



Kinetic Study of Adsorption of Some Azo Dyes On A Thermally Catalyzed Local Bentonite Clay

Safwan.A.S.Aldbouni
University of Mosul
College of Education for
Pure Sciences
Department of Chemistry
Safwan76xxx@gmail.com

Ammar.A.H.Alkazraji
University of Mosul
College of Education for Pure Sciences
Department of Chemistry
ammarhamdoon@unomosul.edu.iq

Emad.A.S.Alhyali
University of Mosul
College of Education for
Pure Sciences
Department of Chemistry
emmadabd2006@yahoo.com/

DOI: [10.33899/edusj.1999.163310](https://doi.org/10.33899/edusj.1999.163310)

Received
29/ 08 / 2018

Accepted
02 / 10 / 2018

Abstract

The research is included studying the kinetic of the adsorption of two azo dyes synthesized in our laboratories on a local bentonite thermally activated. The efficiency and capacity of adsorption are calculated at the optimal conditions of adsorption. Such as the effect of dose, contact time, pH of adsorption medium and temperature.

Four kinetic models of adsorption namely, pseudo first and second order, Elovich, and intraparticle diffusion have been applied on the experimental data of the adsorption system under consideration. The results showed that, the studied systems are fitted to the pseudo second order model, and the adsorption process occurs in more than one mechanism. The activation energy of adsorption of the studied system in addition to the thermodynamic functions of activation of adsorption are estimated from studying the effect of temperature on the rate constant of adsorption.

Key words: Kinetics, adsorption, azo dyes, bentonite clay catalyst

دراسة حركية لامتماز بعض أصباغ الآزو على طين البنتونايت المحلي المحفز حراريا

صفوان عبد الستار	عمار أحمد حمدون	عماد عبد الاله الحبالى
جامعة الموصل	جامعة الموصل	جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة	كلية التربية للعلوم الصرفة	كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء	قسم الكيمياء	قسم الكيمياء
emmadabd2006@yahoo.com	ammarhamdoon@unomo.sul.edu.iq	Safwan76xxx@gmail.com

DOI: [10.33899/edusj.1999.163310](https://doi.org/10.33899/edusj.1999.163310)

القبول

2018 / 10 / 02

الاستلام

2018 / 08 / 29

الخلاصة

تضمن البحث دراسة حركية امتزاز صبغتين من اصباغ الازو المحضرة في مختبراتنا على طين البنتونايت المحفز حراريا. وقد تم حساب كفاءة الامتماز وسعته عند الظروف المثلى لنظام الامتماز مثل كمية المادة المازة وزمن التماس والدالة الحامضية لوسط الامتماز ودرجة الحرارة. وقد تضمن البحث تطبيق اربع نماذج حركية على نظام الامتماز قيد الدراسة وهي نموذج المرتبة الاولى والثانية الكاذبة ونموذج الوفيج والانتشار الجزيئي الضمني, واظهرت النتائج ان انظمة الامتماز قيد الدراسة تخضع لنموذج المرتبة الثانية وان هنالك اكثر من ميكانيكية تتحكم بعملية الامتماز في الانظمة المختارة لهذه الدراسة وكذلك حسب الدوال الثيرموداينميكية للامتماز وطاقة تنشيط الامتماز من خلال دراسة تأثير الحرارة على ثابت سرعة الامتماز.

الكلمات المفتاحية: حركية ، امتزاز ، اصباغ الازو ، طين البنتونايت المحفز

المقدمة

ان تلوث مصادر المياه يعد اهم المشاكل الرئيسية التي تواجه العاملين في مجال البيئة والتي تشكل تهديدا للحفاظ على الانظمة المائية الطبيعية. ان العديد من الصناعات مثل النسيجية وصناعة الورق والبلاستيك والاذغذية تخلف كميات كبيرة من فضلات المياه الملوثة. وان من بين هذه الملوثات هي الاصباغ. ان الصناعات المختلفة كالصناعات النسيجية تحدث وراءها انواع متعددة من الصبغات المحضرة والتي تطرح بكميات كبيرة الى مياه المخلفات الصناعية والتي تتفد بدورها الى البيئة فتكون بذلك سببا رئيسيا لمشاكل بيئية واسعة تلحق الضرر بالانظمة المائية الى النبات فالحيوانات ومن ثم تصل الى الانسان. ان التراكيب المتضمنة في فضلات المياه الناتجة من الصناعات النسيجية تتباين مع اختلاف طبيعة الصناعة النسيجية بذاتها. مع ذلك فان العديد من الصبغات مستقرة وليست قابلة للتحلل البيولوجي وتحول دون حصول فعاليات ضوئية في البيئة المائية عن طريق منعها اختراق الشمس. وبسبب التراكيب المعقدة للصبغات الصناعية فان مخلفات المياه في الصناعات النسيجية يكون من الصعب جدا معالجتها بالطرق التقليدية لان هذه الطرق تعد مكلفة وانها ليست بالكفاءة اللازمة لمعالجة المدى الواسع من الصبغات الموجودة في مياه المخلفات الصناعية. (1,2) لقد تم تطوير عدة تقنيات تقليدية لازالة التلوث من مياه الفضلات الصناعية مثل الترسيب والتبخير والترشيح والتبادل الايوني وعمليات التنافذ الغشائي والتخثر - والدمج كل هذه الطرق تمثل محددات وتتضمن طرائق معقدة ولا يمكن تطبيقها اقتصاديا. ويعد الامتماز احد اهم الطرق واكفائها في ازالة التلوث والذي تم استخدامه في تطبيقات متعددة

ومتكررة اكثر من بقية الطرق الاخرى بسبب بساطة في التصميم والتطبيق وقابلية استعادة المادة المازة بجانب انه لايلخف اوحال وترسبات قد تكون بحد ذاتها ملونة وعبأ على البيئة مثل ذلك الناتجة من عملية الترسيب الكيميائي وعمليات التخثير والدمج .(3,4) مع تطور الحاجة الى توفير مواد مازة كفوءة ورخيصة الثمن امرا ملحا . ومن بين اهم هذه المواد التي استخدمت كمواد مازة هي الاطيان واتي تم استخدامها بشكلها الكبير وبعد اجراء بعض التحويرات عليها (5) وقد تضمنت هذه الدراسة هذه الدراسة اختيار وكفاءة عدد من الاطيان لامتزاز عدد من الاصباغ الازو المحضرة في مختبراتنا . وقد تم استخدام الاطيان بعد تحضيرها حراريا ومن ثم اختيار الافضل منها لانجاز الدراسة المطلوبة والتي تضمنت ايجاد الظروف المثلى للانظمة قيد الدراسة كذلك دراسة الجزء الحركي من خلال تطبيق النماذج الحركية المستخدمة لدراسة انظمة الامتزاز . ان دراسة حركية الامتزاز تعد ذات اهمية كبيرة يمكن من خلالها التعرف على ميكانيكية حدوث عملية انتقال الكتلة وسرعة حركتها في المحلول المائي للنظام المدروس بعد تغلبة على القوى البيئية التي تحاول اعاقه وصول جزيئات الصبغة والارتباط بالسطح الماز . وفي دراسة تأثير درجة الحرارة على ثابت السرعة يمكن حساب طاقة تنشيط الامتزاز الذي يمكن ان يجهز الباحثين في هذا المجال بمعلومات قيمة لاسيما في تصميم وبناء الوحدات الريادية لمعالجة التلوث.

الجزء العملي

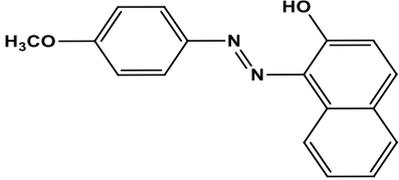
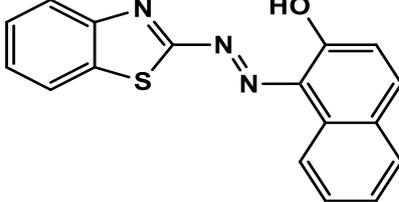
1- المادة الممتزة :

المادة الممتزة المستخدمة بهذا البحث هي عبارة عن صبغتين ازو حضرتنا في مختبرتنا من تفاعل باراميثوكسي انلين و2-امينو بنزائيز محضرت الأصباغ المستخدمة في هذه الدراسة من تفاعل باراميثوكسي انلين و-2امينو بنزوثايوزول مع بيتا نفتول عن طريق تفاعلات الأزوتة والاقتران وبالطريقة.(6)الصبغتين المحضرتين ميزتا بواسطة بعض خواصها الفيزيائية والمدرجة في الجدول (1)

2- المادة المازة:

اخترت كفاءة امتزاز عدد من الاطيان المحلية مثل السلايت والكاؤولين والبوكسايت وبيتوناييت قره تبة وبيتوناييت الصحراء الغربية والاتابلكايد.بعد سحقها وغسلها بالماء المقطر لعدة مرات ووضعت في بيكر كبير كي تكون بشكل عالق لفصل الدقائق الرملية وغير الطينية ثم فصلت عن طريق عزل الراشح بالسكب بالdecantation في بيكر اخر , ثم رشح العالق وجفف الطين بتعرضه لحرارة الشمس ثم فصل بالمناخل الجزيئية وحفظ للاستخدام في بقية الدراسة.

الجدول(1) يوضح اشكال الصبغات التي تم تحضيرها وصفاتها

اسم المركب	الصيغة التركيبية	اللون	M.Wt	درجة الانصهار م	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} L/mol
1(4-methoxy phenyl) azo-2-Naphthol (MOPABN)		أسود	278	166.0	365	2154
2-enzothiazol)(1 azo-2-naphthol (BTABN)		برتقالي	308	175	374	2451.7

3. تقدير تركيز المادة الممتزة

ان الطريقة التحليلية هي الاكفاء لتقدير المواد الممتزة (الاصباغ) كونها مواد ملونة هي الطريقة الطيفية. وقد استخدم جهاز المطياف (UV-VIS) من نوع و Spectrophotometer (T92+) المتوفر في مختبراتنا لتقدير تراكيز الصبغات في المحاليل قيد الدراسة وكخطوة اولى لإتمام العمل المزمع إنجازه في تحديد قيمة أقصى طول موجي (λ_{max}) لامتناص كل صبغة والتي عندها يتم تتبع تغير كمية المادة الممتزة مع الزمن وحسب طبيعة كل دراسة. ولإنجاز هذا العمل استخدم قانون بير لامبرت Lambert law Beer's لعمل منحنى معايرة عند قيمة λ_{max} لكل صبغة وذلك من رسم العلاقة بين الامتناص والتركيز وحسب المعادلة:

$$A = \varepsilon CL \text{-----}(1)$$

إذ ان (A) تمثل الامتناص و (ε) هو معامل الامتناص المولاري ($\text{Liter.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) و (C) هو تركيز الصبغة المولاري و (L) هو عرض الخلية ($L=1\text{cm}$).

وقد اعتمد منحنى المعايرة لتقدير كمية المادة الممتزة من قياس التركيز المتبقي للصبغة عند الاتزان (C_e) (mg/L) وعند ازمان مختلفة (C_i) (mg/L)

وقد استخدم مصطلح (q_e) (mg/g) للتعبير عن سعة امتزاز المادة الممتزة للصبغة بالمعادلة الآتية

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \text{-----}(2)$$

اذ ان C_i, C_e يمثلان التركيز عند الاتزان و التركيز الابتدائي للصبغة على الترتيب و (M) وزن المادة الممتزة (g) و (V) حجم محلول الصبغة المستخدم عند دراسة الامتناز كما يمكن حساب النسبة المئوية للصبغة الممتزة (الممتزة) أو ما يسمى بكفاءة الامتناز باستخدام المعادلة الآتية:

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \text{-----} (3)$$

4. طريقة الدفعة الواحدة:

انجزت هذه الطريقة من خلال رج كميات محددة من محاليل الصبغات بتراكيز مختلفة وباستخدام كميات متساوية من المادة الممتزة (الطين) وغيرت الظروف حسب نوع الدراسة المنجزة. وقد استخدمت دوارق مخروطية ذات سداد محكم الغلق وذلك لعدم تطاير المذيب لانجاز هذه الدراسة بعد اضافة الكميات المطلوبة من المادة الممتزة ومحلول الصبغة المناسب لكل دراسة وتثبيت الظروف جميعها الا المتغير المراد دراسته ورجت في هزاز ذو حمام مائي مبرمج من نوع (Julabo SW23) ويسرعة ثابتة (90 دورة/ ثانية) بعد ضبط درجة حرارته وباستخدام محرار زئبقي للمساعدة.

5. دراسة حركية الامتناز:

1- حضر محلول الصبغة وبتركيز ($5 \times 10^{-4} \text{M}$).

2- وضع (50) مل من المحلول في كل دورق من خمسة دوارق معدة للدراسة وتحتوي بداخلها على (0.075mg) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج مع ضبط الوقت ووضع فارق زمني بين كل دورق يكفي لترشيح الصبغة المتبقية.

3- رجت المحاليل بسرعة ثابتة داخل الهزاز والذي يحوي الحمام المائي والمثبت عند درجة حرارة معينة تم ضبطها مسبقاً، ثم رشحت المحاليل في ازمان مختلفة (5 و 10 و 20 و 30 و 40 و 50 و 60 و 90) دقيقة.

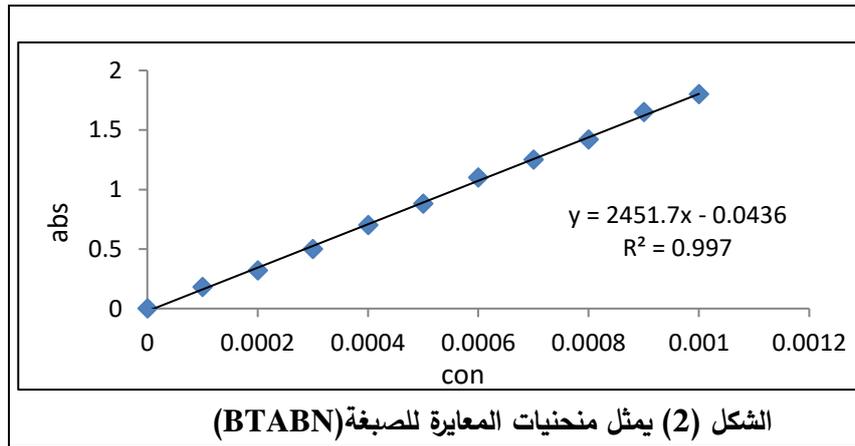
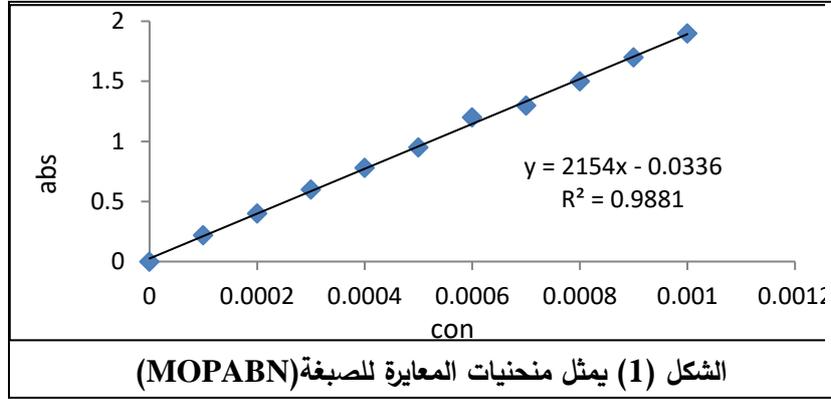
4- قدرت كمية المادة الممتزة والمتبقية باستخدام منحنى المعايرة للصبغة.

5- أعيدت العملية نفسها لجميع الصبغات قيد الدراسة وعند درجات حرارية (288 و 293 و 298 و 313 و 323) مطلقة، وقد تم تطبيق البيانات المحصل عليها على نماذج المعادلات الحركية .

النتائج والمناقشة

الطريقة التحليلية:

إن من أبرز متطلبات هذه الدراسة هي إيجاد طريقة تحليلية لتقدير كمية المادة الممتزة قبل وبعد عملية الامتزاز. وتعد الطريقة الطيفية من أفضل الطرائق التي يمكن أن تستخدم لهذا الغرض إذ تمتاز بدقتها وحساسيتها للتركيز الواطئة ولا تتضمن أية تداخلات مع مواد أخرى موجودة ضمن النظام المدروس .



اختيار المادة المازة :

في هذه الدراسة اختير عد من الأطيان كمادة مازة للصبغات قيد الدراسة وهذه الاطيان هي السلايت والكاولين والايوكسايت وبننونايت قره تبه والاتابلكايد فضلاً عن بنتونايت الصحراء الغربية وقد تم اختبار كفاءة هذه الاطيان كما هي وبعد تحفيزها حراريا عند درجات حرارية تراوحت في مدى (100-500 م°). والنتاصج المحصل عليها ادرجت في الجدول (2)

جدول (2) يوضح كفاءة امتزاز صبغة (BTABN) وبدرجة حرارة (20 م°) وبتركيز (M 5x10⁻⁴) ووزن (0.075g) من المادة المازة

اسم الطين	غير معالج	معالجة بدرجات حرارية (م°)				
		100	200	300	400	500
%Bentonite(w)	52.5	58.3	65.2	68.1	71.4	32.0
%Ataplgaid	40.2	48.6	40.1	52.2	68.2	34.9
%Bentonite(k.t)	35.7	37.2	41.2	48.3	50.6	11.8
%Bauxite	20.1	22.1	29.4	35.7	40.9	20.5
%Clite	18.1	19.8	13.2	13.8	14.0	3.0
%Alkaolin	13.1	14.7	14.5	15.6	15.8	7.3

من ملاحظة الجدول (2) نجد ان زيادة درجة الحرارة من الحالة الغير معالجة الى الحالة المعالجة حراريا وبمقدار (100 م°) في كل مرحلة انه يحسن من خواص الاطيان (المادة المازة) والتي يمكن عزها الى زيادة عدد المواقع المؤهلة للامتزاز فضلا عن ذلك زيادة حجم المساحات الموجودة على السطح الاطيان مما يحسن من كفاءة الامتزاز , وبعد درجة (400 م°) نلاحظ وبشكل عام نقصان في النسبة المئوية للامتزاز الاطيان وهذا يعود الى احتمالية طرح جزيئة ماء او اوكسجين من بين طبقات الطين وبالتالي تنهار الطبقات المكونة للطين ومسامتها وتفقد كفاءة الامتزاز . كذلك نلاحظ من خلال الجدول السابق انه افضل طين لعملية الامتزاز هو طين بينتونايت الصحراء الغربية ولهذا تم اختياره لاكمال الدراسات اللاحقه .

تأثير زمن التماس:

انجزت هذه الدراسة بعد تثبتت كل المتغيرات التي يمكن أن تؤثر في كفاءة الامتزاز مثل درجة حرارة وسرعة الرج وكمية المادة المستخدمة والدالة الحامضية والتركيز . والنتائج التي تم الحصول عليها أدرجت في الجدول (3) ولجميع المواد المازة المختارة لإنجاز هذه الدراسة.

جدول (3) تأثير الزمن على النسبة المئوية للامتزاز للصبغات قيد الدراسة باستخدام (0.075g) من الطين المعالج بنتونايت الصحراء الغربية (400 م°) وعند درجة حرارية (20 م°)

اسم المركب	Time(min)	C _i (mg/l)	C _t (mg/l)	q _e (mg/g)	النسبة المئوية الامتزاز %
MOPABN	5	(5x10 ⁻⁴ M)	46.6	61.6	66.4
	10		44.0	63.3	68.3
	20		43.1	63.9	68.9
	30		42.5	64.3	69.4
	40		41.9	64.7	69.8
	50		41.3	65.1	70.2
	60		41.2	65.2	70.3
	90		40.1	65.9	71.1
BTABN	5	(5x10 ⁻⁴ M)	50.6	68.9	67.1
	10		48.3	70.4	68.6
	20		47.5	71.0	69.1
	30		45.2	72.5	70.6
	40		44.8	72.8	70.9
	50		44.0	73.3	71.4
	60		43.9	73.4	71.4
	90		43.6	73.6	71.6

تشير النتائج التي تم الحصول عليها لكفاءة ازالة الصبغات من محلول الامتزاز والمدرجة في الجدول رقم (3) إلى ان سرعة الامتزاز تكون عالية في الدقائق الخمس الأولى وإن حوالي (60-80%) من الامتزاز يحدث في هذه المدة في الصبغتين ثم تتباطأ سرعة الامتزاز إلى أن يصل إلى نسبه ثابتة تقريبا في زمن تراوح من 60-90 دقيقة وللصبغتين. يمكن تفسير ذلك إلى حقيقة توافر المواقع الفعالة والمؤهلة للارتباط على السطح الصلب (الطين) في البداية لحدوث عملية الامتزاز. ومع مرور الوقت فإن عدد هذه المواقع يتناقص ويؤدي ذلك إلى زيادة التنافس بين جزيئات الصبغة للارتباط على المواقع المتبقية فيزداد التنافر بينها مما يؤثر سلبا في سرعة وكفاءة ارتباطها بالسطح.

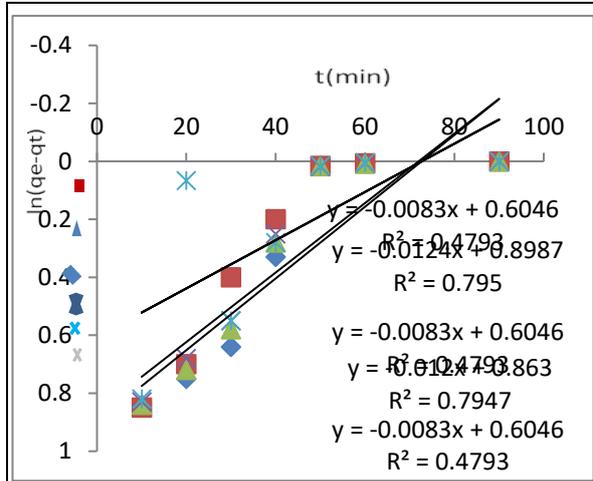
الدراسة الحركية للامتزاز:

إن ما يميز حركية الامتزاز أنها تحدث بأكثر من سرعة واحدة ثابتة كما هو المعروف عن دراسة حركية الامتزاز في الأنظمة العادية وبطاقة التنشيط ثابتة. وعليه يعد الامتزاز من الأنظمة الحركية المعقدة والتي تحدث بأكثر من سرعة. وبكلام آخر أكثر من طاقة تنشيط. ولهذا فقد اعتمدت تغير سعة الامتزاز (ملغم من المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة) مع الزمن بدل التركيز. وفي هذا البحث تم اختيار نموذج المرتبة الاولى والثانية الكاذبة لدراسة الحركية للامتزاز للنتائج التي تم الحصول عليها. معادلة المرتبة الأولى الكاذبة:

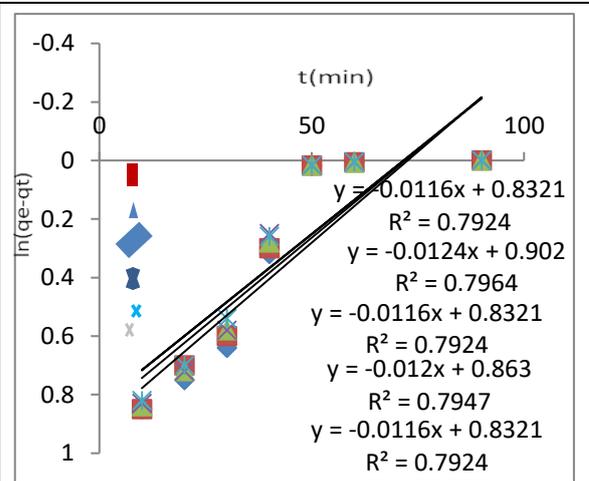
طبق انموذج المرتبة الأولى أو ما تعرف بمعادلة (Lagergren) على البيانات العملية للامتزاز للأصبغ المعتمدة بهذا البحث. وتم ذلك من خلال تطبيق المعادلة التالية:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \text{ ----- (3)}$$

حيث رسمت العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل الزمن (دقيقة) والتي يفترض أن تعطي علاقات خطية بميل مقداره $(-k_1)$ وتقطع المحور الصادي عند قيمة تساوي $(\ln q_e)$ (103,147,148).



شكل (4) يوضح العلاقة بين $\ln q_e - q_t$ مقابل t للمركب BTABN



شكل (3) يوضح العلاقة بين $\ln q_e - q_t$ مقابل t للمركب MOPABN

جدول (4) قيم وثوابت السرعة وسعة الامتماز النظرية والعملية للمرتبة الأولى وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من الطين بنتونيت الغربية المعالج

اسم المركب	Temp(K°)	q _e (calc) (mg/g)	K ₁ (gmg.min)	q _e (exp) (mg/g)	R
MOPABN	288	2.464	0.012	66.3	0.8900
	293	2.714	0.013	65.9	0.8918
	303	2.52	0.013	65.9	0.8970
	313	2.720	0.013	65.4	0.9119
	323	2.912	0.014	64.7	0.8899
BTABN	288	2.699	0.013	74.3	0.1554
	293	2.680	0.013	72.6	0.8948
	303	2.559	0.012	72.4	0.8949
	313	2.516	0.012	72.4	0.9088
	323	2.444	0.012	71.1	0.8960

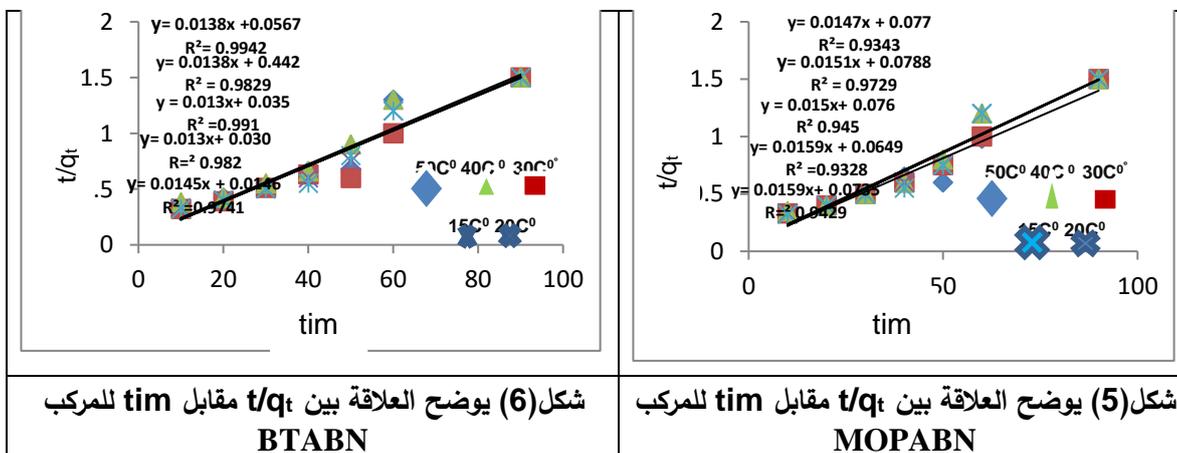
أن أنظمة الامتماز قيد الدراسة لا تخضع لتفاعل المرتبة الأولى الكاذبة يشار إلى ذلك من خلال معاملات الارتباط (R) الضعيفة والتي تراوحت بين (0.1554-0.9088) والتي يستدل منها على ضعف العلاقات الخطية المحصل عليها فضلاً عن عدم تطابق قيمة سعة الامتماز العملية والقيمة المحسوبة من الرسم البياني وعليه فإن القيم المحصل عليها من تطبيق الأنموذج الحركي تعد غير صحيحة ولا يمكن اعتمادها في تفسير الأنظمة المدروسة أو الاستدلال منها على أي نوع من القوى التي تحكم العلاقة بين المادة الممتزة (الصبغة) والمادة المازة (الطين المعالج) .

معادلة المرتبة الثانية الكاذبة: Pseudo second order equation

طبق انموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للامتماز باستخدام نفس المادة المازة (الطين المعالج) وعند نفس الظروف المعتمدة عند تطبيق معادلة المرتبة الأولى الكاذبة من درجة حرارة وتركيز الصبغات والدالة الحامضية والتي تم ذكرها سابقاً وقد حسبت قيم سعة الامتماز النظرية (q_{e cal}) وقيم ثابت السرعة (k₂) من خلال تطبيق المعادلة التالية:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

ورسم العلاقة البيانية بين (t/q_t) مقابل الزمن وحساب قيمة سعة الامتماز وثابت السرعة (k₂) من ميل ومقطع الخطوط المستقيمة المحصل عليها على التوالي



ثم استخدمت قيم ثابت معدل السرعة (k_2) لحساب معدل سرعة الامتزاز الابتدائية (h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)) من المعادلة (5).

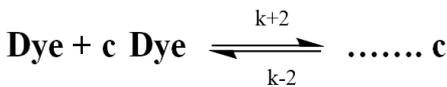
$$h = k_2 (q_e)^2 \text{ ----- (5)}$$

إن النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا النموذج الحركي على البيانات العملية للامتزاز لأنظمة المدروسة وعند درجات حرارية مختلفة تم ادراجها في الجدول رقم (5)

جدول (5) قيم وثوابت السرعة وسعة الامتزاز النظرية والعملية للمرتبة الثانية الكاذبة وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من طين بنتونايت الغربية المعالج

اسم المركب	Temp(K°)	qe(calc) (mg/g)	k ₂ (gmg.min)	h (mg.g.min)	qe(exp) (mg/g)	R
MOPABN	288	71.42	0.0025	12.75	66.3	0.9664
	293	66.6	0.0029	12.86	65.9	0.9859
	303	76.92	0.0048	28.4	72.4	0.9954
	313	66.6	0.0031	13.75	65.4	0.9705
	323	66.6	0.0035	15.52	64.7	0.9654
BTABN	288	76.92	0.0030	17.75	75.3	0.9969
	293	76.92	0.0038	29.22	73.6	0.9909
	303	76.92	0.0048	28.400	73.4	0.9954
	313	76.92	0.0056	33.13	73.1	0.9909
	323	71.43	0.0139	70.92	72.1	0.9869

عند النظر في النتائج المذكورة في الجدول (5) نجد أن هنالك تطابقاً كبيراً بين قيم ($q_e \text{ exp}$) المحسوبة عملياً مع تلك المحسوبة من الرسم البياني ($q_e \text{ cal}$) إضافة إلى ذلك فإن قيم (R) التي تم الحصول عليها كانت بين (0.9969-0.9664) وهذه تشير إلى علاقات خطية قوية عند تطبيق هذا النموذج الحركي على بيانات الامتزاز العملية على عكس ما تمت ملاحظته عند تطبيق نموذج معادلة المرتبة الأولى وهذا يعني ان الأنظمة المدروسة جميعاً وعند كافة الدرجات الحرارية في المدى المدروس تخضع لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة وإن دل ذلك على شيء فإنما يدل على ان قيمة ثابت السرعة لا يتأثر بتركيز الصبغة فقط وإنما لسطح المادة المازة وطبيعته دوراً فعالاً في تحديد قيمة ثابت معدل الامتزاز لأنظمة المختارة لإنجاز هذا البحث. بالإضافة إلى ما تم ذكره أعلاه تشير النتائج إلى أن قيم معدل السرعة الابتدائية للامتزاز (h) فضلاً عن قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز (k_2) تزداد مع زيادة درجة الحرارة ضمن المدى المدروس وهذا يمكن أن يعزى إلى أن زيادة درجة الحرارة تزيد الطاقة الحركية لجزيئات الصبغة مما يزيد من احتمالية وصولها إلى السطح الماز وارتباطها معه أو بكلام آخر ان زيادة درجة الحرارة تمكن عدد أكبر من الجزيئات على امتلاكها طاقة تنشيط كافية لارتباطها مع السطح الماز بصورة أسرع مما يؤدي إلى تباطؤ سرعة الامتزاز بشكل أكبر وهذا النتائج تتفق مع دراساتنا السابقة (7) فضلاً عن دراسات أخرى وجدت في الأدبيات (8,9). وبالاعتماد على ما تم الحصول عليه مسبقاً من أن الامتزاز في الأنظمة المدروسة هو من المرتبة الثانية الكاذبة ومن كونه عملية أو تفاعل عكسي يمكن التعبير عن عملية الامتزاز بالمعادلة الآتية:



وعليه فإن قيمة k_2 المحصل عليها هي القيمة الكلاية لحاصل ثابت سرعة الامتزاز k_{+2}

وثابت سرعة الابتزاز .

(k_{-2}) أي ان:

$$k_2 = k_{+2} + k_{-2} \dots\dots\dots (6)$$

ومن علاقة ثابت الاتزان لثابت السرعة الممثلة بالمعادلة الآتية:

$$K = k_{+2} / k_{-2} \dots\dots\dots (7)$$

ومن معرفة قيم K و k_2 يمكن حساب قيم كل من k_{+2} و k_{-2} وعند الدرجات الحرارية في المدى المختار لإنجاز هذه الدراسة القيم المحسوبة لـ k_{+2} و k_{-2} فضلاً عن قيم k_2 و K مدرجة في الجدول رقم (6).

جدول (6) يوضح قيم ثوابت السرعة وعند درجات حرارية مختلفة وعند تركيز $(5 \times 10^{-3} M)$ للصبغات قيد الدراسة وعند pH طبيعية

أسم المركب	Temp (K°)	K ثابت التوازن	k_2 (g.mg-1.min-1)	k_{+2} (g.mg-1.min-1)	k_{-2} (g.mg-1.min-1)
MOPABN	288	2.51	0.0025	0.00179	0.00071
	293	2.46	0.0029	0.00207	0.00083
	303	2.44	0.0048	0.00341	0.00139
	313	2.39	0.0031	0.00219	0.00091
	323	2.36	0.0035	0.00246	0.00104
BTABN	288	2.73	0.0030	0.00220	0.00080
	293	2.58	0.0038	0.00274	0.00106
	303	2.51	0.0048	0.00344	0.00136
	313	2.50	0.0056	0.00400	0.00160
	323	2.36	0.0139	0.00977	0.00413

ومن ملاحظة النتائج المدرجة في الجدول (6) نجد ان قيم ثابت سرعة الامتماز (k_{+2}) والابتزاز (k_{-2}) فضلاً عن قيمة ثابت سرعة الامتماز الكلي (k_2) تزداد مع زيادة درجة الحرارة وهذا يتفق مع المبادئ الكيميائية المعروفة من حيث أن زيادة درجات الحرارة تزيد من الطاقة الحركية للجزيئات فتزيد من احتمالية وصولها إلى السطح الصلب وحدوث الامتماز ضمن مدى الدرجات الحرارية المدروسة. إن التغير النمطي لثابت سرعة التفاعل مع درجات الحرارة يدعم كون عملية الامتماز هي من المرتبة الثانية وهو عكس ما تم ملاحظته في قيم (k_1) المحصل عليها من تطبيق معادلة التفاعل من المرتبة الأولى. ومن تطبيق معادلة ارهينيوس

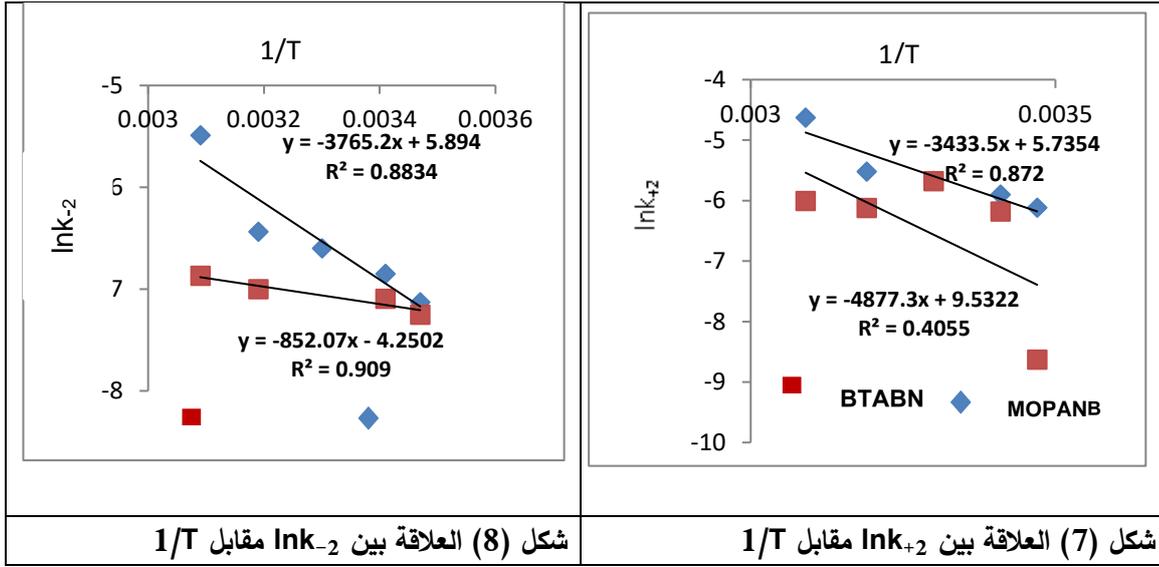
$$k = Ae^{-E^*/RT} \dots\dots\dots (8)$$

على البيانات المحصل عليها من تأثير درجة الحرارة في معدل سرعة الامتماز و كذلك رسم العلاقة بين كل من $\ln k_{+2}$ و $\ln k_{-2}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة وكما في الأشكال (7,8) فقد تم حساب طاقة تنشيط الامتماز (E_{+2}) وطاقة تنشيط الابتزاز (E_{-2}) على التوالي. ثم حسبت قيم الدوال الثرموداينميكية للتنشيط (ΔH^* و ΔG^* و ΔS^*) لكلا العمليتين الامتماز والابتزاز باستخدام المعادلات التالية:

$$\Delta H^* = E - RT \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta S^* = R \left[\ln A - \ln \left(\frac{KT}{h} \right) - 1 \right] \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots\dots\dots (11)$$



جدول (7) قيم الدوال الترموديناميكية للتنشيط بالاتجاه الامامي في درجة (288K°)

اسم المركب	E_{+2} (K.J.mol ⁻¹)	ΔH^* (K.J.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔG^* (K.J.mol ⁻¹)
MOPABN	40.547	38.152	-188.57	92.460
BTABN	28.541	26.146	-220.140	89.546

جدول (8) قيم الدوال الترموديناميكية للتنشيط بالاتجاه الخلفي في درجة (288K°)

اسم المركب	E_{-2} (K.J.mol ⁻¹)	ΔH^* (K.J.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔG^* (K.J.mol ⁻¹)
MOPABN	7.083	4.688	-185.78	48.80
BTABN	31.302	28.907	-218.80	91.98

ومن خلال ملاحظة النتائج المبينة في الجدولين اعلاه يمكن الإشارة إلى ما يأتي:

1. إن طاقة تنشيط عملية الابتزاز أعلى من طاقة تنشيط عملية الامتزاز وهذا يدعم أفضلية حدوث عملية الامتزاز فضلا عن كفاءة المادة المازة المستخدمة في ازالة الأصباغ من محاليلها المائية.
2. إن قيم انتروبي التنشيط ΔS^* السالبة والعالية في عملية الامتزاز مقارنة بتلك المحصل عليها من عملية الابتزاز تشير إلى أن الحالة الوسطية الناتجة عن ارتباط الصبغة بالسطح الماز (المعقد الوسطي) هي أكثر انتظاما من تلك الناتجة من العملية المعاكسة لها (الابتزاز) فضلا عن ارجحية حدوث عملية الامتزاز على الابتزاز.
3. إن القيم الموجبة والكبيرة لانتالبي التنشيط والطاقة الحرة للتنشيط في عملية الابتزاز مقارنة مع تلك المحصل عليها من عملية الامتزاز تدعم كون ان عملية الامتزاز في الانظمة المدروسة هي باعثة للحرارة وأنها تحدث بصورة تلقائية بعكس ما هو عليه الحال في عملية الابتزاز.

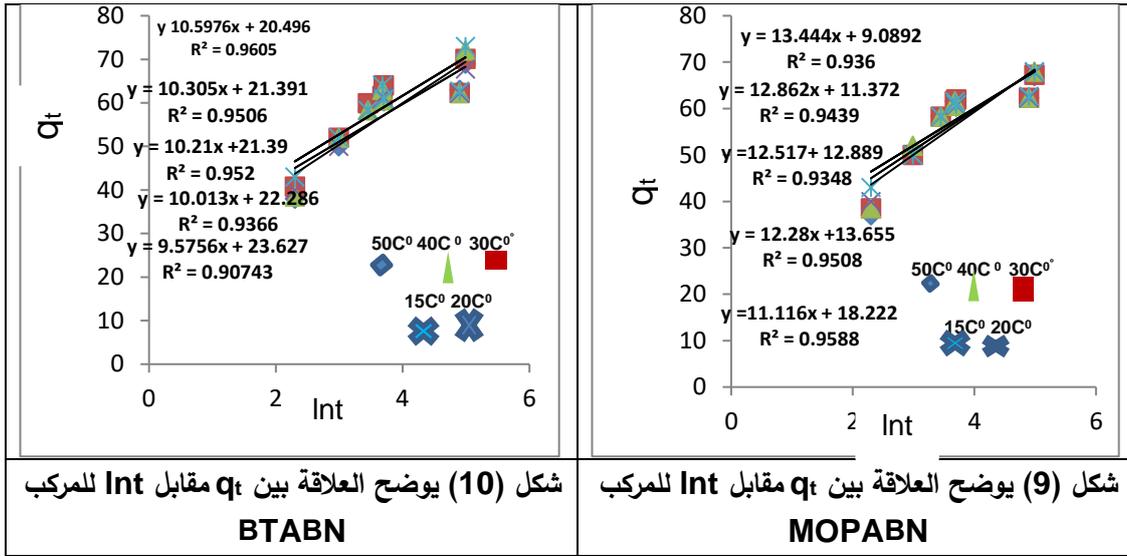
انموذج معادلة الوفيج:

تعد معادلة الوفيج إحدى النماذج المستخدمة والمعروفة في الدراسات الحركية للامتزاز. إن معادلة معدل السرعة

للتفاعل لهذا الانموذج تعتمد على سعة الامتزاز ويمكن التعبير عن هذه المعادلة بالصيغة التكاملية بالشكل الآتي:
(10)

$$qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t) \text{---(12)}$$

إذ إن (α) تمثل معدل سرعة الامتزاز الابتدائي ($\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) و (β) تمثل ثابت الابتزاز (g.mg^{-1}) خلال أية تجربة. وهما نوا علاقة بمدى تغطية المادة الممتزة للسطح الماز وطاقة التنشيط للامتزاز الكيميائي ويمكن تبسيط معادلة الوفيج من خلال افتراض كل من (chien) و (Clayton) إذ اعتبر $(\alpha\beta t \gg t)$, ولأجل حساب $(\beta\alpha)$ يجب أن نحصل على علاقة خطية من رسم (qt) مقابل $\ln(t)$ واللذان يمثلان قيمة كل من المقطع والميل على التوالي.



جدول (9) قيم وثوابت الوفيج (α, β) وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من طين بنتونيات الغربية المعالج

اسم المركب	Temp(K°)	β (g.mg)	α (mg g.min)	R
MOPABN	288	0.074	26.430	0.9674
	293	0.077	31.132	0.9710
	303	0.079	35.042	0.9664
	313	0.081	37.320	0.9746
	323	0.090	57.270	0.9787
BTABN	288	0.094	73.314	0.9797
	293	0.097	82.175	0.9746
	303	0.097	82.913	0.9757
	313	0.099	92.699	0.9674
	323	0.104	112.842	0.9523

من خلال ملاحظتنا للشكال (9,10) نجد أن أغلب الخطوط المستقيمة كانت جيدة نوعا ما وبمعاملات ارتباط (R) تراوحت بين $(0.9523-0.9797)$ من ناحية أخرى نجد ان قيم معدل سرعة الامتزاز الابتدائي (α) تزداد مع زيادة درجة الحرارة ضمن المدى المدروس ومع توفر المواقع المؤهلة للامتزاز في بداية العملية وهذا يمكن ان يعزى إلى ان زيادة درجة الحرارة

تزيد من قيمة الطاقة الحركية لجزيئات الصبغة ومن ثم سوف تزيد من احتمالية تغلبها على القوى البينية ووصولها إلى السطح الماز ومما يؤكد هذا الكلام ان قيمة ثابت الابتزاز (β) تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا سببه حصول زيادة في قيمة التناثر بين جزيئات الصبغة للارتباط بعدد محدد من المواقع المؤهلة المتبقية للامتزاز والموجودة على كمية ثابتة من المادة المازة من جهة وبين الجزيئات الممتزة والجزيئات المتنافسة على الامتزاز من جهة أخرى لذلك نجد أن زيادة عودة الجزيئات إلى المحلول بعملية الابتزاز يتسبب في نقصان كفاءة الامتزاز وهذا يتفق مع النتائج التي تم الحصول عليها.

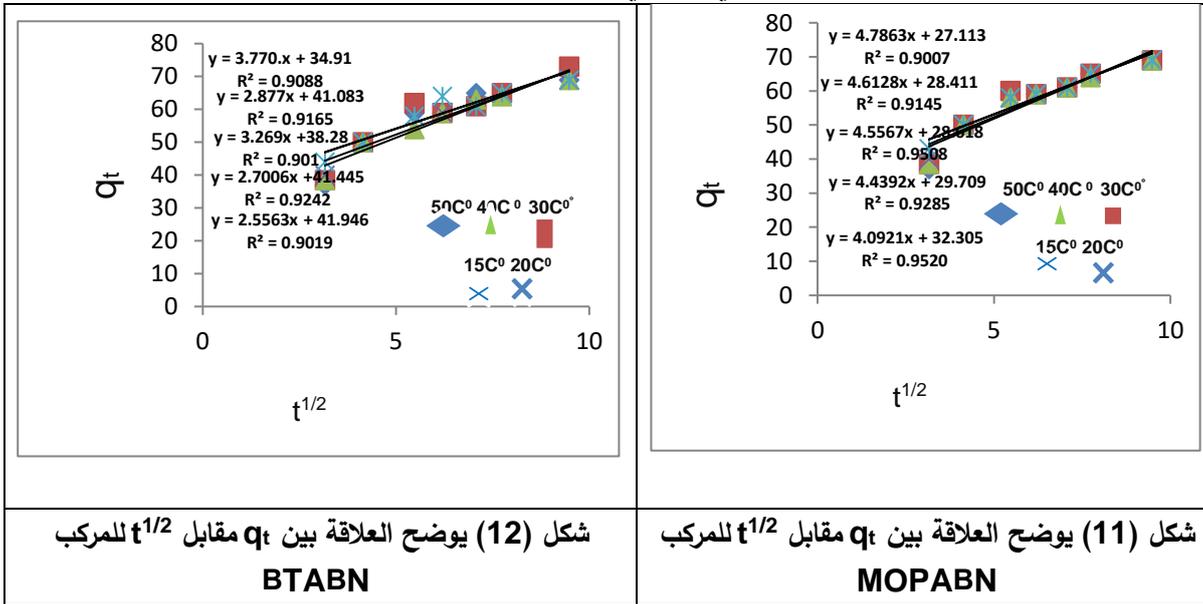
انموذج الانتشار الجزيئي الضمني: The intraparticle diffusion model

إن الامتزاز عبارة عن عمليات متعددة الخطوات والتي تتضمن بداية انتقال جزيئات المادة الممتزة من الطور المائي إلى السطح الماز الصلب (الكاربون أو الطين) ويتبع ذلك انتشار جزيئات المذاب إلى السطح الماز ثم إلى المسامات الداخلية للسطح الصلب. فإذا كانت تجارب الامتزاز تنجز بطريقة الدفعة الواحدة وبرج المحاليل بسرعة معينة فإنه من الممكن أن تكون عملية انتقال جزيئات المادة الممتزة من المحلول إلى مسامات السطح الصلب هي الخطوة الأبطأ والمحددة لمعدل سرعة الامتزاز (11). يمكن اختبار هذه الخطوة بدلالة رسم العلاقة الخطية بين كمية المادة الممتزة (سعة الامتزاز) (q_t) والجذر التربيعي لزمن الامتزاز ($t^{1/2}$) (12)

تم استخدامه لدراسة الخطوة المحددة لمعدل سرعة امتزاز الصبغات المختارة على الطين ويمكن أن يتم ذلك من خلال المعادلة والتي يعبر عنها بالآتي:

$$q_t = K_{diff} t^{1/2} + c \dots \dots \dots (13)$$

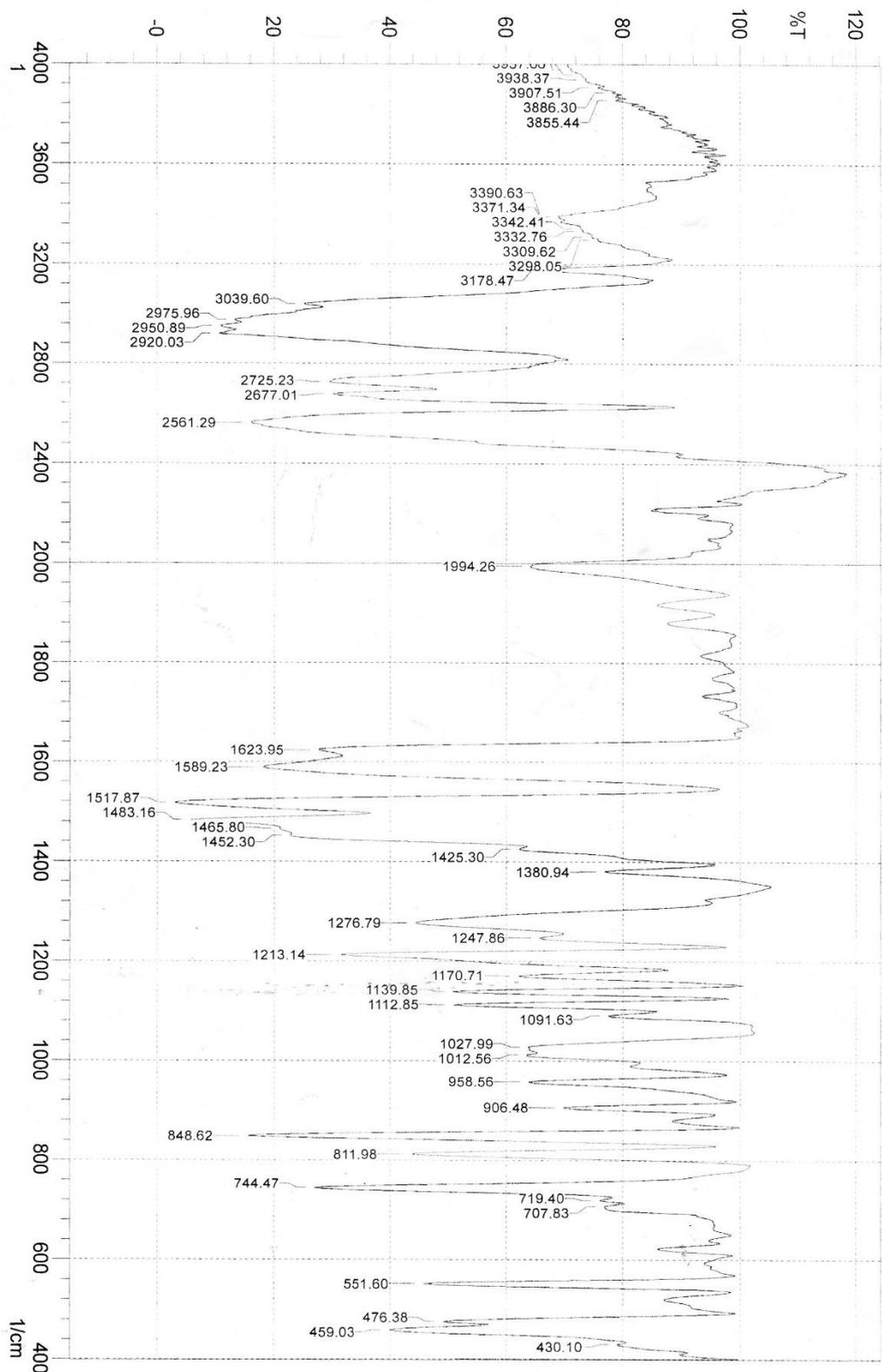
وعند رسم العلاقة بين (q_t) والجذر التربيعي لزمن الامتزاز ($t^{1/2}$) يمكن حساب قيمة (C) من مقطع الخط المستقيم والذي له علاقة بسمك الطبقة الحدية للسائل المجاورة للسطح الصلب (ملغم/غم) وقيمة (K_{diff}) (ملغم /غم. دقيقة^{1/2}) وهذا يمثل ثابت معدل سرعة الانتشار الجزيئي الضمني.



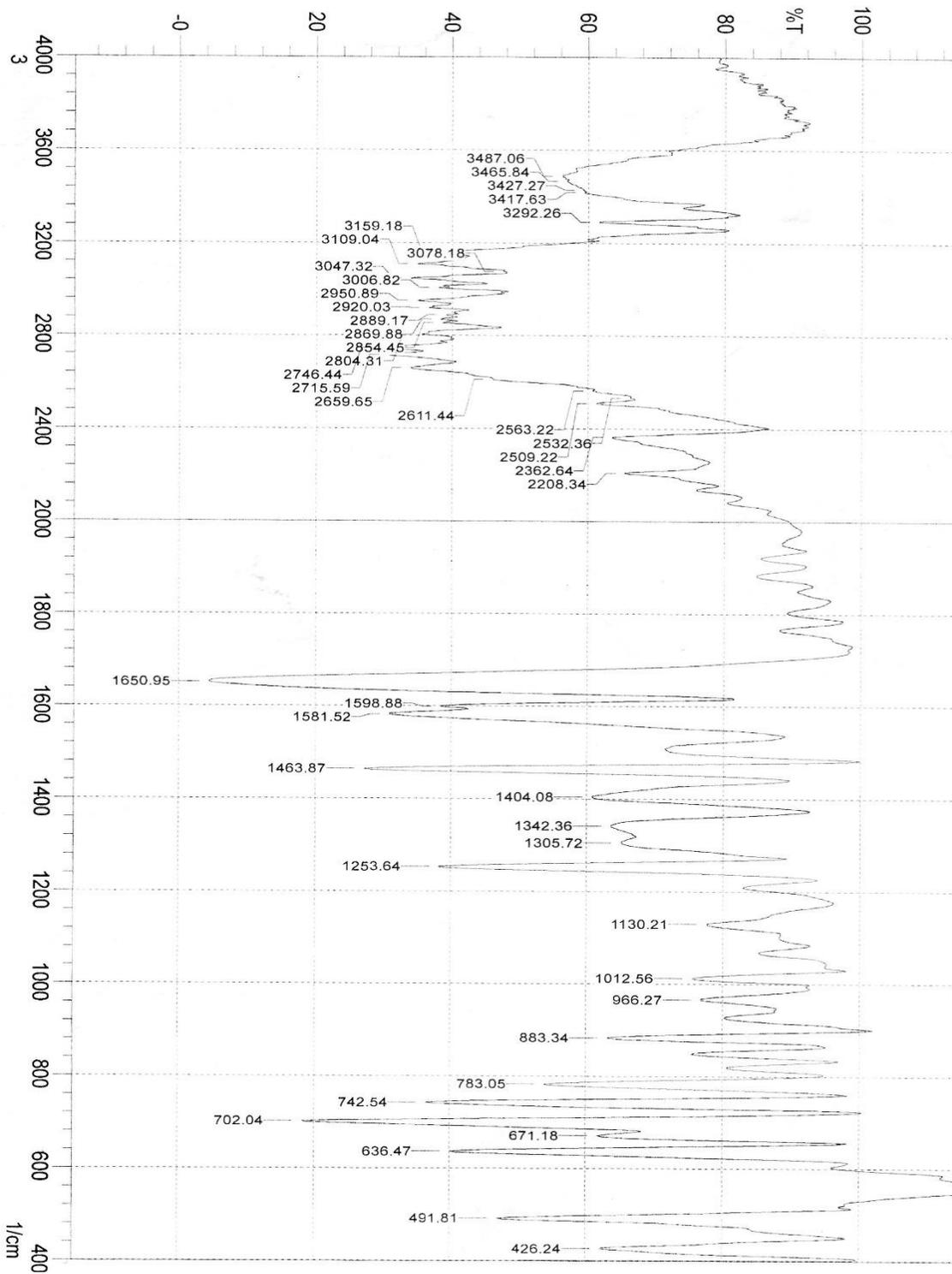
جدول (10) قيم ثوابت الانتشار الجزئي الضمني (C, K_{diff}) ومعاملات الارتباط وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز $(5 \times 10^{-4} M)$ و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من طين بنتونيت الغربية المعالج

اسم المركب	Temp (K°)	Kdiff (mg.g.min)	C (mg/g)	R
MOPABN	288	4.786	27.11	0.9486
	298	4.612	28.41	0.9560
	303	4.556	28.61	0.9539
	313	4.439	29.70	0.9633
	323	4.092	32.30	0.9757
BTABN	288	3.770	34.91	0.9528
	293	3.827	37.92	0.9407
	303	3.241	38.28	0.9488
	313	3.700	41.44	0.9612
	323	2.556	41.94	0.9492

ان النظر إلى النتائج المحصل عليها من تطبيق هذا الأنموذج الحركي يمكن تفسيرها على غرار مات مذكرة بداية هذه الفقرة وهي ان عملية الامتزاز تتم على أكثر من مرحلة واحدة. ان الخطوط المستقيمة المبينة في الأشكال (11 و 12) والتي اعطت معاملات ارتباط (R) في المدى (0.9407-0.9612) تبين ان عملية الانتشار الجزئي ضمن المسامات على السطح المادة المازة (الطين المعالج) تلعب دوراً أساسياً في عملية ازالة الصبغة من محاليلها المائية الا ان وجود مقطع عالي (قيم C) يشير إلى حدوث عملية ازالة سريعة بميكانيكية أخرى لأن عملية الانتشار الجزئي الضمني تكون هي الوحيدة في هذه العملية فقط عندما تكون الخط المستقيم من الأشكال (11 و 12) يمر من نقطة الاصل (أي ان قيم C تكون مساوية للصفر) وخالصة لذلك يمكن القول ان ميكانيكية حدوث الامتزاز عن طريق الانتشار الجزئي الضمني تلعب دوراً أساسياً هنا الا أنها ليست الميكانيكية الوحيدة. وهذا مطابق لما دون في دراسات أخرى (14,15,16),



شكل (13) يوضح طيف الأتشفة تحت الحمراء للمركب (MOPABN)



شكل (14) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب BTABN

المصادر

- 1.Ahmad AAand Hameed BH.Journal of Hazardous Materials 175(1-3):298-303,(2010)
- 2.Demarchi CA, CamposMand Rodrigues CA. Journal of Environmental Chemical Engineering 1(4): 1350–1358,(2013).
- 3.Vieira M L G, Esquerdo VM, Nobre LR, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5):3387–3393,(2014).
- 4.Liu Y, Kang Y, Huang D, et al.. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,87(7):1010–1016,(2012).
- 5.Jaime Lo ´pez-Cervantes.Adsorption Science & Technology0(0) 1–18 , 2017
6. I. Vogel, "A Textbook of practical organic chemistry", 3rd ed., Longmans, Green and Co. Ltd., London, pp. 622- 623(1964)
7. S. S. Baral, Ph. D. Thesis, National institute of technology Roukela India(2007)
- 8.Raiad.T.Alabade.,Ph.D. College of Education, University of Mosul(2010) .(In Arabic)
9. A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily and O. Abdelwahab, J. Hazard. Mater., 165, pp. 100-110 (2009).
10. A. A. Dima, M. Sc. Thesis, University of Addis Ababa,(2008).
11. S. S. Reddy, B. Kotaiah, N. S. P. Reddy, M. Velu, Turk. J. Eng. Env. Sci., 30, 370(2006).
12. G. Mckay. Chem. Eng. J: 27, 187-195,(1983).
13. W. J. Weberst and J. C. Morris, J. Saint, Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, 89, pp. 31-60,(1963).
14. Y. Bulut, N. Gozubenli, H. Aydm, J. Hazard. Mater., 144, pp. 303-305,(2007). .
15. R. K. Rajoriya, B. Prasad, I. M. Mishra, K. L. Wasewar, chem. Biochem. Eng. Q. 21, pp. 221-224(2007).
16. C. H. Wu, J. Hazard. Mater., 144, pp. 96-98,(2007).