

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مرودة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

عامر فاضل داود¹، عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي² و مرودة إسماعيل مبارك³¹جامعة ديالى-كلية العلوم-قسم الكيمياء^{2,3}جامعة تكريت-كلية التربية للعلوم الصرفة-قسم الكيمياءالخلاصة

في هذا البحث تم إزالة صبغة الأيوسين من المحاليل المائية على سطح نباتي (قشور الحنطة). تم تحديد زمن الاتزان لعملية الامتزاز فوجد إنه (120 min.) باستعمال مطيافية فوق البنفسجية - الأشعة المرئية وبينت النتائج أن أفضل وزن لسطح الماز هو (0.2 g). كذلك أجريت الدراسة في مدى من الدوال الحامضية (pH=1-10). تم استعمال أيزوثيرم (لانكماير، فرنديش، دوبرين و تمكين) إذ وجد أن أفضل أيزوثيرم هو أيزوثيرم دوبرين. وكذلك تم حساب كمية الامتزاز في مدى من درجات الحرارة (20-40 °C) فوجد إن كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا يبين ان التفاعل ماص للحرارة وتم حساب قيم الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز و دراسة حركية للامتزاز فوجد ان الامتزاز يتبع معادلة المرتبة الثانية الكاذبة وحسبت ثوابت السرعة والدوال الترموديناميكية للتنشيط للتفاعلين الامامي والعكسي.

كلمات مفتاحية: - الامتزاز، أيزوثيرمات، دراسة حركية، صبغة الأيوسين، قشور الحنطة.

Study Eosin Dye Adsorption on the Surface Wheat ChaffAmer Fadhil Dawood¹, Abd AL-Rahman Khudheir AL- Taie² and Marwa Ismail Mubarak³¹Diyala University - College of Science - Chemistry Department^{2,3}Tikrit University - College of Education for Pure Science - Chemistry Department

Received 4 May 2016 ; Accepted 5 June 2016

Abstract

In this paper has been removed from the Eosin dye aqueous solutions on the surface Plant (wheat chaff). It was determined to equilibrium time the process of adsorption and found that (120 min.) Spectroscopy using ultraviolet - visible rays and the results showed that the best weight for the surface of the adsorbent is (0.2 g). Moreover, the study was conducted in a range of acidic state (pH = 1-10). Isotherm been used (for Langmuir, Freundlich, Dubinin, Temkin) as it was found that the best Isotherm is Isotherm Dubinin. And the amount of adsorption was

calculated in the range of temperatures (20-40 °C) and found that the amount of adsorption increasing with increasing temperature and this shows that the interaction endothermic was calculated valuable thermodynamic functions and was conducted kinetic study of the adsorption and found that the adsorption follows the equation second false constants were calculated velocities and thermodynamic functions activation of front and reverse reaction.

Keywords:-adsorption, Isotherms, Kinetic study, Eosin dye, Wheat chaff.

المقدمة

إنّ التلوث من المشاكل التي تتطلب معرفة كيفية التخلص منها والانسان له الدور الواضح يلعبه افي تفاعمها (1). ومن أحد أنواعه التلوث البيئي والذي يشمل تلوث التربة بسبب المواد الكيميائية (2)، وتلوث الهواء الذي يحدث بسبب احتراق الغابات والمركبات المتطايرة السامة وتلوث المياه الجوفية بسبب المركبات العضوية واللاعضوية المتسربة إلى المياه. ان تلوث المياه الجوفية ومياه الصرف الصحي يأتي أيضا من المؤسسات العامة والتجارية لنفايات الصناعية السائلة (3). ان من الصناعات التي تزيد مشكلة تلوث مياه الصرف الصحي هي صناعات صبغ المنسوجات والمواد الغذائية والمواد البلاستيكية التي تستخدم الأصباغ من أجل تلوين منتجاتها (4) فالإنتاج السنوي من أصباغ الغزل ونسيج تكون أكثر من 8×10^6 tonnes في عام 1990 منها 10% يتم تفريغها كنفايات سائلة (5) ولوحظ أنّ العديد من هذه الصبغات مسرطنة والمواد المسرطنة هي المواد الكيميائية التي تسبب مرض السرطان (6). توجد طرق عدة لمعالجة تلوث المياه منها التناضح العكسي والتبادل الايوني والاكسدة الكيميائية والترشيح والامتزاز ويعد الامتزاز إحدى الطرق الأمنة والفعالة في معالجة تلوث المياه والامتزاز باستخدام الكربون المنشط هو الأكثر انتشارا وسبب ذلك أنّ مسامية الكربون العالية. إنّ عملية إزالة الصبغة عن طريق الامتزاز باستخدام ماز بأقل تكلفة عملية ناجحة اقتصاديا ومن أمثلة المواد المازة هي قشور الحنطة وقشور الأرز وقشور الفاكهة والخشب (7). وهناك نوعين من الامتزاز كيميائي وفيزيائي وهناك عدة عوامل تؤثر على الامتزاز منها حجم الجزيئات الممتزة ومسامية السطح الماز ودرجة الحرارة وزمن الاتزان والدالة الحامضية.

المواد والطرق

المواد والأجهزة

الصبغة التي استعملت في هذه الدراسة هي صبغة الأيوسين وتسمى أيضا (eosin yellowish، eosin Y ws). إنّ المادة المازة (السطح) التي تم استعمالها في هذه الدراسة هي قشور الحنطة التي تم الحصول عليها من سايلوا-ديالي إذ تم غسل قشور الحنطة عدة مرات لإزالة الشوائب ومن ثم تم تجفيفها في الفرن لمدة ساعتين وبدرجة حرارة 120 مئوية ومن ثم طحنت بشكل مسحوق بقطر $75 \mu\text{m}$. إمّا الأجهزة التي استخدمت فهي: -مطياف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Visible) لتحليل ومعرفة تركيز المادة الممتزة عند التوازن وحمام مائي ذي هزاز ومسيطر على درجة حرارته.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

طريقة العمل

تم تعيين أيزوثرمات الامتزاز لصبغة الأيوسين من خلال تحضير عشرة تراكيز من (2-20 ppm) من التركيز الأصلي لصبغة الأيوسين والذي هو (25 ppm) إذ تم سحب (30ml) من كل تركيز ووضعت في قناني زجاجية سعة (50ml) وبتماس مع الوزن المحدد للسطح الماز والذي هو (0.2 g) لقشور الحنطة وتم تغطيتها جيدا ووضعت في حمام مائي مزود بهزاز بقوة (185 rpm) ومسيطر على درجة الحرارة عند 25 مئوية وبعد الوصول الى زمن الاتزان المحدد يتم ترسيحها وتوضع في انبوبة اختبار بلاستيكية وتوضع في جهاز الطرد المركزي لمدة (15 min) وبقوة (3500 rpm) ومن ثم تم ترسيحها مرة أخرى وقيست لها الامتصاصية وتم حساب كمية المادة الممتزة (Q_e mg/g) بحسب العلاقة التالية (8):-

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V_{sol} \dots \dots \dots (1)$$

وتم دراسة حركية الامتزاز لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة من خلال تحضير 18 قنينة زجاجية سعة (50ml) ويوضع في كل قنينة (30ml) من صبغة الأيوسين ذو تركيز (10ppm) و(0.2g) من قشور الحنطة ويتم تغطيتها بأطباق بلاستيكية ووضعها في الحمام المائي المزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة عند 25 مئوية وبعده مرور خمسة دقائق تسحب القنينة الأولى ويتم ترسيحها بأوراق الترشيح وتوضع في جهاز الطرد المركزي لمدة (15 min) وبسرعة (3500 rpm) ومن ثم يتم ترسيحها مرة أخرى وتقاس لها الامتصاصية عند الطول الموجي المثبت بجهاز المطيافية الأشعة المرئية - فوق البنفسجية وبعده مرور عشرة دقائق تسحب القنينة الثانية وتعاد نفس الخطوات التي اتبعت مع القنينة الأولى اي بعد مرور كل خمسة دقائق تسحب قنينة وهكذا لمدة (120 min) لقشور الحنطة. وتكرر العملية عند درجة حرارة 20,30,35,40 مئوية.

النتائج والمناقشة

تحديد زمن الاتزان

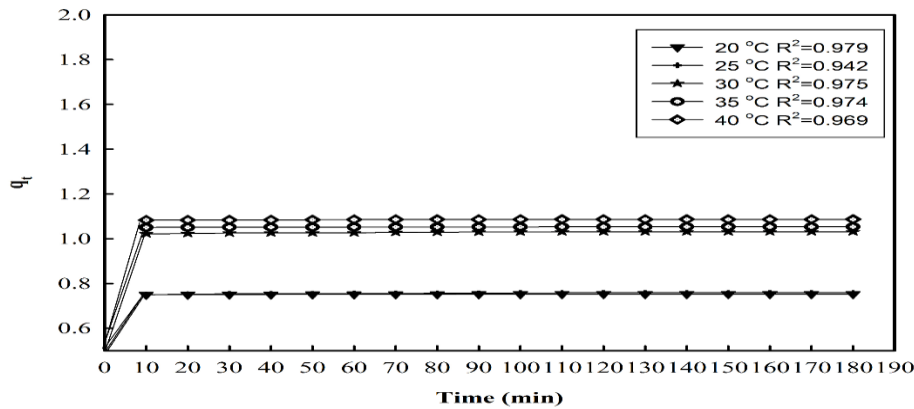
هذه الخطوة مهمة من البحث بإجراء دراسة حركية تهدف إلى متابعة تغير امتزاز لصبغة قيد الدراسة مع الزمن وتحديد الزمن اللازم لوصول نظام الامتزاز إلى التوازن وتمت الدراسة بتركيز ثابت من صبغة الأيوسين (10ppm) ودالة حامضية ثابتة وكمية ثابتة من السطح الماز (0.2 g). إذ أوضحت الدراسة ان عملية الوصول إلى حالة الاتزان في زمن (120 دقيقة) لقشور الحنطة، والنتائج موضحة في شكل (1) لقشور الحنطة.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود



شكل (1) زمن الاتزان لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة بدرجات حرارية مختلفة.

من خلال النتائج الموضحة أعلاه يتبين ان كمية المادة الممتزة بعد مرور 10 دقائق تزداد وتستمر هذه الزيادة الى زمن معين ثم تبدأ من بعدها تقل تدريجياً أو تثبت تقريباً (9) نجد ان بعد مرور 120 دقيقة تثبت كمية المادة الممتزة أي إن امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة يتطلب ساعتين للوصول الصبغة إلى الاتزان مع السطح. والسبب هو ان عند بداية الامتزاز تبدأ جزيئات الصبغة بدخول داخل مسامات السطح الماز (قشور الحنطة) إذ إن السطح يكون نشطاً جداً وله ألفة عالية نحو جزيئات الصبغة الى ان يتشبع السطح بجزيئات الصبغة بعدها تبدأ كمية المادة الممتزة تقل أو تثبت تدريجياً.

وزن السطح الماز

إن تأثير وزن سطح الماز على امتزاز صبغة الأيوسين تم دراسته من خلال تغير وزن السطح الماز (قشور الحنطة) ضمن مدى (0.05-0.5g) مع بقاء تركيز الأصلي لصبغة الأيوسين ثابت وهو (10ppm) والدالة الحامضية ثابتة والحرارة ثابتة عند (25 °C) وزمن ثابت (120 min) لسطح قشور الحنطة. إذ إن النتائج موضحة في شكل (2). ويمكن حساب نسبة المثوية للامتزاز (% adsorption) من العلاقة التالية: -

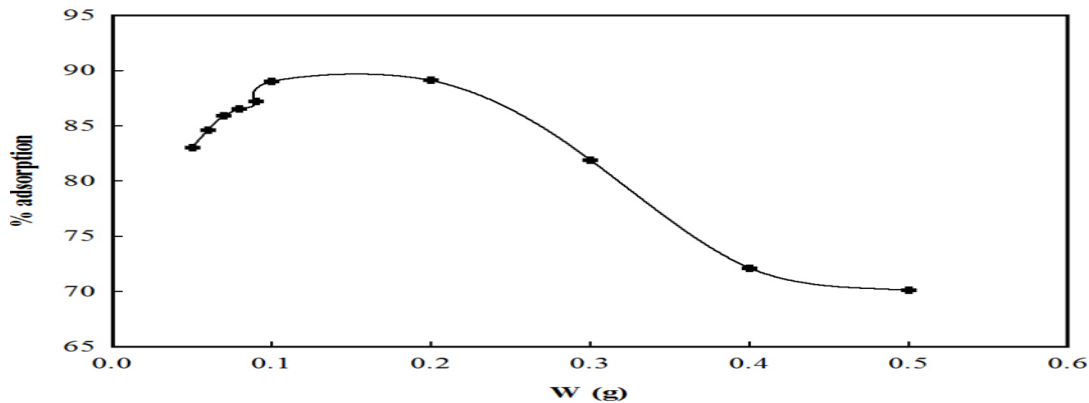
$$\% \text{adsorption} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

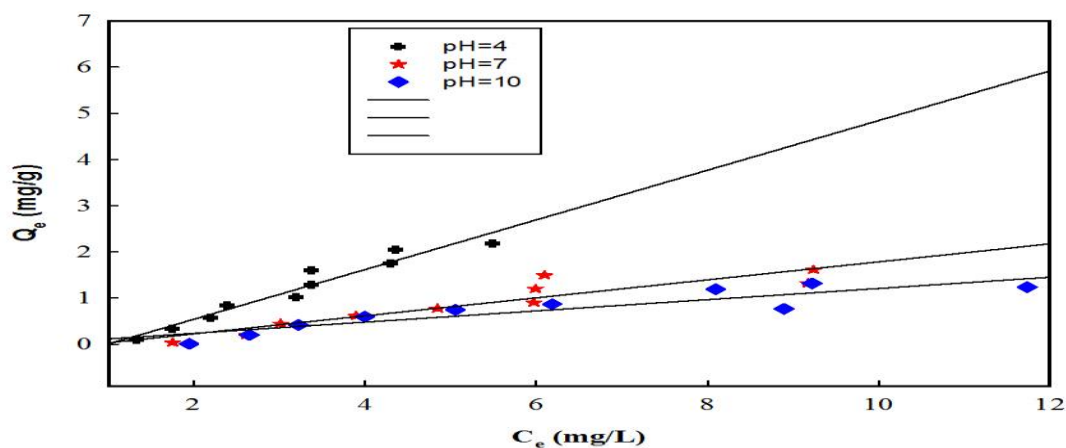


شكل (2) وزن السطح الماز ونسبة المئوية للامتزاز لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

إن نسبة المئوية للامتزاز نجد أنها تزداد مع زيادة وزن السطح الماز (قشور الحنطة) وصولاً إلى وزن (0.2g) إن السبب يعود إلى توفر كبير في مواقع التبادل أو زيادة المساحة السطحية التي يحدث عليها الامتزاز⁽¹⁰⁾

تأثير الدالة الحامضية

إن تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة تم دراسته بتغيير الدالة الحامضية ضمن مدى (4-7-10) وبتراكيز مختلفة من صبغة الأيوسين ضمن مدى (2-20ppm) مع الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة عند 25 °C وزمن الاتزان (120min). إذ إن النتائج موضحة في شكل (3).



شكل (3) تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة عند درجة حرارة 25 °C.

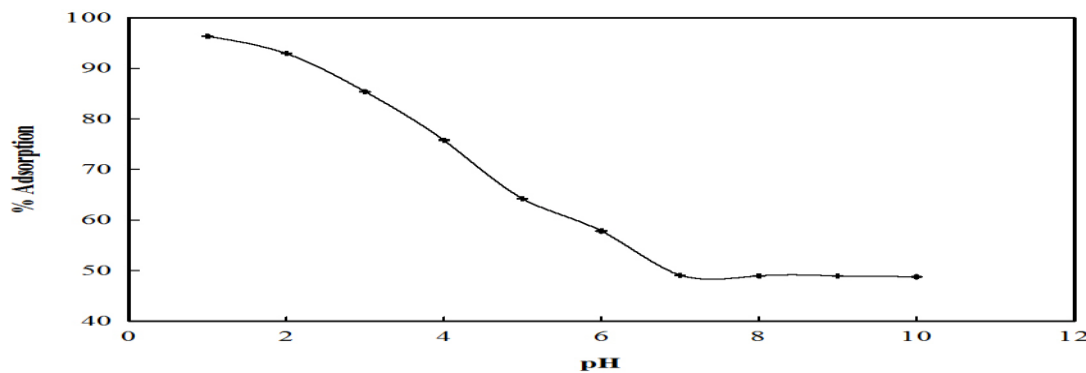
دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

إنّ الدالة الحامضية تؤثر على السطح الماز والمادة الممتزة وعلى التداخلات التي تحدث بينهما. تم التوصل إلى أنّ كمية الامتزاز لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة تقل مع زيادة الدالة الحامضية إنّ السطح يحتوي على مجاميع (OH) وفي المحلول الحامضي ذو (pH=4) تزداد الشحنة الموجبة على السطح نتيجة كثرة البروتونات، وان زيادة تركيز أيونات الهيدروجين يعمل على إزاحة (Na⁺) من مجاميع (-ONa-CO₂) في صبغة الأيوسين ويحل محلها من غير أنّ يغير في اللون أو الطول الموجي الأعظم لذلك نسبة التداخل تزداد بين الصبغة والسطح من خلال الارتباط بين ذرات الأوكسجين لصبغة الأيوسين والسطحين. بالتالي يزداد ميل الصبغة للارتباط بسطح أكثر من ميلها للارتباط بجزيئات المذيب. لذلك تزداد كمية المادة الممتزة في الوسط الحامضي. إمّا في الوسط القاعدي ذو (pH=10) فتقل النسبة المئوية للامتزاز فيعزي إلى تحول هذه الصبغة إلى ملح إذ تتحول مجموعة الهيدروكسيل إلى ايون الفينوكسيد مولدة شحنة سالبة على ذرة الأوكسجين وبذلك تزداد قابليتها على الذوبان بسبب قابليتها على التداخلات الجزيئية في وسط الامتزاز وبذلك تضعف من نسبة الامتزاز. وإنّ السطح سوف يكتسب شحنة سالبة من خلال المحلول. وإنّ مجموعات الهيدروكسيل تعمل على سحب (Na⁺) من صبغة الأيوسين من مجموعة (-ONa-CO₂) وتجعل هذه المجموعة تحمل شحنة سالبة ولكن من دون تغير اللون أو الطول الموجي الأعظم. بالتالي سوف يحدث تنافر شديد للشحنات المتماثلة للصبغة والسطحين فتقل كمية المادة الممتزة على السطح لحدوث تنافر الالكتروستاتيكي بينهما. إمّا عند دراسة أفضل دالة حامضية لسطح فقد وجدت عند (pH=1) إذ كلما يكون الوسط حامضي تزداد نسبة لمئوية للامتزاز (% adsorption) ونتائج موضحة في شكل (4)



شكل (4) تأثير تغير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للامتزاز لصبغة الأيوسين على سطح مخلفات دبس التمر.

تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الأيوسين في مدى (20-40 °C) على سطح قشور الحنطة. إنّ النتائج موضحة في شكل (5). النتائج تشير إلى أنّ كمية الامتزاز لصبغة الأيوسين تزداد مع زيادة درجة الحرارة. إذ يمكن تفسير ذلك على أنّ زيادة درجة الحرارة يعمل على زيادة المواقع الفعالة للامتزاز على السطح الماز وزيادة في مسامية السطح وزيادة حجم المسام في السطح الماز، وكذلك زيادة درجة الحرارة يعمل على زيادة معدل انتشار الجزيئات الممتزة على طبقة السطح الماز وقلة لزوجة المحلول وكذلك زيادة كمية الامتزاز نتيجة زيادة حركة جزيئات الصبغة بزيادة الطاقة الحركية

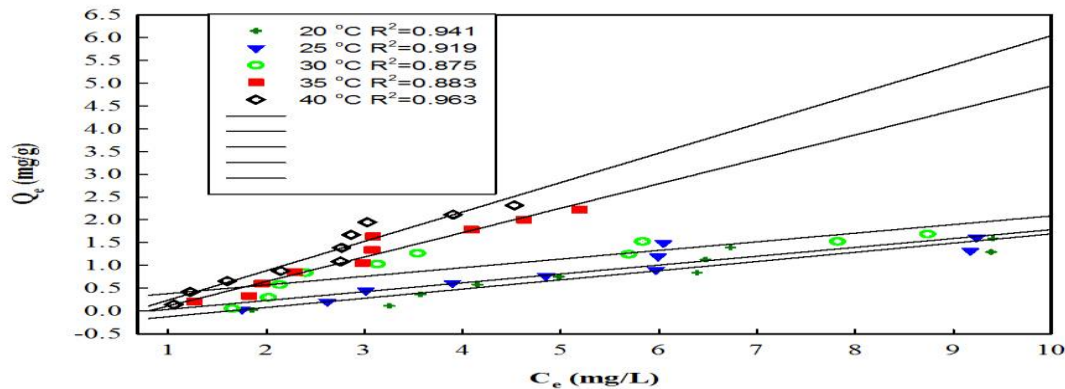
دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

(111,110). نتيجة تكسر قوى الارتباط بينهما. ويتطابق هذا الكلام مع الدوال الترموديناميكية والتي وجدت أن التغير في الأنتالبي (ΔH) هو موجب أي إن عملية الامتزاز ماصة للحرارة.



شكل (5) تأثير تغير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الايوسين على سطح قشور الحنطة.

حساب الدوال الترموديناميكية

تعد قيم الدوال الترموديناميكية مهمة جدا في تفسير الكثير من التفاعلات (ولاسيما عملية الامتزاز) من حيث اتجاه سيرها وطبيعة القوى المسيطرة عليها فضلا عن أنها تعطي وصفا جيدا عن طبيعة انتظام الجزيئات في الانظمة المختلفة الناتجة عن التداخلات الجزيئية بجميع انواعها. إذ تمثل قيمة الحرارة أو الأنتالبي (ΔH) مقياسا مباشرا لقوى التداخل بين الجزيئة الممتزة والسطح الماز وتم حساب قيمة الأنتالبي باستخدام معادلة فونت هوف والتي هي:-

$$K_C = A e^{-\Delta H^0/RT} \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln X_m = -\frac{\Delta H^0}{RT} + k \dots \dots \dots (4)$$

إذ إن:-

$\ln X_m$ = أظم كمية ممتزة (mg/g). k = ثابت معادلة فانت هوف. R = الثابت العام للغازات (8.314 J/mol.K). T = درجة الحرارة بالكلفن. من خلال رسم العلاقة بين $\ln X_m$ ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) نحصل من الميل على (ΔH^0) كما في شكل (6). ونتائج الدوال الترموديناميكية موضحة في جدول (1). ويمكن الحصول على التغير في الطاقة الحرة (ΔG^0) والتي يتم التعرف من خلالها على تلقائية أو عدم تلقائية التفاعل من العلاقة التالية:-

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \dots \dots \dots (5)$$

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

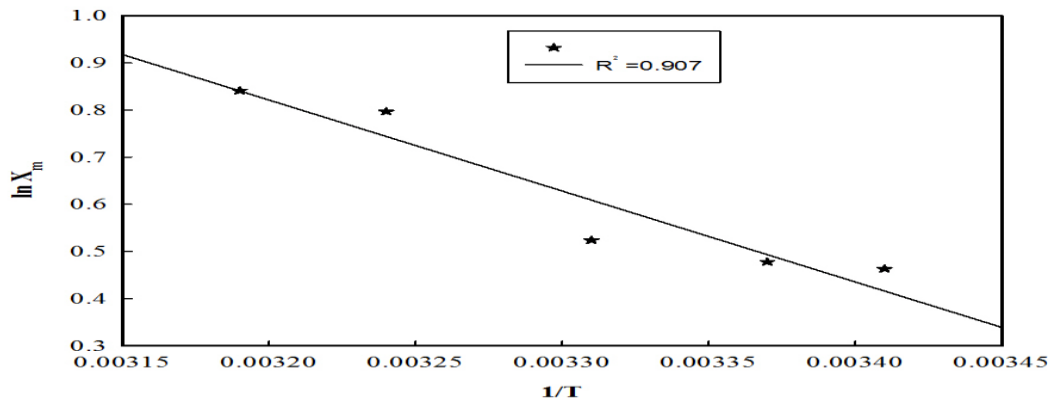
عامر فاضل داود

إذ تبين ان امتزاز صبغة الأيوسين على سطح تكون تلقائية ومن خلال علاقة جيبس يمكن تحديد التغير في الانتروبي (ΔS^0) من العلاقة التالية:-

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \dots \dots \dots (6)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \dots \dots \dots (7)$$

إذ إنَّ تغير في الانتروبي لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة يكون موجب هذا يدل على ان جزيئات الممتزة صبغة لأيوسين مازالت في حركة مستمرة على السطح أكثر من المحلول.



شكل (6) كميات الامتزاز العظمى ($\ln X_m$) ودرجات الحرارة (T) المختلفة بكلفن (K) لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

جدول (1) قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة وبخمس درجات حرارية (20,25,30,35,40 °C).

C ₀ (mg/L)	Thermodynamic Function	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
20ppm	ΔH^0 kJ.mol ⁻¹	+16.036				
	ΔG^0 kJ.mol ⁻¹	-0.290	-0.377	-0.638	-2.680	-3.198
	ΔS^0 J.mol ⁻¹ K ⁻¹	+0.0557	+0.0551	+0.0550	+0.0607	+0.0614

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

حركية الامتزاز

أُجريت الدراسة الحركية على امتزاز صبغة الأيوسين باستخدام طريقة الوجبة (Batch method) وعند تركيز (10ppm) وفي مدى من الدرجات الحرارية (293-313K) مطلقة وتم تطبيق معادلة الآتي:-

$$\ln(a - x) = \ln a - k_1 t \dots \dots \dots (8)$$

أو

$$\ln(C_o - q_t) = \ln C_o - k_1 t \dots \dots \dots (9)$$

نحصل من الميل على ثابت سرعة للتفاعل الأمامي (K_1) من التقاطع على ($\ln q_e$) وتمثل هذه المعادلة المرحلة الابتدائية للتفاعل الأمامي إذ ان الحركية تمر بمرحلتين. وجد ان قيم معامل الارتباط (R^2) (correlation coefficient) هي (0.989, 0.970, 0.975, 0.973, 0.970) وبدرجات الحرارة التالية ($20, 25, 30, 35, 40$ °C) على التوالي كما في الشكل (7). وتم تحليل النتائج امتزاز صبغة الأيوسين وفق معادلات المرتبة الأولى الكاذبة لأرجركرين للتفاعل العكسي وهي تمثل مرحلة الثانية ومعادلة هي:-

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (K_1 + K_{-1})t \dots \dots \dots (10)$$

من خلال الرسم بين ($\ln (q_e - q_t)$) والزمن من ميل نحصل على ثابت السرعة للتفاعل الأمامي و ثابت السرعة للتفاعل العكسي. وجد ان قيم معامل الارتباط (R^2) (correlation coefficient) هي (0.852, 0.851, 0.913, 0.917, 0.931) وبدرجات الحرارة التالية ($20, 25, 30, 35, 40$ °C) على التوالي كما في شكل (8). وتم تحليل النتائج وفق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة⁽¹²⁾ وهي:-

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (11)$$

$$h = K_2 q_e^2 \dots \dots \dots (12)$$

وجد ان قيم معامل الارتباط (R^2) (correlation coefficient) هي (1.000, 1.000, 1.000, 1.000, 1.000) وبدرجات الحرارة التالية ($20, 25, 30, 35, 40$ °C) على التوالي كما في شكل (9). من قيم معامل الارتباط يتبين أنّ هذه المرتبة ملائمة لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة. من خلال النتائج إنّ عملية الامتزاز تمر بمرحلتين مرحلة ابتدائية تكون سريعة عملية الامتزاز عالية بحيث يصعب تتبع دراستها مركب ولا يمكن حساب طاقة التنشيط منها ويتبعها مرحلة بطيئة بعدها يصل النظام الامتزاز إلى حالة التوازن وعلى غرار التفاعلات المعاكسة وبلاستفادة من وصول الامتزاز إلى حالة الاتزان نستخدم نموذج لارجركرين. وعند دراسة عملية الامتزاز في درجات حرارية مختلفة وباستخدام معادلة أرهينوس والتي تصف العلاقة بين قيمة ثابت السرعة للتفاعل مع درجة الحرارة وهي:-

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (13)$$

والتي من خلال رسم العلاقة بين $(\ln k_1)$ مقابل مقلوب درجة الحرارة بكلفن نحصل من الميل على قيمة طاقة التنشيط للفاعل الأمامي ومن رسم العلاقة بين $(\ln k_{-1})$ مقابل مقلوب درجة الحرارة بكلفن نحصل من ميل على قيمة طاقة التنشيط للفاعل العكسي. وكذلك إن ثابت الاتزان يساوي حاصل قسمة ثابت السرعة التفاعل الأمامي على ثابت السرعة التفاعل العكسي كما في شكل (10) و شكل (11). إن متغيرات المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة مدرجة في جدول (2). ويمكن حساب الدوال الترموديناميكية لتنشيط لكلا الاتجاهين باستخدام المعادلات الآتية: -

$$\Delta H^* = E - RT \dots \dots \dots (14)$$

فيما يمكن حساب قيمة (ΔS^*) من معرفة قيمة معامل التردد أي إن: -

$$A = \frac{KT}{h} e^{(1 + \frac{\Delta S^*}{R})} \dots \dots \dots (15)$$

إذ إن K ثابت بولتزمان $(1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})$ و h ثابت بلانك $(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}^{-1})$ و A معامل التردد بوحدة الثانية ويؤخذ \ln لمعادلة الأخيرة مع إعادة الترتيب فتصبح كالآتي:-

$$\Delta S^* = R \left[\ln A \cdot \ln \left[\frac{KT}{h} \right] - 1 \right] \dots \dots \dots (16)$$

وتكون (ΔS^*) الناتجة بوحدة $(\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$. يمكن حساب طاقة الحرة للتنشيط بوحدة (J.mol^{-1}) من المعادلة الآتية :-

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots \dots \dots (17)$$

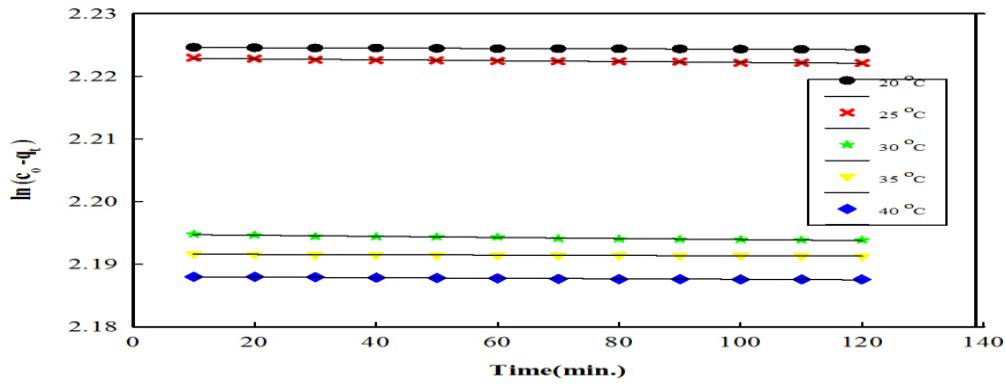
كذلك تشير القيم الموجبة (ΔH^*) إلى الطاقة العالية للمعقد الفعال (الحالة الوسطية) مقارنة مع الحالة الأولية والنهائية لعملية الامتزاز ويمكن حساب قيمة انتالبي الامتزاز من الفرق بين أنتالبي الامتزاز للتنشيط في الاتجاه الأمامي والعكسي (ومن الملاحظ أيضا ان قيم ثابت السرعة التفاعل بالاتجاهين تزداد مع زيادة درجة الحرارة). وإن قيمها مدرجة في جدول (3).

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

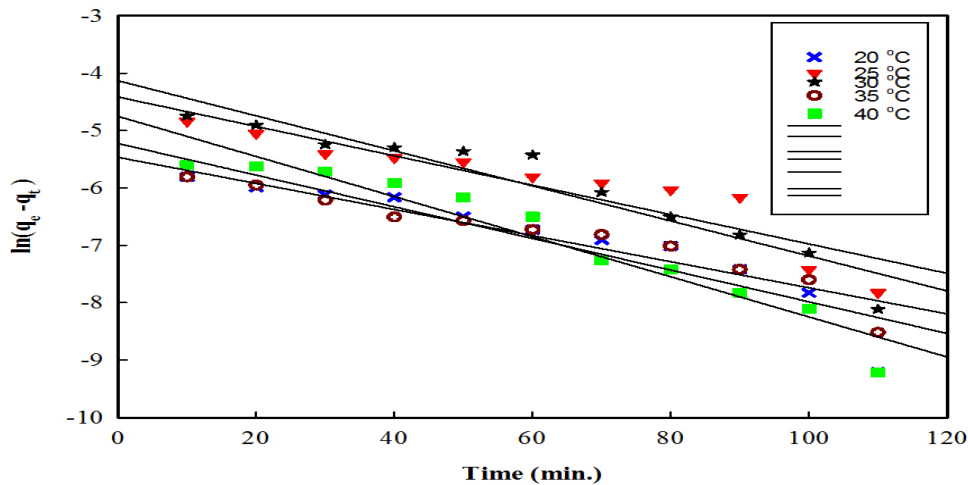
مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود



شكل (7) معادلة المرحلة الابتدائية للتفاعل العكسي لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.



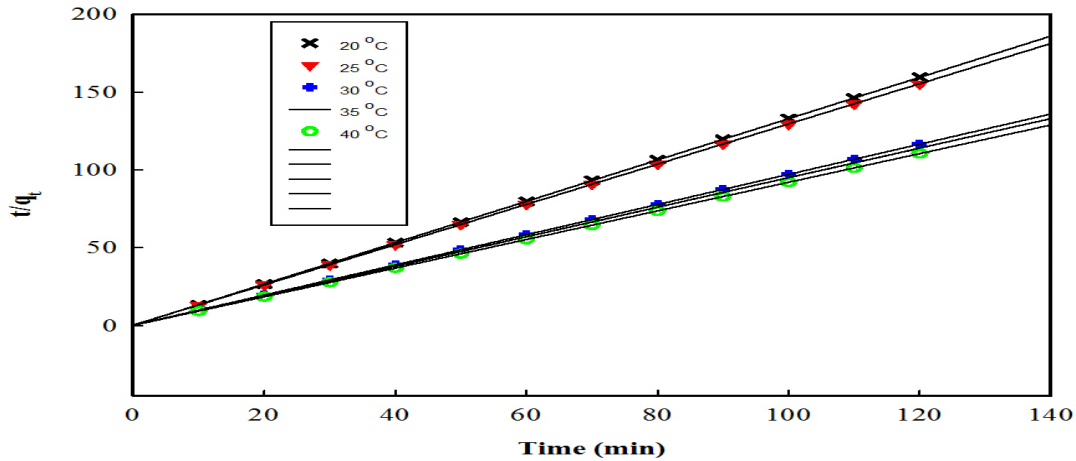
شكل (8) المرتبة الأولى الكاذبة لامتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

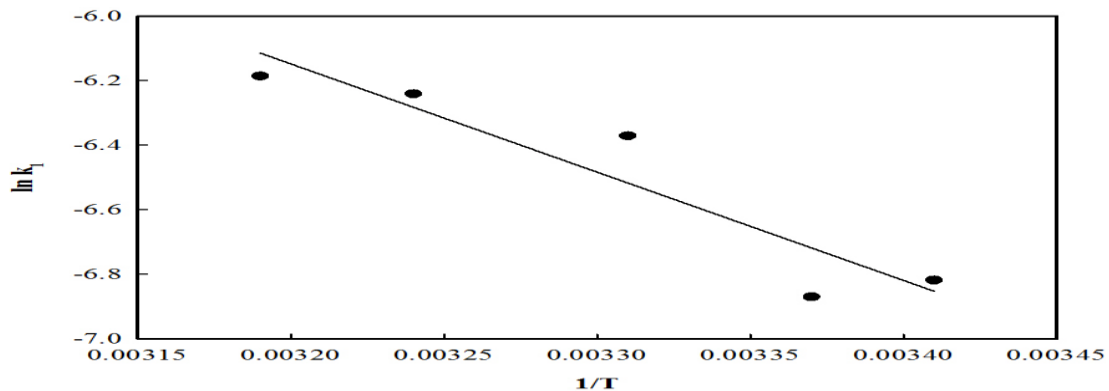
مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

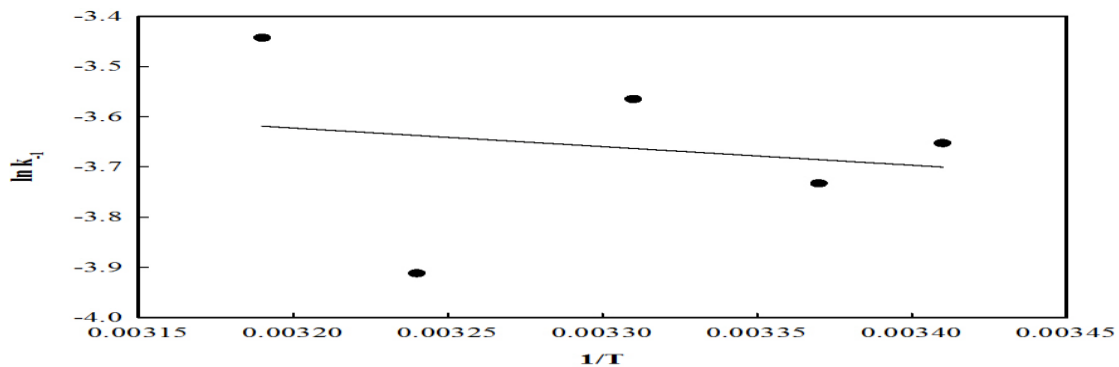
عامر فاضل داود



شكل (9) المرتبة الثانية الكاذبة لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة وبخمس درجات حرارية وعند تركيز .10ppm



شكل (10) معادلة أرهينوس لتفاعل بالاتجاه الأمامي لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.



شكل (11) معادلة أرهينوس لتفاعل بالاتجاه العكسي لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

جدول (2) متغيرات مرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة وبخمس درجات حرارية وعند تركيز 10ppm.

C ₀ 10ppm	T (c ⁰)	q _e (exp.)	pseudo-first -order			pseudo-second -order			
			q _e (calc.)	K ₁ min ⁻¹	R ²	q _e (calc.)	K ₂ g.mg ⁻¹ . min ⁻¹	H	R ²
	20	1.101	8.899	5.800	0.854	1.140	1.303	1.696	0.985
	25	1.083	8.917	3.966	0.984	1.083	17.75	20.820	1.000
	30	1.075	8.926	1.166	0.667	1.076	5.076	5.878	1.000
	35	0.833	9.170	1.056	0.825	0.834	5.809	4.043	1.000
	40	0.828	9.171	4.100	0.679	0.828	15.666	10.903	1.000

الجدول (3) ثوابت السرعة بالاتجاه الأمامي والعكسي ودوال الترموديناميكية للمعدن المنشط لامتنزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

T (c ⁰)	التفاعل بالاتجاه الامامي				التفاعل بالاتجاه العكسي			
	K ₁	ΔH*	ΔS*	ΔG*	K ₋₁	ΔH*	ΔS*	ΔG*
20	-6.676	2308.336	216.187	61034.513	-3.623	2154.921	238.451	68442.11
25	-6.334	2349.906	216.323	62114.526	-3.291	2196.491	238.592	68904.103
30	-6.137	2391.476	216.466	63197.903	-3.387	2238.061	238.730	70097.310
35	-5.884	2433.046	216.602	64280.646	-3.141	2279.631	238.867	71291.404
40	-6.141	2474.616	216.736	65364.180	-3.417	2321.202	239.001	72486.048
E*		127.6656				281.08054		

أيزوثرمات الامتنزاز

إنّ معلومات التي تعطيها أيزوثرمات الامتنزاز مهمة. إذ أنّها تعطي فكرة عن كيفية توزيع الجزيئات بين الطور السائل والطور الصلب عند وصول الامتنزاز إلى التوازن. تم دراسة أيزوثرمات الامتنزاز لصبغة الأيوسين بتركيز (20-20ppm) و بدرجات حرارية (20,25,30,35,40 °C) ونتائج موضحة في شكل (5). إنّ كل أيزوثرمات الامتنزاز لصبغة الأيوسين تشير إلى أنّها من نوع S بحسب تصنيف Giles. الأيزوثيرم من نوع S يعتمد على افتراضيات أيزوثيرم فرنديك، والتي تتضمن أنّ السطح الماز يكون غير متجانس. وهذه الخاصية عامة والسبب يعود إلى اختلاف مواقع الامتنزاز الغير مشبعة واختلاف الطاقة. إنّ نتائج الامتنزاز حللت وفق أيزوثيرم لانكماير الخطية كما في شكل (12) والتي هي: -

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

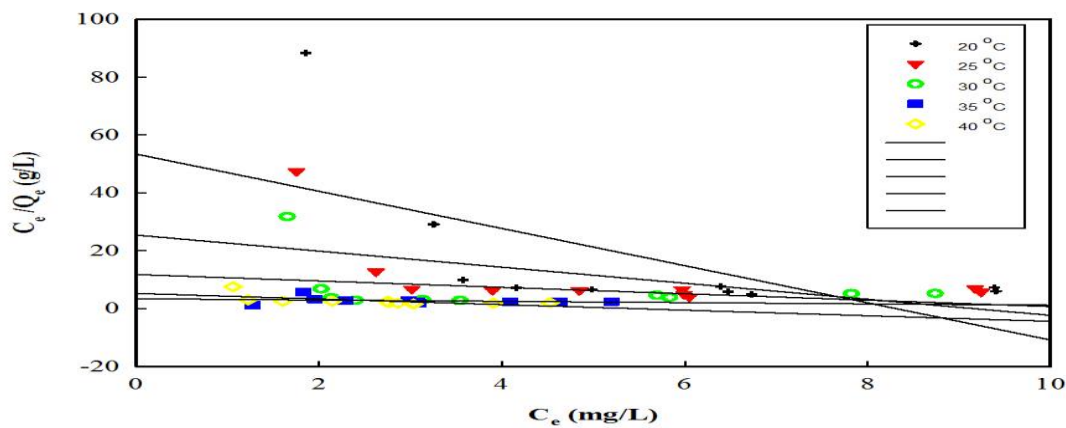
مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_1 q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \dots \dots \dots (18)$$

إنّ قيم معامل الارتباط (R^2) والتي تكون بين مدى (0.051-0.392) نلاحظ أنّها قليلة مما يدل على عدم ملائمة هذه المعادلة لنتائج امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة.

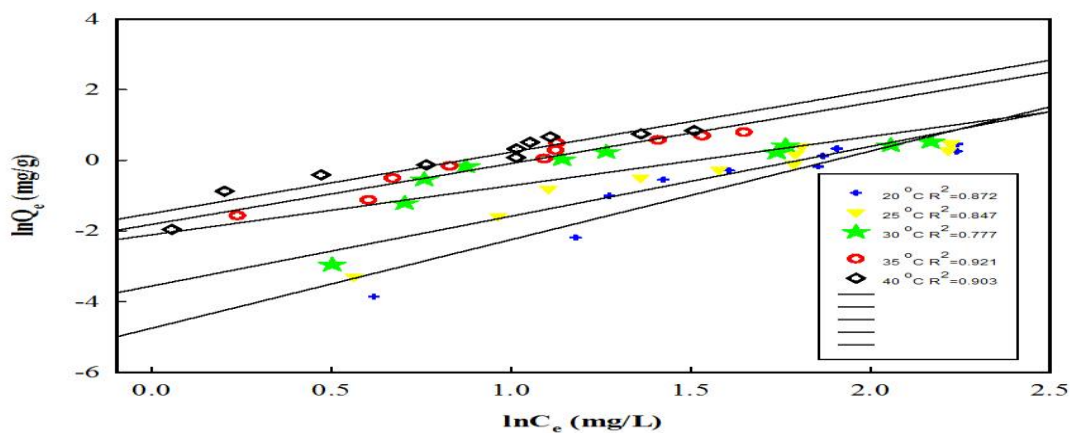


شكل (12) أيزوثيرم لانكماير لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

وتم تحليل نتائج امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة وفق أيزوثيرم فرنديخ الخطية والتي هي :-

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (19)$$

وننتائج موضحة في شكل (13). ومتغيرات أيزوثيرم فرنديخ موضحة في جدول (4).



شكل (13) أيزوثيرم فرنديخ لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

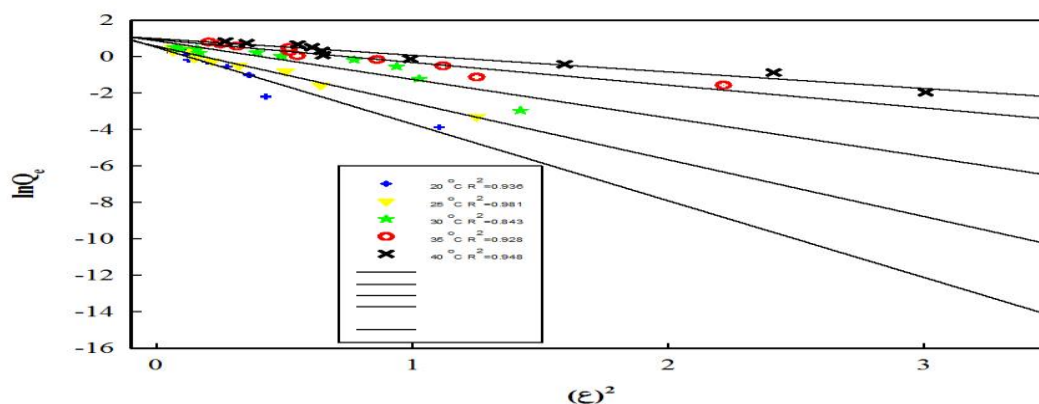
عامر فاضل داود

إنَّ قيم معامل الارتباط (R^2) والتي تكون بين مدى (0.777- 0.921) إذ نلاحظ ملائمة معادلة فرندلخ لنتائج امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة. إذا كانت ($n=1$) يدل على ان الامتزاز خطي وإذا كانت ($n>1$) يدل على ان الامتزاز فيزيائي وإذا كانت ($n<1$) يدل على ان الامتزاز كيميائي، إذ إنَّ قيم n تتراوح بين (0.399-0.718) فنجد أنَّها أقل من واحد مما يشير إلى أنَّ الامتزاز كيميائي (أي تربطه قوى كيميائية). إنَّ قيمة n تتراوح بين (1-10) يدل على ان الامتزاز جيد. وتم تحليل النتائج وفق أيزوثيرم دوبنين الخيطية والتي تعتبر أعم من لانكماير وفرندلخ على السطح الغير متجانس ومعادلته الخيطية (13) هي: -

$$\ln Q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots (20)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots (21)$$

إذ إنَّ: - (R) ثابت العام للغازات وقيمته هنا ($8.314 \cdot 10^{-3} \text{ KJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). إمَّا طاقة الامتزاز (E) فتحسب من خلال المعادلة التالية: $E = (-2\beta)^{-0.5}$ ونتائج موضحة في شكل (14). ومتغيرات أيزوثيرم دوبنين موضحة في جدول (4).



شكل (14) أيزوثيرم دوبنين لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

إنَّ معادلة الطاقة تعطينا تصور عن ميكانيكية الامتزاز، إذ إنَّ $E < 8 \text{ KJ/mol}$ يدل على ان القوى الفيزيائية هي المؤثرة على الامتزاز وان $E > 16$ يدل على انتشار الجزيئات وعندما تكون E بين (8-16) يدل على ان الامتزاز يوجه بواسطة التبادل الايوني الكيميائي، ونتائج الطاقة المدرجة في جدول (4) تتراوح بين (10.897-23.570) أي إنَّ الامتزاز كيميائي. كذلك نجد أنَّ الطاقة تزداد مع زيادة درجة الحرارة هذه يتلائم مع قيم الدوال الترموديناميكية التي تشير إلى أنَّ قيمة التغير في الأنتالبي موجبة أي ماصه للحرارة. ان قيم معامل الارتباط (R^2) تتراوح (0.843-0.981) نلاحظ من قيم عالي أي إنَّ هذه المعادلة تلائم امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة، كذلك نجد ان قيمة السعة القصوى للامتزاز (q_{\max}) تزداد

دراسة امتزاز صبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة

مروة إسماعيل مبارك

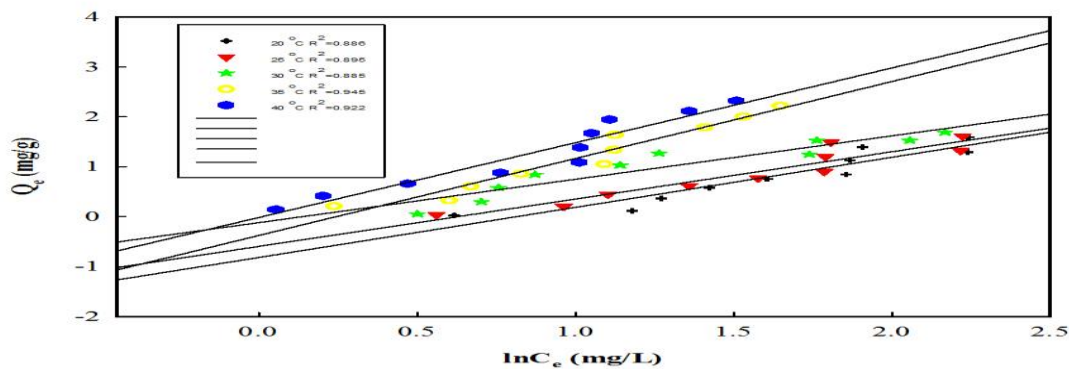
عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي

عامر فاضل داود

مع زيادة درجة الحرارة وهذه يتفق مع كمية المادة الممتزة التي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وتتراوح قيمها من (0.345-0.740). تم تحليل النتائج وفق أيزوثيرم تمكّن كما في شكل (15) والمتغيرات مدرجة في جدول (4).
والمعادلة الخطية هي:

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots \dots \dots (22)$$

من خلال قيم معامل الارتباط التي تتراوح بين (0.941-0.971) أنّها تلائم امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة ان أكثر معادلة تلائم امتزاز صبغة الأيوسين على السطح قشور الحنطة هي أيزوثيرم دو بنين وذلك من خلال قيم معامل الارتباط العالية لها.



شكل (15) أيزوثيرم تمكّن لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

جدول (4) متغيرات أيزوثيرم فرن دلخ ودوبنين وتمكّن لصبغة الأيوسين على سطح قشور الحنطة.

فرن دلخ				دوبنين				تمكّن		
T °C	K_F	n	R^2	β	q_{max}	E	R^2	K_T	B	R^2
20	0.0086	0.399	0.872	-0.00421	1.662	10.897	0.936	0.442	1.004	0.941
25	0.029	0.506	0.847	-0.00311	1.768	12.669	0.981	0.532	0.948	0.946
30	0.121	0.718	0.777	0.002114-	2.373	15.412	0.843	0.870	0.869	0.941
35	0.163	0.580	0.921	-0.001247	2.532	20.412	0.928	0.782	1.542	0.971
40	0.222	0.576	0.903	-0.000913	2.694	23.570	0.948	0.988	1.498	0.960

المصادر

1. Nassar, N.N., Marei, N.N., Vitale, G. and Arar, L.A. (2015), "Adsorptive removal of dyes from synthetic and real textile wastewater using magnetic iron oxide nanoparticles: Thermodynamic and mechanistic insights". Canadian Journal of Chemical Engineering, **93** (11), pp: 1965-1974.
2. Tadesse, B., Teju, E. and Megersa, N. (2015), "The Teff straw: a novel low-cost adsorbent for quantitative removal of Cr (VI) from contaminated aqueous samples". Desalination and Water Treatment, **56**(11),pp: 2925-2935.
3. Wang, Y., Tang, X.W. and Wang, H.Y. (2015), "Characteristics and mechanisms of Ni (II) removal from aqueous solution by Chinese loess". Journal of Central South University, **22** (11), pp: 4184-4192.
4. Memon, F.N. and Memon, S. (2015), "Sorption and Desorption of Basic Dyes from Industrial Wastewater Using Calix[4]arene Based Impregnated Material". Separation Science and Technology, **50** (8), pp: 1135-1146.
5. Foroughi-Dahr, M., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Shojamoradi, A. and Fatoorehchi, H. (2015), "Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste". Chemical Engineering Communications, **202** (2), pp: 181-193.
6. Ahmed, M.J. and Theydan, S.K. (2015), "Adsorptive removal of p-nitrophenol on microporous activated carbon by FeCl₃ activation: equilibrium and kinetics studies". Desalination and Water Treatment, **55** (2), pp: 522-531.
7. Ahmadi, M.A. and Shadizadeh, S.R. (2015), "Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: Static and dynamic conditions". Fuel, **159**, pp: 15-26.
8. Randhawa, N.S., Dwivedi, D., Prajapati, S. and Jana, R.K. (2015), "Application of manganese nodules leaching residue for adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution". International Journal of Environmental Science and Technology, **12** (3), pp: 857-864.
9. Cao, W., Dang, Z., Yuan, B.L., Shen, C.H., Kan, J. and Xue, X.L. (2014), "Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw". Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **20** (4), pp: 2603-2609.

10. Smaranda, C. 1, Gavrilesco, M .1 and Bulgariu, D. 2, (2010), "Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil ". Al. I .Cuza, University of Iași Romania.
11. Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P.,(2011), " Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk". Desalination, 265(1), pp: 159-168.
12. Douven, S., Paez, C.A. and Gomme, C.J. (2015), "The range of validity of sorption kinetic models". Journal of Colloid and Interface Science, 448, pp: 437-450.
13. Mondal, P. and George, S. (2015)," Removal of Fluoride from Drinking Water Using Novel Adsorbent Magnesia-Hydroxyapatite". Water Air and Soil Pollution, 226, p: 8.

