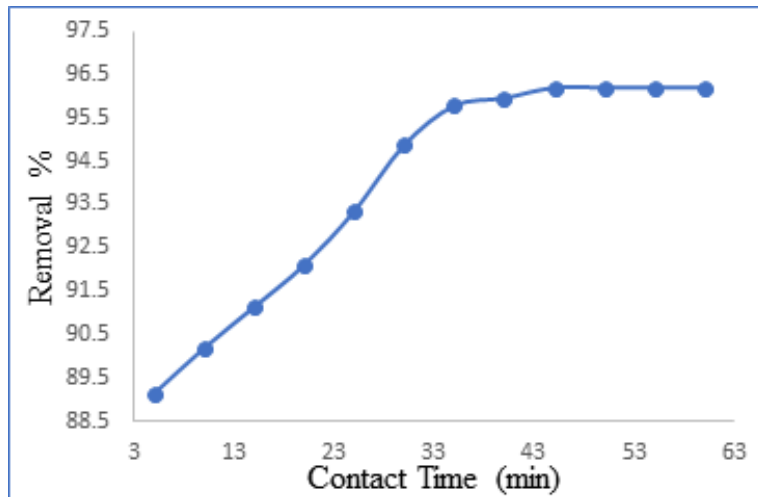
معامل التحديد ($R^2 = 0.9969$)، وهي أعلى من تلك الخاصة بنموذج لانكماير، مما يشير إلى توافق أفضل للبيانات مع نموذج فريندلخ. ويدل ذلك على أن عملية الامتزاز يمكن أن تحدث على سطح غير متجانس يحتوي على مواقع متعددة الطاقة، وأنها قد تشمل أكثر من طبقة امتزاز. كما أن القيمة المنخفضة للثابت ($n = 0.38 < 1$) تشير إلى أن الامتزاز غير مفضل عند التركيزات العالية وأن المواقع السطحية تتشبع بسرعة، مما يعكس تفاعلاً فيزيائياً ضعيفاً نسبياً بين المادة المازة وجزيئات الصبغة. بناءً على قيم معاملات الارتباط والخطوط البيانية، يمكن الاستنتاج أن عملية الامتزاز تتأثر بكل من التفاعلات السطحية والطبيعة غير المتجانسة للـ CNC المعدل، مع ميل أقوى نحو نموذج فريندلخ. وتُظهر النتائج أن الـ CNC يمتلك كفاءة امتزازية جيدة تجاه صبغة الكونغو الحمراء، مما يجعله مرشحاً واعدًا لتطبيقات معالجة مياه الصرف الصناعي الملوثة بالأصبغ⁽²⁰⁾.
تأثير جرعة المادة المازة على كفاءة الامتزاز.
تراوحت جرعة المادة الممتزة من نوع CNC-B،



الشكل (11): يُبين تأثير جرعة المادة الماصّة (CNC-B) على نسبة إزالة الصبغة (% Removal) من المحلول.

للإزالة في المراحل الأولى يعود إلى وفرة المواقع النشطة المتاحة على سطح المادة الماصة، مما يسهل عملية الامتزاز. ومع استمرار التلامس، تقل المواقع النشطة المتبقية تدريجيًا، فتتباطأ عملية الامتزاز نتيجة لتشبع السطح وبلوغ حالة الاتزان بين الجزيئات الممتزة والجزيئات المتبقية في المحلول. وبناءً على ذلك، تم تحديد زمن الاتزان الأمثل لعملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء باستخدام CNC المعدل عند 45 دقيقة، إذ لا يُلاحظ أي تحسن إضافي في كفاءة الإزالة بزيادة زمن التلامس بعد هذه المدة⁽²³⁾.

تأثير زمن التلامس وحركية الامتزاز تم توضيح تأثير زمن التلامس على كفاءة إزالة صبغة الكونغو الحمراء باستخدام السليلوز النانوي البلوري المعدل (CNC). عند التركيز الأولي البالغ 140 ملغم/ لتر من صبغة الكونغو الحمراء، لوحظ أن كفاءة الإزالة ازدادت بسرعة مع زيادة زمن التلامس حتى 60 دقيقة. ومع ذلك، بعد مرور 45 دقيقة، استقرت كفاءة الإزالة عند قيمة ثابتة تقريبًا بلغت نحو 96.2%، مما يشير إلى وصول النظام إلى حالة الاتزان⁽²²⁾. يمكن تفسير هذا السلوك بأن المعدل السريع



الشكل (12): يوضح تأثير زمن التماس على النسبة المئوية للإزالة وسعة الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء

قيم q_t و $\log(q_e - q_t)$ تناقصاً منتظماً مع الزمن، مما يدل على إمكانية توصيف العملية بنموذج المرتبة الأولى الكاذب قبل الوصول إلى الاتزان. يُعزى التباطؤ التدريجي في الامتزاز إلى تناقص المواقع المتاحة وضعف تدرج التركيز عند السطح. وبشكل عام، تُظهر البيانات أن عملية الامتزاز سريعة نسبياً وتصل إلى الاتزان خلال فترة قصيرة، مما يؤكد كفاءة المادة المازة في إزالة الصبغة من المحلول⁽²⁴⁾.

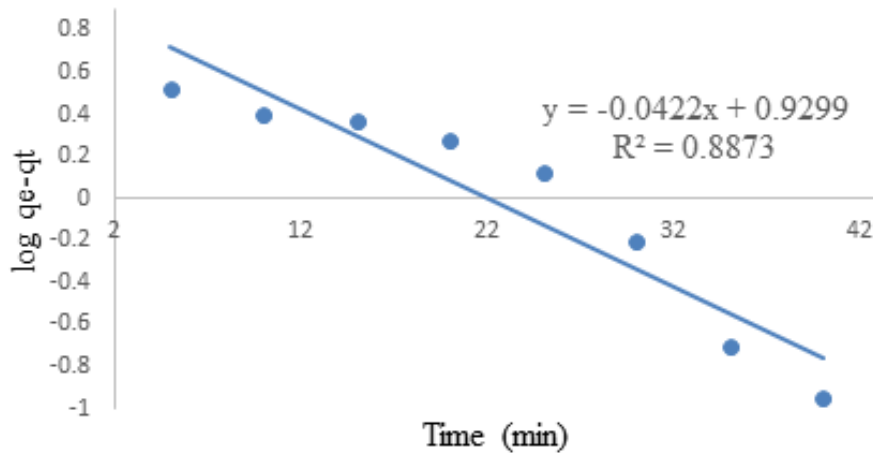
عند درجة حرارة ثابتة مقدارها 298 كلفن. أظهرت النتائج في الشكل (12) انخفاضاً تدريجياً في تركيز الصبغة (C_t) مع الزمن، بالتزامن مع زيادة كمية الامتزاز على سطح المادة المازة (q_t)، مما يعكس فعالية الامتزاز في المراحل الأولى نتيجة توافر المواقع السطحية الفعالة. بعد حوالي 45 دقيقة بلغت قيم (q_t) حالة شبه ثابتة، مما يشير إلى الوصول إلى حالة الاتزان السطحي. كما بيّنت

سلوك عملية الامتزاز بدقة أكبر. يصف Pseu- المستخدمة لتقييم النماذج الحركية المختلفة لعملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على السليلوز النانوي البلوري المعدل (CNC). تم حساب كميات الامتزاز عند أزمنة تلامس مختلفة وذلك بهدف تحديد أي من نموذجي الحركية - الدرجة الأولى الكاذبة أو الدرجة الثانية الكاذبة - يصف

يوضح الجدول (3) القيم التجريبية والحسابية المستخدمة لتقييم النماذج الحركية المختلفة لعملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على السليلوز النانوي البلوري المعدل (CNC). تم حساب كميات الامتزاز عند أزمنة تلامس مختلفة وذلك بهدف تحديد أي من نموذجي الحركية - الدرجة الأولى الكاذبة أو الدرجة الثانية الكاذبة - يصف

الجدول (3): تقييم نماذج الحركية لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء باستخدام السليلوز النانوي البلوري المعدل (CNC)

Time	%	C_t	q_t	t/q_t	$q_e - q_t$	$\log q_e - t$
5	89.13	15.218	41.594	0.120209646	3.29933333	0.518426194
10	90.18	12.908	42.364	0.236049476	2.52933333	0.403006067
15	91.13	12.418	42.52733333	0.352714333	2.365999997	0.37401474
20	92.1	11.06	42.98	0.465332713	1.91333333	0.281790637
25	93.34	9.324	43.55866667	0.573938596	1.334666663	0.125372813
30	94.87	7.182	44.27266667	0.677618997	0.620666663	-0.20714158
35	95.78	5.908	44.69733333	0.783044477	0.195999997	-0.707743936
40	95.96	5.656	44.78133333	0.893229322	0.111999997	-0.95078199
45	96.2	5.32	44.89333333	1.002376002	-3.33334E-09	
50	96.2	5.32	44.89333333	1.113751114	-3.33334E-09	
55	96.2	5.32	44.89333333	1.225126225	-3.33334E-09	
60	96.2	5.32	44.89333333	1.336501337	-3.33334E-09	



الشكل (13): العلاقة بين $\log q_e - q_t$ مقابل الزمن (دقيقة) عند درجات حرارة ثابتة للصبغة الكونغو الحمراء المؤشرة عند كل رسم.

تُشير دراسة الحركة في الشكل (14) إلى أن نموذج المرتبة الثانية الكاذبة يصف عملية الامتزاز بكفاءة أعلى من نموذج المرتبة الأولى، وذلك بالاعتماد على الشكل الخطي للعلاقة بين (t/qt) والزمن، والذي أظهر معامل تحديد مرتفع جدًا ((R² = 0.9999))، مما يدل على توافق ممتاز مع البيانات التجريبية. وقد استخلصت سعة الاتزان من ميل الخط المستقيم لتبلغ (q_e = 45.66 mg) (g⁻¹)، بينما حُسب ثابت معدل الامتزاز ليكون (k₂ = 0.0256). إن تطابق القيمة المحسوبة لـ (q_e) مع القيم التجريبية وارتفاع (R²) يعززان فرضية ملاءمة هذا النموذج مقارنة بنموذج المرتبة الأولى الذي سجل قيمة أقل لمعامل التحديد ((R² = 0.8873)) وسعة اتزان منخفضة نسبيًا بلغت 8.5 وتُشير هذه النتائج إلى أن عملية الامتزاز تتحكم فيها آلية الامتزاز الكيميائي (-chemisorption)، والتي تتضمن انتقال الشحنة وتكوين روابط بين مواقع السطح والجزئيات الممتزة، مما يبرر دقة نموذج المرتبة الثانية في تمثيل الحركة تحت الظروف المدروسة.⁽²⁶⁾

تأثير الدالة الحامضية PH

يُعد الرقم الهيدروجيني (pH) أحد أهم العوامل التي تتحكم في كفاءة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء (CR) على سطح بلورات السليلوز النانوية المعدلة (CNC-N⁺(CH₃)₃)، إذ يؤثر بصورة مباشرة في الشحنة السطحية للمادة المازة وتفاعلاتها مع مجموعات السلفونات الأنيونية (-SO₃⁻) في جزيئات الصبغة. كما هو موضح في الشكل (15)، ارتفعت كفاءة الإزالة تدريجيًا من 93.3% عند pH ≈ 2 إلى أقصاها عند 96.3% (≈ 10 pH)، تلتها انخفاض طفيف عند pH 12. في الأوساط الحمضية pH

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

The slope = - K₁/ 2.303

$$K_1 = -(\text{slope}) * 2.303$$

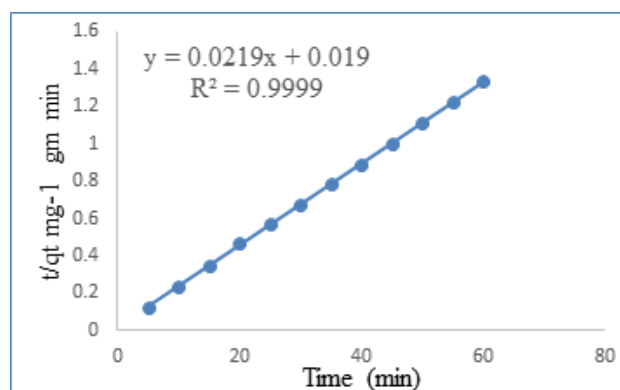
$$K_1 = -(0.0422) * 2.303$$

$$K_1 = 0.097 \text{ min}^{-1}$$

The intercept = -log q_e log q_e = 0.9299

$$q_e = 10^{0.9299} \quad q_e = 8.51 \text{ min}^{-1}$$

تختلف q_e المحسوبة (0.050 ملغم/جم²) اختلافًا كبيرًا عن q_e التجريبية (ملغم/جم²)، مما يشير إلى أن امتزاز الكونغو الحمراء على CNC المعدل لا يتبع حركية من الدرجة الأولى.



الشكل (14): العلاقة بين t/q_t مقابل

الزمن (دقيقة) عند درجات حرارة ثابتة لصبغة الكونغو الحمراء المؤشرة عند كل رسم.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$$\text{Slope} = 1/q_e \quad q_e = 1/\text{slope}$$

$$q_e = 1/0.0219 \quad q_e = 45.66 \text{ mg/g}$$

$$\text{Intercept} = 1/k_2 q_e^2$$

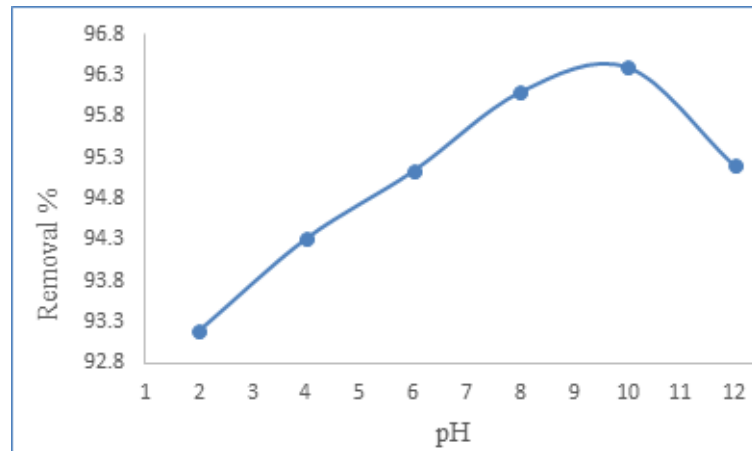
$$k_2 = 1/\text{intercept} * q_e^2 \quad k_2 = \frac{1}{(45.66)^2 * 0.019}$$

$$= 0.00256 \text{ g/mg}$$

$$R^2 = 0.9999$$

الانخفاض الطفيف في الكفاءة عند $pH > 10$ يمكن أن يُعزى إلى التنافر الجزئي أو التنافس مع أيونات OH^- أو التغيير في استقرار الصبغة عند القيم العالية جداً من pH . تتوافق هذه النتائج مع ما أورده في دراسات أخرى^(27,28)، اللذان أوضحوا أن المواد الكاتيونية القائمة على السليلوز المعدل بمجموعات الأمونيوم الرباعية تظهر تحسناً في الامتزاز عند pH مرتفع نسبياً نتيجة انخفاض التنافس مع H^+ وثبات الشحنة الموجبة على السطح، بينما بينت دراسات إلى أن هذا السلوك يعتمد على طبيعة البنية السطحية للمادة ودرجة الكاتيونية. وبالتالي، يمكن اعتبار $pH \approx 10$ هو الشرط الأمثل لتحقيق أعلى كفاءة إزالة لصبغة الكونغو الحمراء باستخدام CNC المعدلة⁽²⁹⁾.

منخفض، يؤدي الارتفاع في تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) إلى تنافس قوي مع جزيئات الصبغة سالبة الشحنة على مواقع الارتباط الموجبة $(-N^+(CH_3)_3)$ في المادة الماصة، مما يحد من كفاءة الامتزاز. أما عند ارتفاع قيمة pH ، فإن هذا التنافس يتراجع بسبب انخفاض تركيز H^+ في الوسط، مما يسمح لجزيئات الصبغة الأيونية بالارتباط بفعالية أكبر مع المجموعات الأمونيومية الموجبة عبر تجاذب كهروستاتيكي مباشر، وهو ما يفسر الزيادة التدريجية في الكفاءة. كما أن شحنة الأمونيوم الرباعية موجبة بشكل دائم وغير متأثرة بتغير pH ، مما يجعلها فعالة في الأوساط القاعدية حيث تقل العوائق الكهروستاتيكية وتزداد حرية حركة الأيونات.



الشكل (15): يوضح تأثير الدالة الحامضية (pH) على كفاءة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء باستخدام السليلوز النانوي البلوري المعدل عند درجة حرارة ثابتة.

مع ارتفاع درجة الحرارة. ويدل انخفاض الامتزاز مع درجة الحرارة على طبيعته الباعث للحرارة. قد يُعزى انخفاض كفاءة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة إلى ضعف قوى الامتزاز وانخفاض الترابط بين المادة الماصة وجزيئات الصبغة⁽³⁰⁾.

تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

تعتمد عملية الامتزاز على درجة الحرارة. أُجريت عدة تجارب لدراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الحمراء، تراوحت بين 25 و65 درجة مئوية، مع ثبات باقي العوامل. يوضح الشكل أن امتزاز صبغة الكونغو الحمراء يتناقص

الدوال الثرموديناميكية للامتزاز
تم تحديد المعاملات الديناميكية الحرارية لامتزاز
صبغة الكونغو الحمراء على سطح السليلوز النانوي
المعدل (CNC)، والتي تشمل التغير في المحتوى
الحراري (ΔH°) والتغير في الإنتروبيا (ΔS°) وطاقة

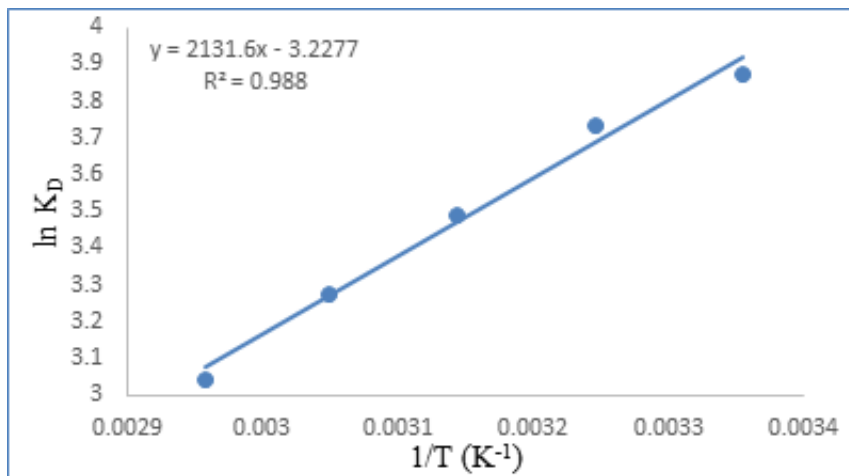
جيبس الحرة (ΔG°)، وذلك بالاعتماد على المعادلتين
(3) و(4) والنتائج أدرجت في الجدول (4).

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_D \quad (3)$$

$$\ln K_D = -\Delta H^\circ / (R \cdot T) + \Delta S^\circ / R \quad (4)$$

الجدول (4): البيانات المستخدمة لحساب المعاملات الثرموديناميكية
لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء عند درجات حرارة مختلفة.

T	T Kelvin	T/1	تركيز الممتز C_A	تركيز المتبقي C_B	$K_D = C_A / C_B$	$\ln K_D$
25	298.15	0.00335402	137.16	2.84	48.29577465	3.877344075
35	308.15	0.00324517	136.74	3.26	41.94478528	3.736354117
45	318.15	0.00314317	135.86	4.14	32.81642512	3.490929156
55	328.15	0.00304739	134.81	5.09	26.48526523	3.276588549
65	338.15	0.00295727	135.56	6.44	21.04968944	3.046885807



الشكل (16): العلاقة بين $\ln K_D$ و $1/T$ لحساب قيمة انثالبي الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء

The **slope** of the line = $-\Delta H^\circ / R$

$$\Delta H^\circ = -\text{slope} \times R \quad \Delta H^\circ = -\text{slope} \times R \quad \Delta H^\circ = -(2131.6) \times 8.314$$

$$\Delta H^\circ = -17722 \text{ J/mol} \quad \Delta H^\circ = -17.722 \text{ kJ/mol}$$

The **intercept** = $\Delta S^\circ / R$

$$\Delta S^\circ = \text{intercept} \times R. \quad \Delta S^\circ = -3.2277 \times 8.314 \quad \Delta S^\circ = -26.829 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ \text{ at } T = 298 \text{ K}$$

$$\text{From } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

فان دير فالس أو الروابط الهيدروجينية الضعيفة أكثر من تكوين روابط كيميائية قوية⁽³¹⁾. أما التغير في الإنتروبي (ΔS) فكان -26.83 $J/mol \cdot K$ ، وهي قيمة سالبة تدل على نقص في العشوائية عند السطح الصلب أثناء عملية الامتزاز. يعزى هذا النقص إلى انتقال جزيئات الصبغة من المحلول المائي (حالة أكثر عشوائية) إلى سطح المادة الماصة (حالة أكثر انتظاماً)، وهو سلوك شائع في عمليات الامتزاز السطحية.

كما كانت قيم التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG) سالبة في جميع درجات الحرارة المدروسة، حيث تراوحت بين -9.73 إلى -8.66 kJ/mol ، مما يدل على أن عملية الامتزاز تلقائي حرارياً (Spon-taneous) ضمن النطاق الحراري المستخدم. إلا أن انخفاض القيمة المطلقة لـ ΔG مع ارتفاع درجة الحرارة يشير إلى أن التلقائية تقل تدريجياً بزيادة درجة الحرارة، وهو ما يتماشى مع الطبيعة الطاردة للحرارة لهذه العملية.⁽³²⁾ بناءً على هذه النتائج، يمكن الاستنتاج أن امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح CNC المعدل يتم بطريقة تلقائية وطاردة للحرارة، وأن آلية الامتزاز يغلب عليها الطابع الفيزيائي نتيجة التجاذبات الكهروستاتيكية والروابط الهيدروجينية الضعيفة بين المجموعات الوظيفية على سطح CNC والمجموعات السالبة في جزيئات الصبغة. كما أن تناقص العفوية مع زيادة الحرارة يؤكد أن الامتزاز يعتمد بدرجة كبيرة على القوى السطحية غير التساهمية⁽³²⁾.

$$\Delta G^{\circ} = (-17722) - (298 \times -26.82) = -17722 + 7.992 \approx -9.73 / \text{mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = (-17722) - (308 \times -26.82) = -17722 + 8.260 \approx -9.46 J / \text{mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = (-17722) - (318 \times -26.82) = -17722 + 8.528 \approx -9.19 J / \text{mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = (-17722) - (328 \times -26.82) = -17722 + 8.796 \approx -8.93 J / \text{mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = (-17722) - (338 \times -26.82) = -17722 + 9.065 \approx -8.66 J / \text{mol}$$

تم حساب ΔG° في درجات حرارية مختلفة وكانت جميع النتائج سالبة. تم تحليل معطيات الاتزان الحراري لعملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء (Congo red) على مادة السليلوز النانوي المعدل (CNC) من خلال معادلة فان هوف، وذلك بدراسة العلاقة بين ($\ln K_D$) و ($T/1$) في درجات حرارة مختلفة. أظهرت النتائج في الشكل (10) أن العلاقة خطية بمعامل تحديد مرتفع ($R^2 = 0.988$)، مما يشير إلى توافق البيانات مع معادلة فان هوف وإمكانية الاعتماد عليها لاشتقاق المعاملات الثرموديناميكية.

تم حساب التغير في المحتوى الحراري (ΔH) ووجد أنه يساوي -17.72 kJ/mol ، مما يدل على أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة (Exothermic). يشير هذا السلوك إلى أن ارتفاع درجة الحرارة يقلل من كمية المادة الممتزة، وهو ما يؤكد أن الامتزاز يحدث بشكل أفضل عند درجات حرارة منخفضة. كما أن القيمة السالبة لـ ΔH ذات المقدار المنخفض نسبياً تشير إلى أن العملية يغلب عليها الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)، والذي يعتمد على قوى



الشكل (17): نسبة إزالة صبغة الكونغو الحمراء

المصادر

1. Hubbe, M. A., Daystar, J. S., Venditti, R. A., Pawlak, J. J., Zambrano, M. C., Barlaz, M., & Pires, S. (2025). Biodegradability of Cellulose Fibers, Films, and Particles: A Review. *BioResources*, 20(1).
2. French, A. D. (2017). Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. *Cellulose*, 24(11), 4605-4609.
3. Zhang, Q., Zhu, E., Li, T., Zhang, L., & Wang, Z. (2024). High-value utilization of cellulose: intriguing and important effects of hydrogen bonding interactions—a mini-review. *Biomacromolecules*, 25(10), 6296-6318.
4. Alderete, B. L., da Silva, J., Godoi, R., da Silva, F. R., Taffarel, S. R., da Silva, L.

الاستنتاج

أظهرت النتائج أن كفاءة إزالة صبغة الكونغو الحمراء بلغت أكثر من 90% عند التراكيز الابتدائية المنخفضة (100-110 mg/L)، ثم انخفضت تدريجياً مع زيادة التركيز الابتدائي، مما يعزى إلى تشبع تدريجي في المواقع النشطة على سطح السليلوز النانوي المعدل (CNC).

أظهرت نتائج الحركة لصبغة الكونغو الحمراء أن الامتزاز سريع في المراحل الأولى ويصل إلى حالة الاتزان خلال 45 دقيقة، مما يعكس وفرة المواقع النشطة وسرعة ارتباط الجزيئات في البداية. ازدادت كفاءة الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء بارتفاع pH، وبلغت قيمتها العظمى عند pH = 10، مما يدل على أن الامتزاز يتأثر بشكل كبير بشحنة سطح الماص وشكل الأيونات في المحلول.

11. Aljamali, N. M., Khdur, R., & Alfatlawi, I. O. (2021). Physical and chemical adsorption and its applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8.
12. Gunawardene, O. H., Gunathilake, C. A., Vikrant, K., & Amaraweera, S. M. (2022). Carbon dioxide capture through physical and chemical adsorption using porous carbon materials: A review. *Atmosphere*, 13(3), 397.
13. Chalghaf, R., Boubakri, S., Ahmed, Z., Hadrich, B., Amara, A. B. H., & Rhaiem, H. B. (2025). Efficient removal of Congo Red Dye using a MgAl-LDH/cuttlebone composite adsorbent. *BMC biotechnology*, 25(1), 104.
14. Magdy, A., Mostafa, M. R., Moustafa, S. A., Mohamed, G. G., & Fouad, O. A. (2024). Kinetics and adsorption isotherms studies for the effective removal of Evans blue dye from an aqueous solution utilizing forsterite nanoparticles. *Scientific Reports*, 14(1), 24392.
15. Sayed, M. A., Abdelhameed, R. M., Badr, I. H., & Abdel-Aziz, A. M. (2025). Efficient adsorptive removal of hazardous congo red dye using Ce-BTC@ micro-crystalline cellulose composite. *Scientific Reports*, 15(1), 19734.
16. Çiçekçi, A., Sevim, F., Sevim, M., & Kavcı, E. (2025). Adsorption Capacity, Reaction Kinetics and Thermodynamic Studies on Ni (II) Removal with GO@ Fe₃O₄@ Pluronic-F68 Nanocomposite. *Polymers*, 17(15), 2141.
17. Qin, W. H., Li, M. X., Zhang, Y. B., Li, P., ... & Picada, J. N. (2021). Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after advanced oxidation process treatment. *Chemosphere*, 263, 128291
5. Hashemi, S. H., & Kaykhaii, M. (2022). Azo dyes: sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods. In *Emerging freshwater pollutants* (pp. 267-287). Elsevier.
6. Saini, R., & Choudhary, K. (2025). Toxic potential of Azo dyes: A broader Understanding. In *Hazardous Chemicals* (pp. 469-481). Academic Press.
7. Lekshmi, G. S., Ramasamy, T., Bazaka, O., Levchenko, I., Bazaka, K., Govindan, R., & Mandhakini, M. (2022). Antioxidant, anti-bacterial, and Congo Red dye degradation activity of AgxO-decorated mustard oil-derived rGO nanocomposites. *Molecules*, 27(18), 5950.
8. Siddiqui, S. I., Allehyani, E. S., Al-Harbi, S. A., Hasan, Z., Abomuti, M. A., Rajor, H. K., & Oh, S. (2023). Investigation of Congo red toxicity towards different living organisms: a review. *Processes*, 11(3), 807.
9. Tara, N., Siddiqui, S. I., Rathi, G., Chaudhry, S. A., Inamuddin, & Asiri, A. M. (2020). Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 16(1), 14-40.
10. Senkovska, I., Bon, V., Mosberger, A., Wang, Y., & Kaskel, S. (2025). Adsorption and separation by flexible MOFs. *Advanced Materials*, 2414724.

22. Sudarsan, S., Murugesan, G., Varadavenkatesan, T., Vinayagam, R., & Selvaraj, R. (2025). Efficient adsorptive removal of Congo Red dye using activated carbon derived from *Spathodea campanulata* flowers. *Scientific reports*, 15(1), 1831.
23. Parimelazhagan, V., Chinta, A., Shetty, G. G., Maddasani, S., Tseng, W. L., Ethiraj, J., ... & Kumar, A. S. K. (2024). Process optimization and equilibrium, thermodynamic, and kinetic modeling of toxic Congo red dye adsorption from aqueous solutions using a copper ferrite nanocomposite adsorbent. *Molecules*, 29(2).
24. Bujdák, J. (2023). Controversial issues related to dye adsorption on clay minerals: a critical review. *Molecules*, 28(19), 6951.
25. Duodu, K., Ashong, G. W., Opoku, F., Boadi, N. O., & Agorku, E. S. (2025). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Congo red on nZVI/Zn-Al layered double hydroxide intercalated with PO₄³⁻ ion. *Discover Sustainability*, 6(1), 449.
26. Wang, H., Zhao, L., & Hou, W. (2024). Pseudo-second-order kinetic equation for describing the effect of sorbent and sorbate concentrations. *Langmuir*, 40(7), 3559-3568.
27. Miao, J., Xing, L., Ouyang, J., Li, Z., & Wang, X. (2023). Adsorption properties of anionic dyes on quaternized microcrystalline cellulose. *ACS omega*, 8(6), 5617-5624.
- Ebelegi, A., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2024). Efficient Sequestration of Congo Red Dye From Aqueous Solution Using corn husk. *arid zone journal of engineering, technology and environment*, 21(3), 702-716.
- W., Jia, R., Xiong, Y. S., ... & Zhang, S. Y. (2024). High capacity and selective adsorption of Congo red by cellulose-based aerogel with mesoporous structure: Adsorption properties and statistical data simulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 259, 129137.
18. Nagendran, V., Goveas, L. C., Vinayagam, R., Varadavenkatesan, T., & Selvaraj, R. (2024). Challenges and advances in nanocellulose-based adsorbents for dye removal: mechanisms and future directions. *Discover Applied Sciences*, 7(1), 14.
19. Tehrani, A. D., Tahriri, F., Najafabadi, A. K., & Arefizadeh, K. (2024). Preparation of new green poly (amino amide) based on cellulose nanoparticles for adsorption of Congo red and its adaptive neuro-fuzzy modeling. *International Journal of Biological Macromolecules*, 281, 136287.
20. Sayed, M. A., Abdelhameed, R. M., Badr, I. H. A., & Abdel-Aziz, A. M. (2025). Efficient adsorptive removal of hazardous Congo Red dye using Ce-BTC@ microcrystalline cellulose composite. *Scientific Reports*, 15, 19734. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-04085-2> [Nature](#)
21. Rasheed, A. A., Muhammad, H. S., Jakada, Y., & Salahudeen, N. (2025). Effect of Adsorbent Dosage on the Kinetics and Isotherms of Lead (II) Removal from Aqueous Solution Using corn husk. *arid zone journal of engineering, technology and environment*, 21(3), 702-716.

- Solutions Using Pamam Dendrimer–Silica Composite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(10), 624.
28. Wu, M., Zhang, Y., Feng, X., Yan, F., Li, Q., Cui, Q., & Li, B. (2023). Fabrication of cationic cellulose nanofibrils/sodium alginate beads for Congo red removal. *Iscience*, 26(10).
29. Huang, X., Hadi, P., Joshi, R., Alhamzani, A. G., & Hsiao, B. S. (2023). A comparative study of mechanism and performance of anionic and cationic dialdehyde nanocelluloses for dye adsorption and separation. *ACS omega*, 8(9), 8634-8649.
30. Chalghaf, R., et al. (2025). *Efficient removal of Congo Red dye using MgAl-LDH composites: thermodynamic and mechanistic study. Scientific Reports / PMC.* <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC12465848/>. PMC
31. Sayed, M. A., et al. (2025). *Efficient adsorptive removal of Congo Red dye using Ce-BTC@MCC composite: characterization and thermodynamic evaluation. Scientific Reports.* <https://www.nature.com/articles/s41598-025-04085-2>. Nature
32. Semwal, N., et al. (2023). *Adsorptive removal of Congo Red dye from its aqueous solution using Ag–Cu–CeO₂ nanocomposites: kinetics, isotherms and thermodynamic analysis. Scientific Reports / PMC.* <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC10682134/>. PMC

