

Equilibrium and Thermodynamic Studys of Adsorption of Azo Dyes on The Local Bentonite Clay

*Safwan.A.S.Aldbouni **Emad.A.S.Alhyali ***Ammar.A.H.Alkazraji
University of Mosul /College of Education for Pure Sciences/Department of
Chemistry

*Safwan76xxx@gmail.com/ **emmadabd2006@yahoo.com/
***ammarhamdoon@unomosul.edu.iq

Received Accepted
13/08/2018 17/09/2018

Abstract

This work is included the synthesizs of two azo dyes from the reaction of p-methoxy aniline and 2-amino benzo thiazol .via diazounium ions.A number of clays are tested as adsorbents for the removal of these dyes from their aqueous solution by adsorption . The most efficied one was selected to peforme this study . The prepared dyes are characterized by some of their physical propertier such as(λ_{max}) , (ϵ_{max}) melting point. Stretch bond of (N=N) group by(IR)spectrometry and colours.

The optimal condition of the adsorption systems undre study such as effect of does ,initial concentration ,and temperature wear investigated .

Two isotherm models,Langmuir and Freundlich were fitted to the experimental data of adsorption .the thermodynamic Function (ΔH , ΔG° , ΔS°) are estimated. The results of the thermodynamic study showed that ,the forces controlling the adsorption process of the systems under considerate are physical in nature . The adsorption process are exothermic , occur spontaneously in the direction of connecting the dye to the clay surface ,and forming less random system.

Keywords: thermodynamic, adsorption, azo dyes, bentonite clay

دراسة اتزان و ثيرموداينمكية لاممتاز أصباغ الأزو على طين البنتوناييت المحلي

*صفوان عبد الستار **عماد عبد الاله الحيايالي ***عمار أحمد حمدون

جامعة الموصل/ كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

*Safwan76xxx@gmail.com/ **emmadabd2006@yahoo.com/

***ammarhamdoon@unomosul.edu.iq

تاريخ الاستلام تاريخ القبول

2018/08/13 2018/09/17

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير صبغتين ازو من مفاعلة مركبي بارا ميثوكسي انلين و 2-امينو بنزو ثاييول مع مركب البيتا نفثول عن طريق املاح الدايزونيوم. بعد ذلك تم اختيار مجموعة من الاطيان لازالة هذه الاصباغ من محاليلها المائية باستعمال تقنية الامتزاز واختيار افضلها لأكمال هذه الدراسة . وقد تم التميز بين الصبغات المحضرة بواسطة بعض الطرق الفيزيائية والطيفية مثل الوانها ودرجة الانصهار وقيمة اعلى امتصاص (λ_{max}) ومعامل الامتصاص المولاري (ϵ_{max}) وطيف (IR) لتشخيص حزمة الأزو ($N=N$). كما اشتمل البحث على تحديد الظروف المثلى لنظام الامتزاز قيد الدراسة مثل تأثير كمية المادة المازة والتركيز الابتدائي وتأثير درجة الحرارة . وطبق نمودجي من معادلات الايزوثيرمات (لانكماير وفرندلخ) على البيانات العملية للامتزاز. حسبت الدوال الثيرموداينمكية لنظام الامتزاز , واطهرت نتائج الدراسة ان القوى المسيطرة لاممتاز النظام قيد الدراسة هو ذا طابع فيزيائي وان عملية الامتزاز تحدث بارتباط الصبغة بالسطح الماز بصورة تلقائية لتكوين نظام اقل عشوائية.

الكلمات المفتاحية : ثيرموداينميك ، امتزاز ، اصباغ الأزو ، طين البنتوناييت

المقدمة

يعد التلوث من المشاكل الرئيسية التي تواجه البيئة والمجتمع والتي تؤثر على النظام المائي ويكون سببا اساسيا في تدمير البيئة من خلال تأثيرها على النباتات والحيوانات وبالتالي سوف تؤثر على الانسان⁽¹⁾. وتعد اصباغ الأزو مركبات عضوية اروماتية معقدة تتميز باحتوائها على واحدة او اكثر من مجاميع الأزو ($N=N$). وهذه التراكيب تكون مسؤولة على اكسابها اللون ويجعلها اكثر استقرارا ومقاومة تجاه الضوء والتفكك الحراري وتعد اصباغ الأزو اكثر انواع الاصباغ استعمالاً في الصناعات النسيجية وغيرها . وقد توسع استعمالها بشكل كبير لاسيما الصناعية منها بسبب سهولة تحضيرها وثبات الوانها واستقرارها⁽²⁾. لقد طبقت العديد من التقنيات لمعالجة التلوث الحاصل في مياه المخلفات الصناعية منها ما يمثل عمليات كيميائية واخرى فيزيائية ان اغلب هذه التقنيات تمتلك محددات سلبية تحول دون استعمالها حيث ان تطبيق قسم منها مكلف اقتصاديا او ماينتج منها مخلفات سامة⁽³⁾ يعد الامتزاز من التقنيات المعروفة والذي يمثل أهمية في العديد من الصناعات في الوقت

الحاضر والتي لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستعمالاتها. فنلاحظ انه يستعمل في صناعات البترول والأصباغ والصناعات الغذائية المتنوعة مثل (الألبان والزيوت) وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا^(3,4). ان مفهوم التوازن في الامتزاز يمكن ان يفهم بعمق وذلك من دراسة العلاقة بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز وذلك من خلال حسابات سعة الامتزاز، والانتقائية وامكانية الاستعادة للمادة المازة وبصورة عامة فان الاتزان في الامتزاز يمثل القيود التي تحد كل من العوامل الحيوية المؤثرة في تطبيقات الامتزاز. ان المواصفات الملاحظة والتدخلات التي تحدث في نظام الامتزاز يمكن ان تترجم طبقاً للأسس الرياضية والعلمية. وتتأثر سعة وكفاءة عملية الامتزاز بدرجة الحرارة والتركيز الابتدائي في المادة الممتزة والدالة الحامضية لوسط الامتزاز فضلا عن زمن التماس. ان تباين مدى سعة الامتزاز مع تركيز المادة الممتزة يمكن ان يوصف بدلالة ايزوثيرمات عملية، وان حرارة الامتزاز سواء كان نظام الامتزاز باعثاً او ماصاً لحرارة يعد مقياساً لطاقة ونوع القوى التي تسيطر على حدوث الامتزاز وارتباط السطح الماز بالجزيئات الممتزة. واخيراً فإن الدراسات التيرموداينمكية لأنظمة الامتزاز تساعد الباحثين في فهم الانظمة وتسهيل عملية تصميم الوحدات الريادية اللازمة لانجاز هذه المعالجات.

الجزء العملي

يعد الجزء العملي الحجر الأساس في البحث العلمي اذ لا يمكن الوثوق بالنتائج التي يتم الحصول عليها ما لم تتوفر الطرائق العملية الصحيحة مثل نقاوة المواد الأولية وتوفر وسائل القياسات وطرائق تشخيص معتمدة وتقنية مناسبة لإجراء التجارب العلمية. وقد تضمن الجزء العملي من هذه الدراسة الخطوات التالية:

1. تحضير الاصباغ قيد الدراسة

حضرت الأصباغ المستعملة في هذه الدراسة من تفاعل بارا ميثوكسي انلين و2-امينو بنزو ثايزول عن طريق تفاعلات الأزوتة والاقتران ومن خلال تكوين املاح الديازونيوم وبخطوتين رئيسيتين هما:

الخطوة الأولى: تحضير أملاح الديازونيوم⁽⁵⁾ حضرت أملاح الديازونيوم باتباع الخطوات الآتية:

أ-أذيب (3.24g) من (بارا ميثوكسي انلين) في (30ml) HCl المركز في بيكر وباستعمال التحريك المغناطيسي المستمر مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول في مدى يتراوح بين (0-5 °م).

ب-أذيب (1.0g) من نترتيد الصوديوم في بيكر آخر يحتوي على (5 ml) ماء مقطر عند درجة حرارية بين (0-5 °م) وأضيف هذا المحلول بشكل دفعات الى المحلول (أ) مع التحريك ومع الحفاظ على درجة حرارة المزيج بين (0-5 °م).

الخطوة الثانية: تحضير محلول β -naphthol

حضر (10ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (10%) بعد ذلك أذيب (2.2g) من البيتا نفتول في محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر ووضع في الثلج للحفاظ على درجة حرارة المحلول بين (0-5 °م). أضيف المحلول المحضر في الخطوة الأولى إلى محلول الخطوة الثانية ببطء مع التحريك المستمر مع المحافظة على درجة الحرارة (0-5 °م) الى أن تكونت بلورات المادة المطلوبة، ثم وضع المزيج لمدة نصف ساعة في حمام ثلجي ثم رشح وغسل بالماء المقطر وجفف، وحضرت الصبغة الأخرى المستعملة في الدراسة والموضحة في الجدول (1) بالطريقة نفسها.

الجدول (1) اشكال الصبغات التي تم تحضيرها وصفاتها الفيزيائية

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

2. أختبار المادة المازة قيد الدراسة

تم أختيار اطيان (1-بنتونايت الصحراء الغربية 2-بنتونايت قره تبة 3-السلانيت 4-الكاوولين 5- ايبوكسايد 6- اتبالكايد) بوصفها المادة المازة للأصباغ قيد الدراسة والتي تمتاز بكونها متوفرة بالطبيعة ورخيصة الثمن وقد استعملت هذه الاطيان جميعها على شكل باودر بعد معالجتها واعدادها كما يلي :

1- تم سحق الطين ووضعها في بيكر كبير بالماء المقطر بشكل عالق لفصل الاجزاء الرملية وغير الطينية لعملية العزل (decantation). ثم رشح العالق واهمل الجزء المرسب .

2-تم غسل هذه الأطيان مرات عدة بالماء المقطر ثم ترشيحها.

3-تركت النماذج لتجف بتعرضها لحرارة الشمس ثم حفظ الانموذج في عبوات محكمة الغلق لغرض حفظها من الرطوبة.

4-استعملت هذه النماذج المحضرة من الأطيان في دراسة عملية امتزاز الصبغات قيد الدراسة وهي بشكل محلول عالق في محلول الامتماز .

نشطت الأنواع الستة من الأطيان المعالجة قيد الدراسة حرارياً وذلك من خلال الخطوات التالية:

أ-وضعت هذه الأطيان في فرن كهربائي خاص وبدرجات حرارية مختلفة (100-500م) وبزيادة (100م) ولمدة (24) ساعة.

ب-حفظت هذه النماذج في عبوات مغلقة كي تبقى جافة لحين استعمالها في دراسة عملية امتزاز الأصباغ قيد الدراسة.

3. الطريقة التحليلية

بما ان المواد المختارة لانجاز هذه الدراسة هي مواد ملونة لذلك تم اختيار جهاز الطيف UV-VIS من نوع Spectrophotometer (T92+) المتوفر في مختبراتنا لتقدير تراكيز الصبغات في المحاليل قيد الدراسة، وكخطوة اولى لإتمام العمل المزمع إنجازه في تحديد قيمة أقصى طول موجي للامتصاص (λ_{max}) لكل صبغة والتي عندها يتم تتبع تغير كمية المادة الممتزة مع الزمن وحسب طبيعة كل دراسة. ولإنجاز هذا العمل استعمل

قانون بير لامبرت Beer's law لعمل منحنى معايرة عند قيمة λ_{max} لكل صبغة وذلك من رسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز وحسب المعادلة:

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

إذ ان (A) تمثل الامتصاص و (ε) هو معامل الامتصاص المولاري

($\text{Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) و (C) هو تركيز الصبغة المولاري و (L) هو عرض الخلية ($L=1\text{cm}$). واستعمل مصطلح سعة الامتزاز وكفاءة الامتزاز أو (النسبة المئوية للامتزاز) للتعبير عن كمية المادة الممتزة من خلال تقدير كمية المادة المتبقية من الصبغة في محلول الامتزاز تم حساب كمية المادة الممتزة من الفرق بين التركيز الابتدائي للصبغة والمادة المتبقية. وقد اعتمد منحنى المعايرة لكل صبغة لحساب هذه التراكيز. ويمكن التعبير عن سعة امتزاز (q_e) المادة المازة للصبغة بالمعادلة الآتية

$$q_e \text{ (Adsorption capacity) (mg/g)} = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \text{ -----(2)}$$

. إذ ان C_i, C_e يمثلان التركيز عند الاتزان والتركيز الابتدائي للصبغة على الترتيب و

M وزن المادة المازة (g) و V (l) حجم محلول الصبغة المستعمل عند دراسة الامتزاز

كما يمكن حساب النسبة المئوية للصبغة المزالة (الممتزة) أو ما يسمى بكفاءة الامتزاز باستخدام المعادلة الآتية:

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

4. دراسة عملية الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة

انجزت هذه الدراسة من خلال استعمال طريقة الدفعة الواحدة والتي يمكن انجازها عن طريق رج كميات محددة من محاليل الصبغة بتركيز مختلفة وعلى شكل دفعات وباستعمال الكمية نفسها من المادة المازة (الطين) وعند الظروف نفسها من (pH) ودرجة الحرارة وغيرها. إذ حضرت عدة محاليل مختلفة من كل صبغة في دوارق مخروطية ذات سداد محكم الغلق وذلك لضمان عدم تطاير المذيب بالظروف نفسها. أضيفت اليها الكمية نفسها وبشكل متساو من المادة المازة (الطين) بعد ذلك رجت المحاليل رجاً مستمراً ولفترة زمنية تقدر بحدود (90 دورة/ثانية) باستعمال رجاج ذي حمام مائي مبرمج من نوع (Julabo SW23) والسيطرة على درجة الحرارة من خلال استخدام محرار زئبقي وتركها تستقر عند درجة الحرارة المطلوبة لمدة لا تقل عن (10) دقائق عند كل درجة حرارية مطلوبة. تم إجراء جميع الدراسات من التأثير على كمية المادة المازة والتركيز وزمن التماس والدالة الحامضية وكذلك تأثير درجة الحرارة والدراسة الحركية على طريقة الدفعة الواحدة.

5. حساب الدوال الثيرموداينميكية

حسبت قيم ثابت توازن الامتزاز (K) عند درجات حرارية مختلفة عند حالة الاتزان من النسبة بين تركيز المادة الممتزة والتركيز المتبقي لمحلول الصبغة، وحسبت قيمة (K) و قيم الدوال الثيرموداينميكية للتوازن ($\Delta S^\circ, \Delta H, \Delta G^\circ$) باستعمال المعادلات التالية.

$$K = \frac{C_{ad}(mg/l)}{C_e(mg/l)} \text{ ----(4)}$$

$$\text{Ln } K = \text{Ln } K^\circ - \frac{\Delta H}{RT} \text{ ----- (5)}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \text{ Ln } K \text{ ---- (6)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \text{ ----- (7)}$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H - \Delta G^\circ)/ T \text{ ---- (8)}$$

ثم أعيدت الحسابات للقيم المذكورة بالاعتماد على قيم ثوابت فرندلخ (K_f) ولانكماير (K_L) التي تم ايجادها من تطبيق هذه الازوثيرمات على البيانات العملية للامتزاز وكما سيتم توضيحها لاحقاً.

6. ايزوثيرمات الامتماز

تم تطبيق ايزوثيرمات فرندلخ ولانكماير على البيانات العملية المحصل عليها من دراسة نظام الامتماز قيد الدراسة إذ حسبت قيم ثوابت فرندلخ (K, n) من رسم العلاقة بين قيمة (log C_e و log q_e) وحسب المعادلة التالية

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

كما تم حساب ثابت لانكماير (b) والسعة القصوى النظرية للامتماز (Q_{max}) من رسم العلاقة بين (C_e/q_e) مقابل (C_e) وحسب المعادلة التالية

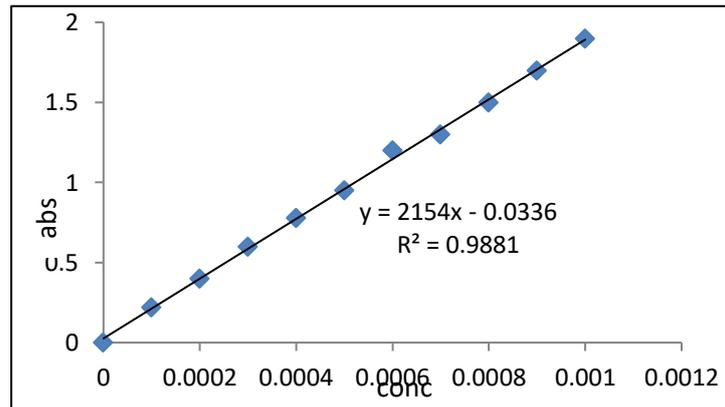
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (10)$$

وقد استعمل برنامج (Excel) لانجاز الرسوم البيانية واللازمة لحساب القيم المذكورة في هذه الفقرة.

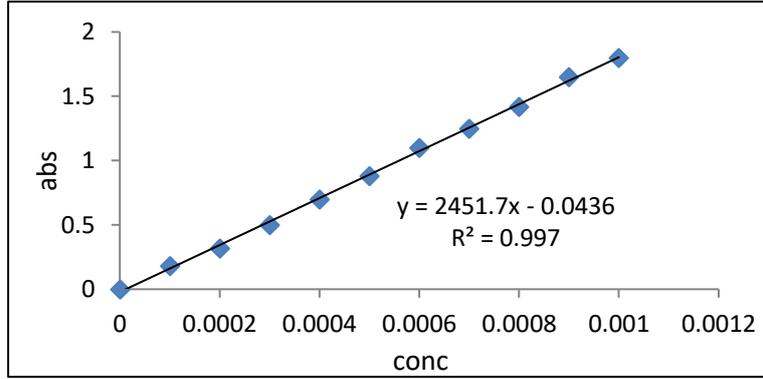
النتائج والمناقشة

الطريقة التحليلية:

إن الأصباغ قيد الدراسة هي مواد ملونة فالطريقة الطيفية تعد الخيار الأمثل لانجاز هذه الدراسة وكخطوة أولية من هذه الدراسة عمل منحنى معايرة لكل صبغة عند قيمة (λ_{max}) لها وذلك بتحضير محاليل بتراكيز مختلفة بمديات تتفق مع حساسية الصبغة وانطباقها على معادلة بير-لامبرت ان العلاقة الخطية التي تم الحصول عليها من تطبيق معادلة بير-لامبرت والمشار إليها بقيم معاملات الارتباط (R²) الجيدة تدل على إمكانية تطبيق هذه المعادلة على مديات التراكيز المعتمدة في تكوين المنحنيات القياسية للأصباغ قيد الدراسة، والشكل (2,1) يمثل تطبيق معادلة بير لامبرت لإنجاز منحنى المعايرة للصبغات قيد للدراسة.



الشكل (1) منحنى المعايرة للصبغة MOPBN



الشكل (2) منحنى المعايرة للصبغة BTABN

إختيار المادة المازة

وفي بحثنا هذا تم اختيار عدد من الأطين منها السلايت والكاؤولين والايوكسايت وبنتونايت قره تبه والاتبلكايد فضلاً عن بنتونايت الصحراء الغربية. الجدول من (2) تمثل اختيار نماذج من هذه الأطين (غير المعالج) والتي تم سحقها وغسلها بالماء المقطر لإزالة الشوائب وجففت بحرارة الشمس , والأطين المعالجة بدرجات حرارية مختلفة (م° 100,200,300,400,500) , وعزلها بحجم مناسب للدقائق المكونة لها باستعمال المناخل الجزيئية وبعملية الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة (Batch Method) للصبغات المحضرة في هذه الدراسة.

الجدول (2) دراسة امتزاز عدد من الأطين الغير معالجة والمعالجة حرارياً مع مركب (MOPABN) وبدرجة حرارة (20 م°) وبتركيز (M 5x10⁻⁴) ووزن (0.075g)

| اسم الطين | غير معالج | معالجة بدرجات حرارية (م°) | | | | |
|-----------------|-----------|---------------------------|------|------|------|------|
| | | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| %Bentonite(w) | 54.6 | 58.3 | 56.2 | 63.4 | 71.4 | 33.4 |
| %Attapulgit | 40.5 | 42.1 | 35.6 | 58.2 | 63.9 | 28.2 |
| %Bentonite(k.t) | 31.6 | 42.6 | 45 | 51.4 | 52.3 | 20 |
| %Bauxite | 18.2 | 34 | 38.6 | 46.2 | 26.5 | 10.2 |
| %Celite | 11.8 | 12.7 | 14.1 | 14.6 | 14.7 | 6.2 |
| %kaolin | 11.8 | 11.9 | 12.3 | 12.8 | 19.4 | 10.7 |

عند النظر إلى النتائج المحصل عليها في الجدول نلاحظ أن طين بينتونايت الصحراء الغربية أعطى أعلى نسبة مئوية للامتزاز مع أعلى سعة للامتزاز. ولهذا فقد تم اختيار هذا الأنموذج من الطين كمادة مازة لإنجاز هذه البحث.

تأثير كمية المادة المازة:

إن الغرض من إجراء هذه الدراسة هو إيجاد كمية مناسبة من المادة المازة والتي تحقق حالة الاتزان للنظام مع نسبة مقبولة مئة دون حصول الازالة الكاملة للون كي يتمكن من انجاز الدراسة اللاحقة. وقد استعمال تركيز (5x10⁻⁴) مولاري للصبغات المحضرة وكميات متباينة من المادة المازة المتمثل بطين بنتونايت الصحراء الغربية غير المعالج ويجرع تتراوح بين (1-7.5) ملغم/لتر وعند درجة حرارة 293 درجة مطلقاً مع تثبيت الظروف الأخرى كافة. وقد أجري الاختبار للمادة المازة. ادرجت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (3).

الجدول (3) تأثير كمية الطين المستعمل (بنتونايت الصحراء الغربية) غير المعالج على سعة الامتماز والنسبة المئوية وعند درجة حرارة (20 م°) وعند تركيز ($5 \times 10^{-4} M$)

| اسم المركب | C _i (mg/l) | C _e (mg/l) | Dose (mg/l) of Adsor | q _e (mg/g) | النسبة المئوية لامتماز % |
|------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| MOPABN | 139 | 90 | 1 | 245 | 35.2 |
| | | 85 | 2.5 | 108 | 38.8 |
| | | 73 | 5 | 66 | 47.4 |
| | | 63 | 7.5 | 50.6 | 54.6 |
| BTABN | 154 | 116 | 1 | 190 | 24.6 |
| | | 95 | 2.5 | 118 | 38.3 |
| | | 83 | 5 | 71 | 46.1 |
| | | 73 | 7.5 | 54 | 52.5 |

من ملاحظة الجدول (3) نجد أن سعة الامتماز وعند تركيز (5×10^{-4}) مولاري من الصبغات تقل قيمتها فيما تزداد النسبة المئوية الامتماز مع زيادة كمية المادة المازة والمتمثلة ببنتونات الصحراء الغربية غير المعالج ويمكن تفسير هذا التباين من خلال منظورين.

الأول هو أنه بزيادة كمية المادة المازة فإن عدد المواقع المؤهلة للامتماز سوف تزداد ويرافق ذلك زيادة في كفاءة الامتماز في إزالة الصبغة من المحلول المائي وهذا يمكن ان يعزى إلى أن زيادة كمية المادة المازة يتسبب في إدخال مواقع جديدة وإضافية مؤهلة للارتباط مع الصبغة فتزيد بذلك من كفاءته. إن هذه النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع نتائج أخرى قد شوهدت في دراسات أخرى مماثلة في الأدبيات (7,6).

والثاني والذي يمثل وجهة نظر أخرى يبين فيها الباحثون ان سبب هذا التغير يمكن ان يكون من خلال تداخل الجزيئات البينية من جهة و بين جزيئات المادة المازة من جهة أخرى. وبسبب هذه التداخل فإن الزيادة في كمية المادة المازة يؤدي إلى تكتلها ونتيجة لذلك فان المساحة السطحية الكلية للمادة المازة سوف تقل مما يؤدي إلى زيادة طول مسالك انتشار الجزيئات الممتزة خلالها⁽⁸⁾. ولقد تم اختيار كمية من المادة المازة تقدر بـ (7.5) ملغم/لتر لإنجاز الدراسة اللاحقة.

تأثير المذيب على الامتماز:

بما ان الصبغات المختارة لهذه الدراسة قليلة الذوبان في الماء ولأجل إنجاز هذه الدراسة كان لا بد من اختيار مذيب عضوي مناسب يذيب هذه الانواع من الصبغات فضلاً عن ذلك يستعمل بوفرة في الصناعات المختلفة وكذلك رخيص الثمن والهدف من استعمال المذيب العضوي هو لايجاد خليط منه مع الماء وبأقل كمية ممكنة بحيث يعطي محلولاً دائماً للصبغة دلالة على الاذابة الكاملة من اجل دقة القياس. وقد وجدنا ان مادة الإيثانول هو الاختيار الأمثل لهذا الغرض إذ لا تكاد تخلو صناعة من استعماله مذيباً. وعليه فقد تمت دراسة كفاءة وسعة الامتماز لهذه الأصباغ على الطين باستعمال مخاليط معينة من مذيب (الماء: الأيثانول) وبنسب حجمية تتراوح فيها كمية الأيثانول من (10-80%).

الجدول (4) تأثير المذيب على النسبة المئوية للامتزاز وعند وزن (0.075g) من طين (بنتونايت الصحراء الغربية) غير المعالج وعند درجة حرارة (20 °م) وعند تركيز (5×10^{-4} M)

| أسم المركب | النسبة المئوية الإيثانول | النسبة المئوية الماء | C _e (mg/l) | q _e (mg/g) | النسبة المئوية الامتزاز % |
|------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| MOPABN | 10 | 90 | 95 | 29.3 | 31.6 |
| | 20 | 80 | 68.4 | 47.3 | 50.7 |
| | 30 | 70 | 63 | 50.6 | 54.6 |
| | 50 | 50 | 65.2 | 49.2 | 53.0 |
| | 80 | 20 | 83.9 | 36.7 | 40.7 |
| BTABN | 10 | 90 | 102 | 34.6 | 33.7 |
| | 20 | 80 | 75.4 | 52.4 | 51.0 |
| | 30 | 70 | 73 | 54.0 | 52.5 |
| | 50 | 50 | 78.2 | 50.5 | 49.2 |
| | 80 | 20 | 86.1 | 45.2 | 44.0 |

واستنادا الى النتائج المدرجة في الجدول (4) نجد ان افضل نسبة من المذيب ايثانول : ماء والتي تحققت لنا الهدف الذي تم ذكره اعلاه هو (30:70) % (Vماء / Vايثانول) والتي تمثل مزيجاً لمذيب باعلى قيمة لثابت العزل . رغم ان زيادة الايثانول تعطي اذابة افضل للصبغة.

تأثير التركيز الابتدائي:

درس تأثير التركيز للصبغات قيد الدراسة في مدى يتراوح بين (1×10^{-3} M - 1×10^{-4} M) وعند درجة حرارة (20 °م) بعد تثبيت كل من المتغيرات الأخرى المؤثرة على كفاءة الامتزاز إذ رج حجم (50) مل من محلول الصبغة وعند سرعة ثابتة (90) دورة/ دقيقة وباستعمال كمية ثابتة (0.075gm) من المادة المازة (طين بنتونايت الصحراء الغربية) غير المعالج ثم رشحت المحاليل وقدرة كمية المادة المتبقية في محلول بعد الامتزاز طيفياً وعند قيم (λ_{max}) لكل صبغة. والنتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة تم إدراجها في الجدول (5)

الجدول (5) تأثير التركيز الابتدائي على النسبة المئوية للامتزاز ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية غير المعالج وعند درجة حرارة (20 م°).

| أسم المركب | C _i (mg/l) | C _e (mg/l) | q _e (mg/g) | النسبة المئوية الامتماز % |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| MOPABN | 1x10 ⁻³ | 243 | 23.3 | 12.5 |
| | 9x10 ⁻⁴ | 216 | 22.8 | 13.6 |
| | 8x10 ⁻⁴ | 167.2 | 36.8 | 24.8 |
| | 7x10 ⁻⁴ | 113.6 | 54.0 | 41.6 |
| | 6x10 ⁻⁴ | 90.3 | 50.7 | 45.7 |
| | 5x10 ⁻⁴ | 63 | 50.6 | 54.6 |
| | 4x10 ⁻⁴ | 57.2 | 36.0 | 48.5 |
| | 3x10 ⁻⁴ | 44.6 | 25.8 | 46.5 |
| | 2x10 ⁻⁴ | 32.1 | 15.6 | 42.2 |
| | 1x10 ⁻⁴ | 16.7 | 7.4 | 39.9 |
| BTABN | 1x10 ⁻³ | 219 | 59.3 | 28.8 |
| | 9x10 ⁻⁴ | 166.2 | 74.0 | 40.0 |
| | 8x10 ⁻⁴ | 145 | 67.6 | 41.1 |
| | 7x10 ⁻⁴ | 140 | 50.4 | 35.0 |
| | 6x10 ⁻⁴ | 95.7 | 59.4 | 48.2 |
| | 5x10 ⁻⁴ | 73.0 | 54 | 52.5 |
| | 4x10 ⁻⁴ | 63.5 | 39.8 | 48.4 |
| | 3x10 ⁻⁴ | 48.1 | 29.5 | 47.4 |
| | 2x10 ⁻⁴ | 40.5 | 14.0 | 34.2 |
| | 1x10 ⁻⁴ | 20.3 | 7.0 | 34.0 |

ان مدى التراكيز المستعمل في هذه الدراسة تراوح بين (1x10⁻⁴M إلى 1x10⁻³ M) وقد بينت النتائج المحصل عليها أن زيادة تركيز الصبغات قيد الدراسة يرافقه زيادة في كفاءة الامتماز (% الامتماز) إلى أن يصل تركيز (5x10⁻⁴M) يبدأ بعدها كفاءة الامتماز بالتناقص يرافقه نقصان في سعة الامتماز. وقد أظهرت هذه الدراسة أن أفضل تركيز لإكمال الدراسة اللاحقة هو (5x10⁻⁴M), ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها نلاحظ أن النسبة المئوية للامتزاز للصبغتين تقل مع زيادة التركيز وعند المدى (1x10⁻³M إلى 5x10⁻⁴M) وعند استعمال كمية ثابتة من المادة المازة. ثم تبدأ كفاءة الامتماز بالتناقص ضمن المدى (1x10⁻³M إلى 5x10⁻⁴M) وربما يعود سبب ذلك إلى التنافس بين جزيئات الصبغة للتنافس على عدد ثابت من المواقع الفعالة الموجودة على سطح كمية معينة من المادة المازة والنتائج عن الزيادة في التركيز والذي يؤدي بالنتيجة إلى زيادة التنافر بين جزيئات الصبغة فيما بينها وعلى المواقع الفعالة الموجودة على السطح نتيجة زيادة طاقتها، هذا السلوك في هذا المدى الأخيرة يتفق مع ما تم الحصول عليه في دراسات سابقة (10,9)

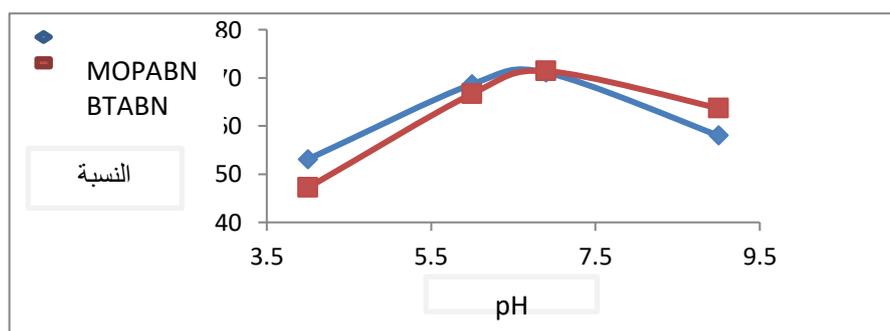
تأثير الدالة الحامضية لوسط الامتماز:

أنجز اختبار تأثير الدالة الحامضية لوسط الامتماز للصبغات عند تركيز (5x10⁻⁴M) ودرجة حرارة (20 م°) وكمية (0.075gm/l) من طين البنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وبسرعة رج ثابتة ولمدة (90 دورة/ دقيقة) وقد أدرجت النتائج التي تم الحصول عليها في الشكل (3) والجدول (6)

الجدول (6) يوضح تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للامتزاز للصبغات قيد الدراسة

| أسم المركب | pH | C _e (mg/l) | q _e (mg/g) | النسبة المئوية للامتزاز % |
|------------|------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| MOPABN | 4 | 85.1 | 49.2 | 53.1 |
| | 6 | 43.4 | 63.7 | 68.7 |
| | *6.5 | 40.1 | 65.9 | 71.1 |
| | 9 | 58.3 | 53.8 | 58.0 |
| BTABN | 4 | 80.4 | 49.0 | 47.7 |
| | 6 | 50.7 | 68.8 | 67.0 |
| | *6.9 | 43.6 | 73.6 | 71.6 |
| | 9 | 55.3 | 65.8 | 64.0 |

(* تمثل الدالة الحامضية الطبيعية للصبغات).



الشكل (3) يوضح العلاقة بين النسبة المئوية للامتزاز والدالة الحامضية للصبغات

عند ملاحظة الجدول (6) والشكل (3) نجد أن كفاءة وسعة الامتزاز تكون أعلى مايمكن عند الدالة الحامضية (pH) الطبيعية للصبغات في محلولها المائي وهذا يعطي تفضيلا عند دراسة هذه الانظمة من ناحية الكلفة الاقتصادية.

3 تأثير درجة الحرارة:

درس تأثير درجة الحرارة على الصبغات قيد البحث وعند تركيز ابتدائي ($5 \times 10^{-4} M$) وكمية ثابتة من المادة المازة الطين (بنتونايت الصحراء الغربية المعالج) وبمقدار (0.075gm) وحجم ثابت من محلول الصبغة (50 مللتر) وفي درجات حرارية بين (15-55 °م) إذ رجبت هذه المحاليل لمدة (90) دقيقة وبسرعة ثابتة (90 دورة/دقيقة). وقد أدرجت هذه النتائج التي حصلنا عليها بالجدول الآتية:

الجدول (7) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز للصبغة (MOABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وعند (pH) الطبيعية

| C _i (mg/l) | Tem(K°) | C _e (mg) | q _e (mg/g) | النسبة المئوية للامتزاز % |
|-----------------------|---------|---------------------|-----------------------|---------------------------|
| 6X10 ⁻⁴ | 288 | 50.0 | 77.8 | 70.0 |
| | 293 | 50.8 | 77.3 | 69.5 |
| | 303 | 51.3 | 77.0 | 69.2 |
| | 313 | 51.6 | 76.8 | 69.0 |
| | 323 | 52.3 | 76.3 | 68.6 |
| 5X10 ⁻⁴ | 288 | 39.5 | 66.3 | 71.5 |
| | 293 | 40.1 | 65.9 | 71.1 |
| | 303 | 40.3 | 65.8 | 71.0 |
| | 313 | 40.9 | 65.4 | 70.5 |
| | 323 | 41.3 | 64.7 | 69.8 |
| 4X10 ⁻⁴ | 288 | 35.0 | 50.8 | 68.5 |
| | 293 | 36.2 | 50.0 | 67.4 |
| | 303 | 36.5 | 49.8 | 67.1 |
| | 313 | 37.6 | 49.7 | 67.0 |
| | 323 | 39.1 | 48.0 | 64.8 |
| 3X10 ⁻⁴ | 288 | 30.0 | 35.6 | 64.0 |
| | 293 | 31.5 | 34.6 | 62.2 |
| | 303 | 32.8 | 33.7 | 60.6 |
| | 313 | 33.1 | 33.5 | 60.2 |
| | 323 | 34.6 | 32.5 | 58.5 |

الجدول (8) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للصبغة (BTABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 °م) وعند (pH) الطبيعية.

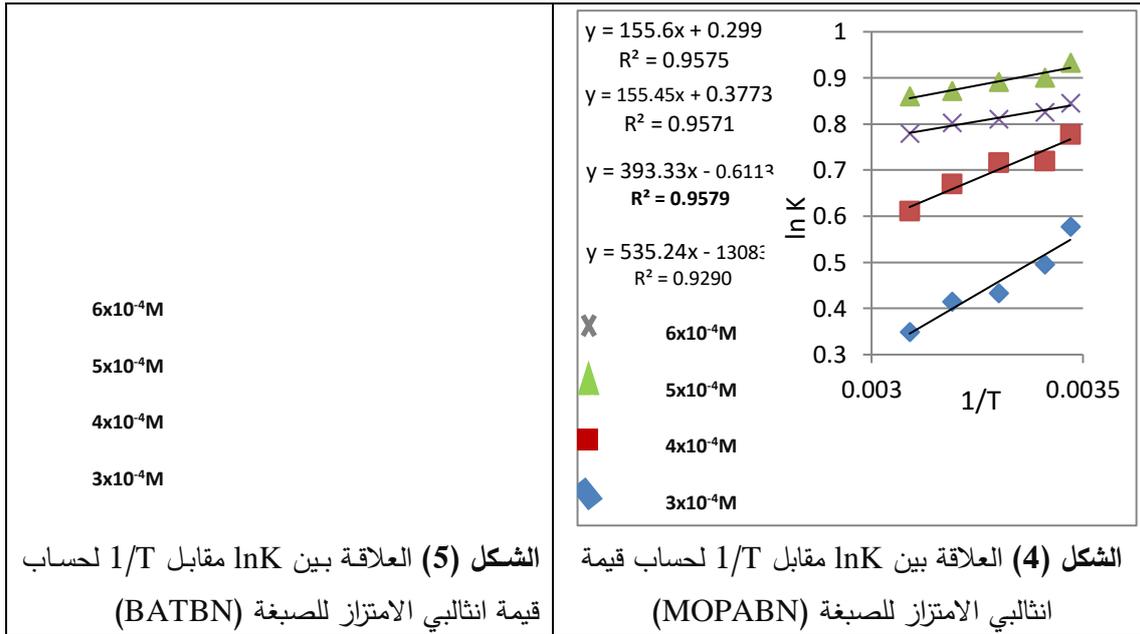
| Ci (mg/l) | Tem(K°) | Ce(mg) | qe(mg/g) | النسبة المئوية للامتزاز % |
|--------------------|---------|--------|----------|---------------------------|
| 6X10 ⁻⁴ | 288 | 50.0 | 89.6 | 72.9 |
| | 293 | 51.3 | 89.0 | 72.2 |
| | 303 | 51.6 | 88.8 | 72.0 |
| | 313 | 52.8 | 88.0 | 71.4 |
| | 323 | 54.1 | 87.1 | 70.7 |
| 5X10 ⁻⁴ | 288 | 41.0 | 75.3 | 73.3 |
| | 293 | 43.6 | 73.6 | 71.6 |
| | 303 | 43.8 | 73.4 | 71.5 |
| | 313 | 44.3 | 73.1 | 71.2 |
| | 323 | 45.8 | 72.1 | 70.2 |
| 4X10 ⁻⁴ | 288 | 40.2 | 55.3 | 67.3 |
| | 293 | 41.8 | 54.2 | 66.0 |
| | 303 | 42.0 | 54.1 | 65.9 |
| | 313 | 42.5 | 53.8 | 65.5 |
| | 323 | 43.6 | 53.0 | 64.6 |
| 3X10 ⁻⁴ | 288 | 34.0 | 38.9 | 63.2 |
| | 293 | 35.1 | 38.2 | 62.0 |
| | 303 | 35.4 | 38.0 | 61.6 |
| | 313 | 36.0 | 37.6 | 61.0 |
| | 323 | 37.2 | 36.8 | 59.7 |

عند النظر إلى الجدولين السابقين بدقة نلاحظ الآتي:

- 1- ضمن الصبغة الواحدة وباستعمال تركيز ثابت نجد أن زيادة درجة الحرارة في المدى المذكور يقلل من سعة الامتزاز (qe) وكفاءته (النسبة المئوية) وهذا يمكن أن يعزى إلى أن القوة المسيطرة على عملية الامتزاز قوة ضعيفة وأن زيادة درجة الحرارة في المدى المذكور تعمل على تكسير القوى التي تربط بين الصبغة والسطح الماز مما يحفز عودة جزيئات الصبغة إلى المحلول وبذلك تقل كفاءة الامتزاز وتقل عدد الجزيئات المرتبطة بالسطح الماز فتقل سعة الامتزاز نسبه إلى الكتلة الثابتة من المادة المازة المستعملة (mg/g). ان هذا النمط من التغيير يمكن أن يعطي إشارة إلى أن القوى الرابطة بين جزيئات الصبغة و سطح الطين المعالج (400 °م) المستعمل هي من نوع القوى الضعيفة مثل قوى فاندرفالز وان عملية الامتزاز في النظام المدروس هي ذات طابع فيزيائي.
- 2- عند تركيز ودرجة حرارة ثابتين تتفاوت كفاءة وسعة الامتزاز للصبغات المختلفة قيد الدراسة بالاعتماد على متغيرات كثيرة ذات علاقة بنوع المجاميع الفعالة المرتبطة بالحلقات الاروماتية في الجزيئة من حيث قابلية الدفع وكذلك طبيعة الهيئة الفراغية التي تتخذها جزيئات الصبغات وحركة الالكترونات فيها بعملية الرنين والتي قد تسير على طول الجزيئة أو على جزء منها بالاعتماد على استوائية الجزيئة وطبيعة تعاقب الأواصر المزدوجة فيها فضلاً عن الإعاقة الفراغية فيها.

الدراسة الترموداينمكية:

تعد الدراسة الترموداينمكية لنظام الامتزاز ضرورة ملحة للتعرف على طبيعة النظام المدروس ومقياسا لطبيعة القوى التي تتحكم فيه والمسيرة لعملية الامتزاز فضلاً عن أنها تمكننا من إعطاء فكرة عن نوع التداخلات الجزيئية التي يمكن أن تحدث خلال عملية الامتزاز والتي لها دور كبير في تحديد كفاءته. وقد حسبت قيم الدوال الترموداينمكية ومن خلال المعادلات (4,5, 6,7,8). تم إدراج النتائج المحسوبة في هذه الدراسة (ΔH , ΔG° , ΔS°) في الجداول (9,10) بين الشكل (4,5) العلاقات الخطية الناتجة من رسم $\ln K$ مقابل $1/T$ عند تطبيق من معادلة فان ت هوف المستعملة لحساب قيم التغير في الانتالبي.



الجدول (9) قيم ثوابت الاتزان والدوال الترموداينميكية عند الاتزان لامتزاز المركب (MOPABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 م°) وعند pH الطبيعية

| Ci(mg/l) | Temp(K°) | K | ΔH (kj.mol ⁻¹) | ΔG° (kj.mol ⁻¹) | ΔS° (j.mol ⁻¹ .k ⁻¹) | ΔS (j.mol ⁻¹ k ⁻¹) |
|--------------------|----------|-------|---------------------------------------|---|---|--|
| 6x10 ⁻⁴ | 288 | 2.33 | -1.293 | -2.023 | 2.534 | -4.489 |
| | 293 | 2.283 | | -2.009 | 2.443 | -4.412 |
| | 303 | 2.25 | | 2.040 | 2.465 | -4.267 |
| | 313 | 2.23 | | -2.087 | 2.536 | -4.130 |
| | 323 | 2.18 | | -2.091 | 2.470 | -4.003 |
| 5x10 ⁻⁴ | 288 | 2.518 | -1.291 | -2.210 | 3.190 | -4.482 |
| | 293 | 2.460 | | -2.192 | 3.075 | -4.406 |
| | 303 | 2.44 | | -2.244 | 3.145 | -4.260 |
| | 313 | 2.390 | | -2.26 | 3.095 | -4.124 |
| | 323 | 2.364 | | -2.309 | 3.151 | -3.996 |
| 4x10 ⁻⁴ | 288 | 2.175 | -3.311 | -1.865 | -5.020 | -11.49 |
| | 293 | 2.072 | | -1.775 | -5.242 | -11.30 |
| | 303 | 2.046 | | -1.801 | -4.983 | -10.92 |
| | 313 | 1.954 | | -1.746 | -4.807 | -10.57 |
| | 323 | 1.842 | | -1.638 | -5.195 | -10.25 |
| 3x10 ⁻⁴ | 288 | 1.782 | -4.449 | -1.381 | -10.65 | -15.44 |
| | 293 | 1.642 | | -1.205 | -11.07 | -15.18 |
| | 303 | 1.542 | | -1.090 | -11.08 | -14.68 |
| | 313 | 1.514 | | -1.077 | -10.77 | -14.21 |
| | 323 | 1.419 | | -0.937 | -10.87 | -13.77 |

الجدول (10) قيم ثوابت الاتزان والدوال الترموداينمكية عند الاتزان لامتماز المركب (BTABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 م°) وعند pH الطبيعية

| Ci(mg/l) | Temp(K°) | K | ΔH (kj.mol ⁻¹) | ΔG° (kj.mol ⁻¹) | ΔS° (j.mol ⁻¹ .k ⁻¹) | ΔS (j.mol ⁻¹ k ⁻¹) |
|--------------------|----------|------|---------------------------------------|---|---|--|
| 6x10 ⁻⁴ | 288 | 2.69 | -2.131 | -2.368 | 0.822 | -7.399 |
| | 293 | 2.59 | | -2.316 | 0.630 | -7.273 |
| | 303 | 2.58 | | -2.385 | 0.838 | -7.033 |
| | 313 | 2.50 | | -2.383 | 0.805 | -7.808 |
| | 323 | 2.41 | | -2.360 | 0.708 | -6.597 |
| 5x10 ⁻⁴ | 288 | 2.73 | -2.697 | -2.420 | -0.961 | -9.364 |
| | 293 | 2.58 | | -2.260 | -1.491 | -9.204 |
| | 303 | 2.51 | | -2.317 | -1.254 | -8.900 |
| | 313 | 2.50 | | -2.383 | -1.003 | -8.616 |
| | 323 | 2.36 | | -2.304 | -1.216 | -8.349 |
| 4x10 ⁻⁴ | 288 | 2.06 | -2.310 | -1.728 | -2.020 | -8.020 |
| | 293 | 1.94 | | -1.612 | -2.382 | -7.883 |
| | 303 | 1.93 | | -1.655 | -2.161 | -7.623 |
| | 313 | 1.89 | | -1.655 | -2.092 | -7.380 |
| | 323 | 1.82 | | -1.605 | -2.182 | -7.151 |
| 3x10 ⁻⁴ | 288 | 1.71 | -2.820 | -1.290 | -5.312 | -9.791 |
| | 293 | 1.63 | | -1.188 | -5.569 | -9.624 |
| | 303 | 1.61 | | -1.199 | -5.349 | -9.306 |
| | 313 | 1.56 | | -1.155 | -5.319 | -9.006 |
| | 323 | 1.48 | | -1.052 | -5.473 | -8.730 |

عند النظر إلى الأشكال نجدها علاقات خطية جيدة ويستدل على ذلك من قيم معامل الارتباط (R²) وعند معظم الدرجات الحرارية والتراكيز الابتدائية المختلفة والمختارة لهذه الدراسة. ومن خلال متابعة وتدقيق قيم

الدوال الثرموداينميكية ($\Delta S, \Delta S^\circ, \Delta G^\circ, \Delta H$) وقيم ثابت الاتزان والموضحة بالجدولين (10,9) نجدها تتغير بالشكل التالي:

1- نلاحظ ان قيم ثابت الاتزان (K) تقل مع زيادة درجة الحرارة للصبغة الواحدة وعند تركيز ثابت وهذا يتفق مع ما وجد سابقا بأن كفاءة الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة وهي دلالة على أن القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز ذات طبيعة فيزيائية.

2- إن قيم التغير في الانثاليبي (ΔH) والتي حسبت في مدى من الدرجات الحرارية بين (288-323 مطلقاً) وعند تراكيز ابتدائية متباينة كانت جميعها سالبة مما يدل على أن عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة. وكون قيمتها أقل من (40 كيلو جول/ مول) يدل على أن القوى المسؤولة عن عملية ارتباط الاصباغ على سطح الطين ذات طبيعة فيزيائية.

3- لغرض متابعة التغير في قيمة الانتروبي فقد تم حساب قيمتين لها:
الأولى: هي قيمة (ΔS) المحسوبة عند حالة الاتزان أي عندما تكون ($0=\Delta G$) وتكون قيمتها جميعاً سالبة عند جميع الدرجات الحرارية المختارة والتراكيز المختلفة وفي كافة الصبغات قيد الدراسة. وهذا يشير إلى زيادة حالة الانتظام في الأنظمة المدروسة عند الاتزان. من ناحية أخرى نجد أن قيم (ΔS) وعند تركيز ثابت تزداد العشوائية مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على أن زيادة الحرارة تزيد من عشوائية النظام قيد الدراسة بسبب زيادة عودة الجزيئات الممتزة إلى المحلول وهذا يتفق مع ما تم استنتاجه سابقاً من أن النظام المدروس هو ذو طبيعة فيزيائية.

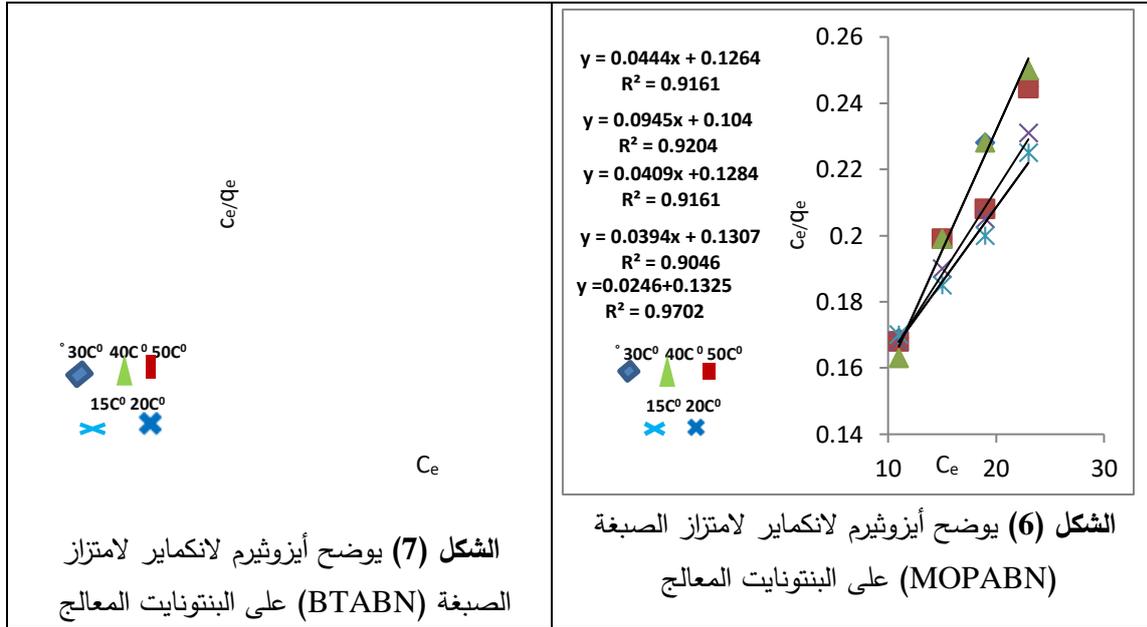
الثانية: ان تتبع قيم (ΔS°) المحسوبة عند ظروف مختلفة لعملية الامتزاز نجد ما يأتي:
إن قيم (ΔS°) وفي الصبغتين وعند تراكيز مختلفة تبقى تقريباً ثابتة وضمن المدى من درجات الحرارة بين (288-323 مطلقاً) والذي اختير في إنجاز هذه الدراسة.

أيزوثيرمات الإمتزاز:

تعد الأيزوثيرمات علاقات رياضية يتم اشتقاقها وتطويرها لوصف نظام امتزاز معين من خلال افتراضات محددة والتي تعد مصدراً جيداً للحصول على بيانات لها علاقة بطبيعة الأنظمة المختلفة من خلال حساب بعض الثوابت الخاصة بكل أيزوثيرم⁽¹¹⁾ وفي هذه الدراسة اختيرت نموذجين من الأيزوثيرمات لغرض تطبيقها على البيانات التجريبية لعملية الامتزاز هما أيزوثيرم فرنديلخ ولانكماير. وقد أنجزت هذه الدراسة باستعمال المادة المازة الطين (بننتونايت الصحراء الغربية) المعالج عند (400 °م).

أيزوثيرم لانكماير:

وقد طبق هذا الأيزوثيرم على البيانات العملية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة على المادة المازة وعند الاتزان وذلك برسم العلاقة بين (C_e/q_e) مقابل (C_e) وعند درجات حرارية مختلفة وفي المدى المذكور سابقاً.



الشكل (7) يوضح أيزوثيرم لانكماير لامتماز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج

الجدول (11) يوضح ثوابت لانكماير (Q_{max} و b) ومعاملات الارتباط التي حصلت على البيانات العملية للامتزاز

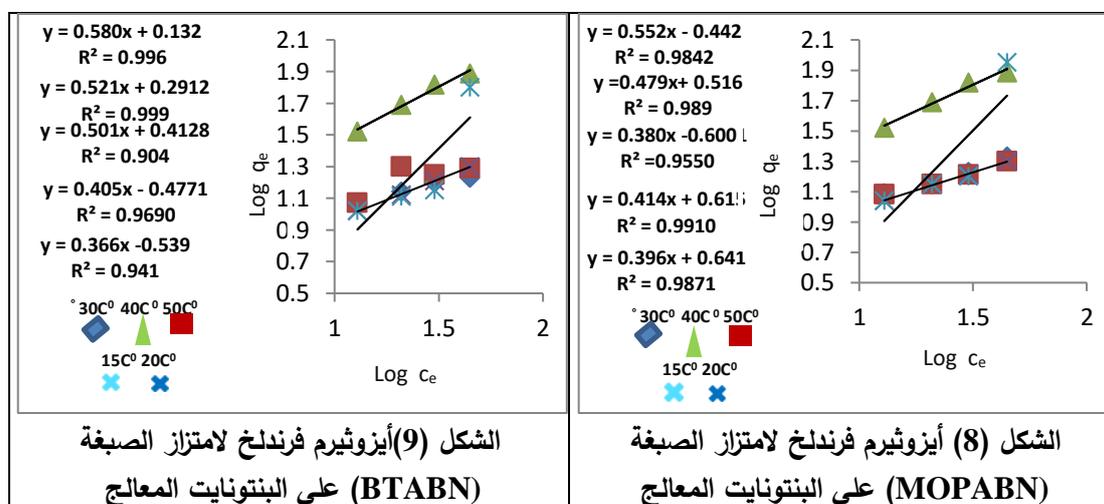
| اسم المركب | Temp(K°) | b (L/mg) | Q_{max} (mg/g) | R |
|------------|----------|----------|------------------|--------|
| MOPABN | 288 | 0.064 | 156.25 | 0.9818 |
| | 293 | 0.064 | 166.6 | 0.9772 |
| | 303 | 0.061 | 181.8 | 0.9919 |
| | 313 | 0.045 | 200.0 | 0.9984 |
| | 323 | 0.038 | 222.2 | 0.9486 |
| BTABN | 288 | 0.044 | 200.0 | 0.9746 |
| | 293 | 0.032 | 250.0 | 0.9705 |
| | 303 | 0.017 | 263.0 | 0.9726 |
| | 313 | 0.014 | 333.3 | 0.9751 |
| | 323 | 0.012 | 357.1 | 0.9939 |

من خلال الجدول (11) يمكن ادراج النقاط الآتية:

- 1- ان نموذج معادلة أيزوثيرم لانكماير يعد جيداً لانطباقه على البيانات العملية لامتماز صبغة-المادة المازة للأنظمة المدروسة ويستدل على ذلك من خلال العلاقات الخطية المقبولة من رسم علاقة (C_e/Q_e) مقابل (C_e) والتي أعطت قيم معاملات ارتباط (R) تراوحت بين (0.9046-0.998) وفي جميع درجات الحرارة ضمن المدى المدروس.
- 2- إن قيم أقصى سعة نظرية للامتزاز (Q_{max}) (ملغم/غم) تزداد مع زيادة درجة الحرارة. ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن زيادة درجة الحرارة يمكن ان يحفز مواقع جديدة على سطح المادة المازة تؤهلها للارتباط بالمادة الممتزة فتزداد بذلك سعة الامتماز بغض النظر عن قوى التداخل بين الجزيئات الممتزة إذ ان قيم اقصى سعة الامتماز (Q_{max})
- 3- بصورة عامة نجد ان قيمة الثابت (b) والذي له علاقة بقوة ارتباط الصبغة بالسطح الماز تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة والذي يشير إلى ضعف قوة ارتباط الصبغة بالسطح الماز بسبب زيادة الاهتزازات الجزيئية الناتجة من زيادة طاقاتها الحركية التي قد تسبب في فك ارتباطها وبعودتها إلى المحلول وهذا يدعم ما تمت الإشارة إليه من كون الانظمة المدروسة هي ذات طبيعة فيزيائية وان القوى المهيمنة على عملية الامتماز هي من نوع قوى فاندر فالز.

أيزوثيرم فرنديخ:

طبقت معادلة هذا الأيزوثيرم على الأصباغ قيد الدراسة وعند درجات حرارية مختلفة (288-323 K°) وباستعمال المادة المازة (الطين المعالج) وذلك من خلال رسم العلاقة بين (Log qe) مقابل Log Ce وقد تم حساب قيم ثوابت فرنديخ (n) و (Kf) من ميل الخطوط المستقيمة والمقطع على التوالي وأدرجت قيم الثوابت المحسوبة من تطبيق هذا الأيزوثيرم في الجدول رقم (12) وكانت كالآتي.



الجدول (12) قيم ثوابت فرنديخ (Kf,n) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتزاز

| اسم المركب | Temp C° | n | Kf | R |
|------------|---------|------|-------|--------|
| MOPABN | 15 | 2.52 | 4.381 | 0.9934 |
| | 20 | 2.41 | 4.142 | 0.9954 |
| | 30 | 2.63 | 3.981 | 0.9772 |
| | 40 | 2.08 | 3.296 | 0.9944 |
| | 50 | 1.81 | 2.770 | 0.9920 |
| BTABN | 15 | 2.72 | 3.459 | 0.9508 |
| | 20 | 2.47 | 2.999 | 0.9844 |
| | 30 | 1.99 | 2.587 | 0.9507 |
| | 40 | 1.91 | 1.954 | 0.9994 |
| | 50 | 1.72 | 1.352 | 0.9979 |

من خلال ملاحظة قيم النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (12) نجد ما يأتي:
ينطبق نموذج أيزوثيرم فرنديخ على البيانات العملية للأنظمة المدروسة يشار إلى ذلك من خلال قيم معامل الارتباط (R) التي تم الحصول عليها والتي أعطت علاقات خطية جيدة وعند جميع الدرجات الحرارية وقد تراوحت بين (0.941-0.999) وهذا دليل على إمكانية تطبيق هذا النموذج الرياضي والاستفادة من ثوابته في تفسير طبيعة النظام. تشير اغلب النتائج الى ان قيم (n) والتي لها علاقة بشدة الامتزاز تتناقص مع زيادة درجة الحرارة (مع وجود بعض الشواذ) فضلا عن ذلك فإن ارتفاع قيم (n) عن الواحد تمثل امتزازاً مفضلاً وجيداً⁽¹²⁾, ان كلا الأمرين السابقين يعطيان دليلاً على كون نظام الامتزاز المدروس فيزيائياً. تشير قيم الثابت (Kf) الذي له علاقة بسعة الامتزاز الى ان زيادة درجة الحرارة تضعف من طاقة ارتباط جزيئات الصبغة ويعود بها من السطح الماز إلى المحلول المائي فيقلل بذلك من سعة الامتزاز .

الجدول (13) يوضح حزم بعض الامتصاصات المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء (سم⁻¹) للصبغات المحضرة

| Dye | مط O-H كحول | مط N=N | مط C-O | مط C-H اروماتي | مط C-H اليفاتي | الانغمات التوافقية | اهتزازات أخرى |
|--|-------------------|-------------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| 1 (4-methoxy phenyl) azo-2-Naphtho (MOPABN) | 3371 | 1380 | 1213 | 3029 | 2820 | 1170 1139 | - |
| 2- (enzothiazol 1 azo-2-naphthol) (BTABN) | 3380 | 1342 | 1205 | 3008 | 2854 | 1155 1130 | 3417 (N-H) 1950 (S-H) |

المصادر

1. Emad. A. AL-Hyali, O. M. Ramadhan and S. A. AL- Dobone, "Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH", Raf. Jour. Sci., vol. 16, No. 3, pp. 68-78(2005).
2. Team. H. Wallace, "Biological treatment of synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dya compounds", Blak burg Virginia(2001).
3. Smeth. K, S. N. Upadhyay and Y. D. Upadhya, "Removal of phenols of adsorption on fly ash", J. Chem. Tech. Biotechnol., 37, pp. 281-290,(1987).
4. T. O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A. B. Okishevana and S. N. Konovalova, "Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons", Russian J. of Physical Chemistry, 74, 2, pp.281-283, (2000).
5. I. Vogel, "A Textbook of practical organic chemistry", 3rd ed., Longmans, Green and Co. Ltd., London, pp. 622- 623(1964).
6. Y. Bulut, N. Gozubenli, H. Aydm, "Equilibrium and kinetics studies of adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells", J. Hazard. Mater., 144, pp. 303-305(2007).
7. Beter. S. Inbaraj, J. T. Chien, G. H. HO, J. Yang and B. H. Chen , "Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a natural biopolymer poly (γ - glutamic acid)", J. Biochemistry and Eng. 31. pp. 209-211(2006)
8. S. S. Reddy, B. Kotaiah, N. S. P. Reddy, M. Velu, "The removal of composite reactive dye from dyeing unit effluent using sewage sludge derived from activated carbon" Turk. J. Eng. Env. Sci., 30, 370(2006).
9. Aiman S. M. T., M.Sc. Shndala.Thesis, College of Education, University of Mosul(2012). (In Arabic)

10. Raiad.T. Alabade., Ph.D. College of Education, University of Mosul (2010). (In Arabic)
11. S. Knaebel Kent, "Adsorbent selection", Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, pp. 1–23 (2003).
12. C. H. Wu, "Adsorption of reactive dyes onto carbon nanotubes: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics", J. Hazard. Mater., 144, pp. 96-98, (2007).