الارتقاء بالبحوث العلمية طريقنا لخدمة المجتمع

دراسة مقارنة امتزاز عدد من اصباغ الازو على أسطح كل من طين الكاؤولين والفحم المنشط

مها محمود عوسج[1]، فائز محسن حامد[1]، عماد عبدالاله الحيالي[2]

[1] قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2] قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

معلومات البحث

الكلمات المفتاحية:

الاسم: مها محمود عوسج

البريد الاليكتروني:

رقم الهاتف:

الملخص

يهدف البحث الى دراسة مقارنة لإزالة أربعة أنواع مختلفة من أصباغ الازو من مياه الصرف بواسطة كل من الفحم المنشط والكاؤولين والتي استعملت كمواد مازة. حيث تضمنت امتزاز أربعة من الصبغات من محاليلها المائية على السطحين، اظهرت القياسات ان المادة الافضل هي الفحم المنشط الذي اظهر قابلية كبيرة على امتزاز الملوثات (اصباغ الازو) وبسرعة عالية مقارنة بالكاؤولين. تم حساب الدوال الثيرموداينميكية للامتزاز مثل التغير بالانثالبي والتغير بالانتروبي ومن ثم التغير بدالة جبس الحرة لعمليات الامتزاز من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة حيث ان كفاءة الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة وهذا يعني وبالاعتماد على قيم الانثالبي ان العملية باعثة للحرارة وقد دلت قيم ΔG السالبة ان الامتزاز عملية تلقائية.

1- المقدمة

ان الصناعات النسيجية تستهلك كميات كبيرة من المواد الكيميائية في عمليات الصباغة لذلك فأن مياه المخلفات لهذه المصانع تحتوي على الكثير من الملوثات بما فيها الحوامض والقواعد ومركبات سامة والالوان[2,1]. تعد الاصباغ من اهم واكبر المجاميع العضوية المستخدمة في الصناعات الكيمياوية وتعد ايضا من الملوثات للأنظمة المائية. ان عملية ازالة الصبغات من المياه الملوثة بها او تقليلها الى حدود واطئة من المسائل الصعبة[3]، ولما كانت النفايات السائلة بما فيها الاصباغ في المسطحات المائية تشكل تهديدا للبيئة نظرا لسميتها وعدم تحللها بايلوجيا في الطبيعة وايضا ماتخلفه من تغير في لون ورائحة وطعم المياه[4] وللحد من تلوث المياه بهذه النفايات العائدة للمصانع وجب معالجتها قبل طرحها ومن اهم الطرق المستخدمة للمعالجة هي التبادل الايوني (Ion-Exchange)[5] والتناضح2ح العكسي (Reverse Osmiosis)[6] والامتزاز (Adsorption)[7]. حيث ان الامتزاز هو اكثر التقنيات والطرق المستخدمة فعالية وكفاءة في عمليات الفصل والتنقية فهو يعمل على ازالة الملوثات العضوية من المحاليل حتى عند تراكيز واطئة يصعب ازالتها بالطرائق الكيميائية والبايلوجية الاخرى[8]. وقد اظهرت العديد من المواد منها سطوح الطيان المسامية والفحم المنشط قابليتها على الامتزاز[9]. ان استخدام الفحم المنشط لغرض الامتزاز هو اكثر الطرق فعالية وشيوعا في معالجة مياه المخلفات كذلك فهو يمثل اتجاه بيئي في الكيمياء الخضراء لانه يغني عن استخدام المذيبات المسرطنة والسامة في عمليات المعالجة. وعلى الرغم من امتلاك الفحم المنشط كفاءة عالية جدا، الا انه يرافق هذه الكفاءة مشاكل متعلقة بزيادة التكلفة التشغيلية ومشاكل اعادة الاستخدام والفعالية جعلته اقل استخداما وفي استخدامه الكثير من المحددات والقيود[10]. لذلك اجريت الكثير من الدراسات البحثية [11,12,13] لاستخدام سطوح مازة مختلفة غير الفحم المنشط لازالة الملوثات المائية وان هذه السطوح لها قدرة وكفاءة مختلفة في تنقية المياه الملونة بالاصباغ، اذ استخدمت الاطيان العراقية كونها متوفرة في البيئة بشكل طبيعي وقليلة الكلفة ومنها طين الكاؤولين كمواد مازة واظهرت كفاءة امتزاز عالية ولكنها بصورة عامة اقل كفاءة من الفحم المنشط، اذ يمتاز طين الكاؤولين بمساحة سطحية جيدة وسطوح فعالة ، فقد استخدم لامتزاز المركبات السامة ولمعالجة حالات التسمم بالغذاء.

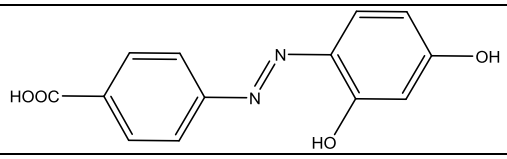
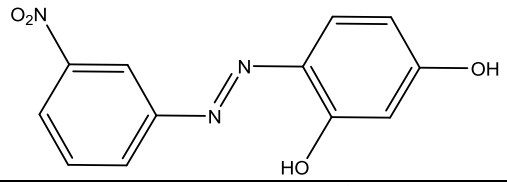
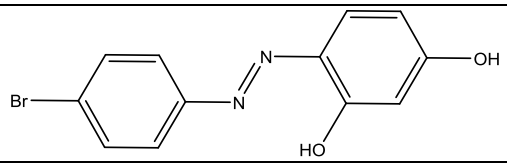
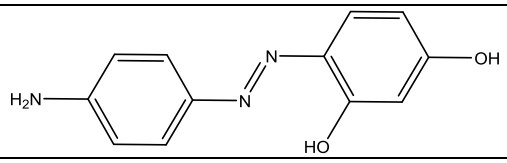
2- الجزء العملي

- **المواد والاجهزة المستخدمة**

- حضرت اصباغ الازو من معوضات الانيلين على التوالي (p-m-Nitro ، p-Bromo aniline Benzoic acid aniline

aniline ، p-Amino aniline) والجدول التالي يبين الأصباغ المحضرة وبعض خواص الفيزيائية لها.

الجدول (1) يبين الصبغات الأربعة المحضرة وبعض خواصها الفيزيائية

رمز الصبغة	الصيغة التركيبية	اللون	درجة الأنصهار	λmax
p-COOH RD		برتقالي مصفر	168–170	392
m-NO_2 RD		احمر	178–176	386
p-Br RD		احمر	150–152	387
p-NH_2 RD		بني محمر	179–177	388

– تم استخدام الفحم المنشط في التجارب بشكل مسحوق مصدره شركة Merck.

– استخدم مسحوق طين الكاؤولين بعد تهيئته وذلك بغسله بالماء المقطر ثم تجفيفه بدرجة حرارة 110° في فرن التجفيف لمدة ساعتين .

– استخدم جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لاجراء المسح الطيفي الالكتروني للصبغات ضمن مدى (200–800).

• تحضير المحاليل القياسية

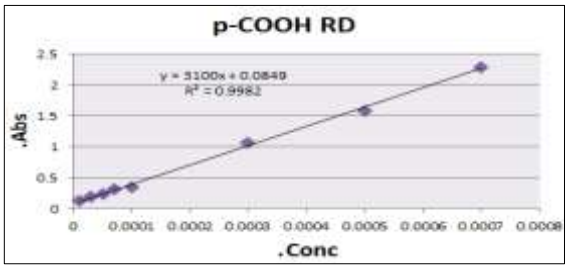
تم اذابة الصبغات بمحلول مذيب مكون من (50% إيثانول + ماء) وحضرت المحاليل المائية للصبغات. حدد منحنى المعايرة الشكل (1,2,3,4) بعد تحديد قيمة **λmax** لكل صبغة.

• الطرق العملية Experimental

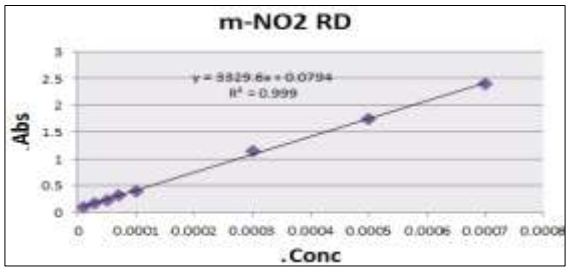
من منحنى المعايرة تم اختيار التركيز 3×10^{-4} M للدراسة، تم امتزاز الصبغات من المحاليل المائية لها حيث استعمل وزن (0.05 gm) من كل من الفحم المنشط وطين الكاؤولين لكل (10 ml) من محلول الصبغة وبعد الرج لفترة زمنية محددة (60) دقيقة في جهاز Shaker رشحت وتم قياس الامتصاصية عند الاطوال الموجية للصبغات.

3– النتائج والمناقشة

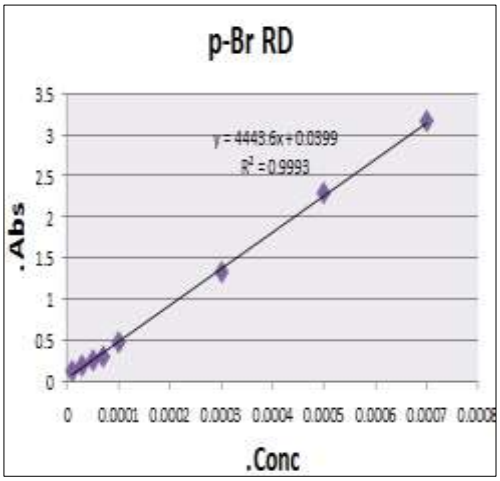
تم حساب التراكيز من منحنى المعايرة للصبغات كما مبين بالاشكال (1,2,3,4):



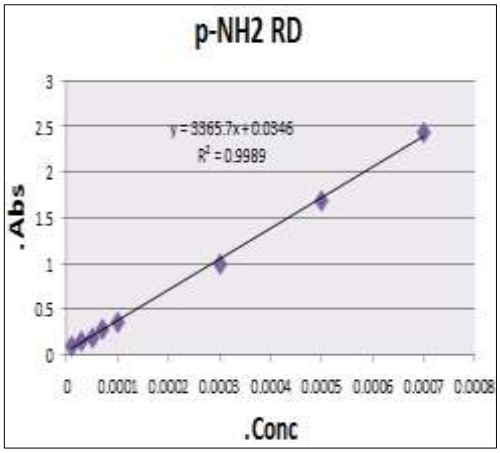
الشكل (1) منحنى معايرة للصبغة p-COOH RD عند الطول الموجي (392)



الشكل(2) منحنى المعايرة لصبغة m-NO_2 RD عند الطول الموجي (386)



الشكل (3) منحنى المعايرة لصبغة p-Br RD عند طول موجي (387)



الشكل(4) منحنى المعايرة لصبغة p-NH_2 RD عند طول موجي (388)

- **الامتـزاز بواسـطة الفحـم المنشـط :** يبـين الجـدول التـالي تـأثر الصبغات بـالامتزاز بـالفحم المنشط حيث اختبرت كفائته للامتزاز على اربعة صبغات مختلفة :

جدول (2) يبين قيم كفاءة الأمتزاز والتراكيز للصبغات قيد الدراسة عند أمتزازها بأستخدام الفحم المنشط

الصبغة	التركيز قبل الامتزاز ppm	التركيز بعد الامتزاز ppm	النسبة المئوية %
p-COOH	77.4	3.92	94%
m-NO_2	77.7	2.72	96%
p-Br	87.9	6.92	92%
p-NH_2	68.7	7.62	89%

اظهر الامتزاز بـالفحم المنشط لصبغات الازو كفاءة عالية للامتزاز تراوحت بين 89–96 وهذا يعود الى امتلاكه مساحة سطحية واسعة .

1. **الامتزاز بواسطة طين الكاؤولين:** يبين الجدول الاتي تأثير طين الكاؤولين كسطح ماز على امتزاز الصبغات الاربعة:

جدول (3) يبين قيم كفاءة الأمتزاز والتراكيز للصبغات قيد الدراسة عند أمتزازها بأستخدام الكاؤولين

الصبغة	التركيز قبل الامتزاز	التركيز بعد الامتزاز	النسبة المئوية %
p-COOH	77.4	38.77	50%
m-NO_2	77.7	18.90	76%
p-Br	87.9	27.43	69%
p-NH_2	68.7	18.51	73%

من ملاحظم القيم في الجداول (2) و (3) نجد أن الكاؤولين أقل كفاءة أمتزاز للصبغات أذا ماقارناه بالفحم المنشط ، وقد فسر هذا الأختلاف من حيث المساحة السطحية ، أذ كلما زادت المساحة السطحية كلما قلت سعة الأمتزاز ، وكما هو معروف فأن الكاؤولين أقل مسامية ومساحة سطحية من الفحم المنشط.

حساب الدوال الثرموداينميكية للامتزاز

يمكن من خلال حساب الدوال الثرموداينميكية معرفة أتجاه التفاعل وطبيعة القوى المسيطرة عليه وأتجاه وموقع الأتزان ، وتم أنجاز هذه الدراسة وحساب الدوال ΔG^{o} ، ΔH^{o} ، ΔS^{o} للصبغات قيد الدراسة من خلال حساب ثابت الأتزان K_{eq} والذي يمثل النسبة بين تركيز الصبغة الممتز وتركيز المتبقي عند الأتزان عند خمس درجات حرارية (293–313) مطلقة. ومن رسم ln K_{eq} مقابل مقلوب درجة الحرارة 1/T استنادا الى معادلة فانت هوف (Vant Hoff) ، وتم حساب الدوال الثرموداينميكية من المعادلات الآتية:

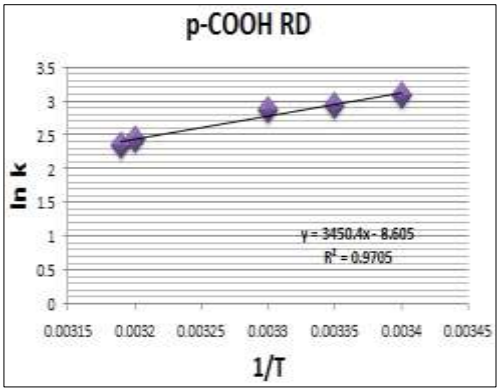
$$\Delta H = -R \times Slope \quad \ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_{eq} \ldots\ldots(2)$$

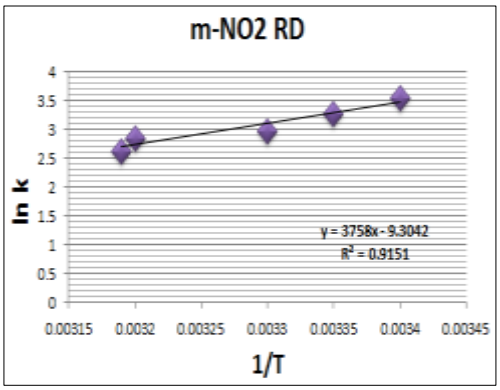
$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o} \ldots\ldots\ldots(3)$$

1–الفحم المنشط: الجدول التالي يبين قيم الدوال المحسوبة من خلال حساب ثابت الاتزان للصبغات بأستخدام مادة مازة (الفحم النشط).

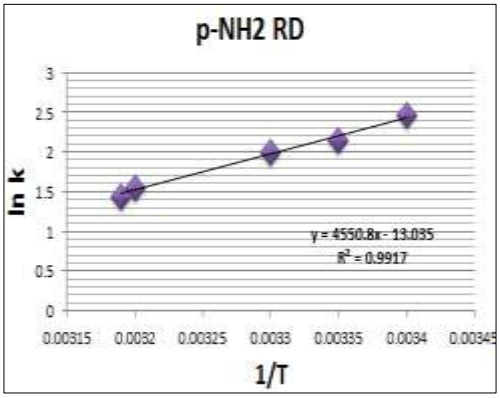
الاشكال التالية (5,6,7,8) تبين منحنيات فانت هوف للصبغات قيد الدراسة بأستخدام الفحم المنشط:



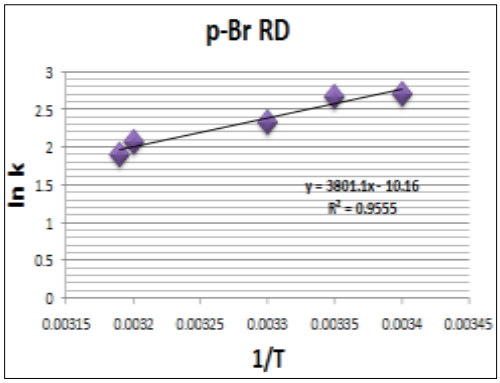
الشكل (5) منحنى فانت هوف صبغة p-COOH RD



الشكل (6) منحنى فانت هوف صبغة m-NO_2 RD



الشكل (7) منحنى فانت هوف صبغة p-Br RD



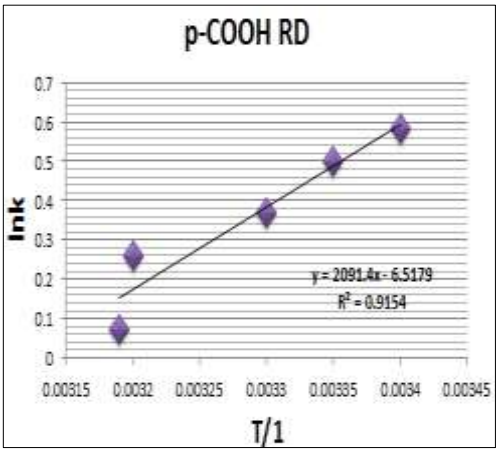
الشكل (8) منحنى فانت هوف $p\text{-}NH_2$ RD

جدول (4) يبين قيم الدوال الثرموداينميكية للصبغات بأستخدام الفحم المنشط كسطح ماز

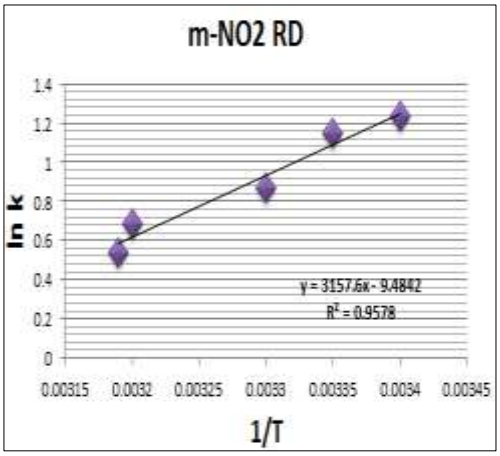
Dye	Temp. (K)	K	ΔH° (KJ.Mole^{-1})	ΔG° (KJ.Mole^{-1})	ΔS° (K^{-1} J.Mole^{-1}.)
p-COOH RD	293	22.10	-28.68	-7.52	-72.21
	298	19		-7.28	-71.81
	303	17.78		-7.22	-70.82
	308	11.68		-6.28	-72.75
	313	10.58		-6.11	-72.10
m-NO_2 RD	293	34.97	-31.24	-8.64	-77.10
	298	26.45		-8.10	-77.64
	303	19.39		-7.45	-78.51
	308	17.36		-7.29	-77.75
	313	13.91		-6.84	-77.94
p-Br	293	15.18	-31.6	-6.60	-85.32
	298	14.44		-6.61	-83.84
	303	10.40		-5.89	-84.83
	308	7.95		-5.30	-85.38
	313	6.71		-4.94	-85.16
p-NH_2 RD	293	11.79	-36.9	-5.99	-105.48
	298	8.68		-5.35	-105.86
	303	7.49		-5.06	-105.07
	308	4.8		-3.99	-106.83
	313	4.28		-3.77	-105.83

2- طـــين الكـــاؤولين: يبـين الجـدول التـالي حسـاب قـيم الـدول الثرموداينميكيـة وثوابـت الاتـزان للصـبغات قيد الدراسـة بأسـتخدام طـين الكاؤولين كمادة مازة:

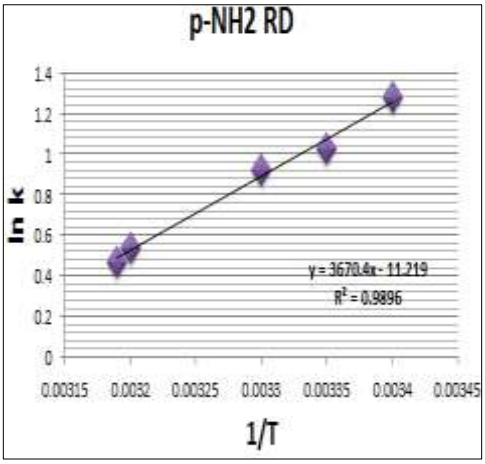
الاشكال التالية (9,10,11,12) منحنيات فانت هوف للصبغات قيد الدراسة بأستخدام الكاؤولين:



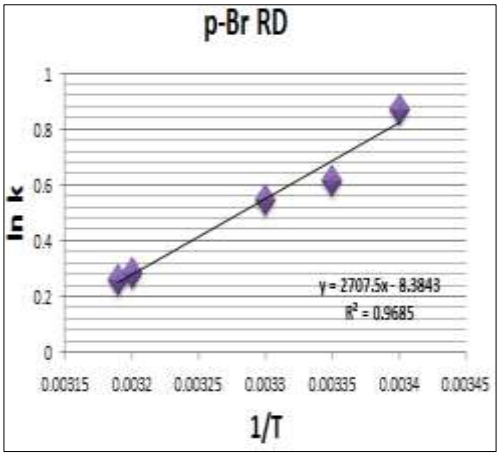
الشكل (9) منحنى فانت هوف لصبغة p-COOH RD



الشكل (10) منحنى فانت هوف لصبغة m-NO_2



الشكل (11) منحنى فانت هوف لصبغة p-Br RD



الشكل(12) منحنى فانت هوف لصبغة p-NH_2 RD

جدول (5) يبين قيم الدوال الثرموداينميكية للصبغات بأستخدام الكاؤولين كسطح ماز

Dye	Temp. (K)	K	ΔH° (KJ.Mole^{-1})	ΔG° (KJ.Mole^{-1})	ΔS° (K^{-1} J.Mole^{-1}.)
p-COOH RD	293	1.80	-17.34	-1.42	-54.30
	298	1.65		-1.23	-54.06
	303	1.45		-0.93	-54.15
	308	1.30		-0.67	-54.12
	313	1.08		-0.19	-54.76
m-NO_2 RD	293	3.47	-26.25	-3.02	-79.5
	298	3.16		-2.84	-78.5
	303	2.40		-2.19	-79.42
	308	2		-1.76	-79.47
	313	1.72		-1.41	-79.32
p-Br	293	2.40	-28.6	-2.13	-69.53
	298	1.85		-1.53	-70.40
	303	1.75		-1.38	-69.70
	308	1.34		-0.74	-70.65
	313	1.30		-0.68	-69.72
p-NH_2 RD	293	3.61	-30.51	-3.11	-93.48
	298	2.79		-2.54	-93.85
	303	2.53		-2.33	-92.98
	308	1.72		-1.38	-94.55
	313	1.60		-1.22	-93.56

تبين النتائج المذكورة أن قيمة ثابت الأتزان K_{eq} تقل بزيادة درجة الحرارة عند تركيز ثابت وهذا التناسب العكسي بين ثابت الأتزان ودرجة الحراة يعود الى نقصان التركيز الممتز للصبغات وزيادة التركيز المتبقي في المحلول بأرتفاع درجة الحرارة حيث أن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة ذوبانية الصبغات في المذيب مما يؤدي الى ضعف أرتباط الصبغة بالسطح الماز وهذا يؤدي الى نقصان الأمتزاز ، حيث تشير قيم معامل الأرتباط القريبة من الواحد للخطوط المستقيمة الى أن الأنظمة المدروسة تخضع لمعادلة فانت هوف (Vant Hoff) ، ومن قيم الأنثالبي ΔH° يمكن الحصول على دلالتين حيث أن الأشارة السالبة تدل على أن نظام التفاعل هو باعث للحرارة ومن قيم ΔH° الأقل من 40 KJ.mole^{-1} يدل على أن عملية الأمتزاز الحاصلة للنظام هي ذات طبيعة فيزيائية. تشير قيم التغير في الأنتروبي ΔS° أن نواتج عملية الأمتزاز عند الأتزان أكثر أنتظاما من النظام نفسه أن قيمة ΔS° تتغير بشكل طفيف جدا ضمن مدى الدرجات الحرارية وهذا دليل آخر على أن القوى الرابطة في النظام هي قوى فيزيائية، أما بالنسبة لقيم التغير في طاقة جبس الحرة ΔG° فأن أشارتها السالبة تدل على أن النظام تلقائي وميل بأتجاه حصول الأمتزاز.

المصادر

[1] *Weber EJ., Stckney VC.*, (1993), "Water pollution by synthetic dyes", J. water Res., (27): 63.
[2] *Tilaki, R.A.*,(2012), " Kinetic study on adsorption of reactive yellow dye by bentonite and organo-bentonite", Res. J. Chem. Environ., (16) :32-35.
[3] *Hamdi, A.M. and Bennour*, (2013), " Adsorption of lead, nickel, and cobalt ions onto Libyan bentonite clay", Inter. J. Chem. Stud. ,1(3): 118-128.
[4] *Ghati S.K., Sulaiman I.D.& Abdulla N.I.*, (2017), "Adsorption Of Congo Red Dye from Aqueous

Solution onto Natural and Modified Bauxite Clay", Bag. Sci. J. , (14) :167-180.
[5] *Skipton, S.O.; DVORAK, B.I.; NIEMEYER, M.N.,* (2008): "Drinking Water Treatment: Water Softening (Ion Exchange) ", University of Nebraska Lincoln.
[6] *Yanmei, Z. Xiaoyi, H. Zhang, M. Xiaofeng, Z. and Jingyang,* N.,(2013) "Preparation and characterization of modified cellulose for adsorption of Cd(II) , Hg(II), Acid Fuchsin from aqueous solution" , Ind . Eng. Chem.. Res. , 52(2) :876-884.
[7] *Rasha H. Salman*,(2010) , "Removal of dyes from textile effluent by adsorption onto oven dried alum sludg", J. of Eng. , 2(16):5249-5262 .
[8] *Muhammad, J. Muhammad, N.*,(2007)," Adsorption of dyes from aqueous solutions on actived charcoal" ,J. of Hazardous Materials , (39):57-66.
[9] *Nagham Ageena, A.* , (2010) ,"The use of local sawdust as an adsorbent for the removal of copper ion from wastewater using fixed bed adsorption" , Eng. & Tech. J. ,2(28):224-235.
[10] *Abbas M. N. and Abbas F. S.,* (2014), "A Novel Method to Recycle the Treated Dye Wastes Adsorption, Exploitations and No Pollutants Remain", LAMBERT Academic Publishing.
[11] *Hasan, S.H.; Singh, K.; Prakash, O.; and Talat, M.*; (2008). "Removal of Cr (III) from aqueous solutions using agricultural waste maize brane" . J. of Hazardous materials ,(152):356 – 365
[12] *Alhaider L.S.*,(2005), " Astudy of Adsorption of Caffeine and Theophylline from Aqueous solution on selected Iraqi surfaces clays", M.Sc. thesis University of Baghdad.
[13] *Al-Dulaimy Z.A*, (2017), "Adsorption Of Bromo Phenol Red Dye from Aqueous Solution by Iraqi Bentonite Clay" Ibn Al-Haitham j. pur. & app. Sci., (30):118-130 .

The Comparison Study of Adsorption of a number of azodye Types on The surface of Kaoline and Activated Carbon

Maha M. Osaj[1], Faiz M. Hameed[1], Emad A. Alhealy[2]
[1] *Department of Chemistry, College of Science, University of Tikrit , Tikrit , Iraq*
[2] *Department of Chemistry, College of Education, University of Mosul , Mosul , Iraq*

Abstract
This work aimed to the comparison study to removal of four different azo dyes from wastewater by kaolin and activated carbon which were used as adsorbents. This study related to the adsorption of azo dyes from its aqueous solutions on the surface of both chose adsorbents. The results showed that the best efficiency adsorbent was the activated carbon which shows a high ability to adsorb the waste (azo dyes) rapidly in compared to kaolin. The thermodynamic parameters were calculated, such as ΔH , ΔG, ΔS of the adsorption process through the study of temperature effect. Depending on the enthalpy values, the results indicated that the adsorption process decreased with increasing of the temperature, so this assignment is proof that the process is exothermic while the ΔG refers to spontaneous process.