



جامعة الموطل
كلية التربية للعلوم الصرفة

دراسة ثيرموداينمكية وحركية لإمتزاز عدد من أصباغ الأزو على أنواع مختلفة من الأطيان المنشطة حرارياً

صفوان عبد الستار محمد علي الدبوني

اطروحة دكتوراه

الكيمياء الفيزيائية

بإشراف

الاستاذ المساعد
الدكتور عمار أحمد حمدون
الخزرجي

الأستاذ المساعد
الدكتور عماد عبد الاله صالح
الحيالي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿قُلْ هَلْ يَسْتَوِي الَّذِينَ
يَعْلَمُونَ وَالَّذِينَ لَا يَعْلَمُونَ
إِنَّمَا يَتَذَكَّرُ أُولُو الْأَلْبَابِ﴾

لِسُورَةِ الزُّمَرِ / الْآيَةُ (٩)

إقرار المشرف

أشهد ان إعداد هذه الأطروحة الموسومة (دراسة ثيرموداينمكية وحركية لامتناز عدد من أصباغ الآزو على أنواع مختلفة من الأطيان المنشطة حرارياً) قد جرى تحت اشرافي في جامعة الموصل كلية التربية للعلوم الصرفة/ قسم الكيمياء، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدكتوراه في الكيمياء الفيزيائية.

التوقيع:

المشرف: أ. م. د. عماد عبد الإله صالح الحياي

التاريخ / / ٢٠١٨

التوقيع:

المشرف: أ. م. د. عمار أحمد حمدون الخزرجي

التاريخ / / ٢٠١٨

أقرار المقوم اللغوي

أشهد أن الأطروحة الموسومة (دراسة ثيرموداينمكية وحركية لامتناز عدد من أصباغ الآزو على أنواع مختلفة من الأطيان المنشطة حرارياً) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من اخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك اصبحت الاطروحة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الامر بسلامة الاسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:

أ. م. د. صالح علي الشيخ

التاريخ / / ٢٠١٨

أقرار رئيس لجنة الدراسات العليا

بناء على التوصيتين المقدمتين من المشرف والمقوم اللغوي اشرح هذه الاطروحة للمناقشة.

التوقيع:

أ. د. ضياء نجم الصبحة

التاريخ / / ٢٠١٨

أقرار رئيس القسم

بناءً على طلب توجيه المشرف والمقوم اللغوي ورئيس لجنة الدراسات العليا اشرح هذه الأطروحة للمناقشة.

التوقيع:

أ. د. عامرة جهاد أحمد

التاريخ / / ٢٠١٨

إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة قد اطلعنا على هذه الأطروحة (دراسة ثيرموداينميكية وحركية لإمتزاز عدد من أصباغ الأزو على أنواع مختلفة من الأطيان المنشطة حرارياً) وناقشنا الطالب (صفوان عبد الستار محمد علي الدبوني) في محتوياتها وفيما لها علاقة بها بتاريخ 2018/11/8 وأنها جديرة لنيل شهادة الدكتوراه في الكيمياء الفيزيائية.

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ

الاسم: د. عماد طه بكر

رئيساً

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

الاسم: د. خالد احمد عويد

عضواً

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

الاسم: د. فائز محسن حامد

عضواً

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

الاسم: د. محمد محمود حسين

عضواً

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

الاسم: د. ابتهاج زكي سليمان

عضواً

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

الاسم: د. عماد عبد الاله الحياي

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

الاسم: د. عمار احمد حمدون

عضواً ومشرفاً

إقرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة بجلسته المنعقدة / / 2018/ وقرر التوصية منحه شهادة الدكتوراه في الكيمياء الفيزيائية.

مقرر مجلس الكلية

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. مشتاق عبد داود الجبوري

عميد كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. قيس إسماعيل إبراهيم

2018/ /

2018/ /

شكر وتقدير

الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه والصلاة والسلام على النبي المهداه سيدنا محمد وآله وصحبه
أجمعين

وفي هذا الوقت وأنا أكاد أن اصل في اطروحتي هذه إلى نهايتها، أسجد لله سبحانه وتعالى شاكراً
فضله ونعمته على أن منحني طول الصبر والعزيمة لإكمال هذا العمل.

ولا يسعني إلا أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير والامتنان إلى أساتذتي الأعداء الدكتور (عماد عبد
الاله صالح الحيايالي) والدكتور (عمار أحمد حمدون الخزرجي) الذين كانوا لي سنداً في ابداء المشورة
والافكار العلمية التي كانت لي عوناً في انجاز هذا العمل فجزاهم الله عني خير الجزاء.

كما أتقدم بالشكر الجزيل والتقدير إلى الدكتور (صالح علي الشيخ) لتقويمه هذه الاطروحة، كما
يسرني أن أتقدم بالشكر والتقدير إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة ورئاسة قسم الكيمياء وجميع
المنتسبين من تدريسين وموظفين أفاضل.

وشكري واعتزازي إلى الذين أناروا لي الدرب وعلموني إن العلم مفتاح الحياة والديّ الكريمين
(رحمهما الله) واعتزازي ومودتي إلى افراد عائلتي (زوجتي واطفالي) لتشجيعهم لي ووقوفهم بجانبني فإليهم
الحب الكبير والدعاء بالصحة الدائمة ومن الله التوفيق والسداد، وباقية ورد عطرة فواحة مكللة بأريج الوفاء
إلى جميع الإخوة والأخوات والأصدقاء ومن لم يتسع المجال لذكرهم وكل من وقف إلى جانبي وساعدني
في إعداد هذا الجهد فانتني أن اذكر اسمه... فليعذروني والله من وراء القصد وهو الهادي إلى طريق
الحق.



الخلاصة

تركزت هذه الدراسة على معالجة المياه الملوثة بأصباغ الآزو من خلال تطبيق تقنية الامتزاز ذات المتطلبات البسيطة والكفاءة باستخدام مواد مازة رخيصة الثمن منها ما هو متوفر محلياً ومنتشر في مناطق مختلفة على أطراف مدينة الموصل أو بعض المدن العراقية مثل الأطيان. لقد اشتمل هذا البحث على عدة محاور:

المحور الأول: تهيئة المادة المازة ومن ثم التنشيط الحراري

المحور الثاني: تحضير خمس صبغات من أصباغ الآزو وذلك من مفاعلة مركب البيتا نفتول مع مجموعة من معوضات البارا انلين وقد أنجز التحضير من خلال تفاعلات الأزوتة والاقتران المعروفة في الكيمياء العضوية إذ تم أزوتة مجموعة الأمين في مركب البارا انلين ثم تم اقرانه مع جزيئة البيتا نفتول. وبسبب سهولة تحضير أصباغ الآزو فقد اقتصر تشخيص تكون الصبغة من خلال تكون حزمة مط أصرة الآزو ($N=N$) في تقنية الأشعة تحت الحمراء ثم من خلال بعض صفاتها الفيزيائية مثل ألوانها المميزة ودرجات انصهارها. إن تراكيب الأصباغ المحضرة وبعض صفاتها الفيزيائية والمذكورة والمبينة في الجدول رقم (4).

المحور الثالث: تضمن تحضير المحاليل المائية لهذه الأصباغ وإزالتها بتقنية الامتزاز من خلال استخدام مواد مازة مختلفة وتحديد كفاءة الامتزاز وسعته ونمط التغير الذي تحدثه هذه المؤثرات للأنظمة المدروسة مثل تحديد الظروف المثلى لعملية الامتزاز من زمن تماس وتركيز ابتدائي والذالة الحامضية للوسط المائي لمحاليل الأصباغ ودرجة الحرارة وغيرها ثم أنجزت بعض الدراسات الثرموداينميكية والحركية لسببين أولها أنها ذات علاقة بتخصص الباحثين في هذه الرسالة (الكيمياء الفيزيائية) وثانيها هو أن هذا النوع من الدراسات يمكن أن يجهز الباحثين العاملين في هذا المجال بمعلومات قيمة عن طبيعة المواد المازة والمتمزة والقوى المسؤولة عن ارتباطها وطبيعة هذه القوى.

والتي تساعد في توفير معلومات داعمة تساعد الباحثين ولا سيما في موضوع تصميم الوحدات الريادية لإنجاز هذا النوع من المعالجات.

المحور الرابع: تضمن حساب بعض المتغيرات النظرية التي يعتقد أنها ذات تأثير مباشر في تحديد الكفاءة للامتزاز من خلال استنباط قوة علاقة هذه المتغيرات بكفاءة الامتزاز باستخدام البرامج النظرية المتوفرة لدينا.

قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	الفقرة
40-1	الفصل الأول المقدمة	
1	الأصباغ	.1
2	تصنيف الأصباغ	1.1
3	الأصباغ الحامضية	1.1.1
3	الأصباغ الفعالة	2.1.1
3	أصباغ المعقدات الفلزية	3.1.1
4	الأصباغ المباشرة	4.1.1
4	الأصباغ القاعدية	5.1.1
4	الأصباغ المثبتة	6.1.1
4	الألياف المنتشرة	7.1.1
4	أصباغ بيكمن	8.1.1
5	الأصباغ الحوضية	9.1.1
5	الأصباغ الأيونية السالبة والأصباغ المرسخة	10.1.1
5	أصباغ الكبريت	11.1.1
5	أصباغ المذيبات	12.1.1
5	أنواع أخرى من الأصباغ	13.1.1
6	أصباغ الآزو	2.1
6	تصنيف أصباغ الآزو	1.2.1
8	تحضير أصباغ الآزو	3.1

الصفحة	العنوان	الفقرة
9	التأثيرات البيئية للأصباغ وطرائق إزالتها	4.1
9	الطرق البايولوجية	1.4.1
10	الطرق الكيميائية	2.4.1
10	الطرق الفيزيائية	3.4.1
10	العوامل المؤثرة في الامتزاز	5.1
10	تأثير كمية المادة المازة	1.5.1
11	تأثير درجة الحرارة	2.5.1
11	تأثير زمن التماس	3.5.1
11	طبيعة المادة المازة	4.5.1
12	صفات المادة الممتزة	5.5.1
12	تأثير التركيز الابتدائي على الامتزاز	6.5.1
13	تأثير المذيب	7.5.1
13	تأثير الدالة الحامضية	8.5.1
13	تأثير الشدة الأيونية	9.5.1
14	الأطيان	6.1
15	خام البنتونايت	1.6.1
17	خام اتابلكايد	2.6.1
17	خام البوكسايت	3.6.1
18	الكاؤولين	4.6.1
18	خام السلايت	5.6.1

الصفحة	العنوان	الفقرة
19	أهمية الامتزاز	7.1
19	نظام الامتزاز	8.1
19	المادة المازة	1.8.1
20	ملائمة المادة المازة	2.8.1
20	مواصفات المادة المازة	3.8.1
20	سعة الامتزاز	4.8.1
21	الانتقائية	5.8.1
21	ثمن المادة المازة وقابلية استرجاعها	6.8.1
21	الطرائق العملية لدراسة الامتزاز	9.1
22	طريقة الوجبة الواحدة	1.9.1
22	طريقة العمود	2.9.1
22	توازن الامتزاز	10.1
22	حرارة الامتزاز	11.1
23	إيزوثيرمات الامتزاز	12.1
24	إيزوثيرم لانكماير	1.12.1
25	إيزوثيرم فرنديخ	2.12.1
26	إيزوثيرم تيمكن	3.12.1
26	إيزوثيرم (D-R)	4.12.1
27	حركية الامتزاز	13.1
29	النماذج الحركية للامتزاز	14.1

الصفحة	العنوان	الفقرة
29	انموذج المرتبة الأولى الكاذبة	1.14.1
30	انموذج المرتبة الثانية الكاذبة	2.14.1
31	انموذج معادلة الوفيج	3.14.1
31	انموذج الانتشار الجزئي الضمني	4.14.1
32	الجزء النظري	15.1
33	الكيمياء الحسابية	1.15.1
34	طريقة الحسابات الأساسية	1.1.15.1
34	الطرق شبة التجريبية	2.1.15.1
35	الكثافة الإلكترونية	2.15.1
36	حرارة التكوين	3.15.1
36	طريقة تخفيض الطاقة	4.15.1
37	مسح للأدبيات (الدراسات السابقة)	16.1
40	الهدف من البحث	17.1
52-41	الفصل الثاني العملي	
41	الجزء العملي	2
41	المواد الكيميائية	1.2
42	تحضير الأطيان	2.2
43	تنشيط الأطيان	3.2
43	تحضير أصباغ الآزو	4.2
45	الأجهزة المستخدمة	5.2

الصفحة	العنوان	الفقرة
45	جهاز قياس درجة الانصهار	1.5.2
45	الهزاز ذي الحمام المائي	2.5.2
45	جهاز قياس الدالة الحامضية	3.5.2
45	المحرك المغناطيسي	4.5.2
45	جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء	5.5.2
45	المطياف الفوتومتري	6.5.2
45	الطريقة التحليلية	6.2
46	تحديد كمية المادة المازة	7.2
46	تقدير كمية المادة الممتزة	8.2
47	تحضير المحاليل القياسية	9.2
47	منحني المعايرة والطول الموجي لأفضل امتصاص	10.2
48	العوامل المؤثرة على الامتزاز	11.2
48	تأثير المذيب	1.11.2
48	تأثير التركيز	2.11.2
48	تأثير زمن التماس	3.11.2
49	تأثير درجة الحرارة	4.11.2
49	تأثير الدالة الحامضية	5.11.2
50	دراسة عملية الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة	12.2
50	حساب الدوال الترموداينميكية	13.2
51	دراسة حركية الامتزاز	14.2

الصفحة	العنوان	الفقرة
51	ايزوثيرمات الامتزاز	15.2
52	الجزء النظري	16.2
187-53	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	
53	النتائج والمناقشة	3
56	الطريقة التحليلية	1.3
58	اختيار المادة المازة	2.3
58	تأثير كمية المادة المازة	3.3
60	تأثير المذيب على الامتزاز	4.3
62	تأثير التركيز الابتدائي	5.3
65	المعالجة الحرارية للأطيان	6.3
67	تأثير زمن التماس	7.3
69	تأثير الدالة الحامضية لوسط الامتزاز	8.3
72	تأثير درجة الحرارة	9.3
79	الدراسة الثرموداينميكية	10.3
90	استخدام ثابت لانكماير في حساب الدوال الثرموداينميكية	1.10.3
93	حساب الدوال الثرموداينميكية من ثابت فرنديخ	2.10.3
97	ايزوثيرمات الامتزاز	11.3
97	ايزوثيرم لانكماير	1.11.3
110	ايزوثيرم فرنديخ	2.11.3
117	ايزوثيرم تيمكن	3.11.3

الصفحة	العنوان	الفقرة
124	ايزوثيرم (D-R)	4.11.3
131	الدراسة الحركية للامتزاز	12.3
132	معادلة المرتبة الأولى الكاذبة	1.12.3
139	معادلة المرتبة الثانية الكاذبة	2.12.3
152	معادلة الوفيج الحركية	3.12.3
159	انموذج الانتشار الجزئي الضمني	4.12.3
166	الحسابات النظرية المنجزة بطرق ميكانيك الكم	13.3
167	طريقة الحصول على الهيئة المثلى	1.13.3
170	الشحنات الذرية	2.13.3
176	إيجاد استقرارية الصبغات	3.13.3
179	أطياف الأشعة تحت الحمراء	14.3
188-187	الاستنتاجات	
188	الدراسات المستقبلية	
205-189	المصادر	
A-B	الملخص بالإنكليزي	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
16	يبين النسب المئوية الوزنية للعناصر الموجودة في أحد خامات البنتونايت بالهيئة الأوكسيدية	1
17	التركيب الكيميائي على هيئة اكاسيد لخام اتابلكايد	2
18	التركيب الكيميائي على هيئة اكاسيد لخام البوكسايت	3
44	يوضح أسماء وتراكيب صبغات الآزو المحضرة والمدروسة في هذا البحث وبعض الصفات الفيزيائية	4
54	دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (MAR) وبتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ودرجة حرارة ($20^{\circ} C$)	5
54	دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (DMAR) وبتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ودرجة حرارة ($20^{\circ} C$)	6
54	دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (TMAR) وبتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ودرجة حرارة ($20^{\circ} C$)	7
55	دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (MOPABN) وبتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ودرجة حرارة ($20^{\circ} C$)	8
55	دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (BTABN) وبتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ودرجة حرارة ($20^{\circ} C$)	9
59	تأثير كمية الطين المستخدم (بنتونايت الصحراء الغربية) غير المعالج على سعة الامتزاز والنسبة المئوية وعند درجة حرارة ($20^{\circ} C$) وعند تركيز ($5 \times 10^{-4} M$)	10
61	يوضح تأثير المذيب على النسبة المئوية للامتزاز وعند وزن (0.075mg) من طين (بنتونايت الصحراء الغربية) غير المعالج وعند درجة حرارة ($20^{\circ} C$) وعند تركيز ($5 \times 10^{-4} M$)	11
63	يوضح تأثير التركيز الابتدائي على النسبة المئوية للامتزاز ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية غير المعالج وعند درجة حرارية ($20^{\circ} C$)	12

الصفحة	العنوان	الجدول
65	تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (MAR) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية	13
66	تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (DMAR) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية	14
66	تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (TMAR) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية	15
66	تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (MOPABN) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية	16
67	تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (BTABN) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية	17
68	تأثير الزمن على النسبة المئوية للامتزاز للصبغات قيد الدراسة باستخدام (0.075g) من الطين المعالج بنتونايت الصحراء الغربية $(400)^\circ \text{م}$ وعند درجة حرارة $(20)^\circ \text{م}$	18
71	يوضح تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للامتزاز للصبغات قيد الدراسة وبتركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ ودرجة $(20)^\circ \text{م}$	19
73	تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للصبغة (MAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند $(400)^\circ \text{م}$ وعند (pH) الطبيعية	20
74	تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للصبغة (DMAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند $(400)^\circ \text{م}$ وعند (pH) الطبيعية	21
75	تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للصبغة (TMAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند $(400)^\circ \text{م}$ وعند (pH) الطبيعية	22
76	تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للصبغة (MOABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند $(400)^\circ \text{م}$ وعند (pH) الطبيعية	23

الجدول	العنوان	الصفحة
24	تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للصبغة (BTABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند 400°M وعند pH الطبيعية	77
25	قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتماز المركب (MAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	83
26	قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتماز الصبغة (DMAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	84
27	قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتماز الصبغة (TMAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	85
28	قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتماز الصبغة (MOPABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	86
29	قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتماز الصبغة (BTABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	87
30	الدوال الثرموداينميكية المحصل عليها من ثوابت لانكماير عند تركيز $(5 \times 10^{-4}\text{M})$ ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	92
31	الدوال الثرموداينميكية المحصل عليها من ثوابت فرنديخ عند تركيز $(5 \times 10^{-4}\text{M})$ ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400) $^{\circ}\text{M}$ وعند pH الطبيعية	95
32	يوضح ثوابت لانكماير (b و Q_{\max}) ومعاملات الارتباط التي حصلت على البيانات العملية للامتزاز	103

الصفحة	العنوان	الجدول
105	حساب ثابت R_L, b لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتماز الصبغات عند 15°C	33
106	حساب ثابت R_L, b لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتماز الصبغات عند 20°C	34
107	حساب ثابت R_L, b لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتماز الصبغات عند 30°C	35
108	حساب ثابت R_L, b لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتماز الصبغات عند 40°C	36
109	حساب ثابت R_L, b لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتماز الصبغات عند 50°C	37
116	قيم ثوابت فرندلخ (K_f, n) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتماز	38
123	قيم ثوابت تيمكن (K_T, B_T) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتماز	39
130	قيم ثوابت D-R (q_s, B) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتماز	40
138	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 بنتونايت الغربية المعالج	41
145	قيم وثوابت السرعة وسعة الامتماز النظرية والعملية للمرتبة الثانية وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز ($5 \times 10^{-4}\text{M}$) و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من الطين بنتونايت الغربية المعالج	42
147	يبين قيم ثوابت السرعة وعند درجات حرارية مختلفة وعند تركيز ($5 \times 10^{-4}\text{M}$) للصبغات قيد الدراسة وعند pH طبيعية	43
151	قيم الدوال الترموداينميكية للتنشيط بالاتجاه الامامي في درجة (288K°)	44

الصفحة	العنوان	الجدول
151	قيم الدوال الترموداينميكية للتنشيط بالاتجاه العكسي في درجة (288K ⁰)	45
158	قيم وثوابت الوفيج ($\alpha\beta$) وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز (5X10 ⁻⁴ M) و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من طين بنتونايت الغربية المعالج	46
165	قيم ثوابت الانتشار الجزيئي الضمني (C, K_{diff}) ومعاملات الارتباط وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز (5X10 ⁻⁴ M) و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من طين بنتونايت الغربية المعالج	47
168	قيم طاقات التشوهات التركيبية الناتجة عن التداخلات الفراغية والتي تمثل الطاقة الكلية	48
171	يوضح قيم الشحنات الذرية والمحسوبة بعدة طرق لذرات نتروجين لآصرة الأزو	49
173	مقارنة بسيطة في النتائج التي تم الحصول عليها عند تركيز (5x10 ⁻⁴ M) ودرجة حرارة (293K ⁰) وعند زمن (90) دقيقة	50
176	يمثل قيم (HOMO) و (LUMO) للصبغات قيد الدراسة والفرق بينهما	51
178	يوضح قيم (η) (M) (W) للصبغات قيد الدراسة	52
181	يوضح حزم بعض الامتصاصات المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء (سم ⁻¹) للصبغات المحضرة	53

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
33	طرائق الكيمياء الحسابية	1
56	منحني المعايرة للصبغة MAR	2
57	منحني المعايرة للصبغة DMAR	3
57	منحني المعايرة للصبغة TMAR	4
57	منحني المعايرة للصبغة MOPBN	5
58	منحني المعايرة للصبغة BTABN	6
72	يوضح العلاقة بين النسبة المئوية للامتزاز والدالة الحامضية للصبغات (MAR,DMAR,TMAR)	7
72	يوضح العلاقة بين النسبة المئوية للامتزاز والدالة الحامضية للصبغات (MOPBN,BTABN)	8
80	العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انشالبي الامتزاز للصبغة (MAR)	9
81	العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انشالبي الامتزاز للصبغة (DMAR)	10
81	العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انشالبي الامتزاز للصبغة (TMAR)	11
82	العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انشالبي الامتزاز للصبغة (MOPABN)	12
82	العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انشالبي الامتزاز للصبغة (BTABN)	13
91	يوضح العلاقة بين $\ln K_L$ لثابت لانكماير مقابل $1/T$	14
94	يوضح العلاقة بين $\ln K_f$ لثابت فرندلخ مقابل $1/T$	15

الصفحة	العنوان	الشكل
98	يوضح العلاقة لامتناز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج	16
99	يوضح العلاقة لامتناز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج	17
100	يوضح العلاقة لامتناز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج	18
101	يوضح العلاقة لامتناز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج	19
102	يوضح العلاقة لامتناز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج	20
111	ايزوثيرم فرندلخ لامتناز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج	21
112	ايزوثيرم فرندلخ لامتناز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج	22
113	ايزوثيرم فرندلخ لامتناز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج	23
114	ايزوثيرم فرندلخ لامتناز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج	24
115	ايزوثيرم فرندلخ لامتناز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج	25
118	ايزوثيرم تيمكن لامتناز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج	26
119	ايزوثيرم تيمكن لامتناز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج	27
120	ايزوثيرم تيمكن لامتناز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج	28
121	ايزوثيرم تيمكن لامتناز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج	29
122	ايزوثيرم تيمكن لامتناز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج	30
125	ايزوثيرم D-R لامتناز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج	31
126	ايزوثيرم D-R لامتناز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج	32
127	ايزوثيرم D-R لامتناز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج	33

الصفحة	العنوان	الشكل
128	ايزوثيرم D-R لامتزاز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج	34
129	ايزوثيرم D-R لامتزاز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج	35
133	يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل (tim) للصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة	36
134	يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل (tim) للصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة	37
135	يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل (tim) للصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة	38
136	يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل (tim) للصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة	39
137	يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل (tim) للصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة	40
140	يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل (tim) لصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة	41
141	يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل (tim) لصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة	42
142	يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل (tim) لصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة	43
143	يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل (tim) لصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة	44
144	يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل (tim) لصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة	45
149	يوضح العلاقة بين $\ln k_{+2}$ مقابل $1/T$	46
150	يوضح العلاقة بين $\ln k_{-2}$ مقابل $1/T$	47
153	يوضح العلاقة بين q_t مقابل (Int) لصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة	48

الصفحة	العنوان	الشكل
154	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل (Int) لصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة	49
155	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل (Int) لصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة	50
156	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل (Int) لصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة	51
157	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل (Int) لصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة	52
160	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) لصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة	53
161	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) لصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة	54
162	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) لصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة	55
163	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) لصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة	56
164	يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) لصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة	57
169	يمثل الهيئات المثلى التي تم الحصول عليها للصبغات قيد الدراسة	58
182	طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (MAR)	59
183	طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (DMAR)	60
184	طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (TMAR)	61
185	طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (MOPABN)	62
186	طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (BTABN)	63

الفصل الأول

المقدمة

المقدمة:

Introduction

1. الأصباغ (Dyes)

تعد الأصباغ الطبيعية والصناعية من المركبات العضوية واسعة الانتشار وذات تطبيقات متعددة ومهمة. وتعد أصباغ الأزو من أكثر أنواع هذه الصبغات أهمية لاسيما الصناعية منها وذلك بسبب ألوانها الزاهية وسهولة التحضير. إن وجود المعوضات المختلفة كمركبات الأمينات الأروماتية أو المركبات التي تضاف إليها هذه المركبات من عملية تحضيرها جعل بالإمكان تحضير عدد لا حصر له من هذه الأصباغ فضلاً عن ذلك فإن دخول هذا النوع من الأصباغ في صناعات متنوعة تلبى حاجات الانسان وبشكل كبير لاسيما بعد النمو السكاني الهائل والتطور التكنولوجي المعاصر مثل صناعة الغزل والنسيج والديباغة والطباعة والصناعات الغذائية وغيرها، مما دفع إلى تحضيرها بأعداد وكميات هائلة تقدر بالآلاف الأطنان سنوياً وعد ذلك من الأمور الحيوية من قبل هذا النوع من الصناعات. إن استخدام هذه الكميات من الأصباغ في الصناعات زاد من نسبة كميتها المطروحة كفضلات مع الحياة الصناعية مما جعلها من أكثر المواد الملوثة لمياه الأنهار والتربة والنبات وهي لذلك خطر على الحيوان والانسان. وبسبب الأهمية الكبيرة للمياه والحاجة إليها في حياة الانسان والكائنات الحية الأخرى ودخولها عنصراً أساسياً في الصناعات المختلفة فقد عدّ تلوث المياه من أخطر المشاكل التي تواجه الانسان والمجتمع وقد عدت معالجة تلوث المياه من الأمور الجوهرية في الصناعة⁽¹⁾.

ان عدداً كبيراً من الأصباغ المختلفة والتي يتم انتاجها سنوياً حول العالم هي عبارة عن مركبات آزو (azo) أي تحتوي على مجموعة (N=N). كما تدخل أصباغ الأزو في الصناعات الغذائية والدوائية وصناعة الورق والطباعة والجلود فضلاً عن الصناعات المنزلية^(2,3) إن أكثر الدراسات التي تناولت موضوع إزالة الأصباغ وخاصة أصباغ الأزو وذلك لبساطة تحضيرها وتعدد معوضاتها مقارنة بالأنواع الأخرى وكذلك كثرة استخداماتها وخصوصاً في الصناعات النسيجية إذ إنها تعد أكثر الصناعات استخداماً للأصباغ وهي أوسعها انتشاراً أو بسبب كثرة هذه الصناعة في بلدنا وخصوصاً في مدينتنا العزيزة الموصل فقد كان هذا النوع من الدراسات من أولويات مجاميعنا البحثية. إن هذا التنوع والتوسع في الاستخدام زاد من كمية مخلفات هذه الأصباغ التي تطرح مع الفضلات المائية الصناعية. يمتلك هذا النوع من الأصباغ صيغ تركيبية مميزة وكذلك مرتبطة بمجاميع وظيفية متعددة ومتنوعة. ولهذا يعد هذا النوع من الأصباغ ذا سمية عالية ونواتج تحللها البيولوجي عالي كل هذه الأمور زادت من توجه الباحثين على التركيز في معالجة وإزالة المخلفات لهذا النوع من الأصباغ. استخدم الانسان القديم ومنذ عصور ما قبل التاريخ أصباغاً طبيعية ذات مناشيء نباتية مثل صبغة النيلة والزعفران أو حيوانية مثل الخنافس الحلقية والمحار والرخويات أو مصادر معدنية مثل مركبات الحديدوز. وبعد ذلك ظهرت أصباغ

صناعية فضلاً عن الطبيعية وتعد هذه الأصباغ ذات تطبيقات واسعة في العديد من الصناعات مثل صناعة الغزل والنسيج والورق والجلود وفي صباغة المنتجات الصناعية ويذكر أن هنالك أكثر من (1×10^4) طن من الأصباغ المتاحة تجارياً والتي تنتج سنوياً بكميات تقدر بأكثر من (7×10^4) طن⁽⁴⁾.

ويمكن تعريف الأصباغ (Dyes) بأنها عبارة عن مركبات كيميائية عضوية أروماتية وأيونية تحوي في تركيبها على حلقات أروماتية ذات أنظمة الكترونية غير متمركزة. إن ألوان هذه الصبغات ناتج عن وجود المجاميع الكروموفورية. والكروموفورات (Cromophores) وهي عبارة عن تراكيب ذات هيئة جذرية تتكون من أواصر مزدوجة مقترنة تحتوي على نظام الكتروني غير متمركز. ومن المجاميع الكروموفورية المعروفة هي مجموعة الأزو ($-N=N-$) والكاربونيل ($=C=O-$) وكاربون - كاربون ($=C=C=$) ومجموعة كاربون - نيتروجين ($-CH=N-$) ونيتروزو ($-NO$ أو $N-OH$) ومجموعة نايترُو ($=NO-OH$ أو $-NO_2$) وكذلك مجموعة ($C=S$). وتتصل الكروموفورات بمجاميع تدعى الكروموجين (Chromogen) والتي هي عبارة عن تراكيب أروماتية تتضمن حلقات البنزين أو النفثالين أو الانتراسين وإن تركيب الكروموجين-كروموفور قد يكون جزءاً من تركيب أكبر يتصل مع الأوكسوكروم (Oxycrom) أو ما تسمى مقويات اللون. والتي هي عبارة عن مجاميع دافعة أو ساحبة للإلكترونات⁽⁵⁾.

Dyes Classification

1.1 تصنيف الأصباغ

يمكن تقسيم الأصباغ إلى ما بين (20-30) مجموعة مختلفة والتي يمكن التوصل إليها وتحضيرها. تعد مركبات الأزو (أحادية وثنائية ومتعدد الأزو) والانثروكوبينون والانتالوسيانين والتراي اريل ميثان من أهم المجاميع للأصباغ المعروفة. فضلاً عن ذلك هنالك مجاميع أخرى مثل أصباغ الداى اريل ميثان والاند يكويد (Indigoid) والازاين (Azine) والاكسازاين (Oxaxine) والثيازاين (Thiazine) والزانثين (Xanthene) والنايترو (Nitro) والنيتروزو (Nitroso) والميثاين (Methane) وغيرها من المركبات المعروفة وغير المعروفة التركيب ويصنف هذا التنوع الكبير من الملونات أو الأصباغ للتطبيقات التجارية بالاعتماد على اللون أو التركيب أو طريقة التطبيق ويستخدم الصناعيون ما يعرف بدليل اللون (Colour Index) (C.I.) والذي يدرج فيه آلاف الأصباغ الصناعية المحضرة وغير المحضرة بتراكيبها وألوانها ومجالات تطبيقها. إن هذا الدليل تم استخدامه منذ عام (1924م) والذي يتم مراجعته كل ثلاثة أشهر من قبل جمعيات أو مؤسسات مختصة مثل جمعية الملونين والصبغين (Society of dyers and colorists) والمؤسسة الأمريكية للكيميائيين والملونين العالميين في الصناعات النسيجية (American Association of Textile chemists and colorists)⁽⁶⁾.

وعلية تصنف الأصباغ الى:

Acidic dyes

1. 1. 1. الأصباغ الحامضية

يعد هذا النوع من الأصباغ من أكثر الأنواع حسب دليل الألوان. إذ يحتوي دليل الألوان على (2300) صبغة حامضية تقريباً وان (40%) من هذه الأصباغ قد تم تحضيرها ونتاجها صناعياً. تمثل الأصباغ الحامضية مركبات انيونية (Anions) والتي تستعمل بصورة رئيسة في صباغة الأنسجة الحاوية على النتروجين في تركيبها مثل الصوف والبولي اميد والحرير ويتم ذلك عن طريق الارتباط بالكاتيون (cations) (NH_4^+) لهذه الألياف. إن أغلب الأصباغ الحامضية هي من نوع أصباغ الأزو أو المركبات الانثراكوينون أو التراي اريل ميثان. تعزى صفة الحامضية لهذا النوع إلى الدالة الحامضية لمحاليل هذه الأصباغ.

Reactive dyes

2. 1. 1. الأصباغ الفعالة

وهي عبارة عن أصباغ تحتوي في تركيبها على مجاميع لها القابلية على التفاعل كيميائياً وتكوين أوامر مع مجاميع مثل (SH, NH, OH) الموجودة في الألياف (القطن أو الصوف أو الحرير والنيلون) إن الهيئة المتواجد فيها هذا النوع من الأصباغ على شكل حلقة أروماتية غير متجانسة ومعوضة بالكلور أو الفلور. مثل الداى كلورو تريايزين.

تعد الأصباغ الفعالة ثاني أكبر نوع من الأصباغ المدرجة في دليل الألوان. إذ يوجد ما يقارب (600) صبغة من مجموع (1500) صبغة فعالة مدرجة في دليل الألوان تنتج وتستخدم عالمياً. إن هذا النوع من الأصباغ ذو تأثير كبير على التلوث البيئي وذلك بسبب حدوث عملية التحلل المائي للمجاميع الفعالة والتي تعد من النفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها لأنها تقلل من درجة تثبيت الصبغة على الألياف المراد صباغتها وعلى الرغم من إضافة كميات كبيرة من الأملاح إلى ما يقارب (60-200غم/ لتر) لرفع درجة التثبيت للصبغة فإن الدراسات تشير إلى ان (10%-50%) من الصبغة سوف تبقى كمخلفات لا تتفاعل مع الألياف والأنسجة المراد صباغتها وتبقى متحللة في الطور المائي. تمثل الأصباغ الفعالة (80%) من أصباغ الأزو أو مركبات معقدات (الصبغة - فلز) فضلاً عن ذلك هنالك أصباغ فعالة من نوع الانثراكوينون والفتالوسيانين.

Metel Complexes dyes

3. 1. 1. أصباغ المعقدات الفلزية

يمكن تصنيف وتسمية العديد من الأصباغ الحامضية والفعالة بأصباغ المعقدات الفلزية. إن هذا النوع من الأصباغ يتكون من اتحاد ذرة فلز واحدة وتكون عادة إحدى هذه العناصر (الكروم أو النحاس أو الكوبلت أو النيكل) مع واحدة أو اثنتين من جزيئات الصبغة لتكوين معقدات بنسب (1:1) و(2:1) من فلز - صبغة على التوالي⁽⁷⁾.

4. 1. 1. الأصباغ المباشرة Direct dyes

وهي عبارة عن جزيئات كبيرة نسبياً وذات ألفة شديدة لألياف السيليلوز وذلك بسبب قابليتها على تكوين قوى (فاندر فالز) التي تعد المسؤولة عن ارتباط هذه الصبغة بالألياف النسيجية. إن أغلب أنواع الأصباغ لهذا النوع هو على الأغلب بشكل أصباغ الأزو وتحتوي على أكثر من أصرة أزو أو الفثالوسيانين والاستلين أو مركبات الأوكسازين.

5. 1. 1. الأصباغ القاعدية Basic dyes

وهي عبارة عن مركبات أيونية موجبة (Cations). يستخدم هذا النوع في صباغة الأنسجة الحاوية على المجاميع الحامضية. ومن الأصباغ المعروفة لهذا النوع هو ثنائي فينيل ميثان وثنائي فينيل ميثان وانثراكوينون ومركبات الأزو ويمثل هذا النوع من الأصباغ حوالي (5%) من مجموع الأصباغ المدرجة في دليل الألوان.

6. 1. 1. الأصباغ المثبتة Mordant dyes

وهي عبارة عن مركبات أزو أو كسازين أو ثلاثي فينيل ميثان وأن المواد المثبتة المستخدمة مع هذا النوع من الأصباغ تكون عادة (داي كرومات أو معقدات الكروم). ويعد استخدام هذا النوع من الأصباغ من أقدم الطرق المستخدمة في عملية الصباغة. بدأ استخدام هذا النوع من الأصباغ المثبتة بالتناقص التدريجي وإن (23%) تقريباً من بين (600) صبغة مثبتة مختلفة مدرجة في دليل الألوان قيد الانتاج. يستخدم هذا النوع من الأصباغ مع الصوف والجلد والحريير والورق والألياف السليلوزية المحورة.

7. 1. 1. الأصباغ المنتشرة Disperse dyes

يعد هذا النوع من الأصباغ شحيحة الذوبان وتخترق الألياف الصناعية مثل (خلات السليلوز والبولي استر والبولي اميد.... الخ) إذ يعمل هذا النوع من الأصباغ على انتفاخ الألياف النسيجية اما بسبب الحرارة (أكبر من 120م°) أو من خلال مساعدة بعض المواد الكيميائية الملينة. يعد هذا النوع من الأصباغ ثالث أكبر مجموعة من الأصباغ المدرجة في دليل الألوان. إذ أن (1400) مركباً من هذه الأصباغ مدرجة فيه وإن حوالي (40%) من هذا العدد هو منتج عالمياً ومن الأمثلة على هذا النوع هو مركبات أزو أونايثرو (صفراء - حمراء) أو مركبات انثراكوينون (أزرق - أخضر) أو مركبات معقدات فلز أزرق.

8. 1. 1. أصباغ بيكمن Pigment dyes

يعد هذا النوع من أكثر المجاميع الملونة وأوسعها تطبيقاً وتعرف أيضاً بالأصباغ العضوية. إن (25%) من أسماء الأصباغ التجارية المدرجة في دليل اللون هي أصباغ بيكمنت يستخدم هذا النوع في صباغة الأنسجة المتعددة بعد خلطها مع مواد مثخنة. إن أغلب أصباغ بيكمنت عبارة عن مركبات أزو (صفراء وبرتقالي وحمراء) أو معقدات فلز - فثالوسيانين (أزرق وأخضر).

Vat dyes**9. 1. 1. الأصباغ الحوضية**

يعد هذا النوع من الأصباغ غير ذائب في الماء ويستخدم بصورة رئيسة وواسعة في صباغة الأنسجة السيليلوزية. وتعتمد عملية الصباغة في هذا النوع على قابلية الأصباغ الحوضية في شكلها المختزل (عديم اللون) إن الاختزال بثنائي ثايونايث الصوديوم يمكن الشكل المختزل من الصبغات الحوضية على تخصيب واختراق الألياف النسيجية وبعد ذلك تؤكسد هذه الألياف لإعادة الصبغة إلى شكلها الغير ذائب. وبشكل عام فإن أكثر هذه الأنواع هو مركبات الانثراكوينون والانديكويدز (Indigoids) وتعد صبغة الانديكويدز مثلاً قديماً للصبغات الحوضية وتشير الكلمة إلى الأحواض التي استخدمت لاختزال نباتات الانديكو خلال عملية التحضير.

10. 1. 1. الأصباغ الأيونية السالبة والأصباغ المرسخة Anionic and ingrain dyes

تعد الأصباغ الأيونية والأصباغ المرسخة (أصباغ النفثول) نواتج غير ذائبة من تفاعل مكونات الاقتران (عادة نفثولات أو فينولات أو اسيتواسنتيائل اميدات والمدرجة في دليل اللون (C. I) لمكونات الاقتران الأزوية) يحدث هذا التفاعل على الألياف النسيجية.

Sulfur dyes**11. 1. 1. أصباغ الكبريت**

يمثل هذا النوع (15%) من إنتاج الأصباغ الدولية والمتمثلة بمعقدات بولمرية أروماتية ذات حلقات غير متجانسة تحوي في تركيبها على الكبريت. وتحدث عملية الصباغة في هذا النوع من خلال عملية الأكسدة والاختزال وهي بذلك تشبه الأصباغ الحوضية في عملية الصباغة. ويستخدم هذا النوع في صباغة ألياف السيليلوز.

Solvent dyes**12. 1. 1. أصباغ المذيبات**

وهي أصباغ لا أيونية تستخدم في صباغة المواد التي يمكن إذابتها مثل الدهون والبلستيك والحبر والشموع ودهان الورنيش. إن أغلب أصباغ المذيبات هي عبارة عن مركبات ثنائية الأزو والتي يمكنها إنجاز عمليات إعادة الترتيب لجزيئاتها. وهناك نوع آخر من هذه الأصباغ وهو ثلاثي فنيل ميثان وانثراكوينون وفثالوسيانين.

Other types of dyes**13. 1. 1. أنواع أخرى من الأصباغ**

فضلاً عما تم ذكره من الأنواع السابقة فإنه هنالك أصباغ تم ذكرها في دليل الألوان مثل أصباغ الأطعمة والأصباغ الطبيعية والتي تكون محددة وقليلة. فضلاً عن بعض المواد تعطي ألواناً لكنها ليست أصباغاً. أذ نلاحظ أن هذا اللون الناتج من هذه المواد هو نتيجة امتصاص الأشعة ضمن أطوال موجية معينة ومن ثم تبعث هذه الأشعة بألوان معينة مثل المواد المولدة للفلورة.

2.1. أصباغ الآزو Azo dyes

تمتاز أصباغ الآزو باحتوائها على المجموعة الكروموفورية (N=N) وتشكل أكثر من نصف الأصباغ المستعملة في الوقت الحاضر وتختلف درجة تحضيرها بحسب مجاميع الآزو وعدد المجاميع الاكسوكرومية الموجودة فيها⁽⁸⁾، نظراً لإمكانية تحضير أنواع مختلفة من هذه الأصباغ ولوجود مرونة في تحضيرها وفي استعمالاتها وامتلاكها لخواص متنوعة وكذلك بساطة الأجهزة الخاصة بتصنيعها تعد من أهم اصناف الأصباغ على الاختلاف⁽⁹⁾.

وقد سميت أصباغ الآزو بهذا الاسم لاحتوائها على مجموعة الآزو الذي يأتي من الآزوات (الاسم الفرنسي للنيتروجين) وهي مشتقة من الكلمة الاغريقية (a(not) tzo (tolive) ومجموعة الآزو هي عبارة عن ذرتي نيتروجين متجاورتين ومرتبطينين بأصرة مزدوجة (N=N) وتمتلك تهجيناً من نوع (SP²) وترتبط بذرة كاربون اليفاتية أو أروماتية ويمكن ان تكون هذه الأصباغ أحادية الآزو (Monoazo) أو ثنائية الآزو (Diazo) أو ثلاثية⁽¹⁰⁾. يوجد أكثر من (300) صنف من أصباغ الآزو ذات تراكيب مختلفة معتمدة على عدد مجاميع (N=N) وكذلك على وجود المجموعة الفعالة مثل (SO₃H) والتي تزيد من الذوبان في الماء^(11,12). إن ارتباط المجاميع الملونة وعددها واختلاف تراكيبها الكيميائية يؤثر على اللون في أصباغ الآزو. فمثلاً أبسط انواع أصباغ الآزو تكون ذات لون أصفر ثم يتحول إلى الأحمر ومن ثم إلى البنفسجي ثم الأخضر ويعود ذلك لزيادة عدد المجموعات الكروموفورية (حاملة اللون) أو بزيادة الوزن الجزيئي للصبغة، كما يؤدي وجود معوضات دافعة للإلكترونات على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكوموفورية إلى زيادة شدة اللون الذي تحله المجموعة الكروموفورية وقد سميت المجموعات المساعدة بالاكسوكرومات وتعني معمقات اللون وتترتب حسب شدة تأثيرها وكما يأتي^(13,14).

(-OR<-OH<-NH₂<-NHR<NR₂) إن المجموعات الاكسوكرومية فضلاً عن أهميتها في قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها. تعد أصباغ الآزو بصورة عامة من المركبات المسرطنة والتي تؤثر بشكل سلبي على الجهاز المناعي للإنسان وكذلك على الجلد بسبب التأثيرات التي تسببها وصعوبة معالجتها. لذا فإن عملية إزالتها من المخلفات المائية في الصناعات المختلفة يعد من الأمور الجوهرية في حماية الإنسان والبيئة⁽¹⁵⁾.

2.1.1. تصنيف أصباغ الآزو

تصنف أصباغ الآزو حسب النظام العالمي إلى طريقتين:

الطريقة الأولى: والتي تعتمد على التركيب الكيميائي إذ يكون لكل نظام صبغة نظام تصنيف رقمي (Index Classification Number Colour) ويمكن اختصاره بالرمز (CI- Number) ويمثل الطبيعة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي^(16,17).

الطريقة الثانية: تصنف حسب طبيعة المجموعات الاكسوكرومية الموجودة فيها إلى:

1- حامضية إذا احتوت على مجموعات مثل $(-OH, -SO_3H, -COOH)$.

2- قاعدية إذا احتوت على مجموعات مثل $(-NR, -NRH, -NH_2)$.

وقد تحتوي الصبغة على كلا النوعين من المجموعات وبذلك سوف يعتمد على عدد ونوع هذه المجموعات وقوتها⁽¹⁸⁾.

الطريقة الثالثة: حسب الأروماتية وتعتمد على:

أ- نوع الحلقة المكونة لها سواء كانت (متجانسة أو غير متجانسة)

1- صبغات الآزو متجانسة الحلقة Homo cyclic azo dyes

ويضم هذا النوع مركبات الآزو التي تحتوي على حلقات أروماتية متجانسة ويعد هذا النوع أقل انتشاراً وأهمية من مركبات الآزو غير المتجانسة. ويكون هذا النوع محدود الفاعلية بسبب عدم توفر مواقع ارتباط بينما تعد ذرة الهيدروجين مجموعة الآزو هي الموقع الوحيد والمتاح لعملية الارتباط مع الأيونات الفلزية سواء أكانت انتقائية أو متماثلة. وقد تكون الحلقات معوضة بمجموعة واحدة أو أكثر من المجموعات الحامضية أو القاعدية مثل: $(-NRH, -NH_2-OH, -SH, -COOH)$ ⁽¹⁹⁾.

2- صبغات الآزو غير المتجانسة الحلقة Hetero cyclic azo dyes

يعد هذا النوع من الصبغات كواشف حديثة العهد حيث تستعمل في التحليل الكيميائي وذلك لاحتوائه على حلقات أروماتية غير متجانسة تقع على أحد جانبي مجموعة الآزو أو كليهما مع وجود ذرة أو ذرات واهبة مثل (S, O, N) أو تكون الحلقات الأروماتية معوضة بمجموعة مختلفة (حامضية أو قاعدية) أو قد يحتوي على النوعين السابقين معا وفي نفس الحلقة⁽²⁰⁾.

ب- عدد مجاميع الآزو الموجودة فيها:

1- أصباغ الآزو الأحادية

يحتوي هذا النوع من الأصباغ على مجموعة آزو واحدة مثل المركب
3, 5-daimino-4 (4-bromophenylazo) -1-Hpyrozol

وينقسم هذا النوع إلى أربعة أنواع وهي كالاتي:

أولاً: الأصباغ المذابة والتي تتكون من ازدواج مركب حاوي على مجموعة الآزو مع مركب $(N-methyl-p-sulphonic\ acidaniline)$ إذ يعطي صبغة المثل البرتقالية المذابة وكذلك تتكون هذه الأصباغ من مركبات الفينول.

ثانياً: الأصباغ الموجبة والأساسية إذ تمتاز هذه الأصباغ بضعف ثباتها وإن لهذا النوع الكثير من الاستعمالات والتطبيقات المختلفة مثل الصبغة الصفراء الناتجة من ازدواج مركب (2,4-dintroaniline) مع مركب (amino-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolinl) إذ يتكون ملح مزدوج.

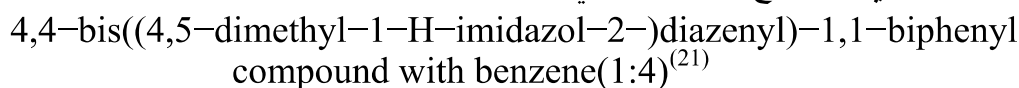
ثالثاً: الأصباغ الفائقة يمتاز هذا النوع بأنه ذو عدد قليل وكذلك وجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو. إذ يوجد مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأمين.

رابعاً: الأصباغ المنتشرة وقد سميت بهذا الاسم لأنها تنتشر بسهولة على سطح الألياف المراد صباغتها، وقد يحتوي هذا النوع على مجموعة واحدة من الآزو أو مجموعتين وتستعمل في عملية الطباعة والصبغة مثل:



2- أصباغ الآزو الثنائية:

يحتوي هذا النوع على مجموعتي آزو مرتبطة بحلقات متجانسة أو غير متجانسة مثل:



3- أصباغ الآزو الثلاثية:

يحتوي هذا النوع على ثلاث مجموعات جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات أروماتية مختلفة وتحتوي على مجموعات متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية (حامضية أو قاعدية) وتختلف هذه المجموعات في مواقع تعويضها على الحلقات ونجد صعوبة في تسمية هذا النوع ومن الأمثلة هو (Blue Dystuff)⁽²²⁾.

4 الأصباغ متعددة الآزو

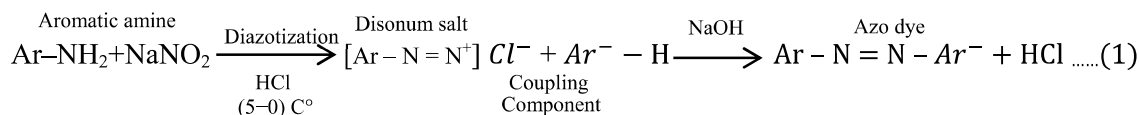
يمتاز هذا النوع من الأصباغ باحتوائه على أربعة مجاميع أو أكثر من الآزو (N=N) ويتكون من الأصباغ المباشرة مع أصباغ أخرى أما بالنسبة لألوانها فهي تتدرج من الأسود إلى البني الغامق وقد يكون بعضها بلون أحمر إن هذا النوع هو عبارة عن أصباغ معقدة جداً⁽²³⁾.

Synthesis of azo dyes

1. 3. تحضير أصباغ الآزو

يتم تحضير أصباغ الآزو من خلال تفاعل معروف بالآزوتة أو الاقتران (Diazotization reaction) أو (Coupling reaction). يعد العالم ماثيوس والباحث فوكس أول من حضر هذا النوع من الأصباغ باستعمال تفاعلات ازدواج لملاح الدايازونيوم والذي يمتاز بخواص الكتروفيلية تجعله قادراً على الازدواج مع العديد من المركبات العضوية ذات كثافة الكترونية عالية ومنها مركبات النفثولات والفينولات والنفتيل أمين معطياً أصباغاً ذات ألوان مميزة ومتعددة⁽²⁴⁾.

وبشكل عام يتم تحضير هذا النوع من الأصباغ من خلال أزوتة الامين الاروماتي بوجود نترت الصوديوم وفي وسط حامضي وعند درجة (0-5°م) لتكوين ملح الدايازونيوم بعد ذلك يضاف ملح الدايازونيوم المتكون إلى مركب اخر مثل الفينولات أو النفتولات أو أي مركب آخر ويتحدد ذلك حسب طبيعة الصبغة أو التركيب المراد تحضيره. ويمكن التعبير عن تفاعلات الأزوتة والاقتران المستخدمة في تحضير صبغة الأزو بالمعادلات البسيطة الآتية⁽²⁵⁾:



1. 4. التأثيرات البيئية للأصباغ وطرائق إزالتها

Environmental effects of dyes and methods of removal

تقوم بعض المصانع بطرح الفضلات الناتجة من صناعات الصباغة إلى الأراضي المجاورة أو الأنهار بدون عملية معالجة مسبقة لها وذلك لانعدام الرقابة الصحية خاصة في دول العالم الثالث إضافة إلى ذلك كونها غير مكلفة اقتصادياً. إلا إن السمية العالية وخطورة هذه المواد جعلها مصدراً رئيسياً لتلوث البيئة وذات تأثير سلبي على حياة الكائنات الحية جميعها. وهذا دفع العديد من الهيئات والمنظمات الدولية والمحلية المهتمة بالبيئة إلى فرض رقابة وقوانين صارمة لمحاسبة المخالفين.

إن جميع الأمور التي تم ذكرها سابقاً دفع العديد من المصانع المختلفة ومنها مصانع الصباغة إلى البحث عن تقنيات كفوءة لمعالجة الفضلات المائية والوصول بها إلى مديات مقبولة من النقاوة قبل عملية طرحها إلى المياه أو الأراضي المجاورة. ويمكن تقسيم عملية تنقية وإزالة الملوثات إلى ثلاثة أصناف⁽²⁶⁾.

1. الطرق البايولوجية.
2. الطرق الكيميائية.
3. الطرق الفيزيائية.

1. 4. 1. الطرق البايولوجية Biological methods

تعد المواد الصباغية والبوليمرات بصورة عامة مركبات صعبة التحليل لذلك فإن هذه الطريقة غير ملائمة لإنجاز الإزالة الكلية للعديد من هذه المواد لذلك نلاحظ أنه في صناعة الغزل والنسيج يتم الاعتماد بشكل كبير على أنظمة المعالجة الفيزيائية والكيميائية لإزالة الملوثات من المياه المطروحة فضلاً عن استخدام الطريقة البايولوجية بشكل محدود جداً في هذا المجال. إذ أن عملية الإزالة البايولوجية تحتاج إلى توفير نظام جريان مستمر في حين عملية الطرح المائي في هذه الصناعة هي مصغرة نسبياً أو تكون بشكل منقطع لذلك نلاحظ أن عملية المعالجة بالطريقة الفيزيائية أو الكيميائية تعد أكثر ملائمة⁽²⁷⁾.

Methods Chemical**1. 4. 2. الطرق الكيميائية**

تتضمن هذه الطريقة استخدام عملية التخثير (Coagulation) أو اندماج الرواسب (Flocculation Combined) متحدة مع عملية التعويم (Floatation) والترشيح (Filtration) وعمليات اندماج الرواسب وترسيبها بواسطة $(Fe^{+2}/Ca(OH)_2)$ وعمليات التعويم الكهربائي والحركة الكهربائية للتخثر وطرق الأكسدة التقليدية بواسطة عوامل الأكسدة (الأوزون) وعمليات التشيع أو العمليات الكهروكيميائية. جميع هذه التقنيات الكيميائية تكون غالبية الثمن فضلاً عن ذلك احتمالية حدوث مشاكل تلوث ثانوية تنشأ نتيجة استخدام المواد الكيميائية بصورة مبالغ فيها. ولهذا يعد استخدام هذه الطريقة في إزالة الملوثات الملونة غير مجد أو كفوئ (28).

Physical methods**1. 4. 3. الطرق الفيزيائية**

يعد الامتزاز من أبرز الطرق الفيزيائية المعروفة لإزالة المواد الملونة من فضلات المياه الصناعية من حيث كفاءتها وكلفتها الاقتصادية وبساطة التقنية المستخدمة، وهناك نوعان من الامتزاز:

أ- النوع الفيزيائي:

في هذا النوع يحدث تكوين أصرة ضعيفة من نوع فاندرفالز بين المادة الممتزة والسطح الماز. أو يحدث تداخلات من نوع ثنائي القطب أو الأواصر الهيدروجينية. وفي أغلب الحالات يكون الامتزاز الفيزيائي عملية عكسية.

ب- النوع الكيميائي

يحدث نتيجة عملية التبادل الإلكتروني بين المادة المازة والمادة الممتزة يؤدي في النهاية إلى تكوين أواصر تساهمية أو أيونية. ويعتبر هذا النوع من الامتزاز عملية انتقائية وغير عكسية (29) لقد أصبح تقنيات الامتزاز المستخدمة في معالجة المياه الملوثة من أكثر التقنيات شيوعاً في السنوات الحديثة بسبب فعاليتها في إزالة الملوثات التي يعد تحليلها البيولوجي ليس أمراً سهلاً. إذ يمكن إنتاج مياه عالية النقاوة والجودة من خلال استخدام طريقة الامتزاز إضافة إلى ذلك تعتبر هذه الطريقة من التقنيات السهلة والمقبولة اقتصادياً (30).

1. 5. العوامل المؤثرة في الامتزاز: Factors affecting adsorption**1. 5. 1. تأثير كمية المادة المازة: Effect of adsorbent dose**

إن زيادة كمية المادة المازة تؤدي إلى زيادة عدد المواقع الفعالة والمؤهلة للارتباط بجزيئات المادة الممتزة وهذا يؤدي إلى زيادة كفاءة أو سعة الامتزاز بالنسبة لتركيز ابتدائي معلوم من المادة الممتزة. وتعتبر كمية المادة المازة من العوامل المهمة والمؤثرة بشكل كبير في تحديد أقصى سعة امتزاز للمادة المازة قيد الدراسة إذ يتم من خلالها التحكم بكمية المادة المازة عند

استخدام تراكيز ابتدائية معلومة. ان زيادة كمية المادة المازة تؤدي إلى زيادة في النسبة المئوية للامتزاز ويرافقه نقصان في سعة الامتزاز (كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة المازة ((mg/g))^(32,31).

1. 5. 2. تأثير درجة الحرارة: Effect of temperature

يعد الامتزاز عملية باعثة للحرارة (Exothermic) وعليه فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى الزيادة في الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الصلب مما يؤدي إلى زيادة احتمالية انفصالها عن السطح الماز ورجوعها إلى داخل المحلول وتحدث هذه الحالة بشكل كبير وواضح عندما يكون (الامتزاز فيزيائياً) وبالعكس فإنه في حالة (الامتزاز الكيميائي) تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة النسبة المئوية للامتزاز وذلك بسبب امتلاك عدد أكبر من الجزيئات الممتزة طاقة تنشيط كافية للارتباط مع السطح الماز كيميائياً ويعد هذا النوع من الامتزاز ماصاً للحرارة^(33,1).

1. 5. 3. تأثير زمن التماس: Effect of contact time

يعد زمن التماس بين السطح الصلب للمادة المازة ومحلول الامتزاز من أهم العوامل أو المتغيرات التي يمكن استخدامها في تقييم وتحديد كفاءة عملية الامتزاز في التطبيقات العملية المتنوعة⁽³⁴⁾.

تبين الدراسات المختلفة في الأدبيات إلى أن عملية الامتزاز تكون كفوءة جداً وسريعة عند زمن (10-15) دقيقة الأولى من زمن التماس⁽³¹⁾. ويعود سبب ذلك إلى توافر المواقع الفارغة والمؤهلة للامتزاز بكثرة على سطح المادة المازة. ثم تتناقص سرعة الامتزاز مع مرور الزمن بسبب تناقص عدد المواقع هذه على السطح الصلب إلى أن تصل عملية الامتزاز إلى حالة الاتزان. وعند وصول النظام إلى حالة الاتزان فإن عملية الامتزاز تصل إلى حالة الثبات تقريباً التي تكون فيها سرعة عملية الامتزاز مساوية إلى سرعة عملية الابتزاز. ويعد وصول المحلول إلى حالة الاتزان فإن المواقع غير المشغولة على السطح الصلب للمادة المازة تبقى فارغة ويكون من الصعب اشغالها وربما يعود سبب ذلك إلى قوى التنافر بين الجزيئات في محلول الامتزاز والتنافس فيما بينها على الارتباط بهذه المواقع^(37,36,35).

ويستفاد من دراسة تأثير زمن التماس في انجاز الدراسات الحركية للأنظمة قيد الدراسة وكذلك تمكنا من اقتراح ميكانيكية حدوث عملية الامتزاز ولاسيما في المراحل التي يتباطأ فيها معدل سرعة الامتزاز.

1. 5. 4. طبيعة المادة المازة: Nature of adsorbent

إن طبيعة السطح الماز لها تأثير مباشر على كفاءة الامتزاز ويتم ذلك من خلال طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة عليه والتي تعتمد في بعض الأحيان على نوع المواد الأولية المستخدمة لتصنيع المادة المازة والتي تؤثر بدورها على مساحتها السطحية وحجم المسامات

وتوزيعها على السطح من حيث طبيعة الانتظام أو التجانس من عدمه. وقد اثبتت الدراسات أن السطوح المسامية توفر مساحة سطحية أكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح غير المسامية. وإن كفاءة الامتزاز تتأثر كثيراً بحجم الجزيئة الممتزة وأشكال المسامات وابعادها الهندسية⁽³⁸⁾.

1. 5. 5. صفات المادة الممتزة: Adsorbate properties

تعد هذه الصفة ذات تأثير كبير ومباشر على كفاءة الامتزاز لما تمتلكه المادة الممتزة من صفات كالشكل والحجم والاستقطابية وتوفر المجاميع المختلفة الفعالة على سطحها والوزن الجزيئي فضلاً عن ذلك قابليتها على الذوبان في المذيبات المختلفة. كذلك ان المواد الأكثر استقرار تكون أكثر قابلية على الامتزاز من المواد القلقة والسريعة التفكك في حين نجد أن انخفاض درجة التأين للمادة الممتزة وارتفاع وزنها الجزيئي يزيد من قابليتها على الامتزاز. وكذلك نلاحظ ان المركبات الأروماتية تمتز بشكل أكبر من امتزاز نظيراتها الأليفاتية التي تمتلك الوزن الجزيئي نفسه⁽³⁹⁻⁴⁰⁾.

1. 5. 6. تأثير التركيز الابتدائي على الامتزاز: Effect of initial concentration

يعد التركيز الابتدائي للمادة الممتزة من العوامل المهمة والمؤثرة في كفاءة الامتزاز. فعندما تكون جميع المتغيرات الأخرى والمؤثرة على عملية الامتزاز ثابتة (درجة الحرارة، زمن التماس، الدالة الحامضية، وكمية المادة المازة وغيرها من العوامل) فإن زيادة التركيز الابتدائي يزيد من سرعة انتشار الجزيئات في المحلول والوصول إلى السطح الماز الصلب ومن ثم تزداد كفاءة الامتزاز مع زيادة التركيز والتي يعبر عنها بالنسبة المئوية للمادة الممتزة والتي يمكن ان تتمثل بالمعادلة الآتية:

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \text{ ----- (2)}$$

أو بثابت الاتزان الذي يمثل النسبة بين تركيز المادة الممتزة والمتبقية في المحلول عند الاتزان.

فيما يعبر عن سعة الامتزاز q_e (mg/g) بالمعادلة الآتية:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \text{ (3)}$$

أذ إن:

(C_i) تمثل التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L).

(C_e) تمثل تركيز المادة المتبقية في المحلول (mg/L).

$(C_i - C_e)$ تمثل تركيز المادة الممتزة (mg/g)

(M) تمثل وزن المادة المازة (الطين أو الفحم) (g).

(V) حجم المحلول المستخدم لكل لتر.

إن كفاءة الامتزاز تقل مع زيادة التركيز وهذا يعزى إلى عاملين:
 الأول: عند استخدام كمية ثابتة للمادة المازة فإن زيادة التركيز تزيد من عدد الجزئيات المتبقية في المحلول بعد الاتزان فتقل النسبة المئوية للامتزاز.
 الثاني: عند زيادة التركيز فإن التنافس بين جزئيات المادة الممتزة للارتباط بعدد محدد من المواقع المازة الموجودة على كمية معينة من المادة المازة تزداد ومن ثم التنافس هذا قد يولد طاقة تتافر تعيق من ارتباط الجزئيات بهذه المواقع الفعالة وتقل بذلك سعة الامتزاز^(42,41,37).

1.5.7. تأثير المذيب: Effect of solvent

إن طبيعة المذيب تحدد نوع التداخل بينه وبين المادة المذابة أو المواد المراد إزالتها كمواد ملوثة. إن عمليتي التذاب وما يعرف بالتأثير القفصي Cage effect للمذيب واللذان يتأثران بقطبية المذاب وكثافته على التوالي يمكن أن يكونا سبباً في تسهيل أو إعاقة وصول المذاب إلى السطح الصلب وعلية كلما كانت المادة قليلة الذوبان في المذيب تزداد شدة وقوة امتزازها على سطح المادة المازة ويمكن أن يتداخل المذيب مع السطح الماز. ويعتمد ذلك على التركيب الكيميائي لكليهما. لهذا السبب وغيره فإن تفسير ميكانيكية حدوث الامتزاز لا يعد أمراً يسيراً⁽¹³⁾

1.5.8. تأثير الدالة الحامضية: Effect of pH

تلعب قيمة الدالة الحامضية دوراً مؤثراً في كفاءة حدوث عملية الامتزاز نتيجة لتأثيرها في طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة على كل من تركيب المادة الممتزة والسطح الماز. وكما معروف إن المواد المازة التي تمتلك سطوحاً غير متجانسة مثل الأطيان والصخور السيليسية التي تحتوي على مواقع ذات شحنات موجبة وأخرى سالبة فإن تغيير قيمة الدالة الحامضية للمحلول تؤثر في عملية التنافر والتجاذب مع هذه المواقع فضلاً عن ذلك فإنها تؤثر في طبيعة تأين المجاميع الفعالة في تركيب المادة الممتزة.

أما لو أخذنا تأثير الدالة الحامضية على السطوح الكربونية فنلاحظ أنها تتباين مع اختلاف طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة عليها والتي تعتمد في نوعها على طبيعة المواد الأولية المستخدمة في تحضير الكربون المنشط^(44,43,42).

1.5.9. تأثير الشدة الأيونية: Effect of ionic strength

يقال الامتزاز في حالة زيادة أيونية محلول المادة الممتزة الأيونية إذ يؤدي ذلك إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول ما لم يوجد أيونات مشابهة لأحد أيوني المادة الممتزة الذي يؤدي إلى تكوين أيون مشترك عندها يعمل على تقليل ذوبانية المادة الممتزة ويزيد من امتزازها.
 أما بالنسبة للمادة الممتزة اللاأيونية فإن زيادة الشدة الأيونية سوف تؤدي إلى حصول عملية الأراحة الملحية (عدم تكوين الملح) مما يقلل من الذوبانية ويزيد عملية الامتزاز.

أما بالنسبة للسطح الماز غير القطبي والذي لا يحمل شحنات فلا تأثير للشدة الأيونية عالية. ويمكن في حالة السطوح المستقطبة ان تتنافس ايونات المذيب مع المادة الممتازة على المواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز مما يقلل منع عملية الامتزاز ويحصل عندئذ ما يسمى بالامتزاز السلبي^(46,45).

1.6. الأطينان: Clays

تعرف الأطينان على أنها موادّ حبيبية دقيقة ذات مظهر ترابي تتكون بصورة طبيعية بفعل العوامل المناخية وكذلك بسبب ظروف باطن الأرض وهي ذات محتوى متعدد المعادن والتي تتواجد بجانب معادن أخرى غير طينية مختلفة وبقايا عضوية ولا عضوية متباينة وأيونات ممترزة وأملاح مختلفة الذوبانية^(48,47). وتختلف الأطينان بالاعتماد على نسب ونوع ودرجة تبلور المعادن الطينية المشكلة لها إذ إن نوع المعادن الطينية يتحكم بالصفات الفيزيائية للأطينان على نحو كبير حتى وان كان تواجدها بنسب قليلة. كذلك تتأثر الأطينان بمحتواها من المعادن غير الطينية ويعتمد هذا التأثير على نسبها ونوعها وشكلها والتوزيع الحجمي لدقائقها، وبصورة عامة يمكن القول ان صفات الأطينان لا تتأثر بالمعادن غير الطينية إلا إذا تواجدت بكميات كبيرة كذلك تتأثر الأطينان بالأيونات التي تمتزها وان شدة هذا التأثير يعتمد على كمية الايونات الممتازة وطبيعتها⁽⁴⁷⁾.

إن أهم الصفات التي تتميز بها الأطينان:

- 1- تمتلك صفة اللدونة وهي قابليتها على التشكيل إلى الهيئة المطلوبة عند احتوائها على كميات مناسبة من الماء أو الجزيئات المستقطبة وتكون مقاومة للتشقق إذا ما سلط عليها جهد خارجي وهناك مقياس لللدونة يعرف بمعامل اللدونة (Plasticity Index (PI) ويجب ان تمتلك الأطينان معامل لدونة أعلى من (25) لكي تكون قابلة للانفخاخ والتشكيل.
- 2- ان تكون حجم حبيبات الأطينان بحدود (2) مايكرومتر وهناك رأيان آخران يقولان إنه من الممكن اعتبار المواد كأطينان اذا كان قطر الحبيبة بين (1-4) مايكرومتر .
- 3- تتفاوت أنواع الأطينان في صفاتها الفيزيائية والحرارية وكذلك في التركيب الكيميائي والمعدني لها.

ان التحليل الكيميائي للأطينان (المعادن الطينية) أظهر أنها تتكون من عناصر السيليكون والألمنيوم فضلاً عن الماء مع كميات متفاوتة من عنصر الحديد والعناصر القلوية مثل (الصوديوم والبوتاسيوم) والعناصر القلوية الترابية مثل (الكالسيوم والمغنسيوم)⁽⁴⁸⁾.

وعلى الرغم من أن مجاميع الأطنان المختلفة تبدو ظاهرياً متشابهة إلا إنها تختلف على نحو كبير في الصفات المعدنية والفيزيائية والصناعية، إذ لا يمكن اعتماد التحليل الكيميائي وحده في تشخيص الأطنان وتم الاستناد على ذلك في تحديد أهميتها الصناعية وفي بعض الأحيان على صفات أخرى، في تقدير الأهمية الاقتصادية للأطنان⁽⁴⁹⁾.

تعد الأطنان مادة بديلة للكربون المنشط الذي يعد مادة مازة كفاءة في عمليات الامتزاز إلا إن كلفة إنتاجه ما زالت تعد عالية ولاسيما في بلدان العالم الثالث^(51,50)، لذلك بدأ العديد من العاملين في هذا المجال من البحث عن بدائل كمواضع مازة جيدة وكفاءة معتمدين على ما هو متوفر من مواد طبيعية في مناطق تواجدهم، وبما إن بلادنا تحتوي على أنواع متعددة من الأطنان التي تتفاوت بألوانها تبعاً للمعادن والأكاسيد التي تحتويها فإنها يمكن أن تكون بديلاً صناعياً كفاءة واقتصادياً في إزالة التلوث ومعالجته كما هو الحال في امتزاز الأصباغ من محاليلها المائية^(53,52).

Bentonite ore

1. 6. 1. خام البنتونايت:

يعتبر خام البنتونايت أحد الخامات الغنية بالمعادن الطينية إذ يتكون بصورة رئيسة من المونتمورلونايت ومعادن طينية أخرى مثل الكاؤولين والباليكورسكايت وقد تم اكتشافه من قبل العالم (Knight) عام (1898م) قرب منطقة Fort Benton في مدينة Wyoming الأمريكية، ويتواجد البنتونايت بين الطبقات الطينية وحجر اللايم والرمال وأغلب وجوده في الترسبات البحرية ويكون مستنداً إلى طبقة تحتية سيليكونية ثقيلة وهذه الطبقة تسهم في توفير السيليكا التي تدخل في تركيب البنتونايت وتتفاوت طبقات البنتونايت في سمكها من (1-10) قدم ويصل في بعض المناطق إلى (50) قدماً⁽⁵⁴⁾. إن لخام البنتونايت ألواناً متعددة فمنها الأبيض والرمادي والأصفر والأخضر والأزرق وكذلك الأسود وعلى الأغلب يكون ذا لون أصفر إلى أصفر مخضر⁽⁵⁵⁾.

إن من أهم الصفات التي يمتلكها البنتونايت هي الانتفاخ مرات عدة عن حجمه الطبيعي عند وضعة في الماء أو في مذيبات قطبية وقد لاحظ (Hewet) عام (1917) أن هذا الطين تشكل من التغيرات الكيميائية للصخور البركانية وفي عام (1940) عرف البنتونايت صناعياً باسم (Wyoming material) وحتى عام (1967) إذ لم يكن مصطلح البنتونايت معروفاً عند الجيولوجيين والمتخصصين بعلم المعادن وكان يطلق هذا المصطلح على العديد من الأطنان دون الرجوع إلى الصيغة الخاصة بالبنتونايت ولاسيما تلك التي يكون محتواها من معدن المونتمورلونايت بنسبة عالية^(56,54). يحتوي خام البنتونايت على كل من سيليكات الألمنيوم والمغنيسيوم من مجموعة المونتمورلونايت ويظهر التحليل الكيميائي النسب المئوية الوزنية للعناصر على هيئة أكاسيد وكما مبين في الجدول أدناه⁽⁵⁵⁾.

الجدول (1) يبين النسب المئوية الوزنية للعناصر الموجودة في أحد خامات البنتونايت بالهيئة الأوكسيدية

Oxides	Wt. (%)
SiO ₂	55.7
Al ₂ O ₃	13.13
Fe ₂ O ₃	2.44
TiO ₂	0.33
CaO	0.31
MgO	3.46
Loss in ignition	7.48
uncombined water	15.77

يتواجد البنتونايت في العراق في محافظة ديالى ضمن التكوين البختياري العائد للعصر الحديث (Peliocene) ويكون بشكل سلسلة متقطعة عدسية الشكل يصل سمكها إلى (6) أمتار ويتراوح قطرها من (1) إلى (50) متراً في مناطق قره تبه وكوكوجان والأغير وطياوي وزرلوك وكفري وكومي زرد وكذلك البنتونايت في الصحراء الغربية في محافظة الأنبار وتكون ذات ألوان حمراء أو بنية ويتكون المحتوى المعدني للبنتونايت العراقي من معدن المونتمورلونايت فضلاً عن الكوارتز والمايكا والفيلدسبار والجبس وهذه المعادن المرافقة للمونتمورلونايت تعد دليلاً على الأصل البركاني للبنتونايت⁽⁵⁷⁾.

ويمكن تصنيف البنتونايت اعتماداً على محتواه من أيونات الصوديوم أو الكالسيوم والمغنسيوم إلى⁽⁵⁸⁾:

1- بنتونايت الصوديوم

وهو يشبه بنتونايت منطقة (Wyoming) ويستخدم في أعمال الحفر النفطي وصنع أتربة القصر (Bleaching) ولا يستخدم في صناعة الحفازات. إن هذا النوع يستطيع امتصاص كميات من الماء تفوق حجمه مرات عدة ويؤدي ذلك إلى زيادة حجمه بصورة ملحوظة ويطلق على هذه الصفة بالانتفاخ. إن مواصفات هذا النوع لا تعود إلى وجود عنصر الصوديوم فقط بل إلى تركيب معدن المونتمورلونايت كذلك.

2- بنتونايت الكالسيوم والمغنسيوم

وهذا النوع يشبه بنتونايت منطقة (Mississippi) ويكون جيداً لصنع أتربة القصر ولكنه لا يستعمل في أطيان الحفر، إن هذا النوع من الأنواع التي لا يمتص الماء ولهذا السبب يستخدم في صناعة الحفازات ويسمى أيضاً بالبنتونايت الشمعي (Waxy Bentonite).

1. 6. 2. خام اتابلكايد: **Ataplgaid ore**

ويسمى أيضاً بالباليكورسكايت (Palygorskite) وتعد هذه التسمية العلمية المعروفة للمعدن أما كلمة اتابلكايد فهي تسمية متعارف عليها إذ يحتوي هذا المعدن على سليكات الألمنيوم بنسبة عالية وهو ينتج من تحول معدن السرينتين إلى الباليكورسكايت تحت ظروف بيئية معينة ذات مناخ حار شبه جاف مع وجود كمية عالية من الأملاح. ان الصيغة التركيبية لهذا معدن تأخذ الشكل الآتي: $(Mg, Al)_5 (Si, Al)_8 O_{20} (OH)_2 8H_2O$ يمتاز هذا المعدن بقابليته العالية على الذوبان في البيئات الجافة وشبه الجافة⁽⁵⁹⁾. يمكن توضيح التركيب الكيميائي لخام اتابلكايد بالجدول الآتي:

الجدول (2) التركيب الكيميائي على هيئة اكاسيد لخام اتابلكايد

Oxides	Wt. %
SiO ₂	0.46
Al ₂ O ₃	0.37
TiO ₂	0.32
Fe ₂ O ₃	0.26
P ₂ O ₅	0.05
K ₂ O	0.04
Li ₂ O	0.04
CaO	0.02
MgO	0.02
FeO	0.02
Na ₂ O	0.01

1. 6. 3. خام البوكسايت: **Bauxite ore**

يعد خام البوكسايت أهم الخامات المستغلة لإنتاج الألمنيوم إذ يحتوي على نسبة عالية من أوكسيد الألمنيوم تصل أحياناً إلى (60%)، وتم اكتشاف هذا الخام لأول مرة من قبل العالم (Pierre Bartier) عام (1821) في مقاطعة (Baux) قرب منطقة (Arles) في جنوب فرنسا أما استخدامه لإنتاج الألمنيوم فكان عام (1845) من قبل العالم Dufrenoy⁽⁶⁰⁾.

يتكون البوكسايت من معادن مختلفة كماً ونوعاً فهو يحتوي على الدايسبور Al(OOH) والبوهيميايت Al(OOH) والجيسايت Al(OH)₃ ويحتوي أيضاً على الكاؤولينيات (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) والهيمايتايت (Fe₂O₃) والكالسايت (CaCO₃) والكوارتز (SiO₂) إن التركيب الكيميائي لخام البوكسايت يمكن توضيحه بالجدول الآتي⁽⁶¹⁾.

الجدول (3) التركيب الكيميائي على هيئة أكاسيد لخام البوكسائيت

Oxides	Wt. %
Al ₂ O ₃	45.0
SiO ₂	22.1
Fe ₂ O ₃	5.0
CaO	1.3
MgO	3.8
Na ₂ O	4.85
Loss in ignition	16.6
H ₂ O	1.4

وتتكون رواسب خام البوكسائيت في الطبيعة نتيجة لتعرض صخور سيليكات الألمنيوم إلى ظروف جوية تعمل على إذابة السيليكا فيزداد تركيز الألمنيوم ومن ثم يتكون خام البوكسائيت⁽⁶²⁾. توجد رواسب البوكسائيت في العراق في محافظة الأنبار (منطقة الحسينيات) كيلو (160) على طريق الرمادي-الربطية، إذ تكون هذه الرواسب بأشكال كتلية غير منتظمة ضمن تكوين حسينيات بعمر الجوراسي وان احتواء البوكسائيت العراقي على ما يقرب من (30%) كاؤولين أطلق عليه أحياناً البوكسائيت الكاؤولينايتي (Kaolinitic Bauxite) ويستخدم البوكسائيت في العراق بصورة رئيسة لإنتاج الشب المستخدم لأغراض تنقية المياه⁽⁶³⁾.

1. 6. 4. خام الكاؤولين: Alkaolin ore

يعد الكاؤولين من أهم المعادن الطينية إذ يحتوي على ما يقارب (90%) من معادن الكاؤولينات (Kaolinite) والنسبة المتبقية تمثل معادن المونتموروناييت (Montmorillonite) والألايت (Illite) والفلدسبار والكوارتز وغيرها من المعادن الأخرى بنسب أقل. إن لهذا المعدن تركيباً بلورياً يتكون من صفيحتين إحداها رباعية السطوح والأخرى ثمانية السطوح متحدة مع بعضها مكونة طبقة مشتركة. إن الصيغة الكيميائية لهذا المعدن (Si₄Al₄O₁₀(OH)₈) إذ يحتوي على (46.45%) من أكسيد السليكون (SiO₂) (39.5%) من عنصر أكسيد الألمنيوم (Al₂O₃) ونسبة (13.95%) من الماء⁽⁶⁴⁾.

1. 6. 5. خام السلايت: Celite ore

ينتمي السلايت إلى عائلة (Diatomite) وهي من الصخور الرسوبية السيليكاتية إذ يتكون بصورة رئيسة من السليكا (SiO₂) بنسبة تصل إلى (90%) بينما تكون النسبة المتبقية عبارة عن (4%) من الألومينا (Al₂O₃) تقريباً وقد تصل نسبة الحديد إلى (2%) على هيئة (Fe₂O₃). إن حجم دقائق السلايت قد تصل إلى (3 مايكروميتر - 1مليميتر) ولكن على الغالب يتكون بين (10-200) مايكروميتر. إن من أهم استخدامات هذا المعدن هو عمليات الترشيح وكمبيدات زراعية أو حفازات أو كمواد للصلقل وغيرها من الاستخدامات⁽⁶⁵⁾.

Importance of adsorption

1. 7. أهمية الامتزاز:

يعد الامتزاز من التقنيات المعروفة والذي يمثل أهمية في العديد من الصناعات في الوقت الحاضر والتي لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخداماتها. فنلاحظ انه يستخدم في صناعات البترول والأصباغ والصناعات الغذائية المتنوعة مثل (الألبان والزيوت) وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا^(67,66). وكذلك تدخل عملية الامتزاز في الصناعات العسكرية. فضلاً عما ذكر سابقاً نلاحظ أن عملية الامتزاز تدخل في معظم العمليات الحيوية التي تحدث في اجسام الكائنات الحية ويعود الفضل في ثبات الغرويات والمستحلبات وسير عمليات الفصل الكروماتوغرافي والتبادل الأيوني إلى دور الامتزاز على السطوح ولعملية الامتزاز فعلها المباشر في تآكل الفلزات والمعادن. إن التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز والأكثر شيوعاً تقع ضمن صنف معالجة وتنقية المياه الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة الحية⁽⁶⁸⁾. وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز في الآونة الأخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جداً نتيجة لازدياد الحاجة إليها بسبب المتطلبات البيئية الكبيرة كما ونوعاً. وقد ساعد ازدهار هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير المواد المازة، وهذا جعل عملية تطبيق الامتزاز تنجز بسهولة عالية جداً.

Adsorption system

1. 8. نظام الامتزاز:

1. 8. 1. Adsorbent

1. 8. 1. المادة المازة:

ان عملية اختيار المادة المازة في أي نظام مدروس يعتمد على مبدئين رئيسيين هما كفاءة المادة المازة وكلفتها الاقتصادية. ونلاحظ بشكل عام أن أغلب الصناعات تهتم بالكلفة الاقتصادية بالدرجة الأولى مقارنة بالكفاءة للمادة المازة وخصوصاً عندما تكون المادة المازة متوفرة في منطقة التطبيق وكذلك قليلة الثمن فتزداد كمية المادة المازة المستخدمة للتعويض عن النقص في الكفاءة. ولهذا السبب يجد المتتبع للأدبيات أن هناك تنوعاً واسعاً في طبيعة المواد الأولية المستخدمة كمادة مازة أو في تحضيرها والتي استخدمت لإزالة المواد الملوثة على اختلاف أنواعها وطبيعتها^(69,32)، إن التنوع الكبير في التطبيقات العديدة في هذا المجال كان السبب الرئيسي في ظهور خيارات كثيرة لاستخدام أنواع متعددة من المادة المازة. إذ تم تطوير مواد مازة ذات منشأ لا عضوي ومواد أخرى عضوية. وقد استخدم العديد من المواد اللاعضوية المحضرة كمادة مازة، واستخدم بعض هذه المواد على الرغم من كونها مادة مازة ضعيفة بسبب رخص ثمنها ومن جهة أخرى نلاحظ مواد لا عضوية أخرى إنها مواد ذات قابلية عالية على الامتزاز⁽⁷⁰⁾.

1. 8. 2. ملائمة المادة المازة: Adsorbent compatibility

وهي مدى قابلية المادة على الامتزاز وعلى مقاومة جميع التغيرات الناتجة عن التداخلات (الكيميائية والفيزيائية) في نظام الامتزاز والذي قد يتسبب في اختزال عمر المادة المازة المتوقع. فضلاً عن ذلك يجب ان تكون المجاميع الفعالة الموجودة على سطح المادة المازة خاملة تجاه جزيئات المذيب أو المادة الناقلة (في حالة الغازات)، وان لا تحدث تفاعلات لا عكسية مع جزيئات المادة الممتازة أو المواد الملوثة ويجب ان تكون للمادة المازة مقاومة معقولة تجاه ظروف الامتزاز كالفترة الزمنية ودرجة الحرارة والضغط والرج والتي قد تتسبب في تحلل وتفكك جزيئات المادة المازة⁽⁷¹⁾.

1. 8. 3. مواصفات المادة المازة: Adsorbent properties

تتفاوت أنظمة الامتزاز كثيراً مع تباين طبيعة المادة المازة من حيث طبيعة وحجم مساماتها وكذلك المجاميع الوظيفية ونوع الشححات الموجودة على سطحها والتي قد تتميز كثيراً مع اختلاف المواد الأولية المستخدمة في تحضيرها كما هو الحال في مواصفات الكربون المنشط أو تبعاً لمناطق تواجدها وطبيعة مكوناتها فيما لو كانت طبيعية المنشأ كما في الأطيان وغيرها وعليه فإن عملية الامتزاز قد تتأثر بشدة بتغير المواصفات العامة للمادة المازة ولذلك فمن الضروري معرفة طبيعة المادة المازة لكي يتم اختيار المواصفات المطلوبة لبدء الدراسة ومعرفة مدى فعاليتها وكفاءتها لأداء الهدف المنشود.

إن من أهم المواصفات الواجب توافرها في المادة المازة هي سعة الامتزاز وملاءمتها للنظام المدروس والانتقائية والقابلية على استعادتها فضلاً عن ذلك فان ثمن المادة المازة له دور كبير في ذلك. ويندر وجود مادة مازة تتوافر فيها جميع هذه الصفات لنظام امتزاز معين. وربما تكون افضل طريقة لاختيار المادة المازة وذلك عن طريق اجراء بعض الاختبارات المختبرية الأولية عليها. وفيما يأتي عرض مبسط لأهم المواصفات المذكورة اعلاه وتأثيرها على نظام الامتزاز^(72,71).

1. 8. 4. سعة الامتزاز: Adsorption capacity

يمكن تعريف سعة الامتزاز بأنها كمية المادة الممتازة لكل وحدة كتلة (أو حجم) من المادة المازة. وتعتمد سعة الامتزاز على عدة عوامل منها التركيز الابتدائي للمادة الممتازة في الطور السائل ودرجة الحرارة والدالة الحامضية لوسط الامتزاز.

وتقدر سعة الامتزاز عادة عند درجة حرارة ثابتة وتراكيز مختلفة من المادة الممتازة، وتوصف البيانات العملية للامتزاز بما يعرف بالايزوثيرم وذلك برسم كمية المادة الممتازة مقابل التركيز عند درجة حرارة ثابتة. ويمكن التعبير عن سعة الامتزاز بوساطة وسائل أخرى تحددها طبيعة نظام الامتزاز في حالة كونه غازاً صلباً⁽⁷¹⁾ والتي يمكن الحصول عليها من رسم كمية

المادة الممتازة كدالة لدرجة الحرارة مقابل ضغوط جزيئية معلومة أو بوساطة طرائق أخرى خارج هذه الدراسة⁽⁷³⁾ وبصورة عامة تزداد سعة الامتزاز للمادة المازة مع زيادة مساحتها السطحية⁽⁷⁴⁾. تعد المساحة السطحية مصطلحاً نسبياً يعبر عن مقدار تغطية سطح المادة المازة بوساطة المادة الممتازة المعلومة الكثافة والابعاد الجزيئية. والقيم المحصل عليها تعطي إشارة إلى سعة الامتزاز على الرغم من انها لا تمثل المقياس المثالي لاختيار المادة المازة⁽⁷⁵⁾.

1. 8. 5. الانتقائية: Selectivity

تبرز أهمية انتقائية المادة المازة في الأنظمة متعددة المكونات وتعرف بشكل مبسط على أنها نسبة سعة الامتزاز لأحد المكونات إلى الأخر عند تركيز معين للسائل ويستفاد منها عندما يكون هدف الدراسة هو إزالة أحد الملوثات في نظام الامتزاز متعدد المكونات دون الأخر والذي قد يكون سببا لمشاكل معينة في الدراسة أو عندما يراد عزل هذه المكونات عن بعضها⁽⁷¹⁾.

1. 8. 6. ثمن المادة المازة وقابلية استرجاعها: Adsorbent cost and regeneration

إن الشروط الواجب توفرها في المادة المازة هي أن تكون المادة المازة المختارة للتطبيق أقل ثمناً وكذلك ملائمة بمواصفاتها لتحقيق الهدف من استخدامها. وبسبب العامل الاقتصادي فقد لجأ عديد من أصحاب المصانع والباحثين إلى تطوير وتصنيع مواد مازة رخيصة الثمن ومصادرها الأولية متوفرة في منطقة الدراسة أو التصنيع. تعد عملية استرجاع المادة المازة بعد التطبيقات المختلفة من الأمور الجوهرية والمهمة اقتصادياً. إن عملية استعادة المادة المازة تختلف من ظرف إلى آخر حسب نوع وقوة الارتباط بين السطح الماز والمادة الممتازة. ففي عملية الامتزاز الفيزيائي تكون عملية استرجاع المادة المازة بسهولة وبطرق مبسطة مثل التنشيط الحراري أو إعادة التنشيط باستعمال المحاليل القلوية أو الحامضية فضلاً عن ذلك استخدام المذيبات⁽⁷⁶⁾.

1. 9. الطرائق العملية لدراسة الامتزاز:

Experimental methods of studying adsorption

تختلف الطرق المتبعة في دراسة عملية الامتزاز حسب طبيعة نظام الامتزاز من حيث كونه من نوع سائل - صلب أو غاز - صلب وبما أن النظام المتبع في إنجاز هذه الدراسة هو من نوع سائل - صلب لذلك سوف نركز اهتماماتنا في هذه الفقرة على طريقة إنجاز دراسة الامتزاز في هذا النوع من الأنظمة. وعليه يمكن اتباع الامتزاز في أنظمة السائل - صلب بإحدى الطريقتين الآتيتين:

1. 9. 1. طريقة الوجبة الواحدة أو ما يعرف بالـ: Batch Method

وهي طريقة بسيطة تتكون من دوارق تحوي على كمية معينة من المادة المازة وتعرض هذه المادة على محاليل مختلفة يتغير فيها تركيز الطور السائل ثم ترج هذه المحاليل بسرعة ثابتة وبصورة متواصلة ولفترة زمنية معينة إلى أن يصل نظام الامتزاز إلى حالة الاتزان. وتقدر كمية المادة الممتزة هنا من الفرق بين التركيز الابتدائي والتركيز النهائي للمادة غير الممتزة في المحلول. وتكون هذه الطريقة مفضلة عندما تتوفر طريقة تحليلية مباشرة وسهلة لتقدير التركيز.

1. 9. 2. طريقة العمود: Column Method

وتسمى أيضاً بطريقة الحجب ويتم فيها سحق المادة المازة ووضعها في عمود تجزئة ثم يمرر عبرها السائل المراد تنقيته وفصله ويتم حجب المادة المطلوب إزالتها على سطح المادة المازة ويعاق مرورها ثم يقدر تركيز المادة الممتزة من خلال كميتها المتبقية في المحلول المار عبر العمود⁽⁷¹⁾.

1. 10. توازن الامتزاز: Adsorption equilibrium

إن دراسة نظام الامتزاز عند حالة الاتزان يمكننا من حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز أو في تطبيق معادلات الايزوثيرمات على البيانات العملية للامتزاز. ويمكن اعتماد علاقات رياضية لكلا التطبيقين في حالات مختلفة عند ظروف معينة تصف نظام الامتزاز. ويعبر عن البيانات العملية للامتزاز عند الاتزان بدلالة سعة الامتزاز والتي تصف العلاقة بين المادة الممتزة والسطح الماز وكذلك تعبر عن طبيعة القوى الرابطة وانتقائية المادة المازة تجاه مادة ممتزة معينة ومن ثم تحديد إمكانية استرجاع المادة المازة من عدمها. ومن ثم يمكن تحديد مدى ملائمة استخدام المادة المازة في دراسة معينة أولاً.

تتضمن حسابات التوازن بصورة رئيسة التداخلات بين احدى (جزيئات أو ذرات) المادة الممتزة مع سطح المادة المازة وتكون هذه الحسابات دقيقة وصحيحة في الظروف المثالية وعندما يكون السطح الماز متجانس طاقياً. إلا أنه نادراً ما تكون سطوح المواد الصلبة (المازة) كذلك، لذلك نجد ان أغلب النظريات ذات العلاقة أخذت ذلك بنظر الاعتبار. وتمثل بيانات التوازن بأشكال عدة أهمها الايزوثيرم (Isotherm)^(77,78).

1. 11. حرارة الامتزاز: Heat of adsorption

إن حرارة الامتزاز وما يطلق عليه بانثالبي الامتزاز (ΔH) وهي إحدى المقاييس المهمة في تحديد نوع وقوى الارتباط بين المادة الممتزة والسطح الماز. كذلك فهي تمثل مقدار الطاقة اللازمة لاستعادة المادة الممتزة من السطح الصلب. كما انه يستفاد منها في التعرف على طبيعة أو نوع الامتزاز فيما إذا كان فيزيائياً أو كيميائياً إذ تدل الإشارة السالبة أو الموجبة على كون عملية الامتزاز باعثة أو ماصة للحرارة على التوالي وكذلك عندما تكون قيمة حرارة الامتزاز أقل من (40KJ.mol^{-1}) فان ذلك يدل على ان القوى المسيطرة على عملية الامتزاز ذات طبيعة

فيزيائية (قوى فاندر فالز) أي الامتزاز فيزيائي وعندما تكون قيمة حرارة الامتزاز أكبر من (80KJ.mol^{-1}) فإنه يشير إلى أن عملية الامتزاز ذات طبيعة كيميائية (ارتباط المادة الممتزة بأواصر كيميائية مع السطح الماز) أي امتزاز كيميائي⁽⁷¹⁾.

ويمكن حساب حرارة الامتزاز من معادلة فانت هوف (Vant Hoff equation) والتي تمثل العلاقة بين ثابت التوازن ودرجة الحرارة.

$$K = K_0 e^{-\Delta H/RT} \dots\dots\dots (4)$$

إذ تمثل (ΔH) حرارة الامتزاز (انثالبي الامتزاز) و (K) ثابت توازن الامتزاز في حين تمثل (K_0) قيمة ثابتة وبأخذ \ln الطرفين يمكن أن نحصل على الشكل الآتي للمعادلة:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

T هي درجة الحرارة المطلقة و R هي قيمة ثابت الغاز وتساوي $8.314 \text{ J. mol}^{-1} . \text{ k}^{-1}$ إذ إن:

ويمكن حساب قيمة (ΔH) من رسم العلاقة بين $(\ln K)$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ الذي يعطي خطأً مستقيماً ميله مساوٍ لـ $-\frac{\Delta H}{R}$

ويمكن حساب قيمة ثابت توازن الامتزاز من النسبة بين تركيز المادة الممتزة (C_{ad}) والمنتقية (C_e) غير الممتزة في المحلول عند الاتزان وكما في المعادلة الآتية:

$$K = \frac{C_{ad}(mg/l)}{C_e(mg/l)} \dots\dots\dots (6)$$

ومن حساب قيمة (ΔH) يمكن حساب الدوال الترموداينميكية الأخرى (ΔG°) و (ΔS°) من المعادلات الآتية:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H - \Delta G^\circ) / T \dots\dots\dots (9)$$

1. 12. ايزوثيرمات الامتزاز: Adsorption isotherms

تمثل الايزوثيرمات علاقات رياضية تستخدم لوصف نظام الامتزاز عند الاتزان وطبيعة العلاقة بين المادة الممتزة والسطح الماز من خلال بعض الافتراضات التي تم اعتمادها عند اشتقاق المعادلة الرياضية والتي تفاوتت مع اختلاف المبدأ الذي استند عليه كل ايزوثيرم⁽⁷¹⁾

وتتملك ايزوثرمات الامتزاز العديد من المضامين العملية المهمة على سبيل المثال فهي تزود الباحث بالمعلومات الضرورية حول كيفية سير نظام الامتزاز وتشير إلى مدى فعالية مادة مازة معينة للتداخل مع المواد الممتزة المراد أزلتها. وكذلك تساعد في تقييم مدى ملائمة القيمة الاقتصادية للمادة المازة في تطبيقات تجارية معينة. هنالك عدد من العوامل التي لها دور مهم في تحديد شكل ايزوثيرم. ومن أهم هذه العوامل هو عدد المركبات في المحلول وقابليتها النسبية على الامتزاز والتركيز الابتدائي للمادة الممتزة في المحلول ودرجة التنافس بين المواد المذابة للارتباط بالمواقع الفعالة للامتزاز⁽⁷⁹⁾. ويتم انجاز هذه الدراسة بإحدى الطريقتين اولهما باستخدام محاليل بتراكيز مختلفة من المادة الممتزة وكمية ثابتة من المادة المازة، والثانية عن طريق تعريض محاليل ذات تراكيز ثابتة على كميات متباينة من المادة المازة. وقد تم اعتماد الطريقة الأولى من هذه الدراسة لأنها تمثل الطريقة الأكثر شيوعاً وتعطي نتائج بنسبة خطأ أقل. وفي هذا البحث تمت دراسة أربعة أنواع من معادلات الايزوثيرمات المعروفة مثل ايزوثيرم فرندلخ Freundlich وايزوثيرم لانكماير Langmuir فضلاً عن ايزوثيرم تيمكن Tempkin وايزوثيرم (D-R) لوصف ودراسة نظام الامتزاز قيد الدراسة عند الاتزان.

1. 12. 1. ايزوثيرم لانكماير: Langmuir isotherm

يقترح نموذج لانكماير أن جزيئات المادة تمتز على عدد ثابت من الفجوات المتكافئة طاقياً والمعروفة جيداً على سطح المادة المازة وان كل فجوة يمكن أن تحمل جزيئة ممتزة واحدة فقط. وان الجزيئات الممتزة على السطح لا تتداخل مع بعضها ولا مع الجزيئات الأخرى الموجودة في المحاليل. وبذلك فإن سعة الامتزاز الكلية تمثل طبقة واحدة من الجزيئات الممتزة على سطح المادة المازة. ويمثل هذا النوع من الايزوثيرمات عملية الامتزاز بكونها سريعة في البداية ثم تبدأ بالثبات تدريجياً بسبب حدوث عملية الابتزاز (Desorption) (عودة الجزيئات الممتزة من السطح إلى المحلول) ثم يصل الامتزاز إلى حالة الاتزان عندما تتساوى سرعة حدوث عمليتي الامتزاز والابتزاز وبمعنى آخر يستخدم هذا الايزوثيرم لبيان مدى تغطية السطح الماز عن طريق الموازنة بين معدل السرعة النسبي لعملية الامتزاز وعملية تحرر الجزيئات الممتزة من السطح. لذلك فإن كمية المادة الممتزة تتناسب مع جزء السطح المعرض لعملية الامتزاز في حين تتناسب كمية الجزيئات العائدة إلى المحلول مع الجزء المغطى من السطح. ويمكن التعبير عن الشكل الخطي لمعادلة لانكماير بالشكل الآتي:

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

إذ إن قيمة (q_e) (mg/g) تمثل سعة الامتزاز وهي كمية الصبغة الممتزة (mg) لكل (g) من المادة المازة عند الاتزان.

(Q_{max}) تمثل أقصى سعة امتزاز نظرية للمادة المازة المدروسة في نظام معين وهي تمثل كمية الصبغة الممتزة (mg) لكل (g) من المادة المازة عند حصول عملية التشبع لسطح المادة المازة نظرياً. أما (C_e) (mg/L) فإنها تمثل تركيز الصبغة المتبقية في المحلول (غير الممتزة) عند الاتزان. ومن رسم العلاقة بين (C_e/q_e) مقابل (C_e) نحصل على خط مستقيم بميل ($1/Q_{max}$) ومقطع ($1/bQ_{max}$)، ومن خلالهم يمكن حساب الثوابت b و Q_{max} كما يمثل b ثابت لانكماير الذي يشير إلى قوة ارتباط الصبغة على السطح الماز (80).

1. 12. 2. ايزوثيرم فرندلخ: Freundlich isotherm

إن أول من اقترح هذا الايزوثيرم هو العالم (Boedeker) وكان ذلك في العام (1895م) وكان ذلك على شكل معادلة تجريبية ثم أجرى العالم فرندلخ بعد ذلك تغييرات جوهرية على المعادلة مما أكسبها أهمية كبيرة وجعلها أكثر استخداماً وملاءمة لوصف النتائج العملية للامتزاز إلا أنها لا تحتوي ضمن مفرداتها إلى أية إشارة إلى سعة الامتزاز أحادية الطبقة كما في ايزوثيرم لانكماير (81). يعد ايزوثيرم فرندلخ واحداً من الموديلات المعروفة شائعة الاستخدام لايزوثيرمات الامتزاز وخصوصاً في الأنظمة أحادية المكونات وعلى عكس لانكماير افترض فرندلخ أن طاقات المواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز هي غير متكافئة طاقياً وهي تتغير بشكل علاقة أسية وان ارتباط المادة الممتزة على السطح يمكن ان يتشكل من خلال تكوين طبقات عديدة على عكس ما لاحظناه عند لانكماير الذي افترض تكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، إن معادلة فرندلخ الأساسية يمكن أن تعطى بالشكل الآتي:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{-----} \quad (11)$$

وبأخذ (log) الطرفين نحصل على الشكل الخطي للمعادلة الذي يمكن تمثيله كما يأتي

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{-----} \quad (12)$$

إذ تمثل (K_f) و (n) ثوابت ايزوثيرم فرندلخ اللذين لهما علاقة بسعة الامتزاز وشدته على التوالي. إن قيمة (K_f) و (n) يمكن الحصول عليهما من قيمتي المقطع والميل الناتج من رسم العلاقة الخطية بين ($\ln q_e$) مقابل ($\ln C_e$).

إن قيمة (K_f) لها علاقة بسعة الامتزاز وعليه يمكن ان تمثل نسبة توزيع أو انتشار المادة الممتزة بين السطح والمحلول عند الاتزان وهي تكافئ بذلك قيمة ثابت اتزان الامتزاز وعليه فإذا ما تم حساب قيمتها عند درجات حرارية مختلفة فإنه يمكن أن يستخدم في حساب الدوال الترموداينميكية للامتزاز (83,82).

إن الفرق الوحيد بينه وبين قيمة ثابت الاتزان أنه يحسب في مدى من التراكيز عند كل درجة حرارية فيما تحسب قيمة ثابت الاتزان لتركيز واحد في درجات حرارية مختلفة وعليه فإن معدل قيم الدوال الترموداينميكية الناتجة من ثابت الاتزان يمكن أن تكافئ القيم المحصلة عند استخدام (K_f) . أما قيم (n) فيمكن استخدامها وحسب ما تم ذكره في الأدبيات للإشارة إلى أمرين:

1- للدلالة على أفضلية نظام الامتزاز إذ إنه إذا كانت قيمة (n) محصورة بين (1-10) يكون الامتزاز مفضلاً. بينما إذا كانت قيمة (n) أقل من (1) فإن الامتزاز غير مفضل⁽⁸³⁾.

2- للدلالة على نوع الامتزاز فإذا كانت $(n=1)$ فإن الامتزاز يكون خطياً وعندما تكون قيمة $(1>n)$ فإن الامتزاز يكون كيميائياً. وعندما تكون قيمة $(n>1)$ يكون الامتزاز فيزيائياً وهو مفضلاً⁽⁸⁴⁾.

1. 12. 3. ايزوثيرم تيمكن: Tempkin isotherm

طبقاً لهذا الايزوثيرم فإن حرارة الامتزاز تتناقص خطياً مع زيادة تغطية السطح الناتج من التداخل بين جزيئات المادة المازة والممتزة وهذا بسبب زيادة التنافس بين الجزيئات للارتباط بالمواقع المتبقية فيزداد بذلك التنافر بين الجزيئات الممتزة وغير الممتزة وهذا سوف يؤدي إلى ضعف قوة الارتباط بين الجزيئات الممتزة مع السطح فتقل بذلك حرارة الامتزاز^(86,85). يمكن ان يعبر عن هذا الايزوثيرم بالمعادلة الخطية الآتية:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \text{----- (13)}$$

إذ تمثل قيمة (B_T) ثابت تيمكن ولها علاقة بسعة السطح الصلب لامتزاز الصبغة لكل وحدة طاقة آصرة وتحسب قيمتها من العلاقة الرياضية الآتية:

$$B_T = RT / b \text{----- (14)}$$

إذ إن (T) هي درجة الحرارة المطلقة (كلفن) و (R) هو ثابت الغاز وقيمته $(8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ و (b) هو ثابت له علاقة بحرارة الامتزاز (J.mol^{-1}) فيما يدعى (K_T) (l.mg^{-1}) بثابت تآصر التوازن وهو يشير إلى أقصى طاقة تآصر. ويرسم العلاقة بين (q_e) مقابل $(\ln C_e)$ نحصل على قيم كل من (K_T) و (B_T) من خلال الميل والمقطع على التوالي.

1. 12. 4. ايزوثيرم (D-R): The Dubinin-Radushkevich isotherm

يمكن تطبيق هذا الأنموذج من الايزوثيرمات لحساب قيمة الطاقة الحرة للمسامات الظاهرة في السطح المآز والمميزة لعملية الامتزاز^(88,87).

ان الشكل الخطي لهذه المعادلة يمكن تمثيلة بالشكل الآتي:

$$\ln q_e = \ln q_s - B \varepsilon^2 \text{-----(15)}$$

إذ تمثل قيمة (B) ثابت له علاقة بمعدل الطاقة الحرة للامتزاز لكل مول من الصبغة (mol². KJ⁻²) عند انتقالها إلى سطح المادة المازة من اللانهاية في المحلول. أما قيمة (q_s) فتمثل السعة النظرية للتشبع في سطح المادة المازة. (ε) تمثل ما يعرف بجهد بولاني (Polanyi Potential) والذي يمكن أن يعطى بالمعادلة الآتية:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \text{-----(16)}$$

(R) تمثل قيمة ثابت الغاز (8. 314 J. k⁻¹ mol⁻¹)

(E) تمثل معدل طاقة الامتزاز والذي يمكن حسابة من خلال تطبيق المعادلة الآتية:

$$E = 1 \sqrt{2B} \text{ (17)}$$

إن ايزوثيرم (D-R) يمكن أن يستعمل لحساب قيمة كل من السعة القصوى للامتزاز ومعدل قيمة الطاقة الحرة والخاصة لنظام صبغة - مادة مازة⁽⁸⁹⁾.

1. 13. حركية الامتزاز : Adsorption kinetics

ان دراسة حركية امتزاز المواد الملوثة من فضلات المياه يعد من الأمور ذات الأهمية الكبيرة وذلك بسبب كونها تزود الباحث بمعلومات عن طرق ومسالك التفاعل والتعرف على ميكانيكية التفاعل بشكل عام فضلاً عن هذا فإن الدراسة الحركية تزود الباحث بالتنبؤ عن الزمن الذي تحتاجه عملية الامتزاز لإزالة المواد الملوثة من المحلول المائي في النظام قيد الدراسة ويساعد على اختيار التصميم الملائم لمشروع المعالجة وإزالة الملوثات. وتدرس حركية الامتزاز من خلال تأثير زمن التماس والذي يشير إلى أن عملية الامتزاز تكون في البداية سريعة جداً بسبب وفرة المواقع الفعالة والمؤهلة للامتزاز على السطح الماز ثم بعد ذلك تتباطأ سرعة الامتزاز قبل أن يصل النظام إلى حالة الاتزان. وعادة، تنجز الدراسة الحركية في الفترة الزمنية قبل وصول حالة الاتزان إذ يستعمل الأخير لإنجاز الدراسة الترموداينميكية⁽⁹⁰⁾.

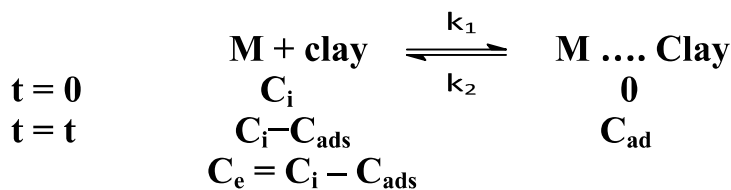
وتحدث ميكانيكية عملية الامتزاز بثلاث مراحل أو خطوات متعاقبة تتضمن الآتي:

الخطوة الأولى: انتقال المادة الملوثة من محلول الامتزاز إلى الطبقة الخارجية له واللامسة والمحيطة بالسطح الصلب للمادة المازة.

الخطوة الثانية: انتقال الجزيئات الملوثة من سطح الطبقة المحيطة بالصلب إلى السطح الصلب نفسه وارتباطها بالمواقع المؤهلة للامتزاز.

الخطوة الثالثة: المادة الملوثة يمكن أن تنتشر بين مسامات السطح الماز والارتباط بالمواقع الداخلية الفعالة للامتزاز⁽⁹¹⁾.

من المعروف أن نظام الامتزاز يصل إلى حالة التوازن خلال فترة زمنية معينة وعليه يمكن معاملة عملية الامتزاز على غرار التفاعلات العكسية ويمكن تمثيلها بالمعادلة الآتية:



أي أن قيمة ثابت الاتزان (K) يمكن حسابها من المعادلة الآتية:

$$K = C_{ads} / C_e \dots\dots\dots (18)$$

إذ إن (C_i) تمثل التركيز الابتدائي للمادة الممتزة فيما تمثل قيمة (C_{ads}) تركيز المادة الممتزة عند الاتزان، ويمكن حساب قيمة ثابت الاتزان من حاصل قسمة ثابت سرعة عملية الامتزاز (التفاعل بالاتجاه الأمامي، k₁) على ثابت سرعة عملية الابتزاز (التفاعل بالاتجاه العكسي، k₂) أي إن:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \dots\dots\dots (19)$$

وعند دراسة عملية الامتزاز في درجات حرارية مختلفة وباستخدام معادلة ارهينيوس معادلة رقم (20) التي تصف العلاقة بين قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) مع درجة الحرارة يمكن حساب طاقة تنشيط الامتزاز (بالاتجاه الأمامي) وطاقة تنشيط الابتزاز (الاتجاه العكسي):

$$k = Ae^{-E^*/RT} \dots\dots\dots (20)$$

اذ تمثل (A) عامل التردد (Frequency factor) و (E) طاقة التنشيط و (R) هي ثابت الغاز و (T) هي درجة الحرارة المطلقة وبأخذ ln طرفي المعادلة نحصل على الشكل الآتي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT} \dots\dots\dots (21)$$

ويمكن حساب قيمة طاقة التنشيط من رسم العلاقة بين (lnk₁) و (lnk₂) مقابل (1/T) التي تعطي خطأ مستقيماً بميل قدره $\frac{-E}{R}$ ومقطعاً (Intercept) مساوياً لـ (lnA) في كل حالة.

ويمكن حساب الدوال الثيرموداينميكية للتنشيط لكلا الاتجاهين باستخدام المعادلات الآتية^(14,13)، إذ تحسب قيمة (ΔH*) من المعادلة:

$$\Delta H^* = E - RT \dots\dots\dots (22)$$

فيما يمكن حساب قيمة (ΔS*) من معرفة قيمة معامل التردد اذ ان:

$$A = \frac{KT}{h} e^{(1+\Delta S^*/R)} \dots\dots\dots (23)$$

وتمثل (K) ثابت بولتزمان وهو مساوٍ لـ $(1.38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1})$ و (h) هو ثابت بلانك ويساوي $(6.626 \times 10^{-34} \text{ J. sec}^{-1})$ ويمثل (A) قيمة معامل التردد بوحدة الثانية و (R) هي ثابت الغاز وقيمتها $(8.314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ ، وبأخذ ln طرفي المعادلة مع إعادة ترتيبها يمكن حساب قيمة (ΔS^*) كما يأتي:

$$\Delta S^* = R \left[\ln A - \ln \left(\frac{KT}{h} \right) - 1 \right] \dots \dots \dots (24)$$

وتكون وحدة (ΔS^*) الناتجة $(\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ ، ويمكن حساب قيمة الطاقة الحرة للتنشيط (ΔG^*) من المعادلة الآتية:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \text{ (J. mol}^{-1}\text{)} \dots \dots \dots (25)$$

كذلك تشير القيم الموجبة لـ (ΔH^*) و (ΔG^*) إلى الطاقة العالية للمعقد الفعال (الحالة الوسطية) مقارنة مع الحالة الأولية والنهائية لعملية الامتزاز، ويمكن حساب قيمة انتالبي الامتزاز من الفرق بين انتالبي الامتزاز في الاتجاه الأمامي والعكسي ^(94,93,92).

وتحوي الأدبيات على نماذج حركية متعددة يمكن استخدامها لدراسة حركية الامتزاز مثل نموذج المرتبة الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة ومعادلة الوفيج والانتشار الجزيئي الضمني ^(96,95).

1. 14. النماذج الحركية للامتزاز: Kinetic models

إن أكثر النماذج المستخدمة في دراسة السلوك الحركي لعملية الامتزاز هو معادلة التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة والمعروفة بمعادلة (Lagergren) ⁽⁹⁵⁾ والمرتبة الثانية الكاذبة والمعروفة بمعادلة (Ho and Mckay) ^(98,97) ونموذج (Morris-weber) ⁽⁹⁹⁾ أو ما يعرف بمعادلة الانتشار الجزيئي البيني (Intra particle diffusion model) وكذلك نموذج معادلة الوفيج (Elovich) ⁽¹⁰⁰⁾ وفي دراستنا هذه تم استخدام أربعة موديلات للمعادلات الحركية لاختبار البيانات التجريبية لنظام (صبغة - الطين) للتنبؤ عن حركية عملية الامتزاز. ومن هذه المعادلات الحركية المستخدمة معادلة المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة الانتشار الضمني للجزيئات وأخيراً معادلة الوفيج.

1. 14. 1. نموذج المرتبة الأولى الكاذبة: Pseudo First order

يعد الباحث (Lagergren) أول من قام بدراسة حركية الامتزاز وذلك بواسطة نموذج المرتبة الأولى الكاذبة ⁽⁹⁹⁾ والتي عرفت فيما بعد باسمه وهي تعبر عن معدل سرعة الامتزاز بالاعتماد على سعته وقد طبق العديد من الباحثين هذه المعادلة على الكثير من أنظمة الامتزاز المذكورة في الأدبيات وبشكل عام يمكن التعبير عن معادلة Lagergren ^(103,102,101,52) بما يأتي:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (26)$$

إذ تمثل قيمة (q_e) سعة الامتزاز و (q_t) كمية الصبغة الممتزة على الكربون (mg/g) عند الاتزان وعند زمن t على التوالي. كما يمثل (k_1) ثابت معدل السرعة للامتزاز من المرتبة الأولى (min^{-1}). وبعد اجراء التكامل على المعادلة (26) بتطبيق الحدود من $t=0$ إلى $t = t$ ومن $q=0$ إلى $q = q_e$ نحصل على الشكل المتكامل الآتي:

$$1n(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \text{ ----- (27)}$$

وعند رسم العلاقة بين $1n(q_e - q_t)$ مقابل الزمن (t) نحصل على علاقة خطية في حالة انطباق هذا الانموذج على بيانات الامتزاز وبمعامل ارتباط (R^2) قريب من الواحد ومن خلاله نحسب (q_e) و (k_1) وعند تطابق قيمة (q_e) المحسوبة من خلال هذه المعادلة مع قيمة (q_e) التجريبية التي يتم الحصول عليها من انجاز الجزء العملي عند حالة الاتزان يعد نظام الاتزان هذا خاضعا لقانون المرتبة الأولى الكاذبة وعند حصول أي خلل بأحد هذين الشرطين لا يمكن اعتبار النظام المدروس من المرتبة الأولى الكاذبة.

1. 14. 2. نموذج المرتبة الثانية الكاذبة: Pseudo second order model

إن معدل سرعة الامتزاز المطبق في انموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة يعتمد كما في حالة انموذج المرتبة الأولى على سعة الامتزاز للمادة المازة الصلبة وليس على تركيز المادة الممتزة ويختلف هذا النموذج عن بقية النماذج الحركية الأخرى بأنه يتبأ بسلوك الامتزاز للمادة الممتزة على طول الفترة الزمنية للامتزاز. إن الخطوة المحددة لمعدل السرعة لميكانيكية الامتزاز طبقا لهذا النموذج الحركي هي قوى تنتج من خلال المشاركة أو التبادل بالإلكترونات بين المادة الممتزة (الصبغة) والمادة المازة ^(105,104).

ويمكن التعبير عن معادلة حركية التفاعل من المرتبة الثانية كما يأتي:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \text{ ----- (28)}$$

إذ إن (k_2) ($\text{g. mg}^{-1} . \text{min}^{-1}$) تمثل ثابت سرعة الامتزاز من المرتبة الثانية.

وإن الشكل الخطي المتكامل للمعادلة اعلاه بعد افتراض حدود التكامل من $t=0$ إلى $t=t$ ومن $q=0$ إلى $q=q_e$ وإعادة ترتيب المعادلة الناتجة من التكامل نحصل على الشكل الآتي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{ ----- (29)}$$

وعند رسم العلاقة بين (t/q_t) مقابل الزمن (t) نحصل على ثابت السرعة (k_2) وسعة الامتزاز (q_e) . يمكن اعتبار نظام الامتزاز قيد الدراسة من المرتبة الثانية الكاذبة إذا تحققت فيه نفس الشروط التي ذكرت عند تناول انموذج المرتبة الأولى الكاذبة والتي ذكرت في الفقرة السابقة

(R²) قريبة من الواحد وتطابق قيم (q_e) المحسوبة من الرسم البياني مع تلك المحسوبة تجريبياً عند حالة الاتزان. ومن خلال معرفة أو حساب قيمة ثابت السرعة للمرتبة الثانية (k₂) فإنه يمكن حساب دالة أخرى ذات أهمية في تحديد كفاءة امتزاز المادة الصلبة لمادة معينة يطلق عليها معدل سرعة الامتزاز الابتدائية (h(mg. g⁻¹. min⁻¹)) والتي يمكن ان يعبر عنها بالمعادلة الآتية:

$$h = k_2 (q_e)^2 \quad (30)$$

1. 14. 3. نموذج معادلة الوفيج: Elovich Kinetic model

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 بالشكل الآتي: (155,100)

$$dq_t / dt = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (31)$$

إذ إن (α) تمثل معدل سرعة الامتزاز الابتدائي (mg. g⁻¹.min⁻¹) و(β) تمثل ثابت الابتزاز (g.mg⁻¹) خلال أية تجربة. وهما ذوا 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 (αβt >> t) وبوساطة تطبيق الشروط الحدية (qt=qt, q=0) و (t=0 إلى t=t) وعند تكامل المعادلة السابقة (31) نحصل على المعادلة الآتية:

$$qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t) \quad (32)$$

ولأجل حساب (βα) يجب أن نحصل على علاقة خطية من رسم (qt) مقابل ln (t) وللذان يمثلان قيمة كل من المقطع والميل على التوالي.

1. 14. 4. نموذج الانتشار الجزيئي الضمني: Intra particle diffusion

طبقاً لهذا الانموذج الحركي فإن عملية الامتزاز تحدث من خلال عملية انتقال جزيئات الصبغة من السطح الخارجي للمحلول إلى الحدود الداخلية له والملاصقة للسطح الماز وان ميكانيكية الامتزاز للصبغة تتكون من الخطوات الآتية:

1- انتقال جزيئات الصبغة من الطبقة الخارجية للمحلول إلى السطح الخارجي للمادة المازة ويطلق على هذه العملية بـ (Film diffusion) ويتبع ذلك انتقال جزيئات الصبغة من سطح المادة المازة إلى المواقع الفعالة للمادة المازة على السطح (109-107).

2- إن معدل السرعة الكلي لامتزاز الصبغة سوف يحدد بوساطة خطوه الابطاء والتي قد تكون إما بالانتشار من الحدود الخارجية للسائل إلى سطح المادة المازة والمعروفة بـ (Film diffusion) أو الانتشار الضمني الجزيئي داخل مسامات الجزيئات المازة.

3- ان معدل سرعة امتزاز الصبغة على المواقع الفعالة يفترض أن يكون سريعاً^(110,109). ومن خلال تصميم عملية معالجة مياه الفضلات فإنه من الأمور المهمة التي يجب ايجادها وتحديدها هو جهد معدل السرعة المحدد لميكانيكية الامتزاز. طبق كل من (Weber and Morris) هذا الشيء فقد افترض أنه اذا كان الانتشار الجزيئي الضمني هو العامل المسيطر على معدل سرعة التفاعل فإن عملية إزالة المواد الممتزة تتغير مع الجذر التربيعي للزمن ومن ثم فإنه من الممكن حساب معدل سرعة الامتزاز للصبغة من خلال حساب السعة لامتزاز المادة بوصفها دالة للجذر التربيعي للزمن. ويمكن تمثيل معادلة الانتشار الضمني للجزيئة بالمعادلة الآتية: (37,31)

$$qt = K_{diff} t^{1/2} + C \text{ ----- (33)}$$

إذ تمثل (K_{diff}) ($mg. g^{-1}. min^{-1}$) ثابت معدل الانتشار الضمني الجزيئي. وقيمة (C) ($mg.g^{-1}$) تمثل المقطع وهي تمثل سمك طبقة السائل الخارجية لحدود المحلول المحيط بالمادة المازة. (K_{diff}) ويمكن الحصول على تأثيرها من خلال رسم العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) إذ يتم الحصول على خط مستقيم بميل قيمته (K_{diff}). (C) تمثل دليلاً على سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول وتأثيرها. إن القيمة العالية لـ (C) تشير إلى تأثير أكبر لهذه الطبقة. ويمكن الاستدلال على أن ميكانيكية الامتزاز تتبع انموذج الانتشار الجزيئي الضمني إذا كان الخط الناتج من رسم العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) هو علاقة خطية وتمتد من نقطة الأصل. وعند الحصول على أكثر من خط مستقيم عند تطبيق هذه المعادلة فإن ذلك يدل على أن هنالك أكثر من ميكانيكية تؤثر على عملية الامتزاز. وإن سبب هذا الانحراف عن نقطة الأصل هو ان هنالك اختلافاً في معدل انتقال الكتلة في الخطوة الابتدائية والنهائية لعملية الامتزاز^(112,111).

Theoretical part

1. 15. الجزء النظري:

تعد الكيمياء النظرية من إحدى فروع الكيمياء المتطورة والحديثة والمميزة في الوقت الحاضر. إذ بدأ هذا النوع من الكيمياء بالتطور مع التقدم التكنولوجي وحصرياً في مجال التطور بالكمبيوتر. إذ إن وجود حاسبات وبمواصفات معينة جعل استخدام برامج كثيرة وكفوءة ومتطورة وذات خيارات متعددة لإنجاز مهام متنوعة وفي فترة زمنية قصيرة جداً اذا ما قورنت مع كل الفترات اللازمة وإن كانت تستخدم لإنجاز حسابات معينة لإحدى هذه الخيارات في كل مرة. وقد أصبحت الأدبيات اليوم تحوي على مجالات عديدة ومتنوعة في مجال الكيمياء النظرية. إن البحث العلمي في مجال الكيمياء الحاسوبية يعد متنوعاً وواسعاً فهو يتعدى كونه معالجات نظرية بحتة لإنجاز حسابات معينة للتوصل إلى إبرام نظريات جديدة تغني الثروة العلمية إلى

امكانية استخدامه في تقدير بعض المتغيرات المهمة والتي يتطلب حسابها جهداً مختبرياً كبيراً فضلاً عن كونه قادراً على توفير الدعم العلمي للعديد من الحسابات العملية وتفسيرها بعض الظواهر التي يصعب أو يعجز العمل المختبري أحياناً عن تبيانها أو قد يتطلب إنجازها توفير أجهزة متطورة وذات دقة عالية .

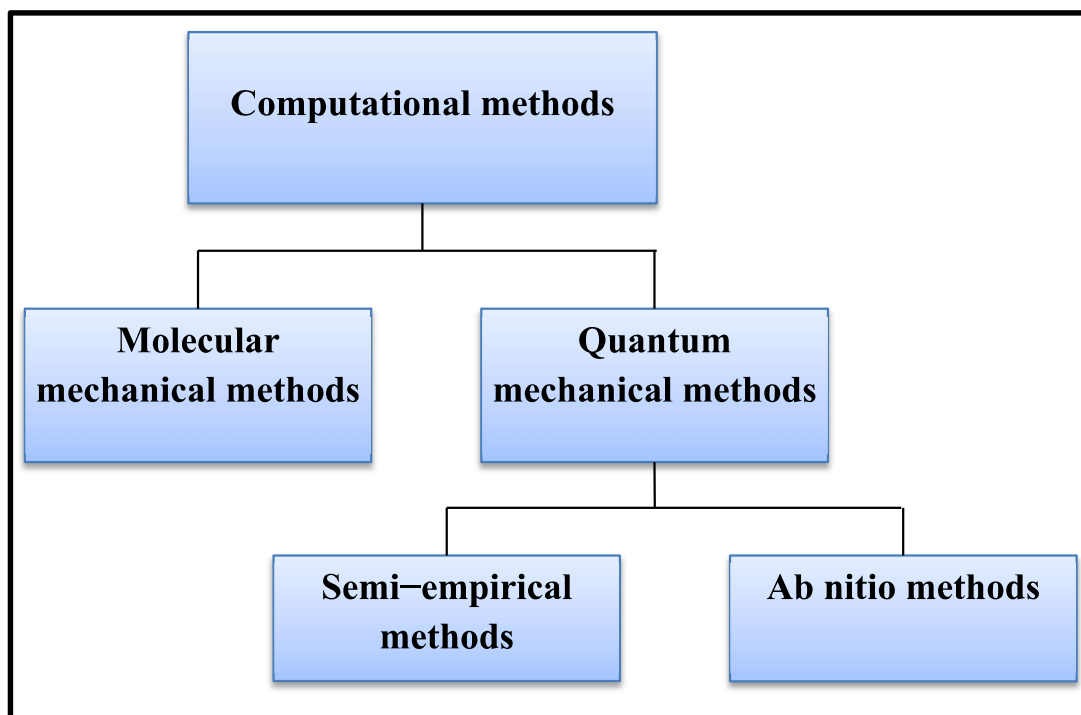
1. 15. 1. الكيمياء الحاسوبية: Computational Chemistry

تتضمن طرائق رياضية مختلفة والتي تقع ضمن صنفين رئيسيين هما: الميكانيك الجزيئي (Molecular mechanics) وميكانيك الكم (Quantum mechanics) يطبق الميكانيك الجزيئي قوانين الفيزياء الكلاسيكية على نوع الجزيئة دون الاخذ بنظر الاعتبار التناثر الناشئ عن الالكترونات^(114,113). أما بالنسبة لميكانيك الكم فإنه يعتمد على معادلة شرودنكر (Schrodinger equaion) لوصف الجزيئة مع معالجة واضحة للترتيب الالكتروني ويمكن تقسيم طرائق ميكانيك الكم إلى فرعين هما:

1- طرائق الحسابات الأساسية (Ab initio).

2- الطرق شبه التجريبية (Semi-empirical).

ويمكن توضيح الكلام السابق بالمخطط الآتي:



شكل (1) طرائق الكيمياء الحاسوبية

1. 15. 1. 1. طريقة الحسابات الأساسية: Abinitio calculations

تعني كلمة (Ab initio) الحسابات الأساسية أو الحسابات من البداية (From First Principles) وهي تتضمن حلاً رياضياً لجميع التكاملات الحسابية وهي بذلك تواجه صعوبات ناجمة عن كثرة التكاملات التي يتطلب إجراؤها. وهي لا تعني بذلك حل معادلة شرودنكر بصورة صحيحة وثابتة. وإنما تعمل على استخدام عدد قليل (محدود) من الصفات الفيزيائية في حساباتها ومنها (ثابت بلانك وشحنة الإلكترون وسرعة الضوء) والتي تستخدم العديد من الاشتقاقات والتكاملات في إيجاد حلول تقريبية لمعادلة شرودنكر ومن ثم يمكن إيجاد القيم الترموديناميكية والحركية والحرارية المقربة من القيم الحقيقية⁽¹¹⁵⁾.

تعد هذه الطريقة من أدق الطرق وأفضلها في الحسابات والتقريب من القيم الحقيقية عند مقارنتها مع الطرق شبه التجريبية (Semi-empirical methods). إن المشكلة الوحيدة التي تعانيها هذه الطريقة هي استغراقها لوقت طويل جداً في حساباتها للمركبات إذ تحتاج في بعض الأحيان لحساب المركبات إلى يومين أو ثلاثة أيام وهذا الوقت جعل اللجوء في اختيار طرائق أخرى أو بديلة قد تستغرق زمناً قليلاً لا يتجاوز في بعض الأحيان دقائق كما في طريقة (AM1)^(117,116).

إن معظم حسابات طريقة (Ab initio) تعتمد على طريقة التقريب الأوربييتالي المتمثلة بطريقة (Hartee-Fock) والتي يمكن اختصارها بـ (HF) وهذه الطريقة تعطي احسن النتائج مثل طاقة ورقم الأوربييتالات الذرية.

1. 15. 2. الطرائق شبه التجريبية: Sem-empirical methods

تستند هذه الطرائق على البيانات المختبرية في الحسابات لإيجاد الصفات الفيزيائية للمركبات العضوية وغير العضوية إذ تعتمد هذه الطريقة على تقريب معادلة شرودنكر في أثناء عملية الحسابات أي بمعنى آخر تقويض قيم بعض التكاملات بقيم عملية بدلاً من حسابها. وهناك عدة طرق يمكن استخدامها منها (AM1, PM3, MNDO, CNDO) وتعد طريقة (AM1) أو ما تسمى بـ (Austin method) وطريقة (PM3) أو ما تسمى بـ (Parameterized method) من أحدث الطرق وأفضلها.

إن الفرق بين الطريقتين هو أن كل طريقة لها قابلية على حساب بعض العناصر ضمن الجدول الدوري مقارنة بالأخرى. فمثلاً نجد أن طريقة (AM1) لها القابلية على حساب العناصر الواقعة في الزمرة الثانية في حين نجد أن طريقة (PM3) خاصة بعناصر المجموعة الثقيلة^(119,118). تختلف الطرائق شبه التجريبية عن الطريقة السابقة (Ab initio) من حيث دقة وسرعة البيانات والحسابات لذلك سميت بـ (Semi-empirical) كما تختلف الطرائق شبه التجريبية مثل (AM1, PM3, MNDO, CNDO, CNDO/1, INDO) عند حسابها

لبعض الصفات مثل (طول لأصرة والزاوية وعزم الاستقطاب وحرارة التكوين) في طريقة معالجة الحسابات الرياضية وذلك من خلال استخدامها لمعادلات واشتقاقات رياضية لا يمكن استخدامها في طريقة أخرى. اذ نجد ان معظم البيانات الناتجة من عملية الحسابات النظرية (Computational) تختلف عن الحسابات العملية (Experimental) بمعدل (7-10%) وغالباً ما يتم الاهتمام بطريقة (AMI) اذ ان هذه الطريقة تعطي أقل معدل للخطأ كما تعطي أفضل علاقة مع القياسات المختبرية ولاسيما طول الأصرة إذ ان القيم المحسوبة والناتجة من هذه الطريقة تعتمد بالأساس على الطرق التجريبية المختبرية فضلاً عن ان حساباتها لا تحتاج إلى وقت طويل مقارنة بطريقة (Abinitio) والتي تحتاج إلى أيام في بعض الأحيان^(121,120) عند عدم توفر مواصفات معينة في الحاسبة المتوفرة وتستخدم الطرائق شبه التجريبية في الحالات الآتية:

- 1- الأنظمة العضوية (Organic) والعضوية - الفلزية (Organo-metalic) والأنظمة الصغيرة لعدد من المركبات منها (الببتيدات والنيوكليوتيدات والسكريات).
- 2- الأنظمة الغازية أو الأنظمة المحاطة بالمذيب.
- 3- حساب المستوى الطاقى للحالة المستقرة والانتقالية والمثارة.

Electron density

1. 15. 2. الكثافة الالكترونية:

تمثل الكثافة الالكترونية الاحتمالية الكلية لوجود الالكترونات في منطقة محيط أي نواة للذرة في الجزيء. وينشأ هذا الاختلاف في الكثافة الالكترونية على الذرات المختلفة في الجزيء الواحد نتيجة للتفاوت في السالبة الكهربائية العالية للذرات إذ تستحوذ الذرات ذات السالبية الكهربائية العالية على الكثافة الالكترونية الأعلى من الكثافة التي تستحوذ عليها الذرات ذات السالبية الكهربائية الأقل⁽¹²²⁾. يعد أوربيتالين الـ (HOMO) والـ (LUMO) من أهم الأوربيتالات في الكثافة الالكترونية. وهما ضمن البيانات التي حسبت نظرياً وبعدها ذو أهمية كبيرة في العديد من التفاعلات التي يمكن الاعتماد عليها في تفسير بعض الميكانيكيات إذ يمثل الـ (HOMO) اعلى أوربيتال جزيئي مشغول (Highest Occupied Molecular Orbital) في حين يمثل أوربيتال (LUMO) أوطأ أوربيتال جزيئي غير مشغول (Lowest Occupied Molecular Orbital) إن قيمة الـ (HOMO) تكافئ جهد التأين والذي يمثل أقل طاقة لنزع الالكترون من المدار (الأوربيتال) الخارجي ويتحول المركب إلى الحالة المؤكسدة في حين أن قيمة الأوربيتال (LUMO) تمثل قيمة الألفة الالكترونية وهي أقل طاقة ممكنة لاكتساب الكترون من المدار الخارجي ويتحول المركب إلى الحالة المختزلة. وهناك مصطلح آخر يطلق عليه الـ (SOMO) وهو يمثل حالة وجود الالكترون منفرداً في المركب وذلك في حالة كون المركب جذراً حراً^(124,123).

هنالك العديد من الصفات الفيزيائية المحسوبة عن طريق البرامج الحسابية والتي تعطي دلالات ومعاني فيزيائية مهمة يمكن من خلالها تفسير العديد من الملاحظات والميكانيكيات والاقتراحات لسير التفاعلات الكيميائية والميكانيكيات ومن هذه التعاريف المستخدمة هي:

1. 15. 3. حرارة التكوين: Heat of formation

ويطلق عليها بطاقة الأصرة (Bond energy) وهي تمثل الطاقة اللازمة لتكوين الأواصر الكيميائية في المركب الجزيئي ابتداء من عناصرهما الموجودة في الحالة القياسية. وبصورة عامة تحسب طاقة التكوين للذرات غير الخطية من المعادلة الآتية:

$$\Delta H_{f^{\circ}} = 3/2RT + 3/2RT + (3N-6)RT \text{ --- (34)}$$

وطبقاً لهذه الحسابات النظرية فقد تم إهمال بعض العوامل الأخرى التي من الممكن أن تؤدي إلى التأثير المباشر في حرارة التكوين ومنها الإعاقة الفراغية (Steric energy) وطاقة الشد (Torsion). ولهذا فإنه من الضروري إضافة هذه العوامل إلى معادلة حرارة الاحتراق القياسية وكما يأتي:

$$\Delta H_{f^{\circ}} = 3/2RT + 3/2RT + (3N-6)RT + \text{Steric energy} + \text{torsion} \text{ --- (35)}$$

1. 15. 4. طريقة تخفيض الطاقة: Method of energy minimization

إن عملية الحسابات النظرية تجري عادة بعد انجاز عملية تخفيض الطاقة للمركب المدروس والذي يصل فيه لأقل مستوى من الطاقة والذي يكون فيه المركب بالشكل الأكثر استقراراً وبأقل طاقة ممكنة. إن برنامج (Chemo. Office) يمكن أن تعطي هيئات بأقل طاقة على نوعين: احدهما يدعى موقعية (Local) والآخر يدعى محورية (Global) وبما أنه هنالك ثلاثة طرق للحصول على الهيئة المثلى والتي يمكن ان تجهز من خلال البرامج الآتية:

1- الميكانيك الجزيئي (MM2) (Molecular mechanics)

2- تحليل الهيئات (Conformational analysis)

3- طرق ميكانيك الكم شبه التجريبية والتي توجد في الـ (MOPAC). ويوجد ضمن هذا النوع الـ (MOPAC) برنامجان هما (AM1, PM3) وهم الأكثر تعقيداً. إن استخدام أي منهما لوحده فإنه سوف يعطي على الأغلب هيئة بأقل طاقة موقعية (Local).

وبناءً على ما تقدم فإن فهم الاختلاف بين مفهوم القيمة الموقعية والقيمة المحورية لأقل طاقة تمثل أقل قيمة طاقة يمكن أن تمتلكها هيئة معينة لجزيئة محددة. بينما تمثل القيمة الموقعية (Local) الهيئة الأقل طاقة للجزيئة والمؤشرة على شاشة الكمبيوتر. إن الحالة الأخيرة يمكن الحصول على عدة هيئات بطاقات مختلفة (أقل طاقة) عند بدء عملية تخفيض الطاقة من الهيئات بأشكال متنوعة. إن إجراء عملية تخفيض الطاقة باستخدام برامج كل من (MM2) أو (MOPAC) كل على حدة سوف يعطينا أقل طاقة موقعية لهيئة معينة في جزء من الجزيئة.

لأجل الحصول على الهيئة بأقل طاقة محورية يمكن استخدام طريقة (MM2) السريعة (Quick MM2) أو باستخدام طريقة تحليل الهيئات بالاقتران مع طريقة (MM2) القياسية أو طريقة الـ (MOPAC). إن عملية الحسابات تجري عن طريق إحداث تغييرات عديدة في مواقع الذرات جميعها وبشكل متتابع ومن ثم حساب الطاقة للمركب بعد كل عملية تغيير في مواقع الذرة المعينة. وتبقى الذرة بعد التغيير في موقعها الجديد في حال كون الطاقة الناتجة بعد عملية التغيير أقل منها قبل التغيير في حين ترجع الذرة إلى موقعها السابق. في حال كون الطاقة الكلية للمركب أكبر. وتستمر هذه العملية عدة مرات ولجميع الذرات حتى الحصول على مركب بأقل طاقة وأقل إعاقة فراغية لذلك نجد أن عملية التخفيف (Minimization) وتستمر بعد ذلك عدة خطوات (Steps or iterations) قد تصل إلى مئات أو آلاف الخطوات وقد يتفاوت هذا بالاعتماد على حجم المركب.

1. 16. مسح للأدبيات (الدراسات السابقة): Literature review

يعد التلوث من المشاكل الرئيسية للعالم الحديث بسبب التطور التكنولوجي الحاصل وكذلك الحاجة إليها. وفي دراستنا البحثية هذه تم الاستناد على الأطيان بأنواعها المختلفة (بننتونايت الصحراء الغربية واتبلكايد) وغيرها كمادة مازة جيدة وذلك لكفاءتها ورخصها إضافة لذلك توفرها بشكل كبير فضلاً عن ذلك استخدام أصباغ الأزو والتي تستخدم في تطبيقات واسعة وكما أسلفنا، وعلية سوف نقوم بذكر لعدد محدود من البحوث المنشورة التي لها علاقة بموضوع البحث.

فقد درس وانك (wang) وجماعته⁽¹²⁵⁾ امتزاز صبغة المثلين الزرقاء على نوع من البننتونايت المحور من محاليلها المائية وقد اشتمل هذا البحث على تطبيق النتائج العملية للامتزاز على أربعة أنواع من الأيزوثيرمات هم فرنديك ولانكماير وتيمكن وDR. وقد أظهرت نتائج هذه الدراسة ان ايزوثيرم لانكماير كان أكثر انطباقاً على البيانات العملية لامتزاز الصبغة على الطين من بقية هذه الأيزوثيرمات ولغرض توضيح ميكانيكية وطبيعة ارتباط الصبغة بسطح البننتونايت اجريت دراسة حركية وثيرموداينميكية أظهرت على ان الامتزاز هو عملية باعثة للحرارة ويخضع لقانون المرتبة الثانية الكاذبة. وفي دراسة اخرى قام بها Erdem وجماعته⁽¹²⁶⁾ استعمل البننتونايت الطبيعي في استخلاص وإزالة مركب الـ 8 - هيدروكسي كوينولين من المحاليل المائية. أظهرت نتائج هذه الدراسة ان الامتزاز يحدث في الوسط الحامضي وان البيانات العملية له تتبع نموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة فيما تخضع البيانات العملية للامتزاز عند الاتزان معادلة ايزوثيرم لانكماير وفي مديات الدرجات الحرارية المدروسة جميعاً. كما حسبت الدوال الثيرموداينميكية للامتزاز. أشارت النتيجة النهائية للبحث إلى كفاءة البننتونايت في ازالة المركب المدروس.

وفي دراسة حديثة استخدم Njoku وجماعته⁽¹²⁷⁾ نوع من الطين النايجيري الطبيعي في إزالة النحاس الثنائي والرصاص الثنائي من محاليلها المائية. واستخدم الباحثون طريقة الوجبة الواحدة batch method لدراسة تأثير زمن التماس والدالة الحامضية والتركيز الابتدائي للفلزات على الامتزاز. أظهرت النتائج ان نظام الامتزاز يصل إلى حالة الاتزان في غضون (40) دقيقة. كما بين تطبيق عدد من نماذج معادلات الايزوثيرمات ان أفضل انطباق للبيانات العملية للامتزاز كان عند استخدام نموذج معادلة ايزوثيرم لانكماير مشيراً إلى امتزاز احادي الطبقة. كما اظهرت قيم معدل الطاقة الحرة المحصل عليها من تطبيق ايزوثيرم DR ان ميكانيكية الامتزاز تتضمن عملية تبادل ايوني فضلاً عن عمليات كيميائية اخرى.

لقد قام العالم (L. Elayazi)⁽¹²⁸⁾ وجماعته بمعالجة فضلات المياه في صناعة الغزل والنسيج لإزالة الصبغة (Blue Levafix) بعملية الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة وباستخدام طين البينتونايت المأخوذ من منطقة النادر في المغرب العربي فضلاً عن أطيان تجارية أخرى مثل الكاؤولين والمونتمورلينت فقد تم دراسة الامتزاز بظروف مختلفة لتركيز ابتدائية للصبغة وكمية معينة من الطين وزمن التماس وقد وجد أن نظام الامتزاز يخضع لأنموذج المرتبة الحركية الأولى الكاذبة. فضلاً عن ذلك فقد طبقت النتائج العملية للامتزاز على الأروثرمات لفرنلخ وقد وجدت ان البيانات العملية لنماذج الصبغة تنطبق على الأطيان وحسب التسلسل الاتي الكاؤولين < المونتمورلينت < بينتونايت. وفي دراسة أخرى قام (Aderonke)⁽¹²⁹⁾ وآخرون بدراسة امتزاز عدد من الأصباغ على الطين بسبب تكاثر الملوثات الصناعية في الأنظمة المائية والحاجة الى مواد مازة رخيصة الثمن. فقد وجد أن الأطيان المستخدمة لإزالة عدد من الصبغات الحامضية والقاعدية الفعالة تكون في أنظمة الامتزاز أكثر فعالية عند تحوير الأطيان المستخدمة وتخفيضها بالحامض أو القاعدة أو الحرارة. وقد تفاوتت نسبة الإنجاز بالاعتماد على نوع الصبغات وتراكيبها المختلفة. مع الإشارة الى تأثير الدالة الحامضية ودرجة الحرارة والتركيز الابتدائي للصبغة وكمية المادة المازة على سعة الامتزاز للأطيان المختلفة. وقد وجد أن هذه الأطيان تشكل تحدي كبيراً وبارزاً في الدراسات المستقبلية وميزاتها واستخدامها كمادة مازة في هذا النوع من الدراسات. وفي دراسة حديثة نسبياً وجد العالم (Bamidele. I) وآخرون⁽¹³⁰⁾ أن طين الكاؤولين المحور يشكل مادة مازة فعالة ورخيصة الثمن في امتزاز الفلزات من محاليلها المائية نظراً لسعتها الامتزازية العالية لاسيما بعد عملية التحوير لهذه الأطيان حرارياً من هذه الفلزات (Cd(II)، Cu(II)، Pb(II)) وقد أنجزت الدراسة باستخدام طين البنتونايت المحور كدالة للتغير في الدالة الحامضية والزمن وتركيز الأيونات ودرجة الحرارة.

كما قام (Silvia) وجماعته⁽¹³¹⁾ بدراسة امتزاز عدد من أصباغ الآزو على طين (Sepiolite). وقد اشتمل البحث على دراسة حركية واتزان نظام الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة بعد دراسة مواصفات الطين المستخدم وقد اعتمدت صبغات (Basic Red 46) وصبغات (Direct Blue 85 azo) كمواد ممتازة وقد وجدت البيانات العملية للامتزاز للأنظمة المدروسة تخضع بنجاح لمعادلاتي الايزوثيرمي (فرنديلخ ولانكماير) بعد اختيار الظروف المثلى لامتزاز كل صبغة. وفي دراسة أخرى قام (Baybars. A)⁽¹³²⁾ بدراسة حركية وثرموداينميكية لامتزاز صبغة (Malachite green) على طين المونتمورلينت. وقد أنجزت الدراسة في البداية كدالة للمتغيرات المختلفة والمؤثرة في نظام الامتزاز مثل تأثير الدالة الحامضية وكمية المادة المازة وسرعة الرج والشدة الأيونية وتركيز الصبغة الابتدائي وكذلك تأثير درجة الحرارة. وقد وجد أن هذا الطين يمتلك سعة امتزاز ممتازة للصبغة المدروسة. كما تضمن البحث دراسة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان للأنظمة الأحادية مثل ايزوثيرم (لانكماير وفرندلخ وتيمكن و D-R) وقد وجد ان نظام الامتزاز يخضع لبيانات الاتزان لأيزوثيرم لانكماير بصورة أفضل من الأيزوثيرمات الأخرى. بالإضافة الى ذلك فقد اشتملت هذه الدراسة على تطبيق لأربعة نماذج حركية على البيانات العملية للامتزاز هيا (المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة اولفيج ومعادلة الانتشار الجزئي الضمني) وقد وجد أن البيانات العملية المحصل عليها تخضع لنظام المرتبة الثانية الكاذبة وكذلك تم حساب الدوال التيرموداينميكية للتشيط (ΔG^* , ΔS^* , ΔH^*) لامتزاز صبغة المليكات على المنتمورلينت.

وفي دراسة أخرى قام (Jaime) وآخرون⁽¹³³⁾ بدراسة امتزاز صبغة الآزو (Direct Blue 71) على مادة كلورالديهيد الذي يعد مادة مازة حيوية لإزالة هذه الصبغة باستخدام طريقة العمود الثابتة. وقد اشتملت الدراسة على تحضير هذه المادة المازة ودراسة مواصفاتها باستخدام تقنية (X-ray) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR). ومن ثم دراسة مواصفات نظام الامتزاز المختلفة بالطريقة المذكورة. كما قام العالم (Joziane.G) وجماعته⁽¹³⁴⁾ بتحضير نموذج من الطين المعالج (بننونايت) بالكالسيوم ودراسة مواصفاته ثم استخدمت كمادة مازة لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم من محاليل المياه الملوثة. التي تحتوي على أيونات خطرة ذات أهمية عالية مثل (Pb، Cd) وقد تضمن البحث دراسة مواصفات نموذج الطين المحضر ثم استخدامه كمادة مازة في نظام الامتزاز المدروس والذي أشتمل على دراسة حركية وثرموداينميكية وكذلك دراسة ايزوثيرمات الامتزاز (لانكماير وفرندلخ وساييس وريد بيترسون - توث وتمكن و D-R).

وقد تم تطبيق البيانات العملية على هذه المعادلات لامتماز الايونات وأظهرت النتائج ان البيانات العملية لأيون الرصاص تخضع بشكل أفضل لمعادلة لانكماير بينما تخضع البيانات العملية لأيونات الكادميوم لايزوثيرم (D-R) بشكل أفضل مقارنة بالمعادلات الأخرى. كما تم تطبيق البيانات العملية على النموذج الحركي (للمرتبة الثانية الكاذبة) وحساب الدوال التيرموداينميكية لنظام الامتماز وقد أظهرت النتائج ان قيمة الدالة (ΔH) سالبة في عملية الامتماز الأيونات (Pb، Cd) اي ان العملية تحدث بصورة تلقائية. أن البحوث العلمية في هذا المجال كثيرة وحديثة بسبب ما تم ذكره سابقاً من التلوث الذي أحدثته التكنولوجيا الحاصلة على يد البشر وعلية لا يمكن اقضاء جميع البحوث في هذا المكان الضيق بسبب التقيد بتعليمات الكتابة للأطروحة.

1.17. الهدف من البحث: Objective of the study

- 1- تحضير مجموعة من الأصباغ أحادية الأزو تختلف بالمعوضات المثل في المواقع أورثو وميتا وبارا. وكذلك بالتعويض بمعوضات الكبريت أو الميثوكسي في مركبات أخرى.
- 2- تهيئة الاطيان وتنشيطها ومن ثم دراسة كفاءتها في امتزاز الأصباغ المحضرة من محاليلها المائية.
- 3- دراسة العوامل المؤثرة على الامتماز مثل التركيز الابتدائي للصبغة وزمن التماس ودرجة الحرارة والدالة الحامضية لوسط الامتماز وكذلك كمية المادة المازة وتأثير المذيب.
- 4- تطبيق عدد من الايزوثيرمات على البيانات العملية للامتماز للأصباغ قيد الدراسة وعند درجات حرارية مختلفة عند الاتزان. وكذلك حساب الثابت النظرية لهذه الايزوثيرمات لأجل الحصول على بعض المعلومات التي يمكن أن تصف النظام المدروس.
- 5- حساب الدوال التيرموداينميكية للامتماز من خلال حساب قيم ثابت توازن الامتماز وعند درجات حرارية وتراكيز مختلفة.
- 6- حساب الدوال التيرموداينميكية لعملية الامتماز بالاعتماد على ثوابت ايزوثيرمات فرندلخ ولانكماير وتيمكن و(D-R) وفي مدى ثابت من التراكيز وعند درجات حرارية متباينة.
- 7- دراسة حركية الامتماز من خلال تطبيق أربع نماذج (المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة وانموذج الوفيج وانموذج الانتشار الجزئي الضمني) على البيانات العملية للامتماز للخروج بمعلومات ذات علاقة بميكانيكية الامتماز.
- 8- حساب بعض القيم النظرية ذات العلاقة.

الفصل الثاني

الجزء العملي

2. الجزء العملي: Experimental part

يعد الجزء العملي الحجر الأساس في البحث العملي اذ لا يمكن الوثوق بالنتائج التي يتم الحصول عليها ما لم تتوفر الطرق العملية الصحيحة مثل نقاوة المواد الأولية وتوفر وسائل القياسات وطرق تشخيص معتمده وتقنية مناسبة لإجراء التجارب العلمية. وقد تضمن الجزء العملي من هذه الدراسة خمسة محاور رئيسة:

المحور الأول: تهيئة الأطيان المستخدمة في دراستنا وتنشيطها حرارياً

المحور الثاني: تحضير الأصباغ المختارة لهذه الدراسة ثم التحقق من مواصفاتها.

المحور الثالث: تحديد الظروف المثلى لامتنزاز الأصباغ من حيث مدى التراكيز المستخدمة من المادة الممتازة وكمية المادة المازة اللازمة لوصول الامتنزاز إلى حالة التوازن ودراسة تأثير كل من التركيز ودرجة الحرارة والذالة الحامضية على امتزاز الأصباغ المختارة.

المحور الرابع: اشتمل على تطبيق عدد من ايزوثيرمات الامتنزاز وحساب الدوال الثرموداينميكية للامتنزاز ودراسة حركية نظام الامتنزاز على (طين البنتونايت الصحراء الغربية المعالج).

المحور الخامس: تطبيق برنامج (Chem Office) على الأصباغ المختارة وحساب عدد من المتغيرات الحثية والابعاد الهندسية واختيار تأثيرها على نظام الامتنزاز احصائياً.

2.1. المواد الكيماوية: Chemical materials

معظم المواد الكيماوية الأولية المستخدمة في تحضير الصبغات وكذلك المذيبات المستخدمة في هذه الدراسة مجهزة من قبل شركتي (BDH, Fluka). وقد تم استخدام قسم من هذه المواد بعد تنقيتها بالطرائق المعروفة في الأدبيات فيما استخدم القسم الآخر بدون اجراء أية عملية تنقية عليها بعد التأكد من نقاوتها من خلال قياس درجة انصهارها ومقارنتها مع ما هو موجود في الادبيات^(136, 135)، المركبات المستخدمة في الدراسة هي:

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1) 2-methyl aniline | 2) 2,4- dimethyl aniline |
| 3) 2,4,6- trimethyl aniline | 4) p-Anisidine |
| 5) 2-Amino benzothiazole | 6) Resorecinol |
| 7) β -Naphthol | 8) Ethanol (Analar) and (Absolute) |
| 9) Activated carbon | 10) Hydrochloric acid (HCl) |
| 11) Sodium hydroxide(NaOH) | 12) Sodium nitrite (NaNO ₂) |
| 13) Clays | 14) CaO |

تم استخدام المواد المذكورة أعلاه جميعاً دون إجراء أية عملية تنقية عليها باستثناء المركبات الآتية:

1- بيتا-نفثول: تم تنقيتها بإعادة بلورتها باستخدام الكحول الأثيلي وبوجود كمية قليلة من الكربون المنشط⁽¹³⁷⁾.

2- الايثانول: تم تقطير الايثانول بالطريقة الاعتيادية وعند درجة غليانه (78°م) لعزل بعض المخلفات الزيتية العالقة به، ثم صعد حرارياً لمدة نصف ساعة بإضافة كمية قليلة من CaO، رشح الناتج بعد تبريده واستخدم كمذيب.

3- سخن CaO في الفرن لمدة (48) ساعة وبدرجة حرارة (125°م) وحفظ بعد ذلك بوعاء مغلق.

4- الأطيان المستخدمة في هذه الدراسة إذ تم غسلها بالماء المقطر ثم ترشيحها وتعرضها لأشعة الشمس للتخلص من الرطوبة ووضعها في قناني زجاجية محكمة الغلق.

Synthesis of Clays

2.2. تحضير الأطيان:

تم في هذه الدراسة استخدام عدة انواع من الأطيان بوصفها المادة المازة للأصباغ قيد الدراسة والتي تمتاز بكونها متوفرة بالطبيعة ورخيصة الثمن لإنجاز هذه الدراسة وهي كالاتي:

أ. (بنتونايت الصحراء الغربية وبنونايت قره تبة وانبالكايد) وهي بشكل مسحوق (باودر ومنقى) وتم الحصول عليها من دائرة المسح الجيولوجي في بغداد.

ب. (السلانيت والكاوولين وايبوكسايد) فقد تم الحصول عليها من الشركة العامة لكبريت المشراق في الموصل أيضاً بشكل مسحوق (باودر).

إذ عولجت هذه الأطيان وحسب الخطوات الآتية:

1- وضعت هذه الأطيان في بيكر كبير يحتوي على الماء المقطر حيث الجزء العالق من هذه الدقائق في الأعلى بينما الجزء الحجري سوف يكون في أسفل الدورق والذي يهمل بسكب الماء والترشيح.

2- رشح الجزء العالق ثم غسل بالماء المقطر جيداً.

3- تركت النماذج لتجف في المختبر بتعرضها لحرارة الشمس ثم عزلت وطحننت وفصلت الدقائق باستخدام المناخل ومن ثم حفظت النماذج في عبوات محكمة الغلق لغرض حفظها من الرطوبة.

4- استخدمت هذه النماذج المحضرة من الأطيان في الفقرات السابقة في دراسة عملية امتزاز الصبغات قيد الدراسة وهي بشكل محلول عالق في محلول الامتزاز.

2. 3. تنشيط الأطيان: Activate clay

نشطت الأنواع الستة من الأطيان المعالجة قيد الدراسة حرارياً وكالاتي:

- 1- وضعت هذه الأطيان في فرن كهربائي خاص وبدرجات حرارية مختلفة (100-500°م) وازيادة (100°م) ولمدة (24) ساعة.
- 2- حفظت هذه النماذج في عبوات مغلقة كي تبقى جافة لحين استخدامها في دراسة عملية امتزاز الأصباغ قيد الدراسة.

2. 4. تحضير أصباغ الآزو: preparation of azo dyes

حضرت الأصباغ المستخدمة في هذه الدراسة عن طريق تفاعلات الآزوتة والاقتران ومن

خلال تكوين املاح الديازونيوم وبخطوتين رئيسيتين هما:

الخطوة الأولى: تحضير أملاح الديازونيوم⁽¹³⁶⁾

حضرت أملاح الديازونيوم باتتباع الخطوات الآتية:

- 1- أذيب (2.16g) من (مثيل الانلين) في (30ml) HCl المركز في بيكر وباستخدام التحريك المغناطيسي المستمر مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول في مدى يتراوح بين (5-0°م) .

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

الخطوة الثانية: تحضير محلول Resorcinol

- حضر (10ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (20%) بعد ذلك أذيب (4.4 g) من الريسوريسنول في محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر ووضع في الثلج للحفاظ على درجة حرارة المحلول بين (5-0°م) .

أضيف المحلول المحضر في الخطوة الأولى إلى محلول الخطوة الثانية ببطء مع التحريك المستمر مع المحافظة على درجة الحرارة (5-0°م) إلى أن تكونت بلورات المادة المطلوبة، ثم وضع المزيج لمدة نصف ساعة في حمام ثلجي ثم رشح وغسل بالماء المقطر وجفف، وحضرت بقيت الصبغات الأخرى المستخدمة في الدراسة والموضحة في الجدول (4) بالطريقة نفسها.

جدول (4) يوضح أسماء وتراكيب صبغات الآزو المحضرة والمدرسة في هذا البحث وبعض الصفات الفيزيائية لها

اسم الصبغة	الصيغة التركيبية	اللون	M.Wt g.mol ⁻¹	درجة الانصهار (م°)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
4 (2-Methyl) azo-Resorcinol (MAR)		احمر غامق	228	176.3	346	1394.5
4 (2, 4- diMethyl) azo-Resorcinol (DMAR)		احمر غامق	242	183.5	378	1480.9
4 (2, 4, 6- triMethyl) azo- Resorcinol (TMAR)		أسود	256	204.2	382	1555.3
1(4-Methoxy phenyl) azo-2- Naphthol (MOPABN)		أسود	278	166.0	365	2154
2-1 (Benzothiazol) azo-2- Naphthol (BTABN)		برتقالي	308	175	374	2451.7

Instruments 2. 5. الأجهزة المستخدمة:**Melting point measurement** 2. 5. 1. جهاز قياس درجة الانصهار:

قيست درجة الانصهار للصبغات المحضرة جميعها باستخدام جهاز من نوع (Electrothermal melting point 9300).

Shaker with water bath 2. 5. 2. الهزاز ذي الحمام المائي:

استخدم جهاز الهزاز المبرمج من نوع (Julabo SW23) والذي يحوي بداخله على حمام مائي لغرض ضبط وتنظيم درجات الحرارة عند دراسة الامتزاز.

pH meter 2. 5. 3. جهاز قياس الدالة الحامضية:

استخدم جهاز من نوع (pH 720 WTW 82362 Weilheim) في ضبط وقياسات الدالة الحامضية عند درجة حرارة المختبر (20م°) وبعد معايرة الجهاز بمحاليل مختلفة وعند دالة حامضية (4) و(7) ثم (9).

Magnetic stirrer 2. 5. 4. المحرك المغناطيسي:

استخدم جهاز المحرك المغناطيسي من نوع (Labtech LMS-1003) لتحضير املاح الديازونيوم ومن ثم الصبغات قيد الدراسة.

2. 5. 5. جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (U.V)

تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لجميع الصبغات المحضرة باستخدام جهاز (FT-IR spectrophotometer) في المنطقة المحصورة بين (400-4000سم⁻¹) بعد تجفيفها وكبسها على شكل اقراص ومزجها بمادة بروميد البوتاسيوم (KBr)

2. 5. 6. المطياف الفوتوميتر: Spector photometry

استخدم لهذا الغرض جهاز من نوع Spectrophotometer (T92+). المنتج من شركة (PG INTERUMENTS) الأمريكية وباستخدام المذيب كمحلول صوري (Blank). واستعملت خلايا من الزجاج ذات سمك (1 سم) وأجريت القياسات في المدى (300-800 nm).

Analytical method 2. 6. الطريقة التحليلية:

اختير جهاز الطيف UV-VIS من نوع Spectrophotometer (T92+). المتوفر في مختبراتنا لتقدير تراكيز الصبغات في المحاليل قيد الدراسة، وقد تم الاختبار بالاعتماد على حقيقة كون أن الأصباغ لها القابلية على امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية في مدى الأشعة المرئية- فوق البنفسجية.

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

$$A = \epsilon CL \text{ ----- (35)}$$

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

7.2. تحديد كمية المادة المازة: Determination of adsorbent dose

لأجل دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز عند حالة الاتزان فضلاً عن حساب الدوال الترموداينميكية للامتزاز كان لابد من تحديد أفضل كمية من المادة المازة ومدى التراكيز المستخدمة من الصبغات الممتزة لتحقيق هذا الهدف.

وقد اشتملت الخطوة الاولى على تقدير كمية المادة المازة ومدى التراكيز اللازمة لمتابعة الدراسة طيفياً وللوصول إلى حالة الاتزان.

وقد تم تحديد أفضل كمية من المادة المازة من خلال دراسة كفاءة الامتزاز لمحلول بتركيز ثابت ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) من كل صبغة مع تغيير كمية المادة المازة المستخدمة. وقد وجد أن أفضل كمية مستخدمة من المادة المازة كانت (0.075g) وأفضل التراكيز لأصباغ الأزو المستخدمة بمدى ($1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). وقد استخدمت هذه الكمية من المادة المازة وهذا المدى من التراكيز في الدراسة اللاحقة. المبدأ الذي اعتمد في انجاز هذه الدراسة هو ايجاد كمية مناسبة من المادة المازة بحيث تصل بالنظام الى حالة الاتزان دون زوال اللون بصورة كاملة كي يصبح بالإمكان انجاز الدراسة اللاحقة. وبعد تحديد الكميات والتراكيز المثلى للدراسة تم اجراء دراسة حركية لحساب تغير التركيز مع الزمن ثم تحديد الزمن اللازم الذي يصل فيه التفاعل إلى حالة الاتزان لكل مادة، بحيث لا يصبح للزمن بعدها تأثير على كمية المادة الممتزة.

8.2. تقدير كمية المادة الممتزة: Estimation of adsorbate

استخدم مصطلحا سعة الامتزاز وكفاءة الامتزاز أو (النسبة المئوية للامتزاز) للتعبير عن كمية المادة الممتزة من خلال تقدير كمية المادة المتبقية من الصبغة في محلول الامتزاز ثم حساب كمية المادة الممتزة من الفرق بين التركيز الابتدائي للصبغة والمادة المتبقية. وقد اعتمد منحنى المعايرة لكل صبغة لحساب التراكيز هذه.

ويمكن التعبير عن سعة امتزاز المادة المازة للصبغة بالمعادلة الآتية:

$$q_e \text{ (Amount of adsorbed dye) (mg/g)} = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \dots\dots\dots (2)$$

إذ تمثل C_i قيمة التركيز الابتدائي للصبغة في الطور السائل (mg/L) و C_e التركيز المتبقي للصبغة في المحلول عند الاتزان (mg/L) و M هو وزن المادة المازة (الكاربون المنشط أو الطين) (g). و V حجم محلول الصبغة المستخدم تجريبياً عند دراسة الامتزاز (Liter). كما يمكن حساب النسبة المئوية للصبغة المزالة (الممتزة) أو ما يسمى بكفاءة الامتزاز باستخدام المعادلة الآتية:

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

2.9 تحضير المحاليل القياسية: Preparation of stock solution

حضر محلول حجمه 50 مل من تركيز 10^{-3} مولاري لكل صبغة في مذيب (ماء- إيثانول) بنسبة (70%:30%) وقد تم قياس الطول الموجي لأفضل امتصاص (λ_{max}) للأصباغ باستخدام المذيب نفسه بوصفه محلولاً قياسياً (Blank) .

2.10. منحنى المعايرة والطول الموجي لأفضل امتصاص: Calibration curve and λ_{max}

لتحديد الطول الموجي لأقصى امتصاص للصبغات المدروسة حضر محلول بتركز معين من كل صبغة بحيث يمكن قياس الامتصاص له ضمن مدى الجهاز المستخدم وبالاعتماد على شدة اللون المميز لكل صبغة وحساسية المطياف لها. وبعد تحديد الطول الموجي لأقصى امتصاص λ_{max} لمحلول كل صبغة تم بناء منحنى المعايرة عند هذه القمم في مدى التراكيز المحددة واستخدام هذا المنحنى في حساب التراكيز الابتدائية والنهائية لمحاليل الصبغات المدروسة قبل وبعد عملية الامتزاز. لقد تم رسم منحنى المعايرة لكل صبغة من خلال تحضير محلول رئيسي بتركيز اعتمد على شدة الصبغة وحساسيتها ثم خفف المحلول الى مديات معينة من التركيز ورسم الامتصاص مقابل التركيز حسب قانون بير لامبرت معادلة (35) واستخرجت المعادلة الرئيسية لحساب المجاهيل (حساب التركيز من معرفة الامتصاص) باستخدام بعض البرامج الجاهزة (برنامج الـ Excell). المذيب المستخدم في حساب قيم λ_{max} للصبغات المدروسة هنا هو عبارة عن مزيج من الماء والكحول الايثيلي بنسبة (70% :30%). إن سبب استخدام هذا المذيب هو قلة قابلية ذوبان الصبغات المحضرة في الماء، وسبب استخدام الإيثانول هنا هو كونه يعد من المذيبات العضوية الشائعة الاستخدام في الصناعات المختلفة فضلاً عن أن له قابلية جيدة على اذابة هذا النوع من الأصباغ.

2.11. العوامل المؤثرة على الامتزاز: Factors affecting on adsorption

تم دراسة كفاءة الامتزاز بواسطة المادة المازة (بنتونايت الصحراء الغربية) كونها المادة المازة التي أعطت أفضل قيم امتزاز وذلك عن طريق دراسة:

2.11.1. تأثير المذيب: Effect of solvent

تم دراسة تأثير المذيب على الامتزاز من خلال الخطوات الآتية:

- 1- تم تثبيت جميع الظروف المثلى من تركيز ودرجة حرارة ودالة حامضية وكذلك (0.075g) من المادة المازة بنتونايت الصحراء الغربية الغير معالج.
- 2- حضرت (5) محاليل من المادة نفسها وبنسب مختلفة من الايثانول والماء إذ كانت نسبة الايثانول إلى الماء في المذيب (20، 50، 70، 80، 90).
- 3- رجت المحاليل لمدة (90) دقيقة إلى أن وصل التفاعل إلى حالة اتزان.
- 4- رشحت المواد بعد ذلك ثم قيس المتبقي من المادة الممتازة بالطريقة الطيفية.

2.11.2. تأثير التركيز: Effect of concentration

درس تأثير التركيز على كفاءة الامتزاز من خلال ابقاء جميع المتغيرات الاخرى المؤثرة على عملية الامتزاز ثابتة وذلك وفقاً للخطوات الآتية:

- 1- حضرت (10) محاليل من كل مادة وبتراكيز مختلفة ضمن المدى الملائم لكل منها والذي تم تحديده من عمل منحنى المعايرة وبمدى ($1 \times 10^{-4} \text{ M} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) وأضيفت الكمية نفسها من بنتونايت الصحراء الغربية غير المعالج (0.075 g) لكل محلول.
- 2- رجت المحاليل لمدة (90) دقيقة على الهزاز المبرمج ومن ثم رشحت.
- 3- تم تقدير كفاءة الامتزاز والنسبة المئوية للامتزاز باستخدام الطريقة الطيفية وباستخدام معادلة منحنى المعايرة لكل صبغة.

2.11.3. تأثير زمن التماس: Effect of contact time

انجزت الدراسة الحركية من خلال تتبع تغير تركيز الصبغة الممتازة مع الزمن ولحين وصول نظام الامتزاز الى حالة الاتزان والتي يستفاد منها لإنجاز الدراسة الثرموداينميكية وقد تمت هذه الدراسة كما يأتي:

- 1- حضرت (8) محاليل تحتوي على تراكيز متساوية ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) من الصبغة وأضيف لها الكمية نفسها من المادة المازة (0.075 g) بنتونايت الصحراء الغربية المعالج وعند درجة حرارة ثابتة ودالة حامضية ثابتة.
- 2- بعد الرج المتواصل (90 دورة/دقيقة) رشحت المحاليل وبأزمان مختلفة (5، 10، 20، 30، 40، 50، 60، 90) دقيقة على التوالي.
- 3- تم تقدير الكميات الممتازة باستخدام الطريقة الطيفية ومن معادلة منحنى المعايرة (Calibration Curve) والتي تم إيجادها عند أفضل طول موجي (λ_{\max}) لكل صبغة. اعيدت هذه الخطوة لجميع المواد المازة المستعملة في الدراسة.

وقد أظهرت النتائج أن زمن وصول الامتزاز في الانظمة قيد الدراسة إلى حالة الاتزان في الحالات كافة يتراوح بين (60-90) دقيقة. لذا فقد استخدم الزمن 90 دقيقة (أفضل زمن) لإنجاز الدراسات اللاحقة كزمن اتزان.

Effect of temperature

2. 11. 4. تأثير درجة الحرارة:

درس تأثير درجة الحرارة على الامتزاز بعد تثبيت جميع المتغيرات التي تؤثر على عملية الامتزاز وذلك من خلال الخطوات الآتية:

- 1- تم اختيار التركيز الذي يحدث عنده أفضل نسبة امتزاز لتحضير (5) محاليل تحتوي على نفس التراكيز لمحاليل الصبغة وأضيف لكل منها نفس الكمية من المادة المازة بينتونايت الصحراء الغربية المعالج (0.075g).
- 2- رجت المحاليل كل على حدة لمدة (90) دقيقة وعند درجات حرارية (15، 20، 30، 40، 50°م) على التوالي باستخدام جهاز الهزاز المبرمج بعد ضبط الدرجة الحرارية المطلوبة وتركها كي تستقر لمدة (10) دقائق.
- 3- رشحت المحاليل وسجلت قيم الامتصاص لتحديد النسبة المئوية وكفاءة الامتزاز.

Effect of pH

2. 11. 5. تأثير الدالة الحامضية:

درس تأثير الدالة الحامضية على نظام الامتزاز من خلال الخطوات الآتية:

- 1- تم تثبيت الظروف المثلى للامتزاز من تركيز ودرجة الحرارة عند الدالة الحامضية الطبيعية للمركبات المحضرة والتي تراوحت قيمتها في مدى (4-9) pH والمشار إليها لاحقاً في فصل النتائج.
- 2- درس الامتزاز عند هذه الظروف وعند دالة حامضية (7) تقريباً، إذ حضرت محاليل لكل الصبغات قيد الدراسة بتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) وتم ضبط الدالة الحامضية لكل محلول باستخدام (pH meter) للحصول على محلول متعادل (pH=7.0) تقريباً.
- 3- أضيفت الكمية السابقة نفسها من مادة بينتونايت الصحراء الغربية المعالج إلى المحاليل (0.075g) ورجت المحاليل لمدة (90) دقيقة ثم رشحت وتم تقدير كمية المادة الممتزة من خلال قياس طيف الامتصاص عند قيم (λ_{max}) المحددة لكل محلول.
- 4- تمت إعادة الخطوات نفسها في أعلاه لكل انموذج عند (pH=4) و (pH=7) و (pH=9).
- 5- استخدمت محاليل (0.1 N) NaOH و (0.1 N) HCl لضبط الدالة الحامضية لمحاليل الصبغات قبل إضافة المادة المازة.

2. 12. دراسة عملية الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة

هنالك طريقتان لإجراء طريقة الدفعة الواحدة لدراسة الامتزاز وهما كالآتي:

- 1- رج كميات محددة من محاليل الصبغة بتراكيز مختلفة وعل شكل دفعات وباستخدام كمية ثابتة من الطين وعند نفس الظروف من (pH) ودرجة الحرارة وغيرها.
- 2- من خلال رج كميات معينة من محاليل الصبغة الواحدة وبنفس التركيز لكن هنا باستخدام كميات مختلفة من المادة المازة (الطين) وبنفس الظروف.

ولقد تضمن بحثنا استخدام الطريقة رقم (1) في دراسة عملية الامتزاز إذ حضرت عدة محاليل مختلفة من كل صبغة في دوارق مخروطية ذات سداد محكم الغلق وذلك لعدم تطاير المذيب وبنفس الظروف. أضيفت إليها نفس الكمية وبشكل متساو من المادة المازة (الطين) بعد ذلك رجت المحاليل رجاً مستمراً ولفترة زمنية تقدر بحدود (90 دورة/ ثانية) باستخدام 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.

2. 13. حساب الدوال الثيرموداينميكية:

Determination of the thermodynamic functions

حسبت قيم ثابت توازن الامتزاز (K) عند درجات حرارية مختلفة عند حالة الاتزان من النسبة بين تركيز المادة الممتزة والتركيز المتبقي لمحلول الصبغة، وحسبت قيم الدوال الثيرموداينميكية للتوازن (ΔS° , ΔH , ΔG°) باستخدام المعادلات المذكورة في الفقرة (11.1). ثم أعيدت الحسابات للقيم المذكورة بالاعتماد على قيم ثابت فرندلخ (K_f) ولانكماير (K_L) وتيمكن (T_K) و ($D-R$) التي تم ايجادها من تطبيق هذه الايزوثيرمات على البيانات العملية للامتزاز وكما سيتم توضيحها لاحقاً.

Kinetic study**2. 14. دراسة حركية الامتزاز:**

- 1- حضر (100) مل من محلول الصبغة وبتركيز ($5 \times 10^{-4} M$).
- 2- وضع (50) مل من المحلول في كل دورق من الدوايق الثمانية المعدة للدراسة وتحتوي بداخلها على (0.075 g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج مع ضبط الوقت ووضع فارق زمني بين كل دورق يكفي لترشيح الصبغة المتبقية.
- 3- ثم رجت المحاليل بسرعة ثابتة داخل الهزاز والذي يحوي الحمام المائي والمثبت عند درجة حرارة معينة تم ضبطها مسبقاً، ثم رشحت المحاليل في أزمان مختلفة (5 و 10 و 20 و 30 و 40 و 50 و 60 و 90) دقيقة.
- 4- تم تقدير كمية المادة الممتزة والمتبقية باستخدام منحنى المعايرة للصبغة.
- 5- أعيدت العملية نفسها لجميع الصبغات قيد الدراسة وعند درجات حرارية (15, 20, 30, 40, 50 م°)، وقد تم تطبيق البيانات المحصل عليها على نماذج المعادلات الحركية وهي معادلة المرتبة الاولى الكاذبة ومعادلة المرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة الوفيج ومعادلة الانتشار الضمني.

Adsorption isotherms**2. 15. ايزوثيرمات الامتزاز:**

تم تطبيق ايزوثيرمات فرنديلخ ولانكماير وتيمكن و(D-R) على البيانات العملية المحصل عليها من دراسة نظام الامتزاز قيد الدراسة إذ حسبت قيم ثوابت فرنديلخ (K, n) من رسم العلاقة بين قيمة ($\log q_e$ و $\log C_e$) وحسب المعادلة (12) والموضحة في الفقرة (2.12.1). كما تم حساب ثابت لانكماير (b) والسعة القصوى للامتزاز (Q_{max}) من رسم العلاقة بين (C_e/q_e) مقابل (C_e) وحسب المعادلة (10) المذكورة في الفقرة (1.12.1)، كذلك حسبت قيم ثوابت تيمكن (B_T) و(K_T) وذلك من خلال رسم العلاقة بين (q_e) مقابل ($\ln C_e$) وحسب المعادلة (13) والموضحة في الفقرة (3.11.1) وعند تطبيق ايزوثيرم (D-R) تم حساب قيم الثابت (B) والذي من خلاله تم حساب معدل طاقة الامتزاز (E) وذلك من خلال رسم علاقة بين (E^2) مقابل ($\ln q_e$) وحسب المعادلة (15). وقد استخدم برنامج (Excel) لانجاز الرسوم البيانية واللازمة لحساب القيم المذكورة في هذه الفقرة.

Theoretical part**2. 16. الجزء النظري:**

يعد البرنامج (Chem.office) من البرامج الكفوءة في إنجاز العديد من الحسابات التقليدية والمتقدمة والذي يساعد الباحث في إنجاز العديد من البحوث النظرية ودعمًا للبحوث العلمية عن طريق توفير عدد من الطرائق للحسابات في الكيمياء النظرية والتي تكون سائدة في اعطاء تصورات وخيارات في هذا المجال. وفي هذه الدراسة تم إنجاز العديد من الحسابات النظرية وحسب الخطوات الآتية:

- 1- رسمت الصيغ الجزيئية للمركبات المدروسة باستخدام برنامج خاص لرسم الصيغ الجزيئية.
- 2- حولت الصيغة الجزيئية المرسومة في (1) للمركب وباستخدام (Chem.3D) إلى شكل كرات صلدة وبأبعاد جزيئية قياسية (من حيث طول الأواصر وقيم الزوايا) وحسب النظام المستخدم.
- 3- تم تطبيق برنامج لتحليل الهيئات للمركبات (Conformation Analysis) وبالاقتزان مع برامج (MM2) لإنجاز عملية تخفيض الطاقة للحصول على استقرارية للمركب المدروس وباقل طاقة ممكنة.
- 4- استخدام بعض الابعازات (Calculations) وكذلك ايعاز (Gamess) ومن خلال (Job & Theory) تم اختيار ثلاث نظريات كل واحدة على حدة وهي (AM1) و (PM3) و (HF) لحساب قيم وأطوال الأواصر وطاقات الأواصر وقيم الشحنة الالكترونية وكذلك بعض قيم التداخلات الفراغية وكما سيتم توضيح ذلك لاحقاً ومن خلال ايعازات (Molecular Orbital) وحسب قيم الطاقات لاوربيتالات (HOMO) و (LUMO).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Result and Discussion

3. النتائج والمناقشة:

الجزء الأول من هذه الأطروحة تضمن تحضير خمسة من أصباغ الآزو ثلاثة منها متشابهة في التركيب باستثناء عدد معوضات المثيل على حلقة البنزين (أحادية أو ثنائية أو ثلاثية) التعويض فيما مثل الجزء الأيسر من الصيغة حلقة الـ ريزورسينول. أما الصبغتان الأخريان فقد تضمنت حلقتي البيتا نفثول وتختلف في كون الجزء الأيسر من الصبغة في الأولى مجموعة الميثوكسي معوضة بالموقع بارا نسبةً لمجموعة الآزو ($N=N$) فيما اشتملت الصيغة الثانية في التركيب على مركب البنزوثايوزول والجدول رقم (4) يمثل الوزن الجزيئي لكل صبغة فضلاً عن ألوانها ودرجات انصهارها وقيمة أعلى امتصاص لها ومعامل الامتصاص المولاري لها. وعند ملاحظة هذه القيم والمدرجة بالجدول (4) ومقارنة الصبغات الثلاثة الأولى مع بعض نلاحظ ازدياد معامل الامتصاص المولاري ودرجة الانصهار وقيمة (λ_{max}) مع زيادة معوضات مجموعة المثيل على الصيغة. والحال ينطبق عند مقارنة صبغتي حلقتي البيتا نفثول. ولغرض تحديد مدى استقرارية هذه الصبغات في المذيب المستخدم للدراسة اللاحقة (70 ماء: 30 أيثانول) فقد ترك محلول الصبغة المحضرة لمدة أكثر من (12) ساعة في المختبر وقد لوحظت استقراريتها بنسبة عالية مما يجعلها مستقرة لوقت كاف لإنجاز التجارب اللاحقة.

يعد هذا العمل استكمالاً لما بدأنا به منذ سنوات وتضمن معالجة التلوث للمياه الصناعية لاسيما ما يتعلق بمعامل الصناعات النسيجية والدباغية وغيرها من الصناعات التي تستخدم المواد الملونة (الأصباغ) كمادة أولية للصناعة. وفي هذا المجال استخدمنا أصباغ الآزو كمادة ممتزة لما لها من دور كبير في التلوث لاسيما الصناعية منها بسبب سهولة تحضيرها واستخداماتها الواسعة التي تم اختيارها بديلاً للأصباغ الطبيعية وتوفرها بشكل كبير تجاوز المحضر منها عالمياً (10,000) طن سنوياً وتوفرها بشكل معوضات متنوعة.

وتكون خطورة هذه الأصباغ في استقراريتها وحتى نواتج تحليلها إلى وجود مركبات مسرطنة مثل الأمينات المختلفة.

وقد جذب استخدام هذه الأصباغ عدداً من الباحثين في السنوات الأخيرة ودفعهم إلى محاولة توفير مواد مازة جيدة ورخيصة الثمن. وقد توجهت أنظار عديد منهم إلى استخدام الأطيان والمعادن الطينية المتوفرة بكثرة في جميع أنحاء العالم وفي هذه الدراسة وقع اختيارنا على استخدام عدد من الأطيان منها السلايت والكاولين والايوكسايت وبنتونايت قررة تبه والاثابلكايد فضلاً عن بنتونايت الصحراء الغربية. الجداول من (5 إلى 9) تمثل اختيار نماذج من هذه الأطيان (غير معالج) والتي تم سحقها وغسلها بالماء المقطر لإزالة الشوائب وجففت بتعريضها إلى حرارة الشمس، وعزلها بحجم مناسب للدقائق المكونة لها باستخدام المناخل وبعملية الامتزاز بطريقة الدفعة الواحدة (Batch Method) للصبغات المحضرة في هذه الدراسة.

جدول (5) دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (MAR) وبتركيز ($5 \times 10^{-4}M$) ودرجة حرارة (20 °م)

اسم الطين	$q_e(mg/g)$	النسبة المئوية الامتزاز %
Celite	12.6	12
Alkaolin	13.3	12.6
Bauxite	12.8	17.3
Bentonite(k.t)	28.2	32.1
Ataplgaid	24.3	36.7
Bentonite(w)	42.6	56.3

جدول (6) دراسة عدد من الأطيان غير المعالجة (0.075g) مع صبغة (DMAR) وبتركيز ($5 \times 10^{-4}M$) ودرجة حرارة (20 °م)

أسم الطين	$q_e(mg/g)$	النسبة المئوية الامتزاز %
Celite	12.8	11.7
Alkaolin	13.5	12.4
Bauxite	13.2	17.3
Bentonite(k.t)	32.5	33.4
Ataplgaid	25.9	34.1
Bentonite(w)	40.6	50.4

جدول (7) دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (TMAR) وبتركيز ($5 \times 10^{-4}M$) ودرجة حرارة (20 °م)

أسم الطين	$q_e(mg/g)$	النسبة المئوية الامتزاز %
Celite	13.2	12.9
Alkaolin	13.7	12.4
Bauxite	13.5	20
Bentonite(k.t)	30.5	31.4
Ataplgaid	26.8	40.1
Bentonite(w)	44	51.5

جدول (8) دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (MOPABN) وبتركيز ($5 \times 10^{-4}M$) ودرجة حرارة (20 °م)

اسم الطين	q_e (mg/g)	النسبة المئوية الامتزاز %
Celite	13.5	11.8
Alkaolin	16.4	11.8
Bauxite	11.9	18.2
Bentonite(k.t)	30.8	31.6
Ataplgaid	39.8	40.5
Bentonite(w)	50.6	54.6

جدول (9) دراسة عدد من الأطيان الغير معالجة (0.075g) مع صبغة (BTABN) وبتركيز ($5 \times 10^{-4}M$) ودرجة حرارة (20 °م)

اسم الطين	q_e (mg/g)	النسبة المئوية الامتزاز %
Celite	14.5	18.1
Alkaolin	16.5	13.8
Bauxite	18.9	20.1
Bentonite(k.t)	22.5	35.7
Ataplgaid	27.8	40.2
Bentonite(w)	53	52.5

عند النظر إلى النتائج المحصل عليها في الجدول (5-9) لوحظ أن طين بينتونايت الصحراء الغربية الغير معالج أعطى أعلى نسبة مئوية للامتزاز مع أعلى سعة للامتزاز. ولهذا فقد تم اختيار هذا الأنموذج من الطين مبدئياً كمادة مازة لإنجاز هذه الدراسة. من المعروف عن الأطيان أنها ذات تركيب يشبه القفص يتكون من طبقات من المعادن من السليكا والألومينا على الأغلب مع معادن أخرى وبنسب متباينة ويكسو سطحها شحنات سالبة والتي تدعم حصول عملية الالتصاق إلى السطح وتزيد من كفاءة امتزازها. **اختيار المذيب:**

بسبب كون الصبغات المحضرة في هذه الدراسة قليلة الذوبان في الماء لذا فقد تم اللجوء إلى اختيار مذيب عضوي متوفر ورخيص الثمن وشائع الاستخدام في الصناعة لغرض مزجه مع الماء لأجل إكمال الإذابة لهذه الصبغات وإنجاز الدراسة بشكل متكامل وصحيح وقد تم مزج الماء مع الأيثانول وبنسب مئوية مختلفة بحيث تتحقق أفضل عملية ذوبان للصبغات المدروسة في المذيب.

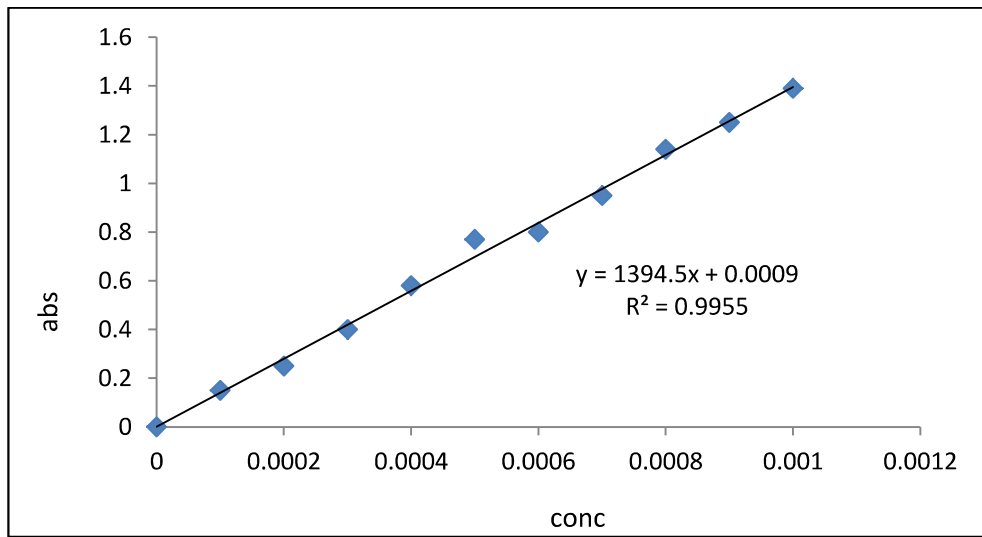
لقد أظهرت نتائج هذه الدراسة والمبينة في الجدول رقم (11) أن أفضل سعة امتزاز (mg/g) وأفضل نسبه مئوية للامتزاز (%) والتي تحقق إذابة كاملة للصبغات في المذيب هو عند نسبه مزج (70 ماء - 30 أيثانول) % وقد تم اختيار هذه النسبة في الدراسات اللاحقة في هذه الاطروحة وقد تحققت هذه النتيجة لكل الصبغات.

Analytical method

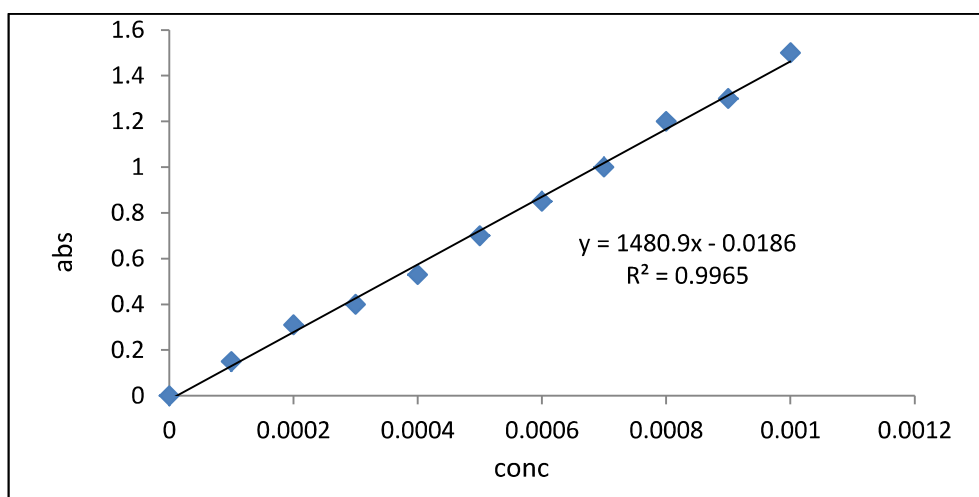
1.3. الطريقة التحليلية:

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. وبما أن الأصباغ قيد الدراسة هي مواد ملونة فالطريقة الطيفية (Spectrophotometric method) تعد الخيار الأمثل لهذه الدراسة والتي من خلالها تتبع التغير في قيم امتصاص المادة المتبقية من الصبغة بعد عملية الامتزاز وعند قيمة أعلى امتصاص لها (λ_{max}) وفي المنطقة المرئية من الطيف. وكخطوة أولية من هذه الدراسة هو 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 المعادلة رقم (35).

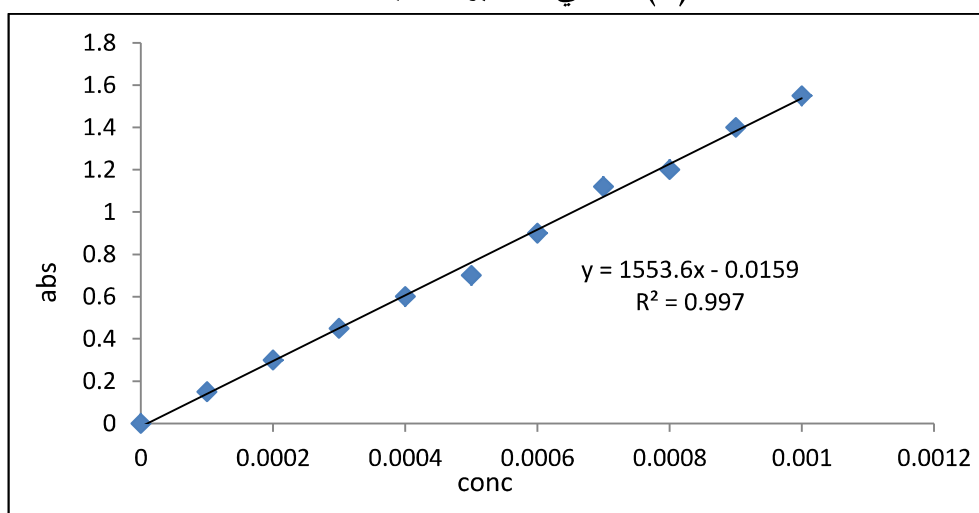
العلاقات الخطية التي تم الحصول عليها من تطبيق معادلة بير-لامبرت والمشار إليها بقيم معاملات الارتباط (R^2) الجيدة والتي تتراوح بين (0.988-0.997) تدل على إمكانية تطبيق هذه المعادلة على مديات التراكيز المعتمدة في تكوين المنحنيات القياسية للأصباغ قيد الدراسة، والأشكال (2-6) تمثل تطبيق معادلة بير لإنجاز منحنى المعايرة للصبغات قيد الدراسة.



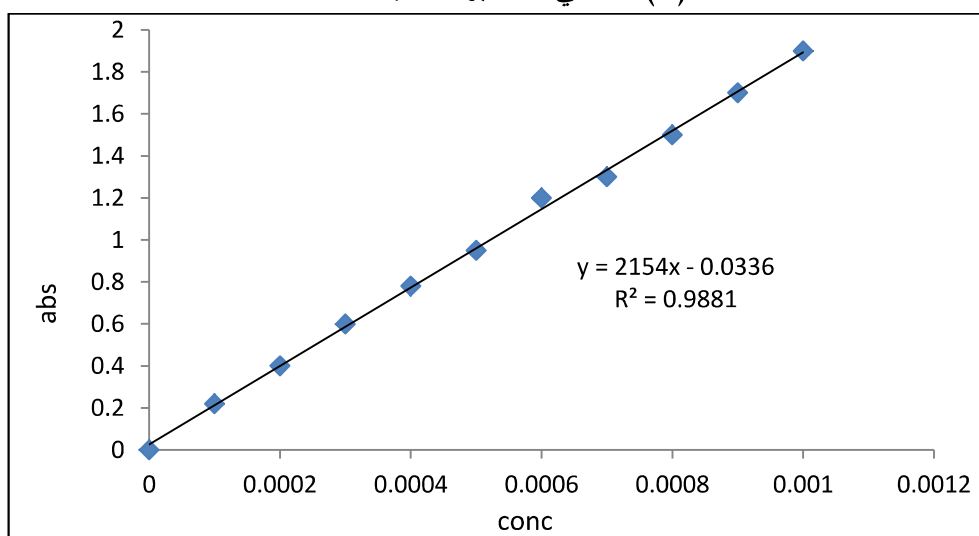
الشكل (2) منحنى المعايرة للصبغة MAR



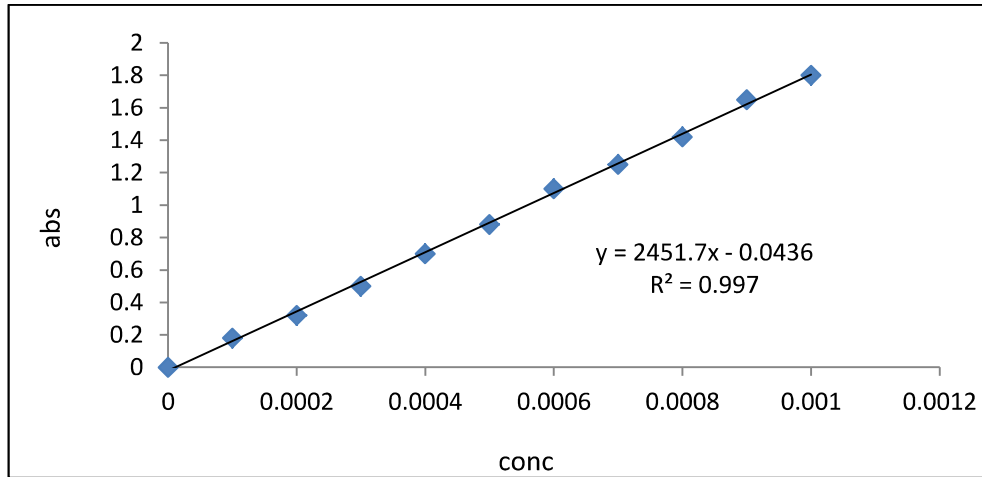
الشكل (3) منحنى المعايرة للصبغة DMRA



الشكل (4) منحنى المعايرة للصبغة TMAR



الشكل (5) منحنى المعايرة للصبغة MOPBN



الشكل (6) منحنى المعايرة للصبغة BTABN

2.3. اختيار المادة المازة:

Selection of adsorbent

يتكون نظام الامتزاز من مادة مازة ومادة ممتزة ومذيب مناسب للمادة الممتزة في النظام المدروس هي الصبغة والمذابة في مزيج من الماء - أيثانول (70% : 30%) وقد تم اختيار هذا المذيب لصعوبة ذوبان الصبغة في الماء لوحده بناءً على دراسات سابقة اعتمدت نفس المزيج في عملية الإذابة ولكن بنسب مختلفة (139, 138,82,41).

أما المادة المازة فقد تم اختيار مجموعة من الأطيان والمتمثلة بـ (بنتونايت الصحراء الغربية واتبالكايد وبنتونايت قرة تبه) والتي تمت معالجتها كما مذكور في الجزء العملي والذي تم الحصول عليها من دائرة المسح الجيولوجي كما تم اختيار نماذج من مواد (أبيوكسايت وسلايت والكاولين) في دراسة عملية الامتزاز للبحث المدوس.

3.3. تأثير كمية المادة المازة:

Effect of adsorbent does

إن الغرض من إجراء هذه الدراسة هو إيجاد كمية مناسبة من المادة المازة (الأطيان في هذه الدراسة) والتي تحقق حالة الاتزان للنظام مع نسبة مقبولة من الامتزاز والتي يتم من خلال تحقيق الدراسات اللاحقة من مؤثرات على نظام الامتزاز فضلاً عن إنجاز الدراسة الترموداينميكية والحركية والتي تمكن الباحث في صناعة وتقييم الوحدات الريادية في العمليات الصناعية المختلفة عند إجراء معالجات التلوث البيئي على اختلاف أنواعه. ولبيان مدة تأثير كمية المادة المازة على امتزاز الصبغات قيد الدراسة وذلك من خلال استخدام تركيز (5×10^{-4}) مولاري لجميع الصبغات الموجودة في الجدول (4) وكميات متباينة من المادة المازة المتمثل بطين بنتونايت الصحراء الغربية غير المعالج وبجرع 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 (10).

جدول (10) تأثير كمية الطين المستخدم (بنتونايت الصحراء الغربية) غير المعالج على سعة الامتزاز والنسبة المئوية وعند درجة حرارة (20 °م) وعند تركيز (5×10^{-4} M)

اسم الصبغة	C_i (mg/l)	C_e (mg/l)	كمية المادة المازة في 50مل (mg)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
MAR	114	93	1	105	18.4
		83	2.5	62	27.1
		70	5	42	38.5
		50	7.5	42.6	56.1
TMAR	121	100	1	105	17.3
		89	2.5	64	26.4
		74	5	47	38.8
		60	7.5	40.6	50.4
DMAR	128	95	1	165	25.7
		83	2.5	90	35
		75	5	53	41.4
		62	7.5	44	51.5
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 رقم (10) نجد أن سعة الامتزاز وعند تركيز (5×10^{-4}) مولاري من الصبغات تقل قيمتها فيما تزداد النسبة المئوية الامتزاز مع زيادة كمية الجرعة للمادة 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 للامتزاز سوف تزداد ويرافق ذلك زيادة في كفاءة الامتزاز 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 كفاءة الامتزاز فضلاً عن ذلك فإن هذه الاضافة لكمية المادة المازة تجعل نسبه عدد ملغرامات المادة الممتزة (لتركيز معين من محلول الصبغة) إلى عدد غرامات المادة المازة (سعة الامتزاز) أقل قيمة.

إن هذه النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع نتائج أخرى قد تم الحصول عليها في دراسات أخرى مماثلة في الأدبيات (140,103,31).

والثاني والذي يمثل وجهة نظر أخرى يبين فيها الباحثون ان سبب هذا التغير يمكن ان يكون من خلال تداخلات الجزيئات الضمنية بين الجزيئات المادة المازة. ويسبب هذه التداخلات 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 الممتازة خلالها⁽¹⁴¹⁾. ولقد تم اختيار كمية من المادة المازة تقدر بـ (7.5) ملغم /لتر لإنجاز الدراسة اللاحقة وذلك لأنها كمية معتدلة تحقق نسبه مقبولة من الإزالة للصبغة مع إبقاء اللون وتحقيق حالة الاتزان لنظام الامتزاز والمطلوب لإنجاز متطلبات البحث عند إجراء الحسابات الثرمودايناميكية وتطبيق أيزوثيرمات الامتزاز وغيرها.

3. 4. تأثير المذيب على الامتزاز: Effect of solvent on adsorption

إن من المشاكل الجوهرية التي واجهت هذه الدراسة هي صعوبة إذابة الصبغات احادية الأزو المختارة في هذه الدراسة في الماء. إذ إن سبب اختيار الماء مذيباً لإنجاز هذه الدراسة هو لدوافع اقتصادية فضلاً عن ذلك فإن جميع الصناعات تطرح المخلفات المائية كفضلات صناعية وهذا السبب الرئيسي لمشاكل التلوث البيئي.

ولأجل إنجاز هذه الدراسة كان لابد من اختيار مذيب عضوي مناسب يذيب هذه الانواع من الصبغات فضلاً عن ذلك يستعمل بوفرة في الصناعات المختلفة وكذلك رخيص الثمن. وقد وجدنا ان مادة الأيثانول هو الاختيار الأمثل لهذا الغرض إذ لا تكاد تخلو صناعة من استخدامه مذيباً. إن إذابة الأيثانول ولو بكميات ضئيلة ثم طرحها إلى البيئة مع المخلفات المائية الصناعية بشكلها الجزيئي الكامل أو نواتج تحللها البيولوجي قد يشكل خطراً كبيراً على مصادر المياه والترية وبهذا سوف ينتقل الخطر إلى الإنسان والحيوان والنبات.

لقد وجدنا من خلال اختبارات أولية ان الأصباغ قيد الدراسة (أصباغ الأزو) تذوب بكميات قليلة من الأيثانول النقي وإن تخفيف هذه المحاليل الناتجة بعد ذلك بالماء لا يؤثر على إذابتها وعليه فقد تمت دراسة كفاءة وسعة الامتزاز لهذه الأصباغ على الأطيان باستخدام محاليل معينة من مذيب (الماء: الأيثانول) وينسب حجمية تتراوح فيها كمية الأيثانول من (10-90%). وقد تم تقدير تأثير النسبة المئوية الحجمية للمذيب على الامتزاز للصبغات قيد الدراسة باستخدام الأطيان وذلك من خلال تثبيت كل الظروف والمتغيرات المؤثرة على كفاءة الامتزاز باستثناء المذيب إذ رجت حجوم متساوية من محاليل الصبغات بتركيز (5×10^{-4}) مولاري ويسرعة رج (90 دورة/ دقيقة) وعند درجة حرارة (20 °م) ودالة حامضية طبيعية للصبغات وباستخدام كمية من الطين تقدر بـ (0.075 غم/لتر).

إن قيمة كفاءة الامتزاز المعبر عنها بالنسبة المئوية وقيم سعة الامتزاز المحصل عليها من هذه الدراسة أدرجت تحت جدول (11).

جدول (11) تأثير المذيب على النسبة المئوية لامتماز الصبغات قيد الدراسة وبتركيز $(5 \times 10^{-4} M)$ ووزن $(0.075g)$ من الطين الغير معالج ودرجة حرارة $(20^\circ C)$

أسم الصبغة	النسبة المئوية	النسبة المئوية	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية الامتزاز %
	الايثانول	الماء			
MAR	10	90	78	24	31.5
	20	80	65	32.6	42.9
	30	70	50.3	42.4	56.1
	50	50	73	27.3	35.9
	80	20	106	53.3	7.0
DMAR	10	90	70.3	33.8	41.9
	20	80	70	34.0	42.1
	30	70	60	40.1	50.4
	50	50	69	34.6	42.9
	80	20	83	25.3	31.9
TMAR	10	90	84	29.3	34.3
	20	80	72	37.3	43.7
	30	70	62	44.0	51.5
	50	50	72.1	37.2	43.6
	80	20	76	34.6	40.6
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

وعند الإمعان في النظر إلى الجدول رقم (11) نجد أن كفاءة الامتزاز وسعته تزداد مع زيادة النسبة المئوية الإيثانول إلى حد الوصول لنسبة (30%-70%) من الماء-الإيثانول أي زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب. بعدها سوف تقل سعة وكفاءة الامتزاز في المذيب المستعمل بزيادة النسبة المئوية للإيثانول في المذيب المستعمل أي يحدث هنا نقصان لثابت العزل الكهربائي للمذيبات. وكما نعلم أن الماء هو أعلى المذيبات قيمة في ثابت عزله الكهربائي وبالباغة (80) وهو أعلى من الإيثانول الذي يمتلك ثابت عزل كهربائي (65) لذلك عند مزجه مع الإيثانول بكميات أكبر يؤدي إلى تكوين مذيبات بثابت عزل كهربائي أقل⁽⁴⁵⁾. إن زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب يزيد من ميل المادة المذابة (الصبغة) للاتجاه نحو سطح المادة المازة (الطين) أكثر من ميله للتداخلات الجزيئية من نوع (مذاب-مذاب) و(مذيب - مذاب) لذلك نجد أن كفاءة الامتزاز تزداد مع زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب. إن النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع نتائج دراسات مماثلة شوهدت في الأدبيات⁽¹³⁹⁾. وفي دراستنا هذه تم اختيار النسبة (30%-70%) من الماء-الإيثانول ويرجع السبب في اختيار هذه النسبة للقيم التي تم الحصول عليها للنسبة المئوية الجيدة لامتزاز الصبغات قيد الدراسة فضلاً عن استقرار محلول الصبغة وذلك لعدم حصول تعكر للمحلول بعد تركة لفترة طويلة.

5.3. تأثير التركيز الابتدائي: Effect of initial concentration

تعد عملية انتقال الكتلة (التركيز الابتدائي) من القوى المهمة والمسيرة لعملية الامتزاز واللازمة للتغلب على المقاومة التي تبديها الجزيئات للانتقال بين طورين سائل وصلب^(35, 141). لذلك ولغرض تحديد الظروف المثلى لنظام الامتزاز نرى أنه لا تكاد تخلو أية دراسة في هذا المجال من دراسة التركيز. وفي هذا البحث تمت دراسة تأثير التركيز للصبغات قيد الدراسة في مدى يتراوح بين ($10 \times 10^{-4} \text{M} - 1 \times 10^{-4} \text{M}$) 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) وباستخدام 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 (12)

جدول (12) يوضح تأثير التركيز الابتدائي على النسبة المئوية للامتزاز ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية غير المعالج وعند درجة حرارة (20 °م).

أسم الصبغة	$C_i(M)$	$C_e(mg/l)$	$q_e(mg/g)$	النسبة المئوية الامتزاز %
MAR	10×10^{-4}	210	12.0	7.8
	9×10^{-4}	185.3	13.2	9.6
	8×10^{-4}	156	17.6	14.4
	7×10^{-4}	110	33.0	31.0
	6×10^{-4}	82.1	36.4	39.9
	5×10^{-4}	50	42.6	56.3
	4×10^{-4}	56	23.4	45.1
	3×10^{-4}	40	18.8	38.5
	2×10^{-4}	39	4.4	14.4
	1×10^{-4}	20.4	1.6	10.5
DMAR	10×10^{-4}	231	7.33	4.5
	9×10^{-4}	192	14.5	11.5
	8×10^{-4}	166.3	18.2	14.1
	7×10^{-4}	130.1	24.2	21.4
	6×10^{-4}	95.2	33.3	34.4
	5×10^{-4}	60	40.6	50.4
	4×10^{-4}	59.3	25.0	38.4
	3×10^{-4}	50.1	15.0	30.9
	2×10^{-4}	38.3	67.3	20.8
	1×10^{-4}	21.0	21.3	13.8
TMAR	10×10^{-4}	241	10.0	5.8
	9×10^{-4}	218.3	8.0	5.2
	8×10^{-4}	121.2	14.5	10.6
	7×10^{-4}	90.6	38.6	32.3
	6×10^{-4}	62	42.0	41.0
	5×10^{-4}	62.0	44.0	51.5
	4×10^{-4}	50.1	21.3	31.3
	3×10^{-4}	50.1	17.8	34.5
	2×10^{-4}	40	7.4	21.8
	1×10^{-4}	17	3.6	17.9

أسم الصبغة	$C_i(M)$	$C_e(mg/l)$	$q_e(mg/g)$	النسبة المئوية الامتزاز %
MOPABN	1×10^{-3}	243	23.3	12.5
	9×10^{-4}	216	22.8	13.6
	8×10^{-4}	167.2	36.8	24.8
	7×10^{-4}	113.6	54.0	41.6
	6×10^{-4}	90.3	50.7	45.7
	5×10^{-4}	63	50.6	54.6
	4×10^{-4}	57.2	36.0	48.5
	3×10^{-4}	44.6	25.8	46.5
	2×10^{-4}	32.1	15.6	42.2
	1×10^{-4}	16.7	7.4	39.9
BTABN	10×10^{-4}	219	59.3	28.8
	9×10^{-4}	166.2	74.0	40.0
	8×10^{-4}	145	67.6	41.1
	7×10^{-4}	140	50.4	35.0
	6×10^{-4}	95.7	59.4	48.2
	5×10^{-4}	73.0	54	52.5
	4×10^{-4}	63.5	39.8	48.4
	3×10^{-4}	48.1	29.5	47.4
	2×10^{-4}	40.5	14.0	34.2
	1×10^{-4}	20.3	7.0	34.0

تم إنجاز هذه الدراسة عند مدى من التراكيز وباستخدام الطين غير المعالج (طين البينتونايت الصحراء الغربية) وكانت هذه الدراسة تهدف إلى إيجاد مدى من التراكيز الملائمة لإجراء الدراسات اللاحقة في هذه الأطروحة. ولكون عملية انتقال الكتلة من الأمور المهمة التي تحدد طبيعة التداخلات الحاصلة بين جزيئات الصبغة الواحدة من جهة والتداخلات بين جزيئة الصبغة مع المذيب من جهة أخرى ثم وصولها إلى السطح الماز والتغلغل النهائي إلى الفجوات أو المسامات الموجودة على السطح الماز. ان مدى التراكيز المستخدم في هذه الدراسة تراوح بين ($10 \times 10^{-4}M$ إلى $1 \times 10^{-4}M$) وقت بينت النتائج المحصل عليها أن زيادة تركيز الصبغات قيد الدراسة يرافقه زيادة في كفاءة الامتزاز (%) (الامتزاز) إلى أن يصل تركيز ($5 \times 10^{-4}M$) يبدأ بعدها كفاءة الامتزاز بالتناقص يرافقه نقصان في نسبة الامتزاز.

وقد أظهرت هذه الدراسة أن أفضل تركيز لإكمال الدراسة اللاحقة هو ($5 \times 10^{-4}M$)، ومن الجدير بالملاحظة أن النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة تشير إلى ان النسبة المئوية للامتزاز تزداد مع زيادة التركيز ولجميع الصبغات وعند المدى ($10 \times 10^{-4}M$) إلى

$5 \times 10^{-4} M$) وعند استخدام كمية ثابتة من المادة المازة. ثم تبدأ كفاءة الامتزاز بالتناقص ضمن المدى ($5 \times 10^{-4} M$ إلى $1 \times 10^{-4} M$) 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 الأخير يتفق مع ما تم الحصول عليه في دراسات سابقة (142,139,138, 82,41).

3.6. المعالجة الحرارية للأطيان: Heat treatment of clay

يتواجد الماء في المعادن والخامات الطينية بنوعين إما ممتزاً على سطوح دقائقها ومائلاً قنواتها المجهرية ويكون ضمن التركيب البلوري على شكل جزيئات ماء أو مجاميع هيدروكسيل حيث تتحول مجاميع الهيدروكسيل بالتسخين إلى جزيئات ماء تاركه على جزيئات المعادن ذرة أو كسجين واحده لكل أيونين من أيونات الهيدروكسيل. إن الماء الممتز يكتمل انتزاعه كلياً من معظم المعادن والخامات بين (130-170 م°) ويطلق عليه بالماء واطئ الحرارة أما الماء ومجاميع الهيدروكسيل الداخلة في التركيب البلوري للمعادن الطيبة فتنتزع بدرجة حرارة (300-360 م°) ويطلق عليه بالماء عالي الحرارة (159). أن تسخين المعادن الطينية إلى درجة حرارة (170 م°) يؤدي إلى انتزاع الماء منخفض الحرارة أما التسخين إلى درجة حرارة (400-900 م°) فإنه يؤدي إلى فقدان الماء المتواجد في التركيب البلوري وبعد هذه الدرجة يحدث تفكك للتركيب البلوري مع حدوث انصهار جزئي لبعض المعادن. تمت معالجة الأطيان السابقة حرارياً وبدرجات حرارية تراوحت بين (100, 200, 300, 400, 500 م°) ويزيادة (100 م°) لكل قراءة وبعد ذلك تم دراسة كفاءة الأطيان في عملية الامتزاز للصبغات قيد الدراسة وأدرجت النتائج في الجداول (13-17).

جدول (13) تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتزاز الصبغة (MAR) وعند تركيز

($5 \times 10^{-4} M$) و pH الطبيعية

اسم الطين	% لكفاءة الامتزاز وعند الدرجات الحرارة (م°) المختلفة				
	100	200	300	400	500
%Bentonite(w)	73	84	90	91.9	58
%Ataplgaid	58	69	85	91	53
%Bentonite(k.t)	35	39	58	86	24
%Bauxite	20	35	36	33	19
%Celite	12.8	12.8	14.1	13.8	9.0
%Alkaolin	14.8	14.9	15.1	14.3	6.2

جدول (14) تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (DMAR) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية

اسم الطين	% لكفاءة الامتماز وعند الدرجات الحرارة ($^{\circ}\text{M}$) المختلفة				
	100	200	300	400	500
%Bentonite(w)	55	62	70	87.3	33
%Ataplgaid	36	70	82	89	42
%Bentonite(k.t)	37	17	44	73	20
%Bauxite	24	19.1	46	51	18
%Celite	13.1	13.2	12.9	12.2	4.0
%Alkaolin	14.6	14.7	14.3	12.5	7.0

جدول (15) تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (TMAR) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية

اسم الطين	% لكفاءة الامتماز وعند الدرجات الحرارة ($^{\circ}\text{M}$) المختلفة				
	100	200	300	400	500
%Bentonite(w)	70	90	90	91.7	45
%Ataplgaid	46	33	46	91	40
%Bentonite(k.t)	35	40	64	82	17.5
%Bauxite	28	42.6	65	78	38
%Celite	13.6	13.5	13.8	14.6	4.6
%Alkaolin	14.1	14.8	14.9	15.1	6.8

جدول (16) تأثير المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (MOPABN) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية

اسم الطين	% لكفاءة الامتماز وعند الدرجات الحرارة ($^{\circ}\text{M}$) المختلفة				
	100	200	300	400	500
%Bentonite(w)	58.3	56.2	63.4	71.4	33.4
%Ataplgaid	42.1	35.6	58.2	63.9	28.2
%Bentonite(k.t)	42.6	45	51.4	52.3	20
%Bauxite	34	38.6	46.2	26.5	10.2
%Celite	12.7	14.1	14.6	14.7	6.2
%Alkaolin	11.9	12.3	12.8	19.4	10.7

جدول (17) المعالجة الحرارية للأطيان لامتماز الصبغة (BTABN) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4} \text{M})$ و pH الطبيعية

اسم الطين	% لكفاءة الامتماز وعند الدرجات الحرارة ($^{\circ}\text{M}$) المختلفة				
	100	200	300	400	500
%Bentonite(w)	58.3	65.2	68.1	71.4	32.0
%Ataplgaid	48.6	40.1	52.2	68.2	34.9
%Bentonite(k.t)	37.2	41.2	48.3	50.6	11.8
%Bauxite	22.1	29.4	35.7	40.9	20.5
%Celite	19.8	13.2	13.8	14.0	3.0
%Alkaolin	14.7	14.5	15.6	15.8	7.3

ومن خلال ملاحظتنا للجداول السابقة يتبين لنا أن عملية المعاملة الحرارية للأطيان قد ادت إلى تحسين الخواص الامتمازية لها إلى المدى الحراري ($100-400^{\circ}\text{M}$) والذي أعطى أعلى كفاءة امتزاز ممكن لكافة أنواع الأطيان المستخدمة في هذه الدراسة. إن أفضل نتيجة كانت عند تسخين الأطيان إلى درجة (400°M) إذ إن التنشيط الحراري أدى إلى تحسين كفاءة الأطيان والذي أعطى أحسن كفاءة لعملية الامتماز، ثم نلاحظ بعد ذلك نقصان في كفاءة الامتماز عند درجة (500°M) ويمكن عزو ذلك إلى احتمالية حدوث انهيار في طبقات الأطيان مما يؤدي إلى تداخل الطبقات مع بعضها نتيجة إزالة جزيئات الماء والأكسجين مما يقلل من المساحة السطحية الموصلة لعملية الامتماز وبالتالي سوف تقل النسبة المئوية الامتماز. ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها يتبين لنا أن أفضل طين هو طين البنتونايت الصحراء الغربية وعند درجة (400°M) وعليه فقد تم اختيار هذا النوع من الأطيان كأساس لإنجاز الدراسة اللاحقة.

Effect of Contact time

7.3. تأثير زمن التماس:

يعد تأثير زمن التماس واحداً من الاختبارات المهمة في تحديد طبيعة النظام المدروس في أية عملية امتزاز. إذ إن من خلالها يمكن تحديد مدى ألفة المواد المراد إزالتها من المحاليل الملوثة إلى السطح الماز والتي يستفاد منها في إنجاز الدراسة الحركية لعملية ومنها حساب معدل سرعة الامتماز فضلا عن تحديد الزمن اللازم لوصول النظام قيد الدراسة إلى حالة الاتزان والذي يساعد في إنجاز الدراسة الثرموداينميكية من خلال تأثير درجة الحرارة على قيم ثابت الاتزان⁽³⁵⁾. لقد تم اختبار تأثير زمن التماس عند الدالة الحامضية الطبيعية لمحاليل الصبغات قيد الدراسة في مذيب الماء -أيثانول ($30\%-70\%$) وبتركيز (5×10^{-4}) مولاري واستخدام طين البنتونايت المعالج عند درجة (400°M) مع تثبيت كل المتغيرات التي يمكن أن تؤثر في كفاءة الامتماز مثل درجة حرارة وسرعة رج وكمية المادة المستخدمة. والنتائج التي تم الحصول عليها أدرجت في الجدول (18) ولجميع المواد المازة المختارة لإنجاز هذه الدراسة.

جدول (18) تأثير الزمن على النسبة المئوية لامتماز الصبغات قيد الدراسة باستخدام (0.075g) من الطين المعالج بنتونايت الصحراء الغربية (400 °م) وتركيز (5x10⁻⁴M) وعند درجة حرارية (20 °م)

اسم الصبغة	Time(min)	C _i	C _t (mg/l)	q _e (mg/g)	النسبة المئوية الامتماز %
MAR	5	(5x10 ⁻⁴ M)	16.2	65.2	85.7
	10		15.4	65.7	86.4
	20		14.2	66.5	87.5
	30		13.6	66.9	88.0
	40		12.1	67.9	89.3
	50		10.4	69.0	90.8
	60		9.6	69.6	91.5
	90		9.3	69.8	91.9
DMAR	5	(5x10 ⁻⁴ M)	20.9	66.7	82.7
	10		20.3	67.1	83.2
	20		19.1	67.9	84.2
	30		18.3	68.4	84.8
	40		17.4	69.0	85.6
	50		16.5	69.6	86.3
	60		15.4	70.4	87.2
	90		15.3	76.4	87.2
TMAR	5	(5x10 ⁻⁴ M)	15.7	74.8	87.7
	10		14.6	75.6	88.5
	20		13.9	76.0	89.1
	30		13.4	76.4	89.5
	40		12.2	77.2	90.4
	50		11.5	77.4	90.7
	60		10.7	78.2	91.6
	90		10.6	78.2	91.7
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 (18) إلى ما يأتي:

إن سرعة الامتزاز تكون عالية في الدقائق الخمس الأولى وإن حوالي (60-80%) من الامتزاز يحدث في هذه المدة في معظم الصبغات ثم تتباطأ سرعة الامتزاز إلى أن يصل إلى نسبه ثابتة تقريبا في زمن تراوح من 60-90 دقيقة ولمعظم الصبغات. 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 سلباً في سرعة وكفاءة ارتباطها بالسطح. ويصل النظام إلى حالة الاتزان أو التشبع عندما لا يمكن لجزيئات الصبغة الارتباط مع المواقع المتبقية إذ إن ارتباط جزيئة مع موقع معين يكون على حساب مغادرة جزيئة أخرى أي إن سرعة عملية الامتزاز تكون مساوية لسرعة عملية عودة الجزيئات من السطح الصلب إلى المحلول (أو ما يسمى بعملية الابتزاز Desorption).

عند الامعان في تدقيق النتائج التي تم الحصول عليها لامتزاز أية صبغة على المواد المازة جميعا نجد أن زمن الاتزان ثابتاً تقريباً وهذا الأمر يمكن أن يعزى إلى أن المسؤول عن ذلك هو سرعة انتشار جزيئات الصبغة في المذيب ووصولها إلى السطح وتوزيعها بين الطورين وبما ان المذيب هو نفسه في جميع الحالات فإن سرعة الانتشار تكون ثابتة وإن ما يلاحظ من التباين في كفاءة الامتزاز قد يعود إلى اختلاف طبيعة السطح الماز وطريقة توزيع المواقع الفعالة عليه ونوع الشحنات المتوفرة فيه الذي يحدد طريقة وقوة ارتباط جزيئات الصبغة مع هذه المواقع.

8.3. تأثير الدالة الحامضية لوسط الامتزاز: Effect of pH

أنجز اختبار تأثير الدالة الحامضية لوسط الامتزاز للصبغات عند تركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ودرجة حرارة (20 °م) وكمية (0.075g) من طين البنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 °م) وسرعة رج ثابتة ولمدة (90 دورة/ دقيقة) وقد أدرجت النتائج التي تم الحصول عليها في الشكل (8,7) والجدول (19).

إن الشحنة الكهربائية لسطح الطين تعتمد على قيمة الدالة الحامضية. إن هناك قيمة محددة للدالة الحامضية تكون فيها كمية الشحنة الموصلة مساوية لكمية الشحنة السالبة هذه القيمة تكون مثالية لكل نوع من أنواع الأطيان ويطلق عليها نقطة الشحنة صفر للدالة الحامضية. إن المجاميع الفعالة السطحية في الطين والتي تعمل على اعتماد السطح على الدالة الحامضية هي مجاميع (Si-OH) و (Al-OH). إن قيمة (pH_{ZPC}) تختلف في الطين الطبيعي عن ذلك المعالج بالتسخين لأن الطين الطبيعي يحوي على مجاميع (OH) أكثر من المعالج. إذ أنه في الأخير تحدث عملية ازالة لمجاميع الهيدروكسيل عن طريق عملية التسخين.

ولهذا فإن عملية الامتزاز يجب أن تجري في مدى من الدالة الحامضية أكبر وأقل من الدالة الحامضية الطبيعية لاسيما عند الطين المعالج. وعليه فقد أنجزت هذه الدراسة عند مدى من الـ (pH) يتراوح بين (4-9) والجدول رقم (19) يمثل النتائج المحصل عليها من هذه الدراسة. من جهة أخرى فإن نظام الامتزاز (محلول الامتزاز) يؤثر وبصورة فعالة على سعة الامتزاز للمادة الممتزة من خلال تأثيرها على صفات وطبيعة المادة المازة ودرجة تأين جزيئات المادة الممتزة (الصبغة).

إن زيادة الدالة الحامضية من (2-7) فإن نسبة الصفة الممتزة تزداد من (50-90%) في الصبغات المختلفة. ولتبرير هذا التغير فإنه هنالك ميكانيكتين يمكن ان يحدث خلالها امتزاز الصبغة على سطح الطين المستخدم.

الأولى التداخل الالكتروستاتيكي بين سطح الطين والصبغة.

الثانية حدوث التفاعل الكيميائي بين الصبغة والمجاميع الفعالة على سطح الطين.

وعند الدالة الحامضية (4-6 pH) يزداد تركيز أيونات (H⁺) في النظام وأن سطح الطين سوف يكتسب شحنة موجبه عن طريق امتصاص (H⁺) وكما في المعادلة الآتية:



من ناحية أخرى فإنه عند (pH) الواطئة فإن أيونات (H⁺) قد تتنافس مع أيونات الصبغة على الامتزاز مع المواقع الفعالة على الطين لذلك تحول دون حصول عملية الامتزاز إذ إن سطح الطين سوف يكون عندها مشحوناً بشحنات موجبه مما ينتج عن ذلك تنافر شديد بين المجاميع الفعالة على سطح الطين والصبغة. من ناحية أخرى فإن زيادة الدالة الحامضية (عند ظروف قاعدية) يؤدي إلى زيادة عدد الشحنات السالبة والمواقع السالبة على سطح الطين فتحصل إعاقة لعملية الامتزاز نتيجة عملية التنافر بين الشحنات السالبة في حين يكون عدد الشحنات الموجبة أقل عند الدالة الحامضية المتعادلة ويكون التجاذب مع المواقع السالبة على سطح الطين أكبر ولذلك نجد أن كفاءة الامتزاز تكون عند الدالة الحامضية المتعادلة.

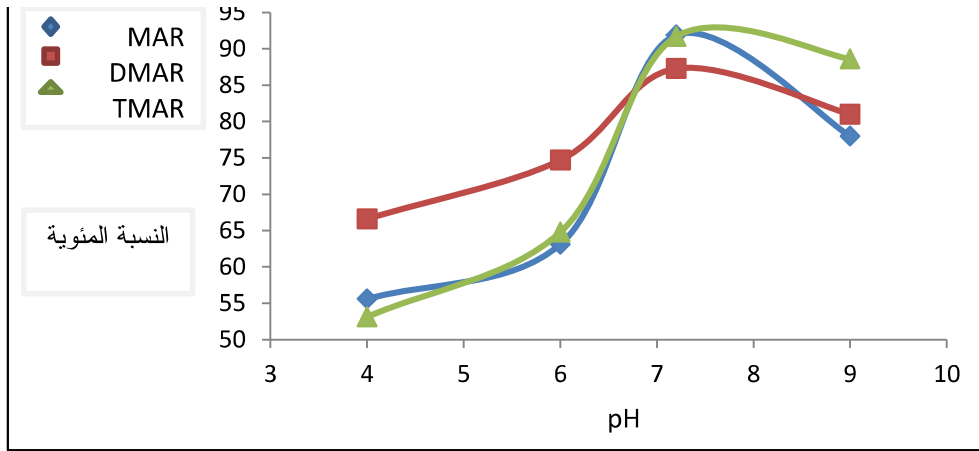


وخلاصة لما ورد أعلاه فإن عملية الامتزاز تحدث في النظام قيد الدراسة من خلال التجاذب الالكتروستاتيكي بين الصبغة والطين.

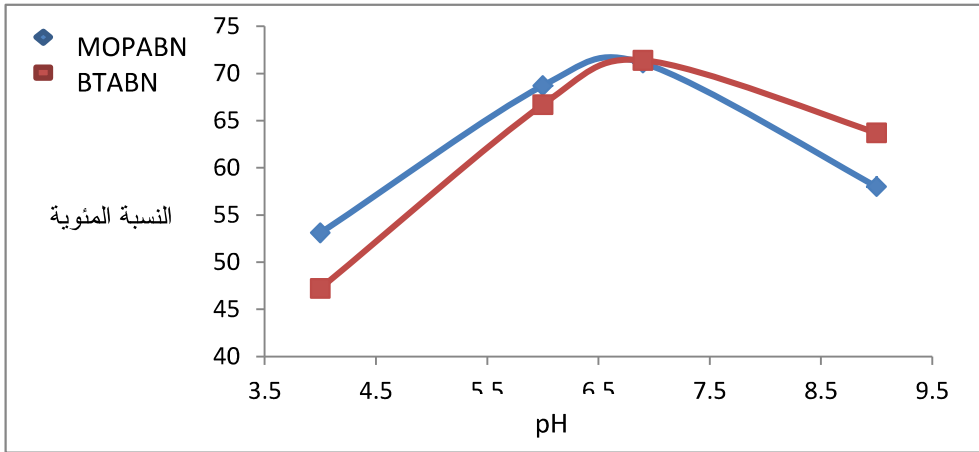
جدول (19) يوضح تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لامتزاز للصبغات قيد الدراسة وبتركيز ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) ودرجة (20° م)

اسم الصبغة	pH	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	النسبة المئوية لامتزاز %
MAR	4	50.3	42.4	55.6
	6	42.1	47.9	63.1
	*7.1	9.2	69.8	91.9
	9	25	59.3	78.0
DMAR	4	40	54.0	66.9
	6	30.6	60.2	74.7
	*7.2	15.3	70.4	87.3
	9	21.6	66.2	81.0
TMAR	4	60	45.3	53.1
	6	45	55.3	64.8
	*7.4	10.6	78.2	91.7
	9	14.5	75.6	88.6
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 (7) يوضح العلاقة بين النسبة المئوية للامتزاز والدالة الحامضية للصبغات (MAR,DMAR,TMAR)



الشكل (8) يوضح العلاقة بين النسبة المئوية للامتزاز والدالة الحامضية للصبغات (MOPABN,BTABN)

عند ملاحظة الجدول رقم (19) والشكل رقم (7-8) نجد أن كفاءة وسعة الامتزاز تزداد بزيادة الدالة الحامضية (pH) لجميع الصبغات في محلولها المائي ويكون أكثرها عند (pH) الطبيعي للمحلول وتتناقص عند (pH9) والسبب في ذلك يرجع إلى طبيعة التداخل بين الصبغات وسطح الطين (بنتونات الصحراء الغربية) الماز .

Effect of temperature

9.3. تأثير درجة الحرارة:

يعد تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز من الدراسات الضرورية والتي تجهز الباحث بمعلومات مهمة عن طبيعة النظام المدروس. فهو يسهل حساب وتقدير الدوال الترموداينميكية (ΔS° , ΔH , ΔG°) والتي تبين نوع القوى التي تربط السطح الماز بالمادة الملوثة وتقدر نوع وطبيعة عملية الامتزاز، فضلاً عن إمكانية تزويد الباحث بمعلومات توضح سرعة حدوث العملية وحاجة النظام من عدمه لتدخل ظروف خارجية لحدوث العملية وترتيب النظام وطبيعية القوى المسيرة لعملية الامتزاز سواء أكانت فيزيائية أو كيميائية.

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على الصبغات قيد البحث وعند تراكيز (6×10^{-4} إلى 3×10^{-4}) مولاري وكمية ثابتة من المادة المازة الطين (بنتونايت الصحراء الغربية المعالج) وبمقدار (0.075gm) وحجم ثابت من محلول الصبغة بمقدار ثابت (50 مللتر) وفي درجات حرارية بين (15-50 م°) حيث رجت هذه المحاليل لمدة (90 دقيقة) وبسرعة ثابتة (90 دورة/دقيقة). وقد أدرجت هذه النتائج التي حصلنا عليها بالجدول الآتية:

جدول (20) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية لإمتزاز الصبغة (MAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وعند (pH) الطبيعية.

C_i (M)	Tem(K°)	C_e (mg)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية للإمتزاز %
6×10^{-4}	288	14.5	81.5	89.5
	293	15.1	81.1	88.8
	303	15.6	80.8	88.6
	313	16.3	80.3	88.0
	323	17.1	79.8	87.5
5×10^{-4}	288	9.0	70.0	92.1
	293	9.2	69.8	91.9
	303	9.7	69.5	91.4
	313	10.0	69.3	91.2
	323	10.9	68.7	90.4
4×10^{-4}	288	10.3	53.9	88.7
	293	11.2	53.3	87.7
	303	11.5	53.7	87.4
	313	12.0	52.8	86.8
	323	13.5	51.8	85.1
3×10^{-4}	288	11.5	37.8	83.1
	293	11.8	37.6	82.6
	303	12.1	37.4	82.2
	313	13.2	36.6	80.6
	323	15.0	35.4	78.0

جدول (21) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية لإمتزاز الصبغة (DMAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وعند (pH) الطبيعية.

C_i (M)	Tem(K°)	C_e (mg)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية لامتزاز %
6×10^{-4}	288	21.0	82.8	86.2
	293	21.5	82.4	85.5
	303	22.6	81.6	84.3
	313	23.1	81.4	84.0
	323	24.2	80.6	83.3
5×10^{-4}	288	13.8	71.4	88.5
	293	15.3	70.4	87.3
	303	15.7	70.2	87.0
	313	16.0	70.0	86.7
	323	17.4	69.0	85.6
4×10^{-4}	288	14.0	55.2	85.5
	293	14.9	54.6	84.6
	303	15.1	54.4	84.4
	313	16.3	53.6	83.1
	323	17.8	52.7	81.6
3×10^{-4}	288	11	41.0	84.8
	293	11.8	40.5	83.7
	303	12.1	40.3	83.3
	313	12.5	40.0	82.7
	323	13.1	39.6	81.9

جدول (22) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية لإمتزاز الصبغة (TMAR) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وعند (pH) الطبيعية.

C_i (M)	Tem(K°)	C_e (mg)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية للإمتزاز %
6×10^{-4}	288	15.0	92.4	90.2
	293	15.8	91.8	89.7
	303	16.1	91.6	89.5
	313	16.9	91.1	88.9
	323	18.2	90.2	88.1
5×10^{-4}	288	10.2	78.5	95.0
	293	10.6	78.2	91.7
	303	11.0	78.0	91.4
	313	11.5	77.6	91.0
	323	12.3	77.1	90.3
4×10^{-4}	288	10.4	61.3	89.9
	293	11.3	60.7	88.9
	303	11.7	60.4	88.5
	313	11.9	60.3	88.3
	323	12.7	59.8	87.5
3×10^{-4}	288	8.0	45.8	89.5
	293	8.7	45.4	88.6
	303	9.0	45.2	88.2
	313	9.4	44.9	87.7
	323	10.8	44.0	85.9

جدول (23) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية لإمتزاز الصبغة (MOABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وعند (pH) الطبيعية

C_i (M)	Tem(K°)	C_e (mg)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية للإمتزاز %
6×10^{-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
5×10^{-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
4×10^{-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
3×10^{-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

جدول (24) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية لإمتزاز الصبغة (BTABN) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج عند (400 م°) وعند (pH) الطبيعية.

C_i (M)	Tem(K°)	C_e (mg)	q_e (mg/g)	النسبة المئوية لامتزاز%
6×10^{-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
5×10^{-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
4×10^{-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
3×10^{-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 الجداول السابقة بدقة نلاحظ الآتي:

1- ضمن الصبغة الواحدة وباستخدام تركيز ثابت نجد أن زيادة درجة الحرارة في المدى المذكور يقلل من سعة الامتزاز (q_e) وكفاءته (النسبة المئوية) وهذا يمكن أن يعزى إلى أن القوة المسيطرة على عملية الامتزاز قوة ضعيفة وإن زيادة درجة الحرارة في المدى المذكور يعمل 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 فنقل سعة الامتزاز نسبه إلى الكتلة الثابتة من المادة المازة المستخدمة (mg/g) إذا ما حسبت رياضياً باستعمال المعادلة رقم (2). ان هذا النمط من التغيير يمكن أن يعطي إشارة إلى أن القوى الرابطة بين الجزيئات الصبغة وسطح الطين المعالج ($400^\circ M$) المستخدم هي من نوع القوى الضعيفة مثل قوى فاندرفالز وان عملية الامتزاز في النظام المدروس هي ذات طابع فيزيائي.

2- في الصبغة الواحدة وبشكل تقريبي وعند درجة حرارة ثابتة نجد ان زيادة التركيز يزيد من سعة الامتزاز فيما كانت كفاءته أعلى عند تركيز ($5 \times 10^{-4} M$).
مثال على ذلك المقارنة البسيطة للصبغة (MAR).

	C_i (mg/l)	q_e (mg/l)	النسبة المئوية الامتزاز %
288(K)	136.8	81.5	89.5
	114	70.0	92.1
	91.2	53.9	88.7
	68.2	37.8	83.1

3- 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 الإعاقفة الفراغية فيها.

إن هذه القوى تؤثر في محصولتها سلباً أو إيجاباً على كفاءة امتزاز الصبغة المعنية وقوة ارتباطها بالسطح الماز. وبما أن عملية الامتزاز قوى تجاذب بين شحنات السطح الماز وجزيئات الصبغة فإن المحصلة النهائية لهذه التأثيرات المذكورة أعلاه يمكن حصرها بالشحنة الموجودة على المجاميع الفعالة الموجودة في جزيئة الصبغة لاسيما أواصر الأزو ($N=N$) والتي يعتقد ومن خلال الدراسات السابقة أن عملية ارتباط جزيئة الصبغة بالسطح الماز تتم من

خلالها^(139,138). وبما أن عملية تقدير كل التغيرات المذكورة أعلاه من حيث طبيعتها وقوة تأثيرها بشكل كمي يعد امرأ صعباً وليس من الممكن تحديده بشكل دقيق فإنه من المعتقد أن عملية البحث في هذا الموضوع يتطلب إجراء دراسة اضافية. وحسب اعتقادنا إن خير ما يمكن ان يزودنا بهذا النوع من الدراسة هو الدراسة النظرية والتي يمكن من خلالها إنجاز حسابات لمتغيرات ذات علاقة بالشحنة الموجودة على الذرات المختلفة وبطبيعة الجزيئة ككل وطاقتها فضلاً عن الهياث الفراغية التي تتخذها الجزيئات المختلفة والتي جميعها قد تزودنا بمعلومات تفسر طبيعة النظام المدروس وهذا ما تم انجازه وسوف يتم تناوله في فقرات لاحقة من هذه الاطروحة.

10.3 . الدراسة الترموداينمكية: Thermodynamic study

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. ولأجل التوصل إلى هذه المؤثرات والخروج بمعلومات تفسر طبيعة النظام (صبغة أحادية الأزو- الطين) فقد تم حساب الدوال الترموداينمكية له بالاعتماد على التغير الحاصل من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة وعند تراكيز ابتدائية مختلفة مع تثبيت كل الظروف الأخرى المؤثرة في كفاءة الامتزاز. إن الهدف من حساب الدوال الترموداينمكية عند تراكيز ابتدائية مختلفة هو محاولة استنباط التغيرات التي تحدث في طبيعة القوى المسيرة لعملية الامتزاز.

وقد حسبت قيم الدوال الترموداينمكية بالاعتماد على المعادلات المذكورة في الفقرة

$$(11.1) \text{ بافتراض أن عملية الامتزاز تجري على غرار المعادلة الآتية:}$$



إذ ان $C_{ad} = C_i - C_e$ (mg/L) وإن قيمة ثابت الاتزان عندئذ تمثل بالمعادلة الآتية:

$$K = \frac{C_{ad}(mg/l)}{C_e(mg/l)} \dots\dots\dots(6)$$

وقد تم حساب قيمة (ΔG°) من المعادلة رقم (7)

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln K \dots\dots\dots(7)$$

فيما افترضت قيم (ΔG) = 0 (عند حالة الاتزان)

كذلك حسبت قيم (ΔH) من العلاقة الخطية المحصل عليها من رسم قيم $(\ln K)$ مقابل $(1/T)$ في مدى من درجات الحرارة المدروسة (15,20,30,40,50 °م).

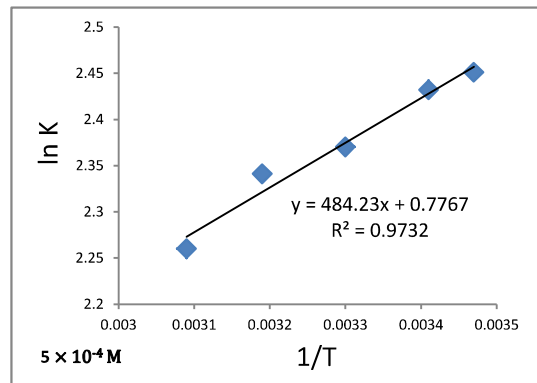
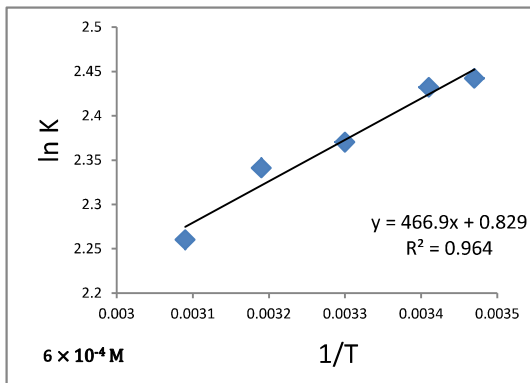
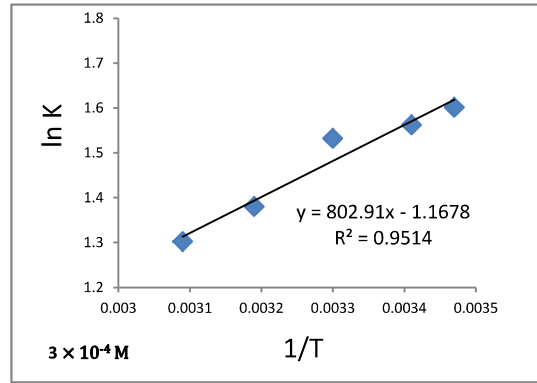
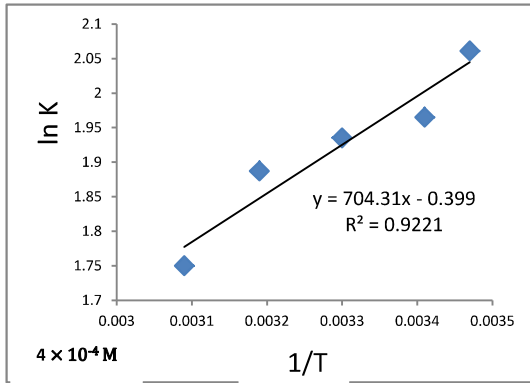
وحساب قيم (ΔS°) التغير في الانتروبي تحت ظروف مثالية من خلال المعادلة الآتية:

$$\Delta S^\circ = (\Delta H - \Delta G^\circ) / T \dots\dots\dots(9)$$

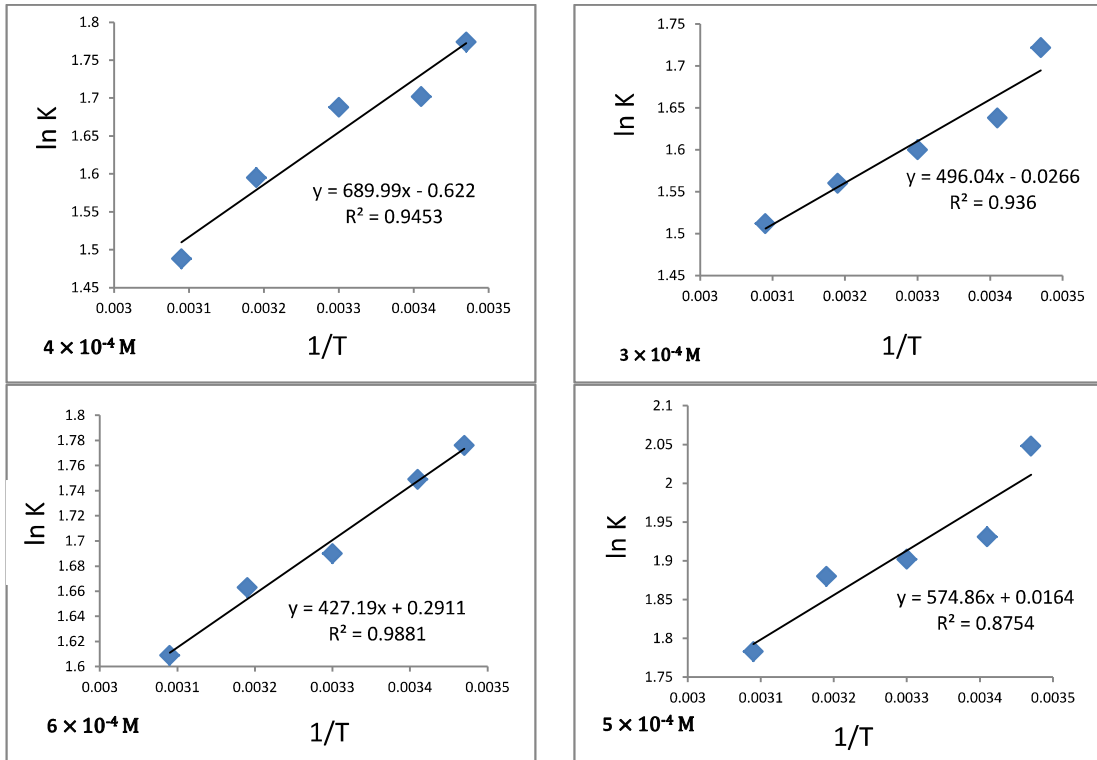
أما (ΔS) التغير في الانتروبي عند حالة الاتزان أي عندما تكون قيمة $(\Delta G) = 0$ وكما في المعادلة الآتية:

$$\Delta S = \Delta H / T \dots\dots\dots(38)$$

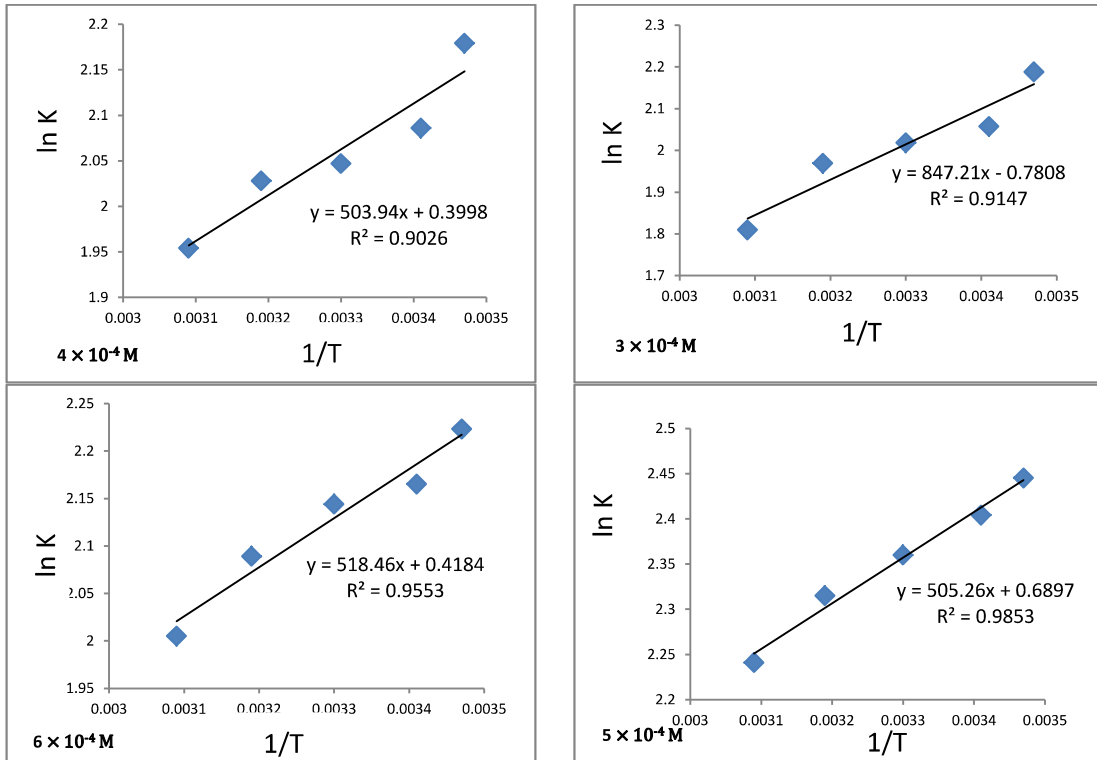
إن جميع الرسوم البيانية في هذه الأطروحة أنجزت باستخدام البرنامج الجاهز (Excel) الذي يعتمد على طريقة المربعات الصغرى في تطبيقاته. تم إدراج النتائج المحسوبة في هذه الدراسة $(\Delta H, \Delta G^\circ, K, \Delta S, \Delta S^\circ)$ أدرجت في الجداول (25-29) بين الشكل (9-13) العلاقات الخطية الناتجة من رسم $\ln K$ مقابل $1/T$ عند تطبيق من معادلة فان ت هوف (5) المستخدمة لحساب قيم التغير في الانتالبي.



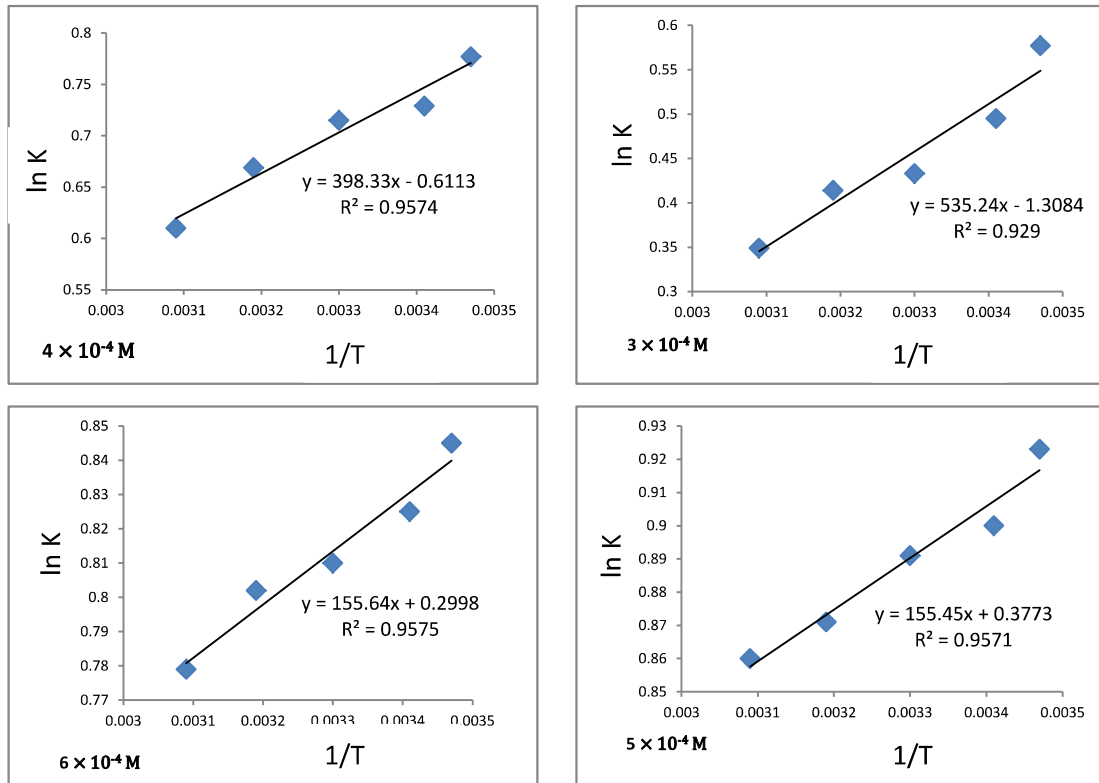
الشكل (9) العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انتالبي الامتزاز للصبغة (MAR)



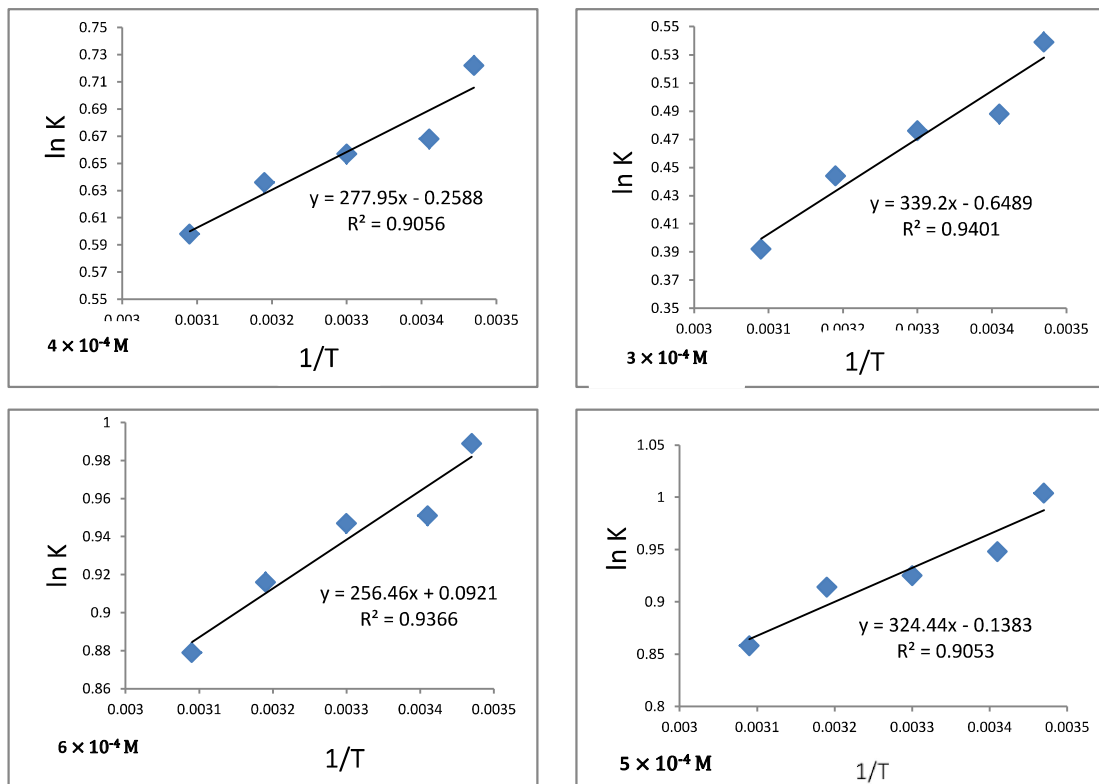
الشكل (10) العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انثالبي الامتزاز للصبغة (DMAR)



الشكل (11) العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انثالبي الامتزاز للصبغة (TMAR)



الشكل (12) العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انثالبي الامتزاز للصبغة (MOPABN)



الشكل (13) العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب قيمة انثالبي الامتزاز للصبغة (BTABN)

جدول (25) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتزاز صبغة (MAR) وباستخدام (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 م°) وعند pH الطبيعية

$C_i(M)$	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	8.43	-3.882	-5.2846	4.870	-13.47
	293	8.05		-5.0807	4.091	-13.24
	303	7.76		-5.163	4.227	-12.81
	313	7.39		-5.2045	4.143	-12.40
	323	6.98		-5.2204	4.219	-12.01
5x10 ⁻⁴	288	11.6	-4.025	-5.8800	6.440	-13.97
	293	11.39		-5.926	6.488	-13.73
	303	10.7		-5.970	6.627	-13.28
	313	10.4		-6.0914	6.601	-12.85
	323	9.45		-6.0314	6.211	-12.46
4x10 ⁻⁴	288	7.854	-5.853	-4.934	-3.190	-20.32
	293	7.142		-4.789	-3.631	-19.97
	303	6.930		-4.876	-3.224	-19.31
	313	6.601		-4.910	-3.012	-18.69
	323	5.755		-4.699	-3.572	-18.12
3x10 ⁻⁴	288	4.93	-6.675	-3.819	-9.927	-23.17
	293	4.77		-3.805	-9.795	-22.78
	303	4.63		-3.860	-9.290	-22.69
	313	4.00		-3.591	-9.85	-21.32
	323	3.68		-3.496	-9.842	-20.66

جدول (26) قيم ثوابت الاتزان والدوال الترموداينميكية عند الاتزان لامتزاز صبغة (DMAR) وباستخدام (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 °م) وعند pH الطبيعية

$C_i(M)$	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	5.91	-3.550	-4.259	2.461	-12.32
	293	5.75		-4.260	2.423	-12.11
	303	5.42		-4.257	2.33	-11.71
	313	5.28		-4.327	2.482	-11.341
	323	5.00		-4.320	2.383	-10.99
5x10 ⁻⁴	288	7.76	-4.778	-4.903	0.34	-16.59
	293	6.90		-4.703	0.255	-16.30
	303	6.70		-4.791	0.042	-15.76
	313	6.56		-4.892	0.364	-15.26
	323	5.95		-4.788	0.030	-14.79
4x10 ⁻⁴	288	5.90	-5.735	-4.247	-5.166	-19.91
	293	5.49		-4.146	-4.423	-19.57
	303	5.41		-4.252	-4.894	-18.92
	313	4.93		-4.150	-5.063	-18.32
	323	4.43		-3.995	-5.386	-17.75
3x10 ⁻⁴	288	5.60	-4.123	-4.123	0	-14.31
	293	5.15		-4.002	-0.412	-14.07
	303	5.0		-4.030	-0.306	-13.60
	313	4.80		-4.080	-0.137	-13.17
	323	4.54		-4.073	-0.154	-12.76

جدول (27) قيم ثوابت الاتزان والدوال الترموداينميكية عند الاتزان لامتماز صبغة (TMAR) وباستخدام (0.075 g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 °م) وعند pH الطبيعية

$C_i(M)$	Temp(K°)	K	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
6×10^{-4}	288	9.24	-4.309	-5.322	3.517	-14.96
	293	8.72		-5.273	3.290	-14.70
	303	8.54		-5.401	3.603	-14.22
	313	8.08		-5.438	3.607	-13.76
	323	7.43		-5.370	3.284	-13.34
5×10^{-4}	288	11.54	-4.200	-5.854	5.743	-14.58
	293	11.07		-5.856	5.651	-14.33
	303	10.6		-5.945	5.759	-13.86
	313	10.13		-6.024	5.827	-13.41
	323	9.406		-6.015	5.619	-13.003
4×10^{-4}	288	8.84	-4.189	-5.195	3.493	-14.54
	293	8.06		-5.081	3.044	-14.29
	303	7.75		-5.156	3.442	-13.82
	313	7.60		-5.277	3.476	-13.38
	323	7.06		-5.247	3.241	-12.96
3×10^{-4}	288	8.92	-7.043	-5.239	-6.263	-24.44
	293	7.83		-5.010	-6.938	24.03
	303	7.53		-5.083	-6.468	-23.24
	313	7.17		-5.123	-6.134	-22.50
	323	6.11		-4.85	-6.789	-21.80

جدول (28) قيم ثوابت الاتزان والدوال الترموداينميكية عند الاتزان لامتزازالصبغة (MOPABN) وباستخدام (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 °م) وعند pH الطبيعية

$C_i(M)$	Temp(K°)	K	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
6×10^{-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
5×10^{-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
4×10^{-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
3×10^{-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

جدول (29) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتماز الصبغة (BTABN) وباستخدام (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 °م) وعند pH الطبيعية

$C_i(M)$	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 الرسومات في الأشكال (9-13) نجد لها علاقات خطية جيدة ويستدل على ذلك من قيم معامل الارتباط (R^2) وعند معظم الدرجات الحرارية والتراكيز الابتدائية المختلفة والمختارة لهذه الدراسة .

من خلال متابعة وتدقيق قيم الدوال الترموديناميكية ($\Delta S, \Delta S^\circ, \Delta G^\circ, \Delta H$) وقيم ثابت الاتزان والموضحة بالجدول (25-29) نجد أنها تتغير بالشكل التالي:

1- نلاحظ أن قيم ثابت الاتزان (K) تقل مع زيادة درجة الحرارة للصبغة الواحدة وعند تركيز ثابت وهذا يتفق مع ما وجد سابقاً بأن كفاءة الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة وهو دلالة على أن القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز ذات طبيعة فيزيائية إذ تعمل زيادة درجة الحرارة على تكسر الأواصر الرابطة بين المادة المازة والممتزة وعودة الجزيئات إلى المحلول.

فضلاً عن ذلك نجد أن قيم ثابت الاتزان (K) تقل مع زيادة التركيز بالنسبة للصبغة الواحدة وعند درجات حرارية معينة وهذا يتفق مع ما وجد سابقاً من أن كفاءة الامتزاز تقل مع زيادة التركيز بسبب التنافس الذي حصل بين جزيئات المادة على عدد ثابت من المواقع الفعالة والتنافر بين الجزيئات الذي يقلل من كفاءة الامتزاز.

2- إن قيم التغير في الإنثالبي (ΔH) والتي حسبت من الدرجات الحرارية المحصورة 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 الامتزاز للأصبغ المدروسة على الكاربون المنشط ذات طبيعة فيزيائية (144).

وعند ملاحظة قيم الإنثالبي للصبغات المدروسة نلاحظ أنه في المركبات الثلاثة الأولى تزداد قيمة الإنثالبي مع زيادة التركيز في الصبغات الأولى بسبب زيادة قوة الأصرة نسبياً بين الصبغة والسطح الماز بسبب عدم وجود تنافر فيها ناتج عن الإعاقة الفراغية نتيجة لزيادة المجاميع المعوضة مثل المركب (MAR) وهذا الأمر يحدث أيضاً مع المركب (MOPABNP) وعند التحول إلى الصيغة (DMAR) نجد أن زيادة في (ΔH) يكون لحد مدى معين من التركيز ثم يبدأ بالانخفاض فيما تبقى قيمة (ΔH) في الصيغة (TMAR) متقاربة إلى حد معين من التركيز وبعدها تزداد، أما الصيغة (BTABN) فإن قيم (ΔH) لها يكون تأثيرها محدود ضمن المدى المدروس من التراكيز.

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 يزيد 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. إضافة لذلك نجد أن (ΔS) من خلال تتبع قيمها وعند زيادة التركيز في الصبغة الواحدة وعند درجات حرارية ثابتة تقل القيم السالبة (أي تزداد العشوائية). يمكن ان نعزي ذلك إلى السبب نفسه الذي تم استنتاجه عند دراسة تأثير التركيز حيث أنه زيادة التركيز يؤدي إلى تخلف أعداد أكثر من الجزيئات في محلول الصبغة بسبب زيادة تنافسها على عدد ثابت من المواقع الفعالة الموجودة على كمية معينة من المادة المازة فيقلل من كفاءة الامتزاز ومن ثم يؤدي إلى زيادة العشوائية.

الثانية: تتبع قيم (ΔS°) المحسوبة عند ظروف مختلفة لعملية الامتزاز نجد ما يأتي:
 إن قيم (ΔS°) وفي جميع الصبغات وعند تراكيز مختلفة تبقى تقريباً ثابتة وضمن المدى من درجات الحرارة بين (288-323 مطلقاً) والذي اختير في إنجاز هذه الدراسة. كذلك نجد أن قيمة (ΔS°) إذا ما تم مقارنتها مع قيمة (ΔS) في جميع الصبغات تكون أقل بكثير (أي ان قيم ΔS أكبر سالبية) وهذا يؤكد أن نظام الامتزاز هو أكثر انتظاماً عند حالة الاتزان في جميع الأنظمة المدروسة ومن الملاحظ أن كون قيم (ΔS°) سالبة يعطي إشارة إلى حالة الانتظام في النظام المدروس وكون قيمتها ثابتة ضمن المدى المختارة من درجات الحرارة وهذا يدعم أن النظام ذو طبيعة فيزيائية وان دور التغير في الانتروبي محدود في التأثير على سير عملية الامتزاز.

أما عندما تكون قيم (ΔS°) موجبة فإن التغير في الانتروبي دوراً مهماً في سير عملية الامتزاز ولهذا نلاحظ وبشكل كبير ان قيمة (ΔG°) التي تشترك مع (ΔS°) في جميع الصبغات تزداد قمتيها السالبة مع زيادة درجة الحرارة بالنسبة للصبغة الواحدة أي تزداد التلقائية للنظام المدروس مع زيادة درجة الحرارة.

1.10.3. استخدام ثابت لانكماير في حساب الدوال الترموداينميكية:

تعد قيم ثابت لانكماير (K_L) من الطرق الملائمة لحساب الدوال الترموداينميكية الظاهرية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة على سطح المادة المازة (الطين) ويمكن الحصول عليها من النتائج في الفقرة (1.11.3) والتي أدرجت في الجدول (30) إذ يمكن حساب قيم ثابت لانكماير (K_L) من حاصل ضرب (Q_{max}) في الثابت (b) وكما في المعادلة الآتية:

$$K_L = Q_{max} \times b \dots \dots (39)$$

ومن ثم استخدام معادلة فانن هوف بالتعبير التالي:

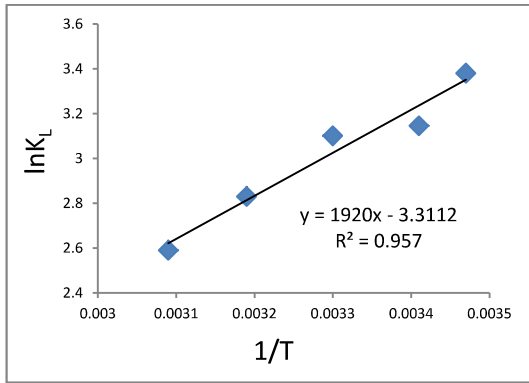
$$\ln K_L = (-\Delta H / RT) + C \dots \dots (40)$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيم (ΔH) من ميل الخط المستقيم الناتج من رسم العلاقة بين ($\ln K_L$) مقابل ($1/T$) ومن ثم حساب قيم (ΔS , ΔS° , ΔG°) وكما موضح بالمعادلات (38,9,7).

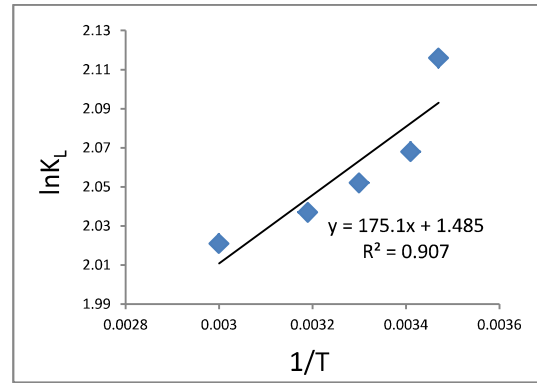
إن الفرق بين قيم الدوال الترموداينميكية التي تم حسابها باستخدام (K_L) عن تلك التي تم حسابها باستخدام ثابت الاتزان (K_C) هو أن الأخير تمثل النسبة بين كمية الصبغة الممتزة والمتبقية في المحلول عند تراكيز مختلفة لكل صبغة وفي مدى من الدرجات الحرارية.

أما قيم (K_L) فقد حسبت لمدى من التراكيز وفي نفس المدى من الدرجات الحرارية التي تم فيها حساب قيم (K_C).

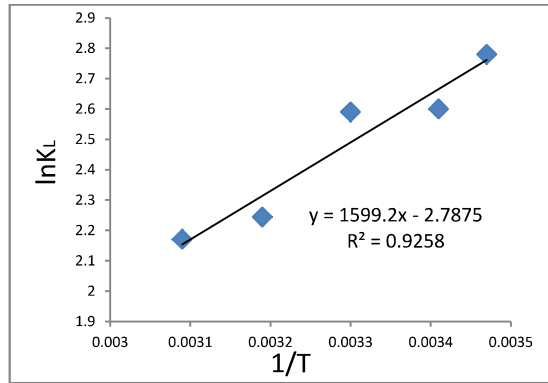
وقد أدرجت النتائج التي تم الحصول عليها من حساب الدوال الترموداينميكية باستخدام (K_L) في الجدول (30).



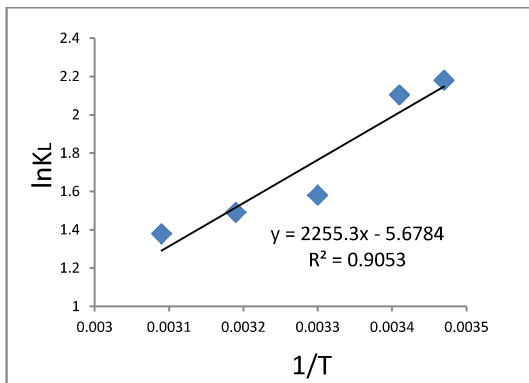
ثيرموداينمك لانكماير لصبغة (DMAR)



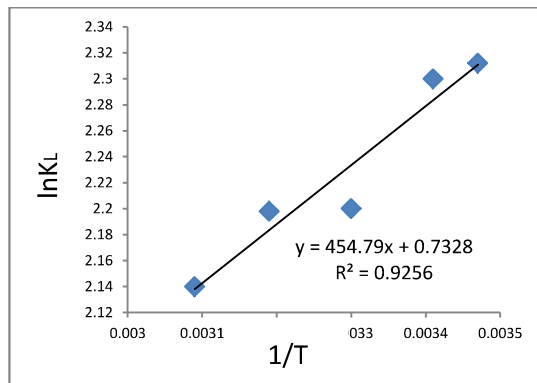
ثيرموداينمك لانكماير لصبغة (MAR)



ثيرموداينمك لانكماير لصبغة (TMAR)



ثيرموداينمك لانكماير لصبغة (BTABN)



ثيرموداينمك لانكماير لصبغة (MOPABN)

الشكل (14) يوضح العلاقة بين $\ln K_L$ ثابت لانكماير مقابل $1/T$

جدول (30) الدوال الترموداينمكية المحصل عليها من ثوابت لانكماير عند تركيز ($5 \times 10^{-4} M$) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400 م°) وعند pH الطبيعية

اسم الصبغة	Temp (K°)	K_L (l/g)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
MAR	288	8.304	-1.455	-5.068	12.5	-5.052
	293	7.911		-5.038	12.22	-4.965
	303	7.788		-5.170	12.68	-4.801
	313	7.668		-5.300	12.28	-4.648
	323	7.547		-5.427	12.29	-4.504
DMAR	288	29.408	-15.96	-8.095	-27.31	-55.42
	293	23.25		-7.663	-28.32	-54.47
	303	22.22		-7.811	-26.90	-52.67
	313	16.94		-7.364	-27.46	-50.99
	323	13.33		-6.955	-27.88	-49.41
TMAR	288	16.12	-13.29	-6.656	-23.03	-46.14
	293	13.51		-6.333	-23.74	-45.35
	303	13.33		-6.524	-22.33	-43.86
	313	9.652		-6.026	-23.20	-42.46
	323	8.771		-5.830	-23.095	-41.14
MOPABN	288	10.09	-3.780	-5.535	6.093	-13.12
	293	10.07		-5.612	6.252	-12.90
	303	11.19		-5.542	5.815	-12.47
	313	9.00		-5.719	6.194	-12.07
	323	8.54		-5.746	6.086	-11.70
BTABN	288	8.849	-18.74	-5.219	-46.94	-65.06
	298	8.196		-5.122	-46.47	63.95
	303	4.50		-3.778	-49.37	-61.84
	313	4.44		-3.877	-47.48	-59.87
	323	3.968		-3.700	-46.56	-58.01

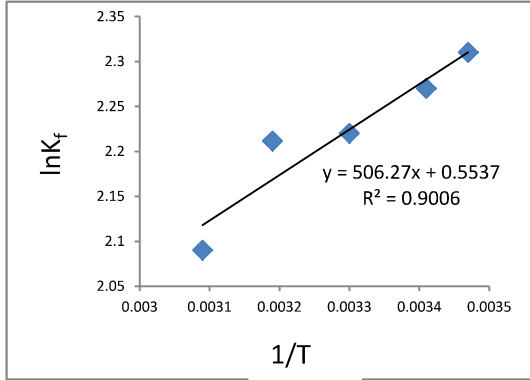
ومن خلال النظر إلى النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (30) نجد ان قيم الدوال الترموداينميكية المحصل عليها تتفق في نمط تغيرها مع ما تم الحصول عليه من الجداول السابقة إذ إن عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة وذات طبيعة فيزيائية وكما ملاحظ من قيمة (ΔH) وإشارتها السالبة. كما تشير قيم (ΔS°) و (ΔS) إلى أن الامتزاز يزيد من حالة الانتظام في النظام المدروس فضلاً عن أن زيادة درجة الحرارة تزيد من العشوائية للنظام. كما أن قيم (ΔS) تكون وبشكل تقريبي أكبر من قيم (ΔS°) وهذا يشير إلى أن النظام (صبغة - الطين) يكون أكثر انتظاماً عند وصوله إلى حالة الاتزان. كذلك نجد ان قيم (ΔG°) سالبة مما يعني إمكانية حدوث عملية الامتزاز تلقائياً ونقل التلقائية مع زيادة درجة الحرارة.

2.10.3. حساب الدوال الترموداينميكية من ثابت فرنديخ

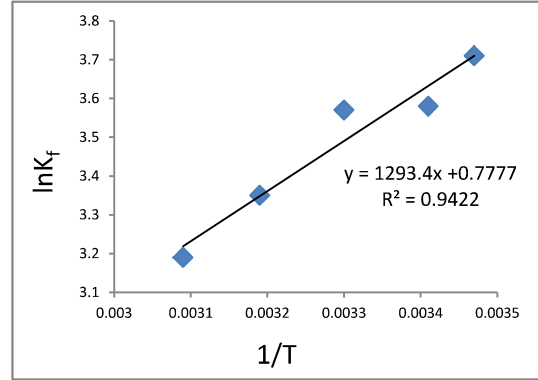
يعد (K_f) أحد ثوابت أيزوثيرم فرنديخ والذي له علاقة بسعة الامتزاز. لذلك فإنه من المعتقد ان يكون له علاقة مباشرة مع قيم ثابت الاتزان. وبناءً على ذلك ومن دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت أيزوثيرمات الامتزاز يمكن حساب الدوال الترموداينميكية بالاستعانة من تأثير درجة الحرارة على ثابت فرنديخ (K_f). إذ يمكن حساب قيم (ΔH) من العلاقة الآتية:

$$\ln K_f = (-\Delta H/RT) + C \dots\dots\dots(41)$$

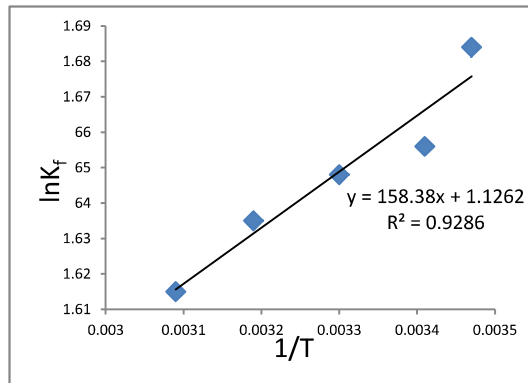
ومن ثم حساب قيم ($\Delta S, \Delta S^\circ, \Delta G^\circ$) من المعادلات (38,9,7) وكما ذكرنا سابقاً. ان الفرق بين قيم (K_f) و (K_c) ان القيمة الأخيرة حسبت عند درجات حرارية مختلفة أما قيمة (K_f) لمدى من التراكيز وعند درجات حرارية مختلفة. وقد أدرجت قيم الدوال الترموداينميكية التي تم حسابها من قيم (K_f) أدرجت في الجداول (31).



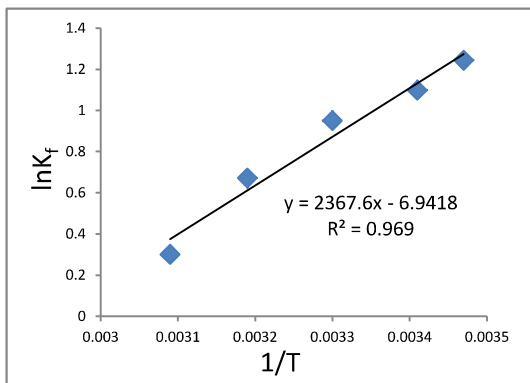
ثيرموداينمك فرندلخ لصبغة (DMAR)



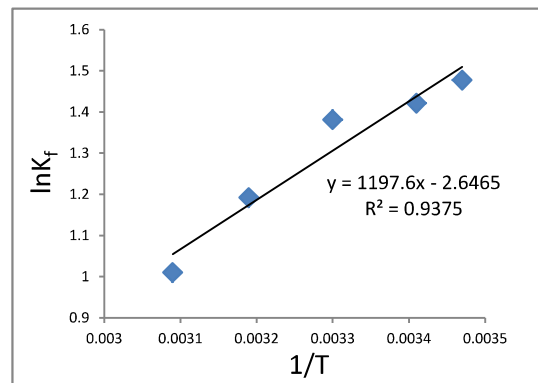
ثيرموداينمك فرندلخ لصبغة (MAR)



ثيرموداينمك فرندلخ لصبغة (TMAR)



ثيرموداينمك فرندلخ لصبغة (BTABN)



ثيرموداينمك فرندلخ لصبغة (MOPABN)

الشكل (15) يوضح العلاقة بين $\ln K_f$ لثابت فرندلخ مقابل $1/T$

جدول (31) الدوال الترموداينميكية المحصل عليها من ثوابت لفرندلخ عند تركيز ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) ووزن (0.075g) من بنتونايت الصحراء الغربية المعالج (400° م) وعند pH الطبيعية

أسم الصبغة	Temp (K°)	K _f	ΔH (kj.mol ⁻¹)	ΔG° (kj.mol ⁻¹)	ΔS° (j.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔS (j.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
MAR	288	40.951	-10.75	-8.884	-6.479	-37.32
	293	35.971		-8.727	-6.904	-36.68
	303	35.57		-8.997	-5.785	-35.47
	313	28.720		-8.737	-6.431	-34.45
	323	24.335		-8.571	-6.746	-33.28
DMAR	288	10.132	-4.208	-5.544	4.604	-14.61
	293	9.684		-5.530	4.511	-14.36
	303	9.242		-5.600	4.594	-13.88
	313	9.168		-5.766	5.926	-13.44
	323	8.085		-5.561	4.260	-13.02
TMAR	288	5.391	-1.316	-4.033	9.402	-4.569
	293	5.242		-4.035	9.279	-4.491
	303	5.197		-4.151	9.356	-4.343
	313	5.134		-4.256	9.057	-4.204
	323	5.029		-4.337	9.325	-4.074
MOPABN	288	4.381	-9.951	-3.537	-22.27	-34.55
	293	4.142		-3.461	-22.50	-33.96
	303	3.98		-3.479	-21.35	-32.84
	313	3.296		-3.103	-21.894	-31.79
	323	2.770		-2.734	-22.40	-30.80
BTABN	288	3.468	-19.679	-2.977	-58.04	-68.32
	293	3.000		2.676-	-58.03	-67.16
	303	2.587		-2.394	57.92	-64.94
	313	1.958		-1.748	-57.92	-62.87
	323	1.352		-0.809	-58.44	-60.62

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها والمدرجة في الجدول (31) نجد أن الدوال الترموداينميكية لنظام الامتزاز قيد الدراسة والمحسوبة باستخدام ثابت فرندلخ (K_f) تتغير بنمط مشابه لما تم ملاحظته لتلك المحسوبة من قيم ثابت لانكماير وقيم ثابت الاتزان (K_C) إلا أن قيمتها تكون أكبر سالبية لاسيما فيما يتعلق بقيم (ΔS) و (ΔS°) والتي تشير إلى انتظام أكبر في حالة الاتزان وخلال سير التفاعل يصاحبها انبعاث أكبر في كمية الحرارة الناتجة من ارتباط الصبغة بسطح المادة المازة وذلك من خلال حساب معدل قيم (ΔH) عند تراكيز مختلفة. فيما تتفق قيم (ΔG°) كثيراً مع تلك المحسوبة من (K_C) و (K_L).

ان هذا التوافق بين قيم الدوال الترموداينميكية المحسوبة في الحالات الثلاث والتي نوقشت أعلاه في نمط التغير إنما يدل على إمكانية حساب الدوال الترموداينميكية من تطبيق أيزوثيرمي لانكماير وفرندلخ بنجاح على نظام (الصبغة أحادية الأزو - المادة المازة (الطين)) قيد الدراسة.

Adsorption isotherm**11.3. أيزوثيرمات الامتزاز:**

تعد الأيزوثيرمات علاقات رياضية يتم اشتقاقها وتطويرها لوصف نظام امتزاز معين من خلال افتراضات محددة والتي تعد مصدراً جيداً للحصول على بيانات لها علاقة بطبقة الأنظمة المختلفة من خلال حساب بعض الثوابت الخاصة بكل أيزوثيرم⁽⁷¹⁾.

هنالك عدد من المضامين العملية التي تمتلكها أيزوثيرمات الامتزاز وهي كالتالي:

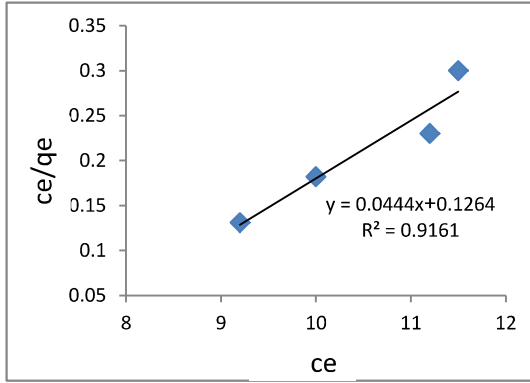
- 1- يمكن أن تجهز الباحث بمعلومات قيمة حول سير نظام الامتزاز.
- 2- فاعلية المادة المازة المختارة لدراسة معينة في ازالة بعض الملوثات وسعة امتزازها.
- 3- وكذلك تساعد في تقييم مدى ملاءمة القيمة الاقتصادية للمادة المازة في تطبيقات تجارية معينة للوحدات الصناعية الكبيرة والمستخدمه في المعالجات المختلفة لا سيما في عملية حماية البيئة من التلوث بالمواد الخطرة والسامة والتي ينتج عنها ضرر كبير بالمياه والتربة والنبات والحيوان ثم الانسان.

وفي هذه الدراسة اختيرت اربعة نماذج من معادلات الأيزوثيرمات لغرض تطبيقها على البيانات التجريبية لعملية الامتزاز هم أيزوثيرم فرنديخ ولانكماير وتيمكن وأيزوثيرم D-R. وقد أنجزت هذه الدراسة باستخدام المادة المازة الطين (بنتونايت الصحراء الغرالمعالج عند 400 م°) والتي تم اعتمادها في هذا البحث وعند درجات حرارية مختلفة. وقد تم احتساب ثوابت هذه الأيزوثيرمات في مدى معين من التراكيز (68.2-184.8 mg/L) وعند (5) درجات حرارية تراوحت بين (323-288 درجة مطلقة). والهدف من ذلك هو استخدام ثوابت هذه الأيزوثيرمات في حساب الدوال الثيرموداينميكية للامتزاز وبالطريقة التي سوف يتم توضيحها لاحقاً. وقد طبقت معادلات هذه الأيزوثيرمات على البيانات العملية للامتزاز من خلال اعتماد المعادلات رقم (10-17) والمذكورة في الفقرات رقم (1.12.1-4.12.1).

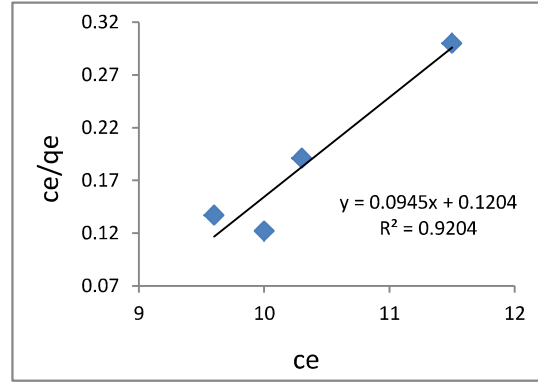
Langmuir isotherm**1.11.3. أيزوثيرم لانكماير:**

يعد هذا النموذج من الأيزوثيرمات المهمة والأكثرها شيوعاً وتطبيقاً والتي تجهز الباحثين بمعلومات قيمة عن اقصى قابلية للمادة المازة على استيعاب مادة ممتزة معينة وذلك من خلال افتراض تكوين طبقة احادية على سطحها ممثلة بقيمة ($Q_{max}(mg/g)$) اضافة لذلك فأنها تعطي فكرة عن قوة ارتباط هذه المادة الممتزة بالسطح الصلب الماز والتي يعبر عنها بالثابت $b(L/mg)$. 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 نفس المدى المذكور سابقاً وقد تم حساب قيم ثوابت هذا الأيزوثيرم (b و Q_{max}) من ميل ومقطع العلاقات المستقيمة على التوالي المحصل عليها من معادلة (10) وقد ادرجت قيم هذه البيانات في الجدول رقم (32).

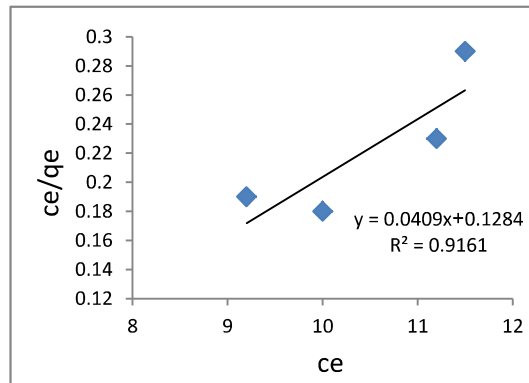
ويمكن ادراج خلاصة التغيرات التي تم استنباطها من تطبيق معادلة هذا الأيزوثيرم على نظام (صبغة-طين) قيد الدراسة والموضحة في النتائج المعروضة في الجدول (32) وكما يأتي:



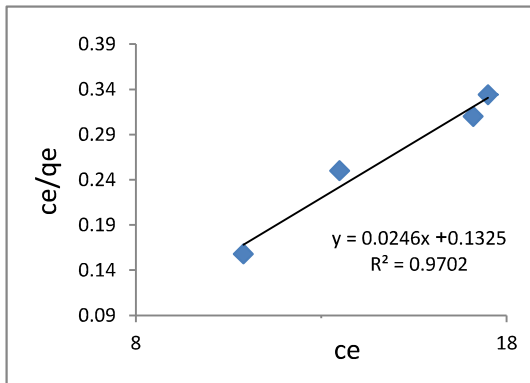
لانكماير 20 C°



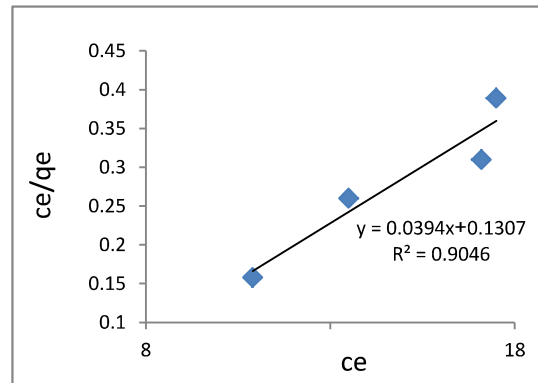
لانكماير 15 C°



لانكماير 30 C°

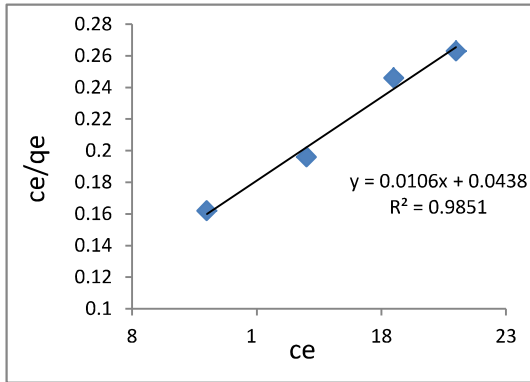


لانكماير 50 C°

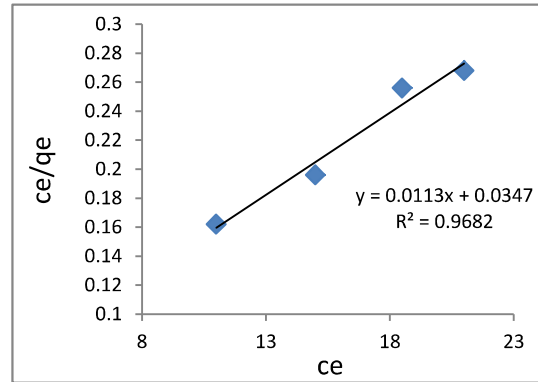


لانكماير 40 C°

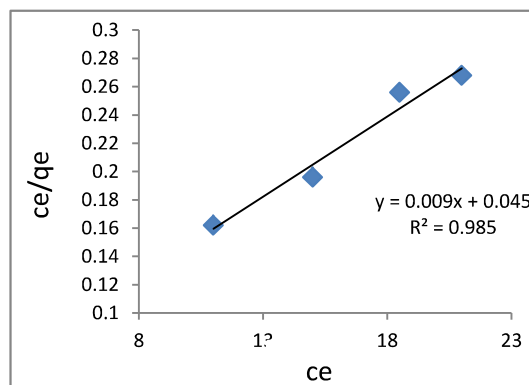
الشكل (16) يوضح أيزوثيرم لامتزاز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج



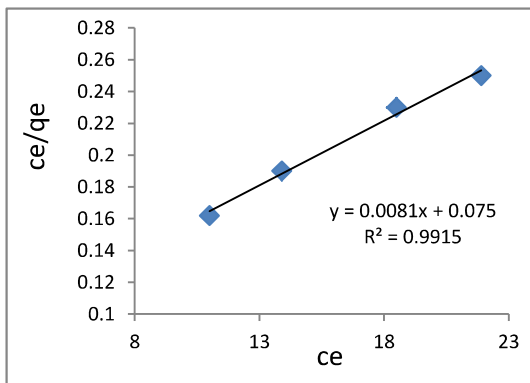
لانكماير 20 C°



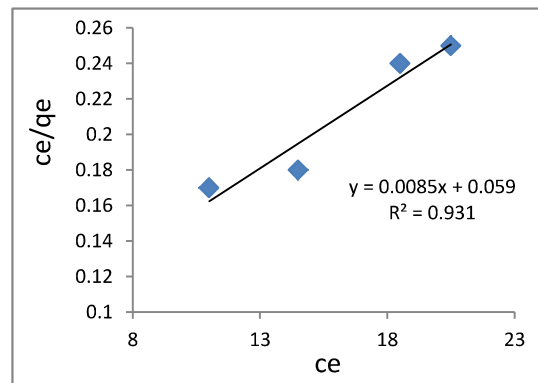
لانكماير 15 C°



لانكماير 30 C°

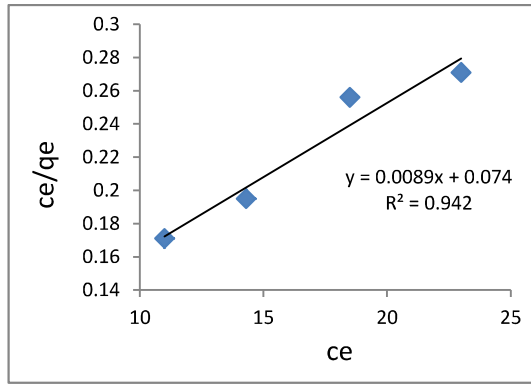


لانكماير 50 C°

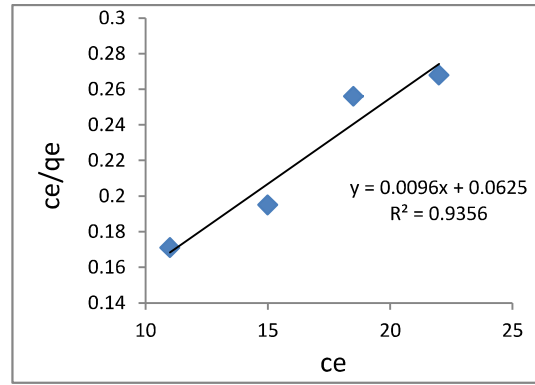


لانكماير 40 C°

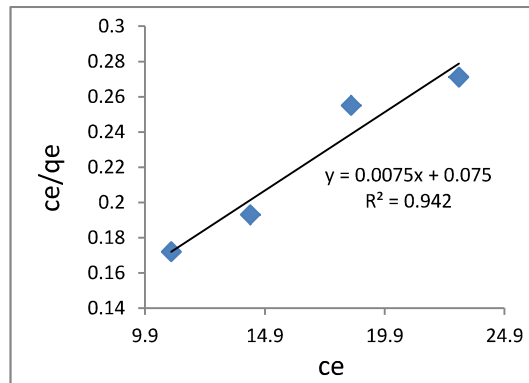
الشكل (17) يوضح أيزوثيرم لامتناز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج



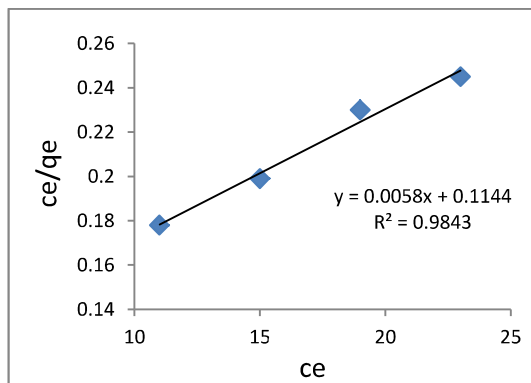
لانكماير 20 C°



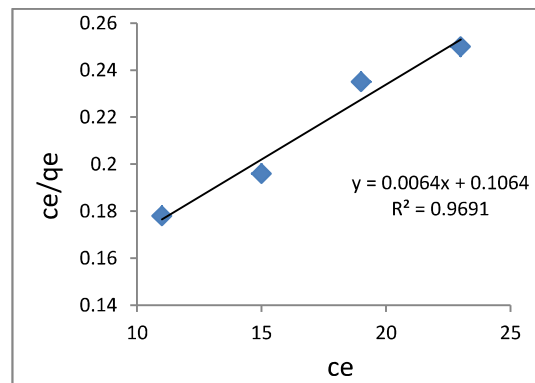
لانكماير 15 C°



لانكماير 30 C°

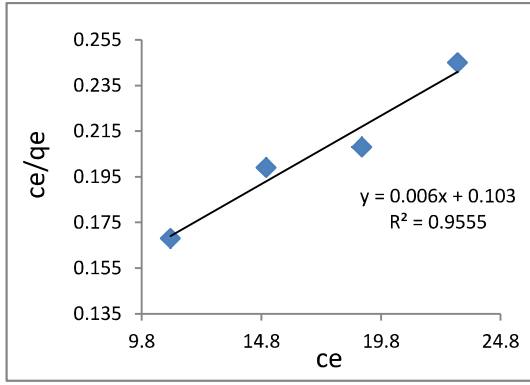


لانكماير 50 C°

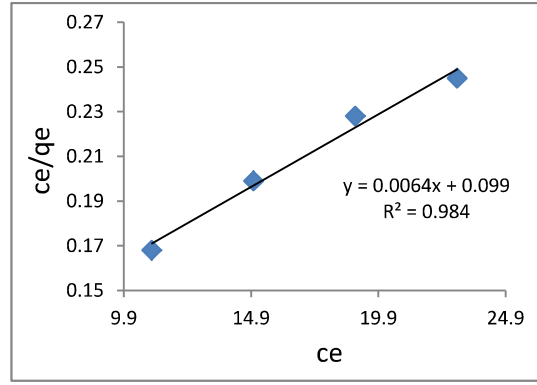


لانكماير 40 C°

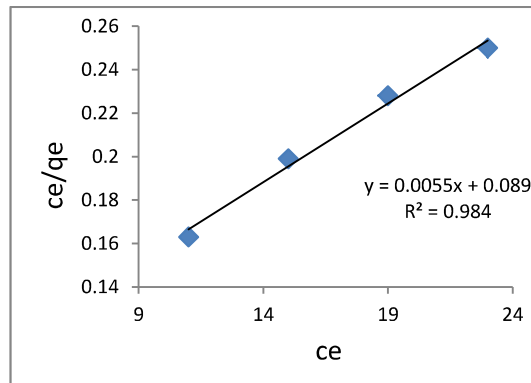
الشكل (18) يوضح أيزوثيرم لامتناز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج



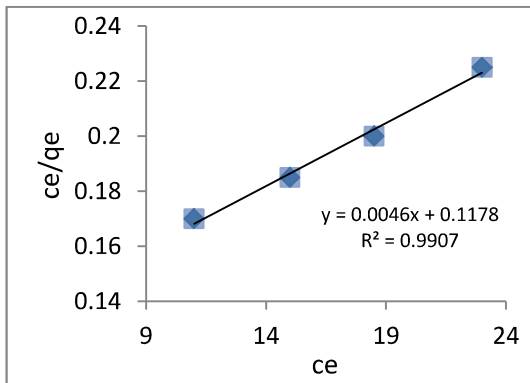
لانكماير 20 C°



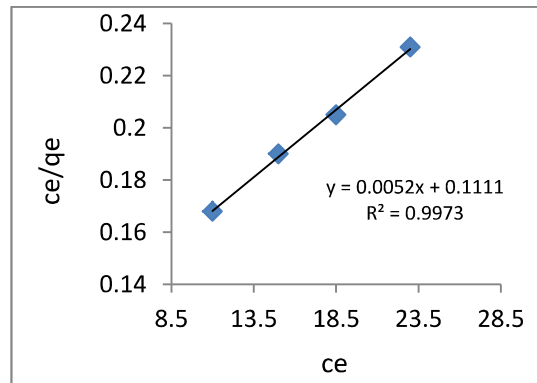
لانكماير 15 C°



لانكماير 30 C°

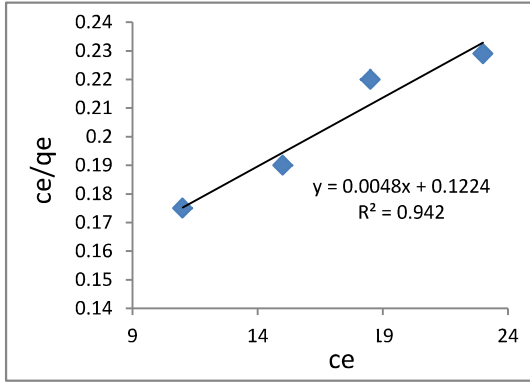


لانكماير 50 C°

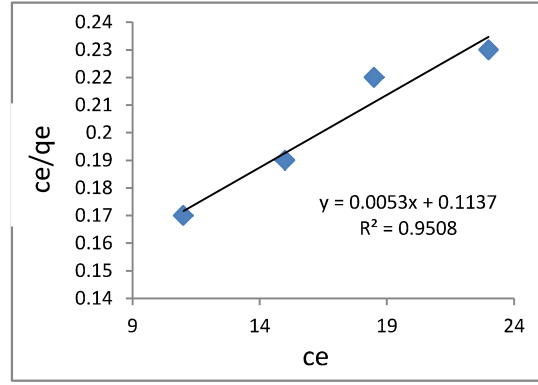


لانكماير 40 C°

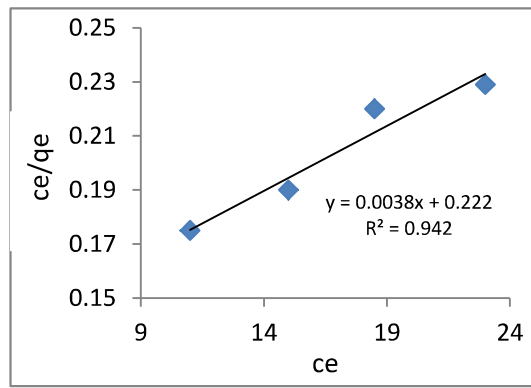
الشكل (19) يوضح أيزوثيرم لامتزاز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج



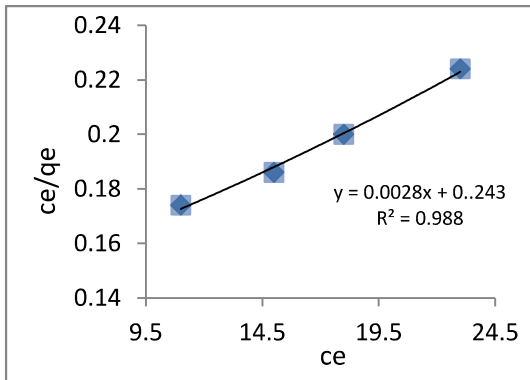
لانكماير 20 C°



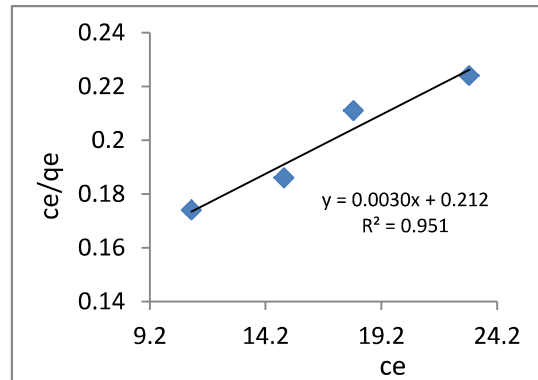
لانكماير 15 C°



لانكماير 30 C°



لانكماير 50 C°



لانكماير 40 C°

الشكل (20) يوضح أيزوثيرم لامتنزاز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج

جدول (32) 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
MAR	288	0.785	10.58	0.9572
	293	0.351	22.52	0.9571
	303	0.318	24.44	0.9503
	313	0.302	25.38	0.9511
	323	0.185	40.65	0.9848
DMAR	288	0.323	90.90	0.9838
	293	0.232	100.0	0.9823
	303	0.200	111.1	0.9924
	313	0.144	117.6	0.9648
	323	0.106	125.0	0.9954
TMAR	288	0.145	111.1	0.9669
	293	0.108	125.0	0.9705
	303	0.100	133.3	0.9643
	313	0.056	166.6	0.9843
	323	0.043	200.0	0.9919
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 (32) يمكن ادراج النقاط الآتية:

1- ان نموذج معادلة أيزوثيرم لانكماير يعد جيداً لانطباقه على البيانات العملية لامتنزاز 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 $(0.9984-0.9572)$ 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 سبب ذلك إلى أن زيادة درجة الحرارة يمكن ان يحفز مواقع جديدة على سطح المادة المازة تؤهلها للارتباط بالمادة الممتزة فتزداد بذلك سعة الامتنزاز بغض النظر عن قوى التداخل بين الجزئيات الممتزة إذ ان قيم اقصى سعة الامتنزاز (Q_{max}) لا تعتمد على طبيعة المادة المازة لوحدها وإنما على أمور أخرى تتعلق بطبيعة نظام الامتنزاز ومنها طبيعة المادة الممتزة والمجاميع الفعالة المرتبطة بها وشكلها الهندسي والمساحة السطحية التي يمكن ان تغطيها هذه الجزئيات وطريقة ارتباطها بالسطح الماز فيما إذا كان عمودياً أو أفقياً. وكذلك نوع التداخلات التي تحدد مدى ميول الجزئية إلى السطح الصلب أو المحلول. كل هذه الأمور وغيرها تتحكم بطبيعة الارتباط بالسطح وتحديد سعة اقصى امتنزاز التي يمكن أن يقابلها السطح الصلب في نظام معين.

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 الجزئية 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 الامتنزاز هي من نوع قوى فاندر فالز. من جهة ثانية يمكن من خلال قيمة (b) المحصل عليها التعرف على شكل الأيزوثيرم المحصل عليه ومدى نجاح تطبيقه على البيانات العملية التي تم الحصول عليها من دراسة نظام الامتنزاز.

ويعد ثابت عامل الفصل (R_L) هو مثال على ذلك والذي هو قيمة مطلقة مجردة من الوحدات يمكن حسابه من المعادلة الآتية ^(102,145,146):

$$R_L = 1/(1+(b * C_i)) \dots\dots\dots(42)$$

إذ ان (C_i) هو قيمة التركيز الابتدائي للصبغة (mg/L)
 (b) وثابت لانكماير (طاقة التآصر)

إذ يمكن من خلال قيمة (R_L) الإشارة إلى مدى قبول شكل الأيزوثيرم المحصل عليه. فهو يعد غير مفضل عندما تكون قيمة $R_L > 1$ أو خطياً عندما $R_L = 1$ في حين يكون مفضلاً ومقبولاً عندما تكون قيمة ضمن المدى $0 < R_L < 1$ ويكون الامتزاز لا عكسياً في حالة كون $R_L = 0$. وعند تطبيق المعادلة رقم (42) لحساب قيمة (R_L) للأنظمة قيد الدراسة نحصل على النتائج المدرجة في الجداول (33-37)

جدول (33) حساب ثابت b , R_L لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتزاز

الصبغات عند 15 °م

اسم المركب	$b(L/mg)$	$C_i(mg/L)$	R_L
MAR	0.786	136.8	0.0092
		114.0	0.0110
		91.2	0.0137
		68.2	0.0183
DMAR	0.323	145.2	0.0208
		121.0	0.0249
		96.8	0.0309
		72.6	0.0409
TMAR	0.145	153.6	0.0429
		128	0.0511
		102.4	0.0628
		76.8	0.0823
MOPABN	0.65	166.8	0.0913
		139.0	0.0109
		111.2	0.0136
		83.4	0.0181
BTABN	0.044	184.8	0.1095
		154	0.1286
		123.2	0.1557
		92.4	0.1974

جدول (34) حساب ثابت b , R_L لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتراز
الصبغات عند 20 °م

اسم المركب	$b(L/mg)$	$C_i(mg/L)$	R_L
MAR	0.351	136.8	0.0204
		114.0	0.0243
		91.2	0.0302
		68.2	0.0400
DMAR	0.232	145.2	0.0288
		121.0	0.0343
		96.8	0.0426
		72.6	0.0560
TMAR	0.180	153.6	0.0568
		128	0.0674
		102.4	0.0820
		76.8	0.1075
MOPABN	0.064	166.8	0.0856
		139.0	0.1010
		111.2	0.1230
		83.4	0.1577
BTABN	0.032	184.8	0.1446
		154	0.1686
		123.2	0.2023
		92.4	0.2527

جدول (35) حساب ثابت b , R_L لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتراز
الصبغات عند 30 °م

اسم المركب	$b(L/mg)$	$C_i(mg/L)$	R_L
MAR	0.318	136.8	0.0224
		114.0	0.0268
		91.2	0.0333
		68.2	0.0440
DMAR	0.200	145.2	0.0332
		121.0	0.0396
		96.8	0.0491
		72.6	0.0644
TMAR	0.100	153.6	0.0611
		128	0.0724
		102.4	0.0889
		76.8	0.1152
MOPABN	0.061	166.8	0.0894
		139.0	0.1054
		111.2	0.1284
		83.4	0.1642
BTABN	0.017	184.8	0.2414
		154	0.2763
		123.2	0.3231
		92.4	0.3889

جدول (36) حساب ثابت b , R_L لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتراز
الصبغات عند 40 °م

اسم المركب	$b(L/mg)$	$C_i(mg/L)$	R_L
MAR	0.302	136.8	0.0234
		114.0	0.0282
		91.2	0.0350
		68.2	0.0463
DMAR	0.135	145.2	0.0485
		121.0	0.0576
		96.8	0.0710
		72.6	0.0925
TMAR	0.056	153.6	0.1042
		128	0.1224
		102.4	0.1484
		76.8	0.1886
MOPABN	0.045	166.8	0.1175
		139.0	0.1137
		111.2	0.1665
		83.4	0.2103
BTABN	0.013	184.8	0.2939
		154	0.3331
		123.2	0.3843
		92.4	0.4542

جدول (37) حساب ثابت b , R_L لأيزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتراز الصبغات عند 50 °م

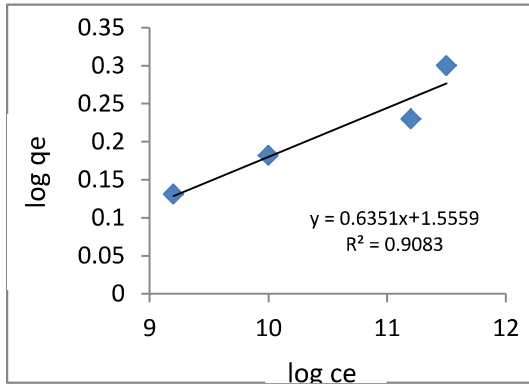
اسم المركب	$b(L/mg)$	$C_i(mg/L)$	R_L
MAR	0.185	136.8	0.0380
		114.0	0.0452
		91.2	0.0559
		68.2	0.0734
DMAR	0.933	145.2	0.0073
		121.0	0.0087
		96.8	0.0109
		72.6	0.0145
TMAR	0.043	153.6	0.1314
		128	0.1537
		102.4	0.1850
		76.8	0.2324
MOPABN	0.038	166.8	0.1362
		139.0	0.1591
		111.2	0.1913
		83.4	0.2390
BTABN	0.011	184.8	0.3297
		154	0.3711
		123.2	0.4245
		92.4	0.4959

من خلال التدقيق في النتائج المذكورة في الجداول السابقة (33-37) نجد ما يأتي:

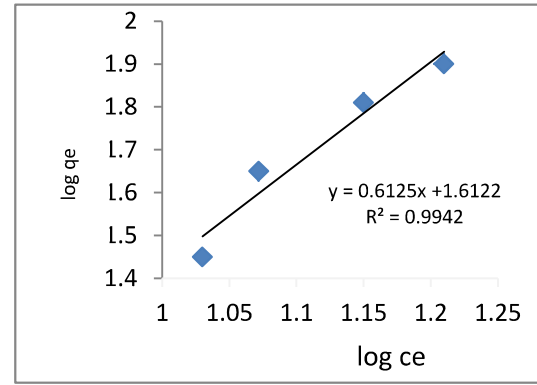
- 1- ان جميع قيم (R_L) المحسوبة وعند جميع التراكيز الابتدائية ($184.8-68.2 \text{ mg/L}$) وفي درجات حرارية مختلفة ($323-288 \text{ K}^\circ$) كانت ضمن المدى ($0 < R_L < 1$) وهذا يشير إلى كون الامتزاز مفضلاً وضمن المديات التي تم اختيارها لإنجاز هذه الدراسة.
- 2- من ملاحظة النتائج نجد أن قيمة (R_L) تتناقص مع زيادة التركيز الابتدائي وهذا يجعلها تقترب بدرجة كبيرة من الشكل اللاعكسي (R_L) تساوي صفر مما يدل على كفاءة النظام الحالي في دراسة الامتزاز في التراكيز الواطئة.
- 3- تزداد قيمة (R_L) مع زيادة درجة الحرارة وتكون قريبة من الشكل غير المفضل والذي تجتاز فيه قيمة (R_L) الواحد الصحيح وفي هذه الحالة يمكن أن تعطي إشارة إلى الطبيعة الفيزيائية لنظام الامتزاز المدروس وكما ذكرنا سابقاً فإن زيادة درجة الحرارة تضعف قوى الارتباط بين الصبغة والمادة المازة وتشجع الهجرة المعاكسة لجزيئات الصبغة باتجاه المحلول.

2.11.3. أيزوثيرم فرندلخ: Freundlich isotherm

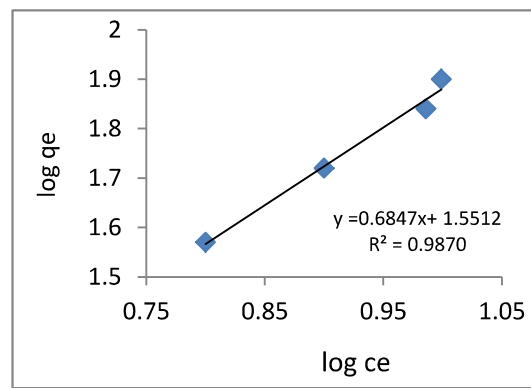
طبقت معادلة هذا الأيزوثيرم على الأصباغ الخمسة المختارة والتي تم ذكرها في الجدول (4) من البحث وعند درجات حرارية مختلفة ($323-288 \text{ K}^\circ$) وباستخدام المادة المازة (الطين المعالج) وذلك من خلال رسم العلاقة بين ($\text{Log } q_e$) مقابل ($\text{Log } c_e$) المعادلة (12) في الفقرة (2.12.1) وقد تم حساب قيم ثوابت فرندلخ (n) و (K_f) من ميل الخطوط المستقيمة والمقطع المحصل عليها والمبينة في الأشكال (21-25) وأدرجت قيم الثوابت المحسوبة من تطبيق هذا الأيزوثيرم في الجدول رقم (38) وكانت كالاتي.



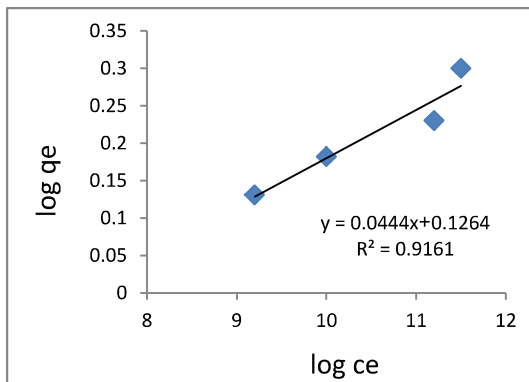
فرنديلخ 20 C°



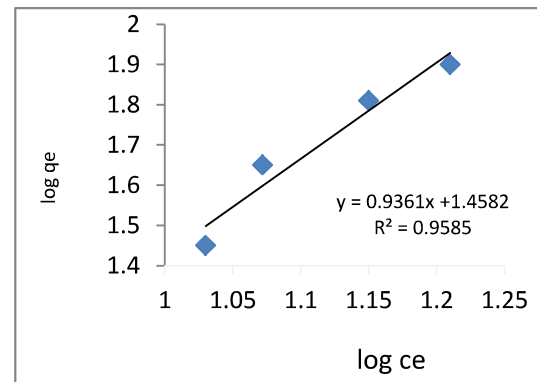
فرنديلخ 15 C°



فرنديلخ 30 C°

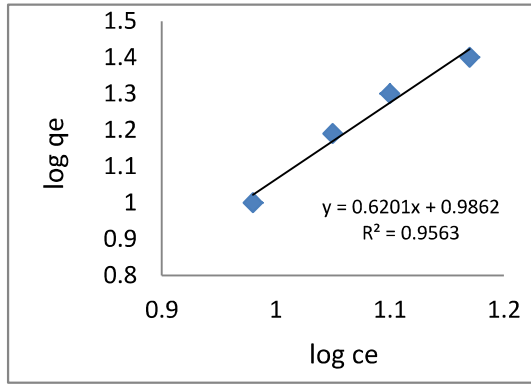


فرنديلخ 50 C°

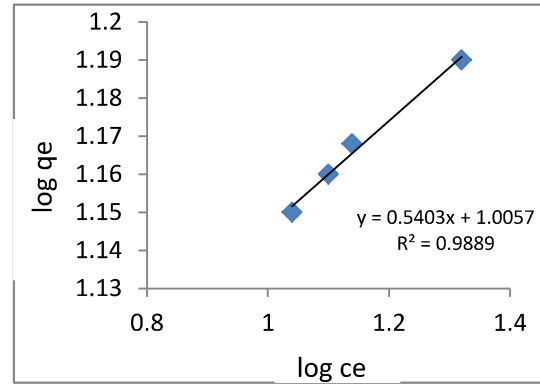


فرنديلخ 40 C°

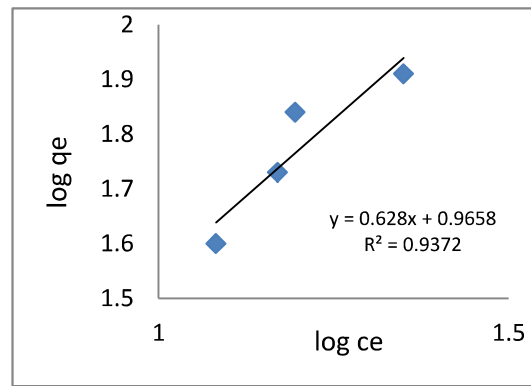
الشكل (21) أيزوثيرم فرنديلخ لامتزاز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج



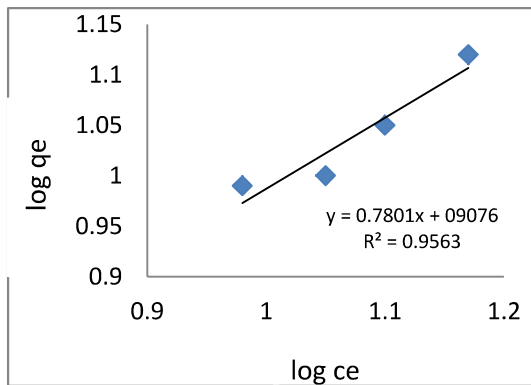
فرنديلخ 20 C°



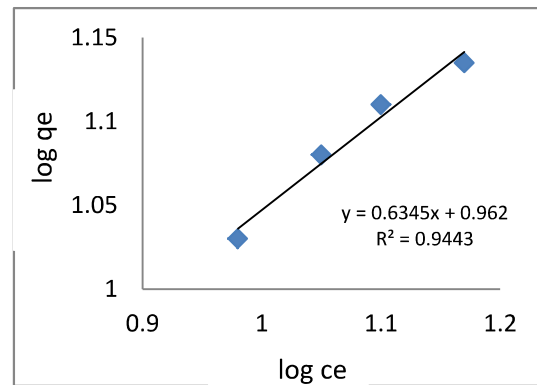
فرنديلخ 15 C°



فرنديلخ 30 C°

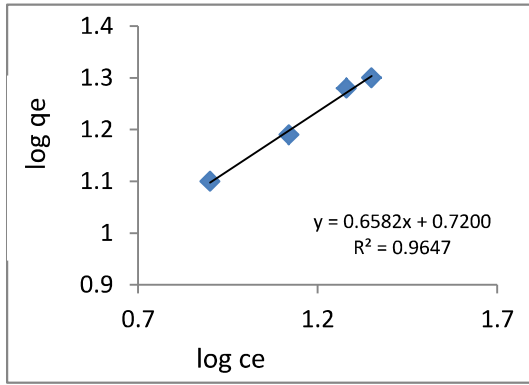


فرنديلخ 50 C°

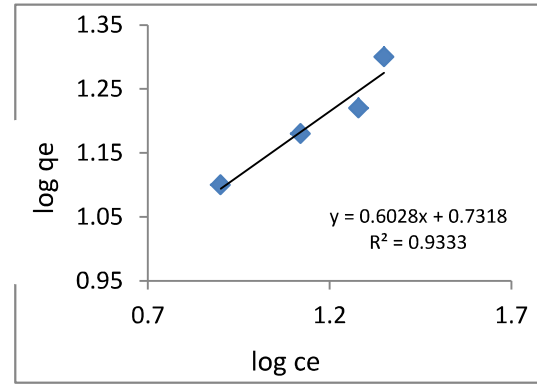


فرنديلخ 40 C°

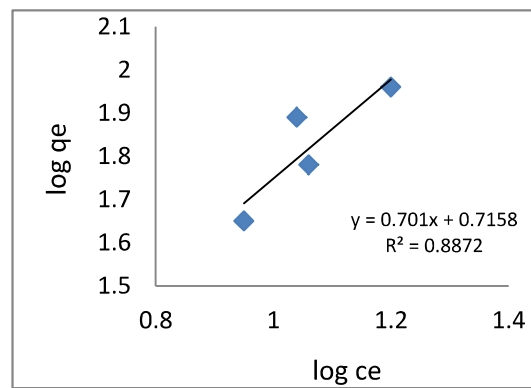
الشكل (22) أيزوثيرم فرنديلخ لامتماز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج



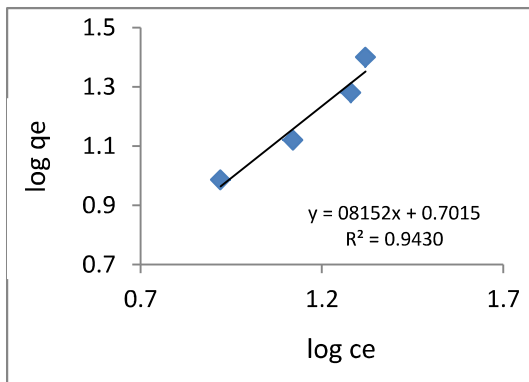
فرنديلخ 20 C°



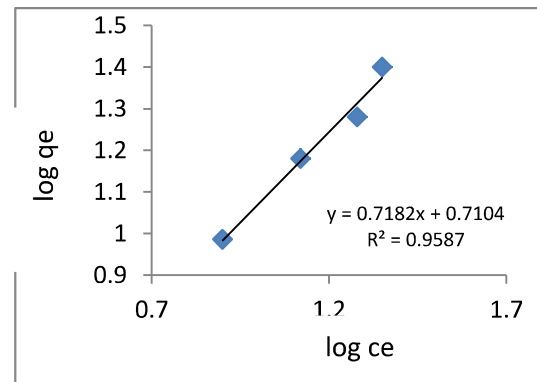
فرنديلخ 15 C°



فرنديلخ 30 C°

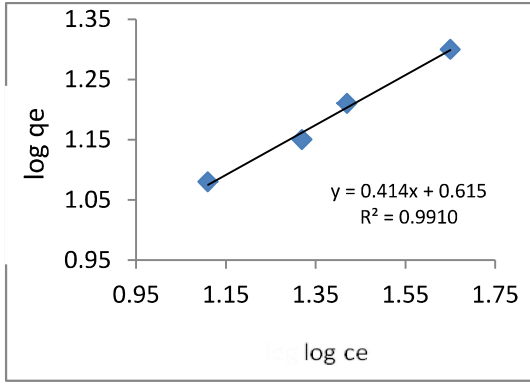


فرنديلخ 50 C°

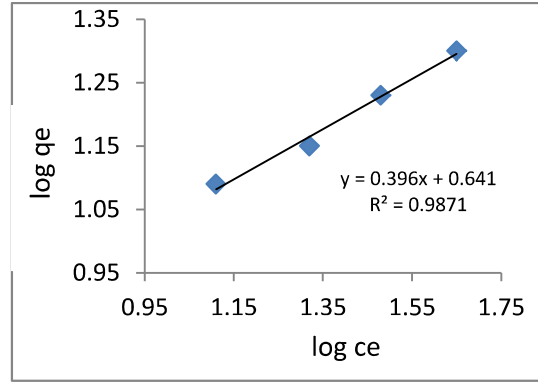


فرنديلخ 40 C°

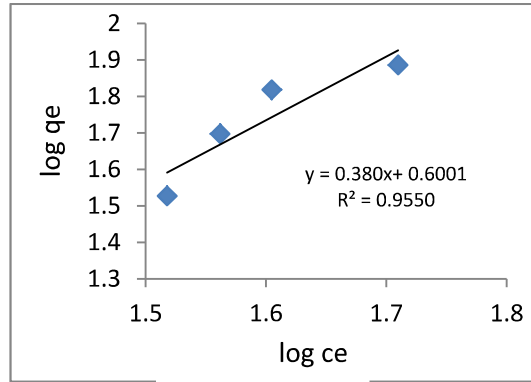
الشكل (23) أيزوثيرم فرنديلخ لامتزاز الصبغة (TMAR) على البنتونات المعالج



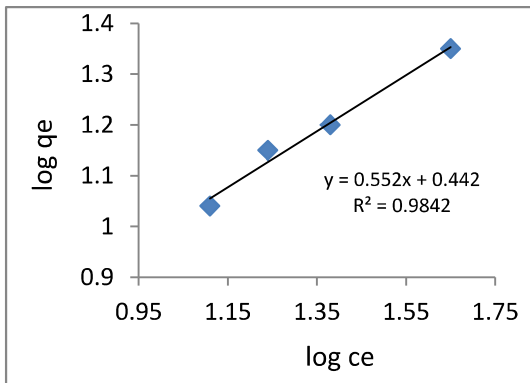
فرنديلخ 20 C°



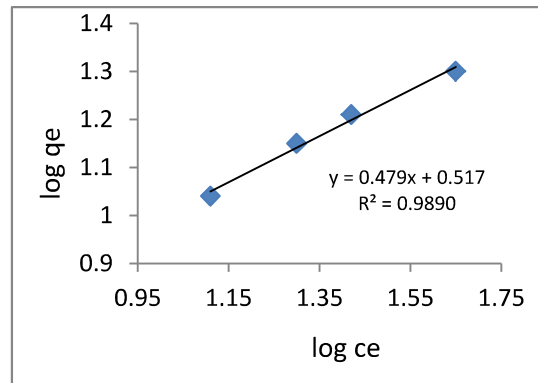
فرنديلخ 15 C°



فرنديلخ 30 C°

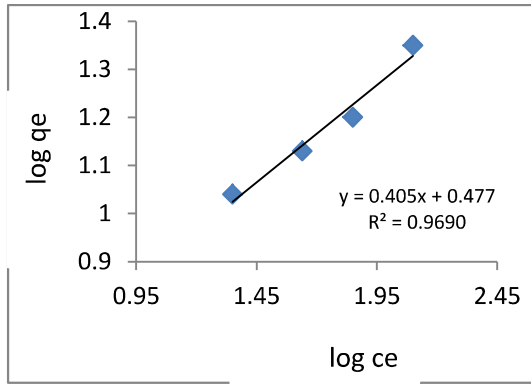


فرنديلخ 50 C°

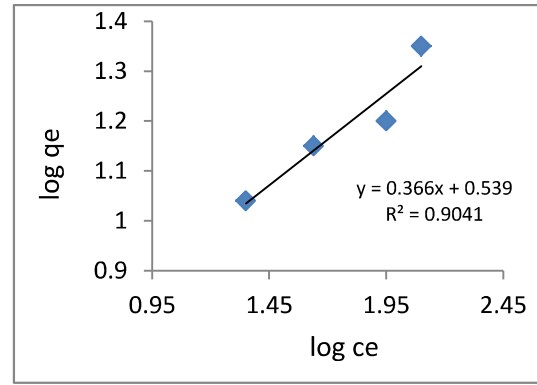


فرنديلخ 40 C°

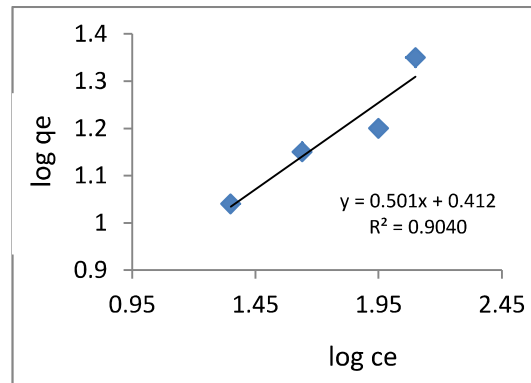
الشكل (24) أيزوثيرم فرنديلخ لامتزاز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج



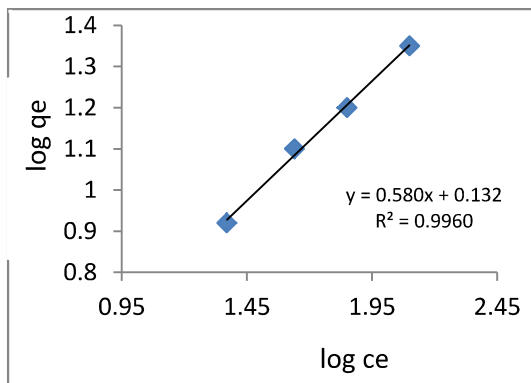
فرنديلخ 20 C°



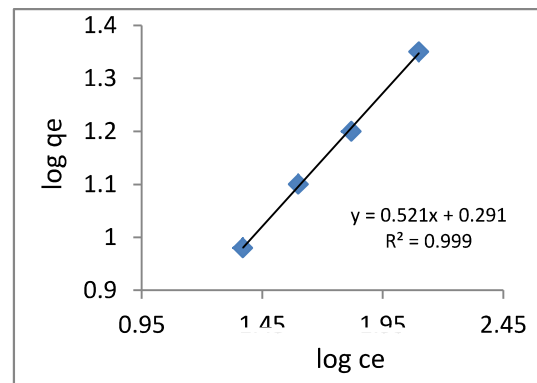
فرنديلخ 15 C°



فرنديلخ 30 C°



فرنديلخ 50 C°



فرنديلخ 40 C°

الشكل (25) أيزوثيرم فرنديلخ لامتزاز الصبغة (BTABN) على البنتونيت المعالج

جدول (38) قيم ثوابت فرندلخ (K_f, n) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتزاز

اسم المركب	Temp(C°)	n	K_f	R
MAR	15	1.63	40.951	0.9971
	20	1.57	35.971	0.9531
	30	1.460	35.570	0.9937
	40	1.06	28.720	0.9790
	50	1.04	24.335	0.9939
DMAR	15	1.85	10.132	0.9944
	20	1.61	9.684	0.9779
	30	1.59	9.242	0.9944
	40	1.57	9.168	0.9717
	50	1.28	8.085	0.9779
TMAR	15	1.65	5.391	0.9660
	20	1.51	5.242	0.9821
	30	1.42	5.197	0.9419
	40	1.39	5.134	0.9791
	50	1.22	5.029	0.9710
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 (38) نجد ما يأتي:

ينطبق نموذج أيزوثيرم فرنديلخ 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 الأنموذج الرياضي والاستفادة من ثوابته في تفسير طبيعة النظام.

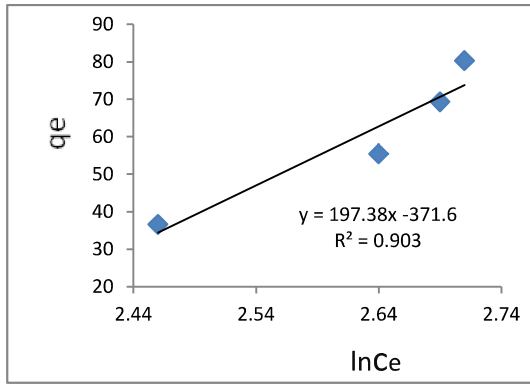
تشير أغلب النتائج ان قيم (n) والتي لها علاقة بشدة الامتزاز تتناقص مع زيادة درجة الحرارة (مع وجود بعض الشواذ) فضلا عن ذلك فإن ارتفاع قيم (n) عن الواحد تمثل امتزازاً مفضلاً وجيداً^(147,79,37)، ان كلا الأمرين السابقين يعطيان دليلاً على كون نظام الامتزاز المدروس فيزيائياً. تشير قيم الثابت (K_f) الذي له علاقة بسعة الامتزاز ان زيادة درجة الحرارة يضعف من طاقة ارتباط جزيئات الصبغة ويعود بها من السطح الماز إلى المحلول المائي فيقلل بذلك من سعة الامتزاز. وهذا يتفق مع ما تمت ملاحظته من دراسة تأثير درجة الحرارة في سعة الامتزاز في الفقرة (9.3) ويدعم الطبيعة الفيزيائية في عملية الامتزاز للنظام قيد الدراسة. لقد تم استخدام هذا الثابت لحساب الدوال الترموداينميكية لنظام الامتزاز من خلال دراسة علاقته مع درجة الحرارة و على غرار ما تم إنجازه في دراستنا السابقة⁽⁸²⁾.

Tempkin isotherm

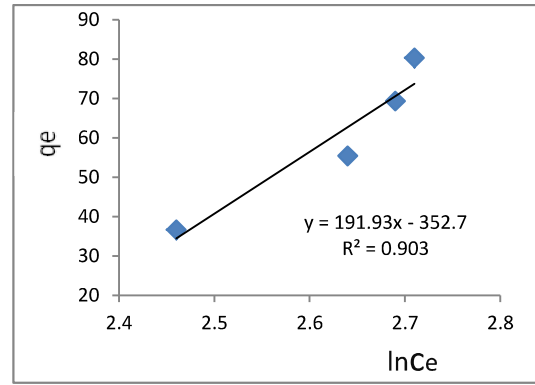
3.11.3. أيزوثيرمات تيمكن:

عد الباحثين (Tempkin) و (Pyzhev) أن هذا النوع من الأيزوثيرم جيداً في تفسير النقصان الحاصل في طاقة ارتباط جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز وذلك من خلال التأثير الناتج عن التداخلات بين السطح الماز وجزيئات المادة الممتزة من جهة والتداخلات بين جزيئات المادة الممتزة نفسها والتي تؤدي إلى النقصان الخطي لحرارة الامتزاز لكل الجزيئات الممتزة والموجودة ضمن طبقة واحدة مع تزايد تغطية السطح الماز.

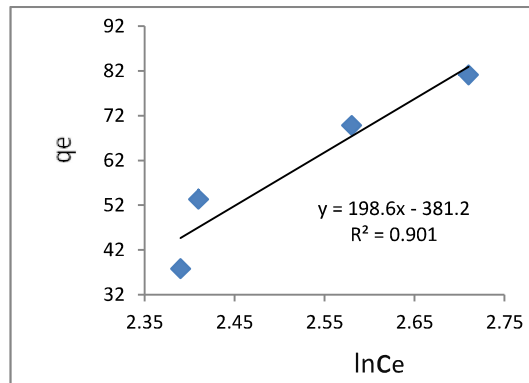
لقد تم اختبار تطبيق معادلة أيزوثيرم تيمكن معادلة (13) في الفقرة (3.12.1) على البيانات العملية للامتزاز في نظام (صبغة - طين) قيد الدراسة وذلك برسم العلاقة بين (q_e) مقابل (lnC_e) وعند درجات حرارية ضمن نفس المديات المستخدمة في الأيزوثيرمين السابقين، وقد تم حساب ثوابت تيمكن (B_T) و (K_T) من ميل ومقطع الخطوط المستقيمة المحصل عليها والموضحة في الاشكال (26-30). وقد أوضحت النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا الأيزوثيرم في الجدول (39).



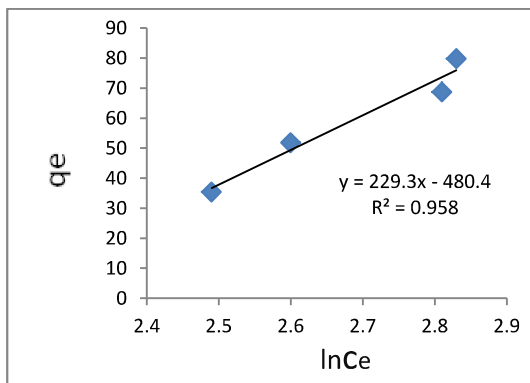
تيمكن 20 C°



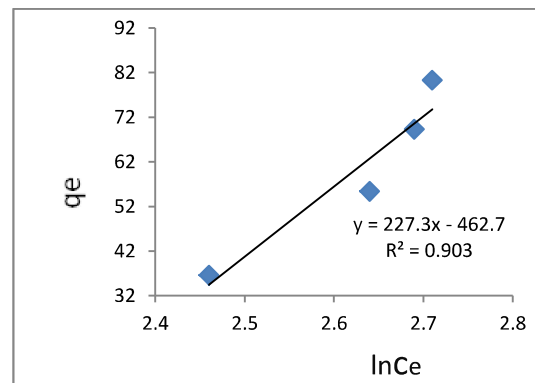
تيمكن 15 C°



تيمكن 30 C°

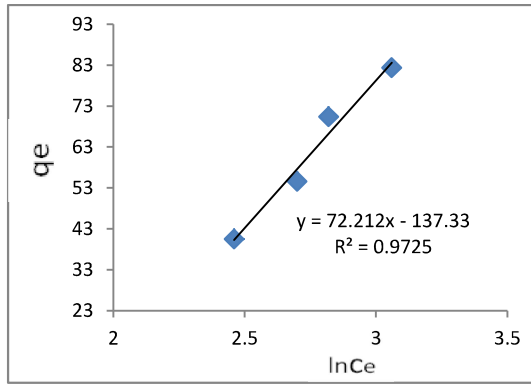


تيمكن 50 C°

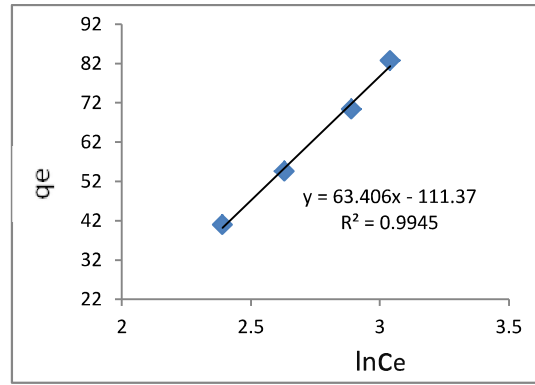


تيمكن 40 C°

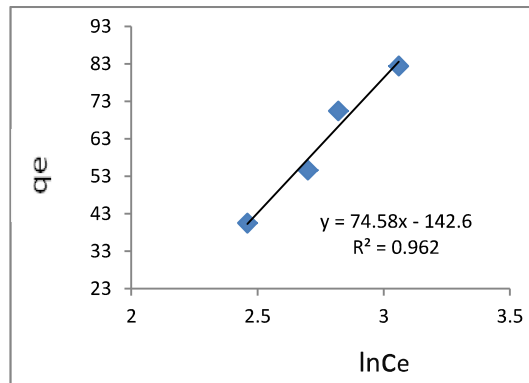
الشكل (26) أيزوثيرم تيمكن لامتزاز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج



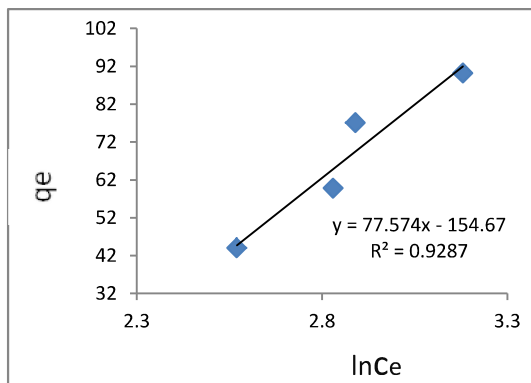
تيمكن 20 C°



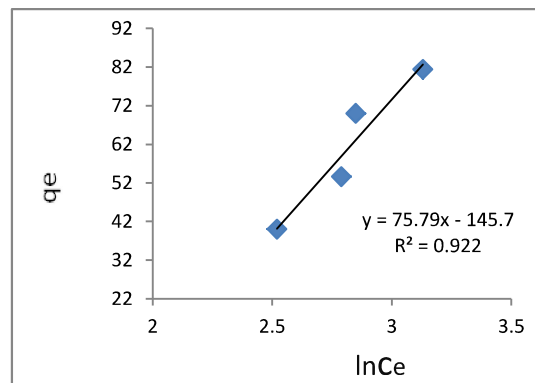
تيمكن 15 C°



تيمكن 30 C°

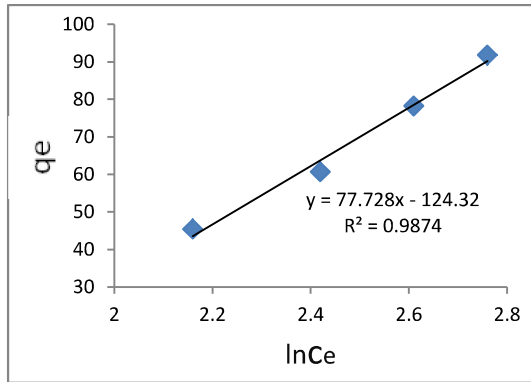
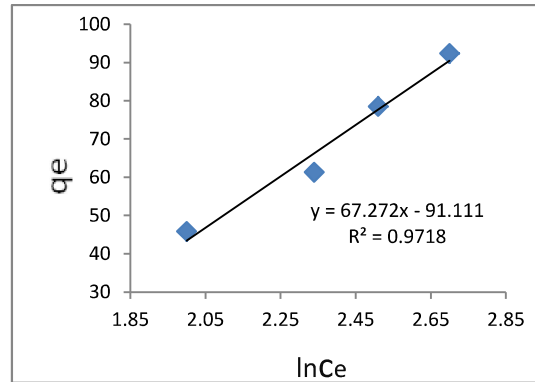
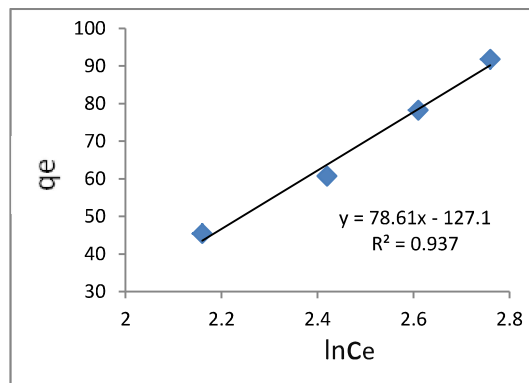
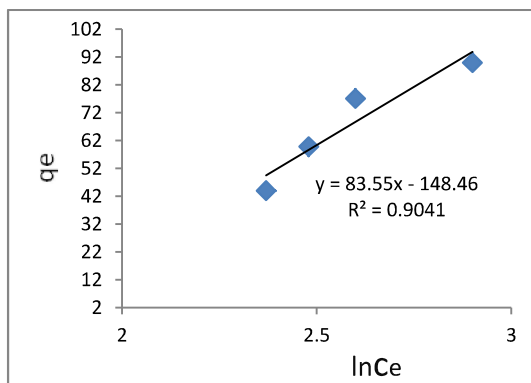
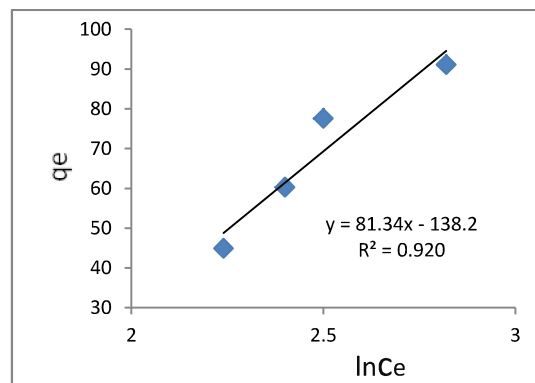


تيمكن 50 C°

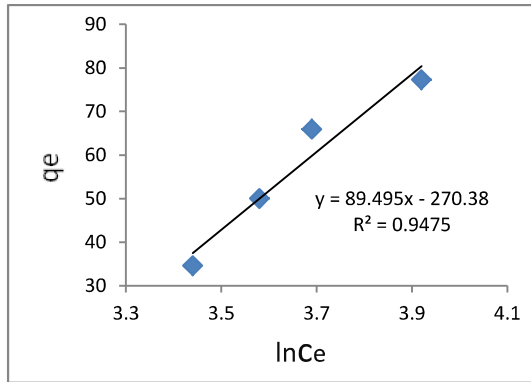


تيمكن 40 C°

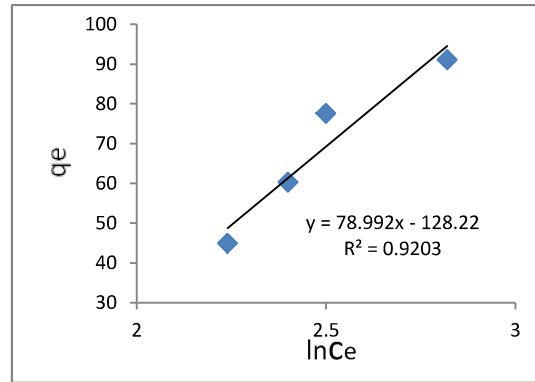
الشكل (27) أيزوثيرم تيمكن لامتزاز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج

تيمكن 20 C° تيمكن 15 C° تيمكن 30 C° تيمكن 50 C° تيمكن 40 C°

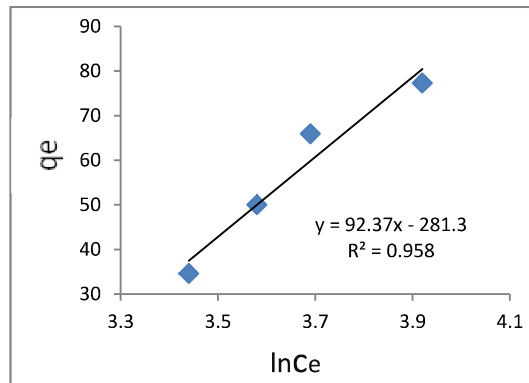
الشكل (28) أيزوثيرم تيمكن لامتزاز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج



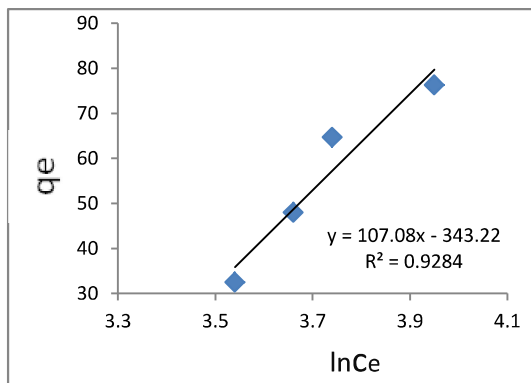
تيمكن 20 C°



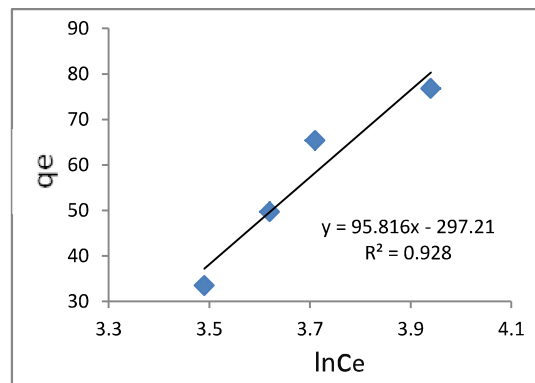
تيمكن 15 C°



تيمكن 30 C°

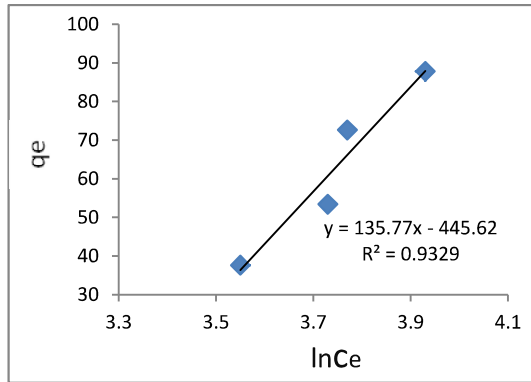


تيمكن 50 C°

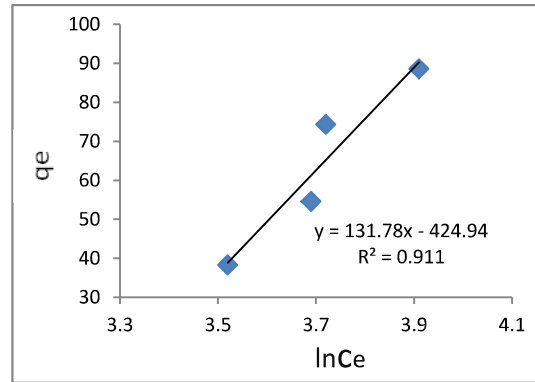


تيمكن 40 C°

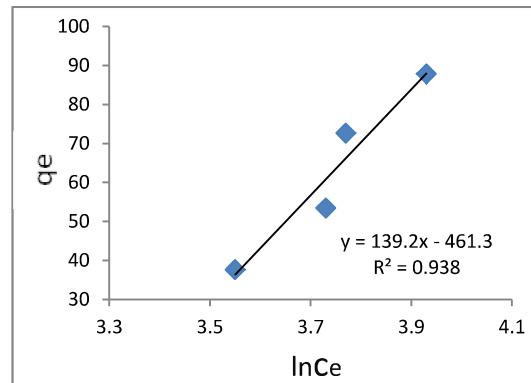
الشكل (29) أيزوثيرم تيمكن لامتزاز الصبغة (MOPABN) على لبنتونايت المعالج



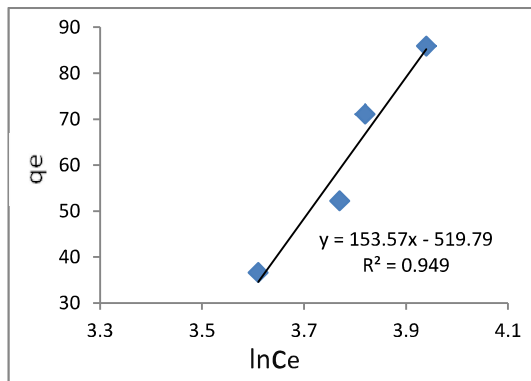
تيمكن 20 C°



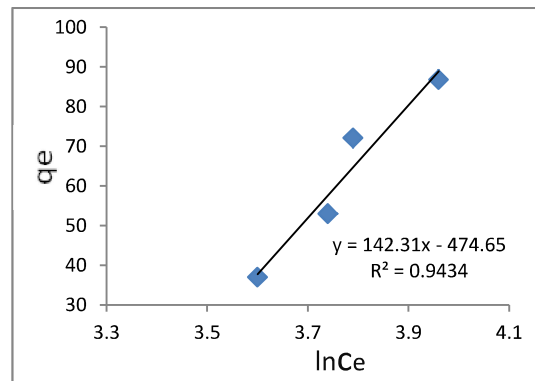
تيمكن 15 C°



تيمكن 30 C°



تيمكن 50 C°



تيمكن 40 C°

الشكل (30) أيزوثيرم تيمكن لامتزاز الصبغة (BTABN) على لبنتونايت المعالج

جدول (39) قيم ثوابت تيمكن (K_T, B_T) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتزاز

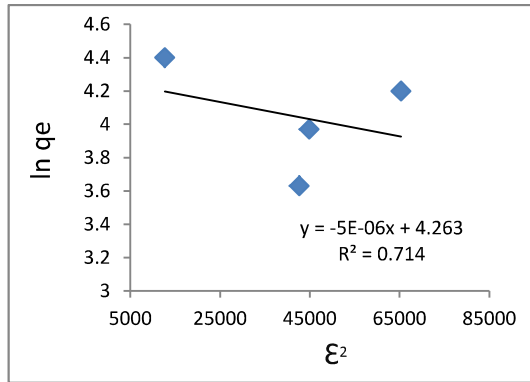
اسم المركب	Temp(C°)	B_T	K_T	R
MAR	15	191.93	0.159	0.9899
	20	197.38	0.152	0.9544
	30	198.60	0.146	0.9860
	40	227.30	0.130	0.9502
	50	229.3	0.123	0.9786
DMAR	15	63.406	0.172	0.9969
	20	72.21	0.149	0.9859
	30	74.58	0.147	0.9565
	40	75.79	0.146	0.9602
	50	77.57	0.136	0.9633
TMAR	15	67.27	0.258	0.9853
	20	77.72	0.202	0.9934
	30	78.18	0.198	0.9792
	40	81.34	0.182	0.9591
	50	83.55	0.169	0.9507
MOPABN	15	78.99	0.197	0.9534
	20	89.49	0.048	0.9731
	30	92.05	0.045	0.9549
	40	95.81	0.044	0.9633
	50	107.08	0.040	0.9632
BTABN	15	131.78	0.039	0.9544
	20	135.77	0.037	0.9654
	30	139.2	0.036	0.9638
	40	142.31	0.035	0.9710
	50	153.7	0.033	0.9741

- من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من الجدول السابق (39) نستنتج ما يأتي:
- 1- تشير قيمة معامل الارتباط (R) والتي تكون قيمها بين (0.949-0.996) إلى علاقات خطية جيدة والتي تم الحصول عليها من تطبيق أيزوثيرم (Tempkin) على البيانات العملية التي لامتزاز الصبغات المستخدمة في الدراسة بواسطة المادة المازة (الطين) وعند جميع درجات الحرارة. وهذا يدل على إمكانية تطبيق هذا النوع من الأيزوثيرم على النظام المدروس وفي درجات حرارية مختلفة.
 - 2- نلاحظ ان قيمة (B_T) والذي له علاقة بسعة الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة (مع وجود بعض الشواذ في هذه القيمة في المركب الأول.
 - اما قيمة (K_T) والذي له علاقة بطاقة التآصر فنقل قيمته مع زيادة درجة الحرارة وهذا الكلام يتفق مع الافتراض الذي افترضه (Tempkin) من ان هنالك تداخلات بين الصبغة والسطح الماز والتي تجعل حرارة الامتزاز تتناقص خطيا مع زيادة تغطية السطح الماز وهذا الكلام يتفق مع كون الامتزاز للنظام المدروس ذا طبيعة فيزيائية.
 - 3- ان القيم التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة تتفق في مدياتها مع ما ورد ذكره في الأدبيات السابقة (154).

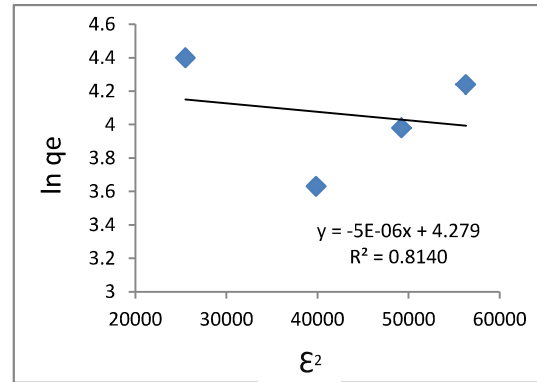
D-R isotherm

4.11.3. أيزوثيرم D-R:

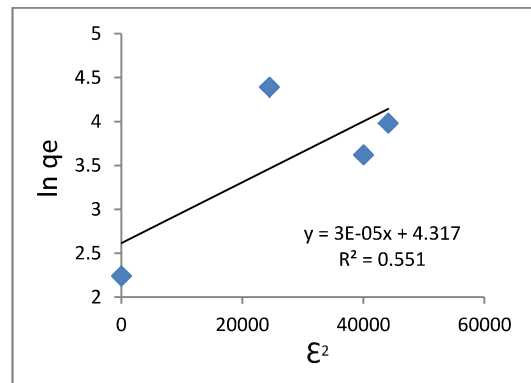
طبق الباحثان (Dubinin-Radushkevich) هذا النوع من الأيزوثيرم على النماذج المستخدمة في دراسة نظام صبغة -كاربون (155). وقد تم استخدام هذا النموذج في دراستنا هذه لاختبار البيانات التي تم الحصول عليها من خلال عملية امتزاز الصبغات على سطح (الطين المعالج) كمادة مازة وعند درجات حرارية مختلفة. باستخدام المعادلة (15) حيث تم رسم العلاقة بين (Lnq_e) مقابل قيمة (ϵ^2) وقد تم حساب قيم ثوابت (D-R) المتمثلة بقيمة (B و q_s) من الميل والمقطع للخطوط المستقيمة والتي تم الحصول عليها على التوالي ثم حسبت قيم معدل الطاقة الحرة للامتزاز (E) والتي تمثل التغير في قيمة الطاقة الحرة عند انتقال مول واحد من المادة المازة من اللانهاية في المحلول إلى السطح الماز. وكما موضح بالمعادلة (15) وقد تم تطبيق هذه المعادلة والحصول على النتائج وذلك من خلال الجدول (40) والموضح بالأشكال (31-35).



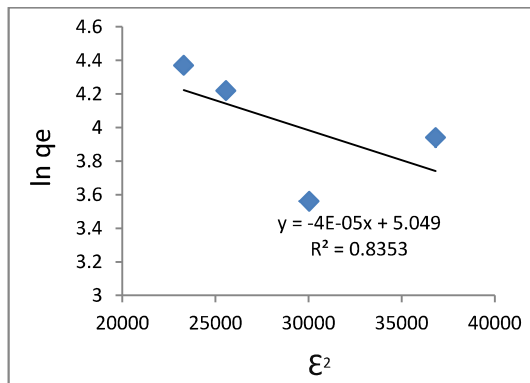
D-R 20 C°



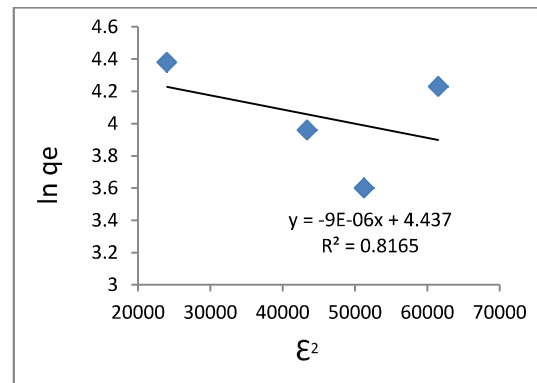
D-R 15 C°



D-R 30 C°

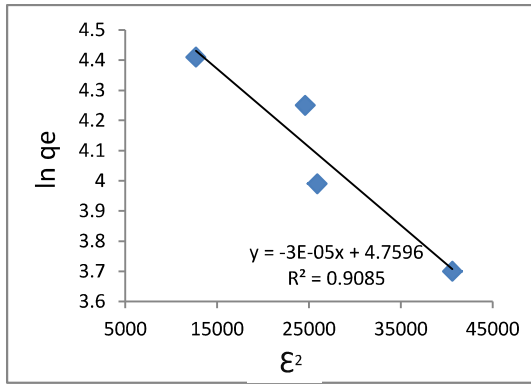


D-R 50 C°

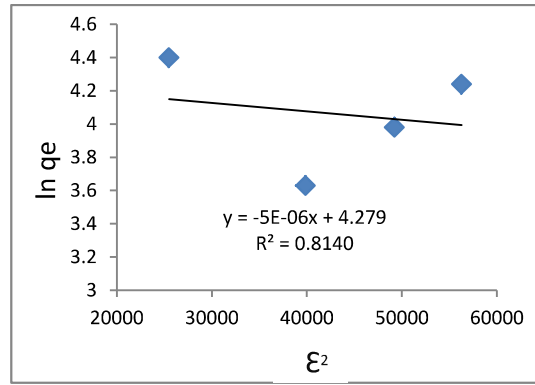


D-R 40 C°

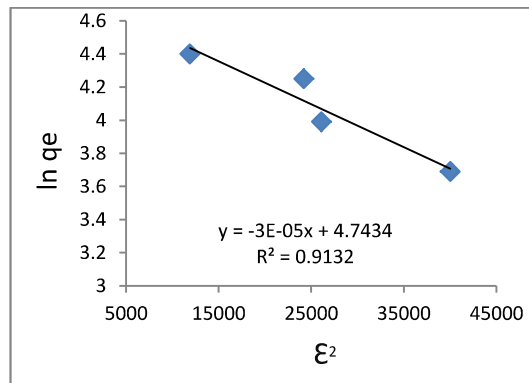
الشكل (31) أيزوثيرم D-R لامتماز الصبغة (MAR) على البنتونايت المعالج



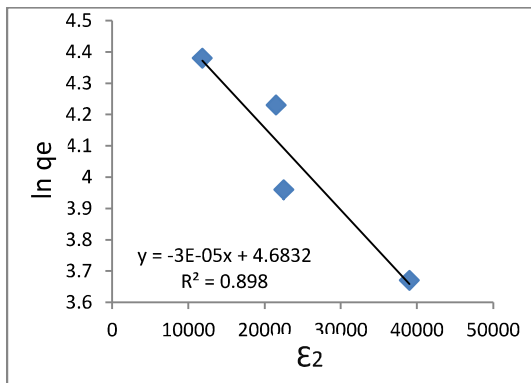
D-R 20 C°



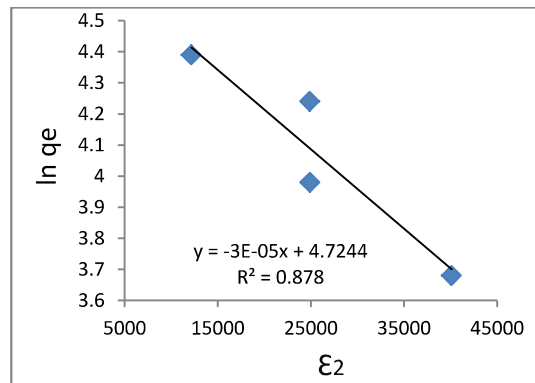
D-R 15 C°



D-R 30 C°

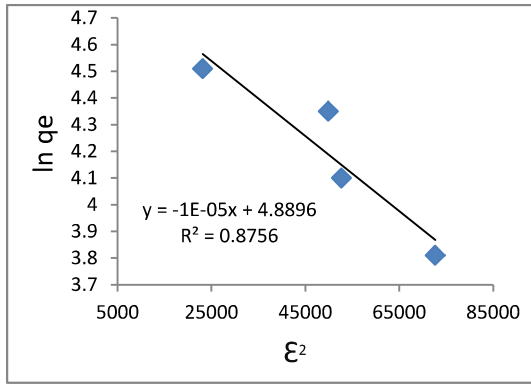


D-R 50 C°

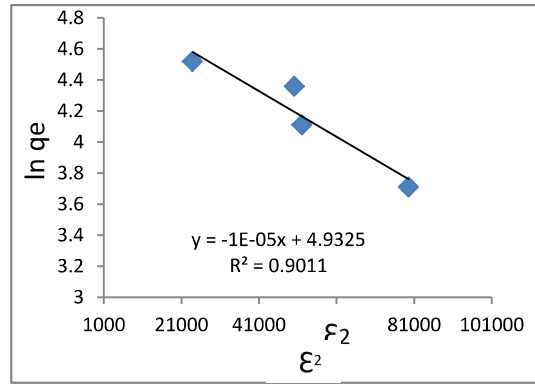


D-R 40 C°

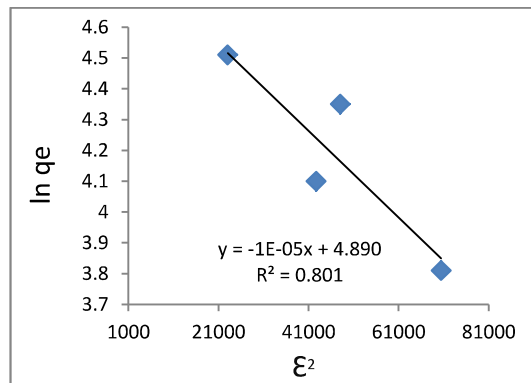
الشكل (32) أيزوثيرم D-R لامتماز الصبغة (DMAR) على البنتونايت المعالج



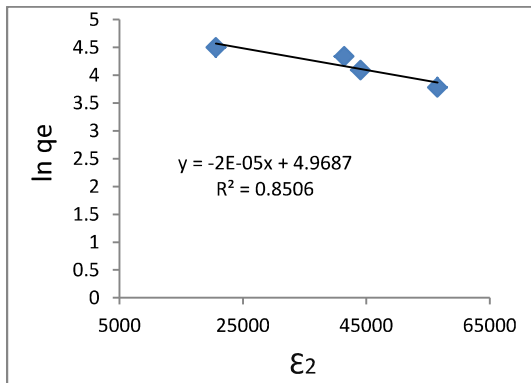
D-R 20 C°



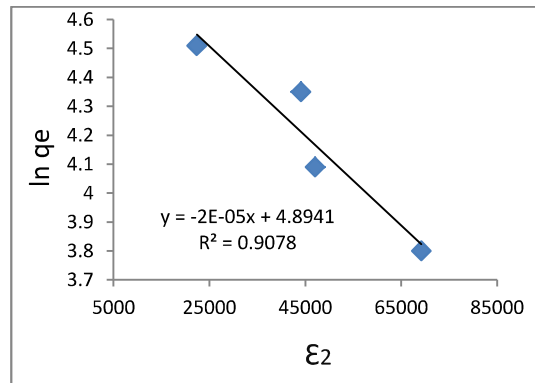
D-R 15 C°



D-R 30 C°

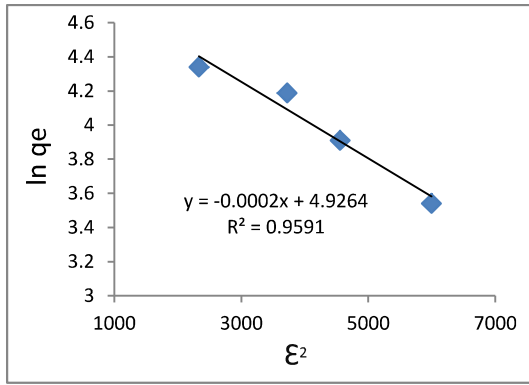


D-R 50 C°

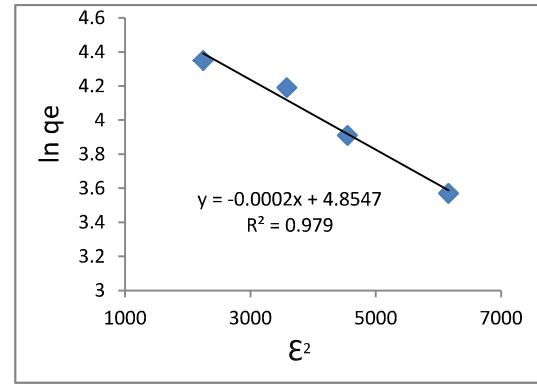


D-R 40 C°

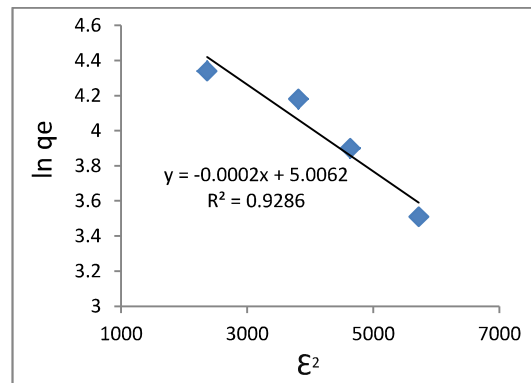
الشكل (33) أيزوثيرم D-R لامتزاز الصبغة (TMAR) على البنتونايت المعالج



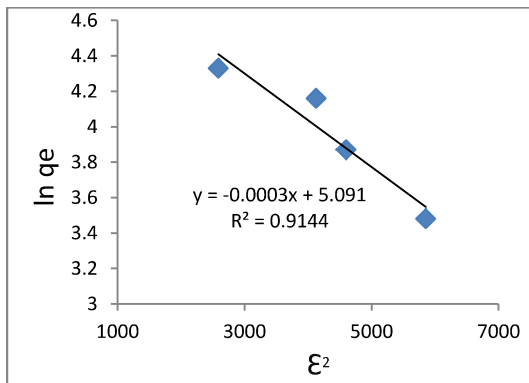
D-R 20 C°



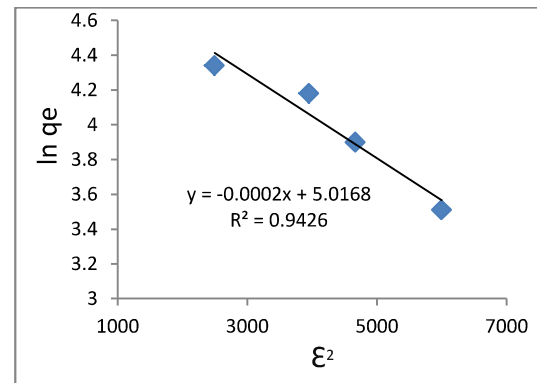
D-R 15 C°



D-R 30 C°

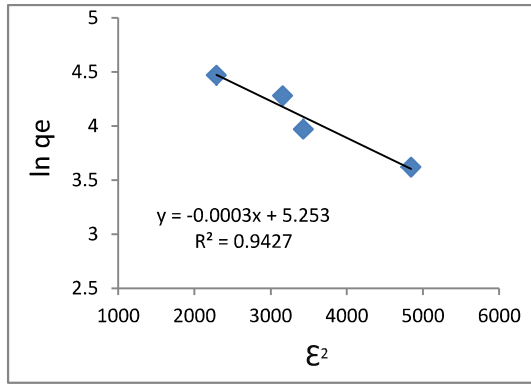


D-R 50 C°

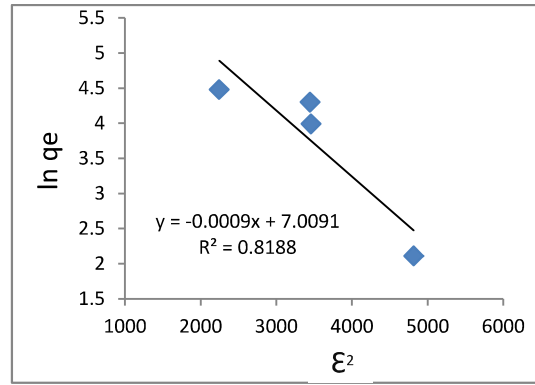


D-R 40 C°

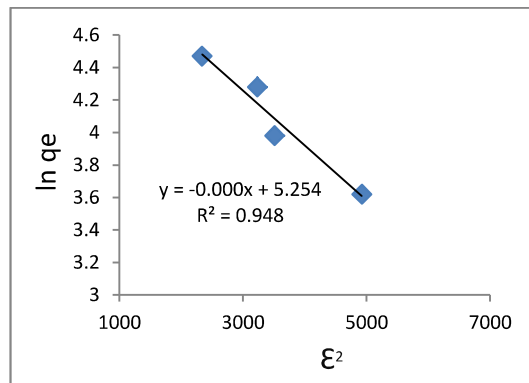
الشكل (34) أيزوثيرم D-R لامتماز الصبغة (MOPABN) على البنتونايت المعالج



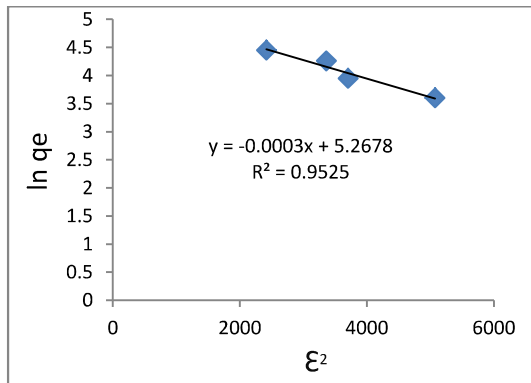
D-R 20 C°



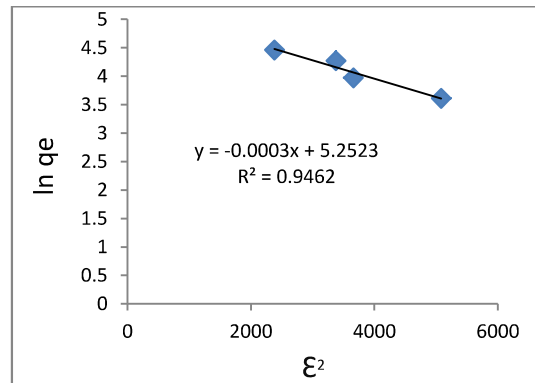
D-R 15 C°



D-R 30 C°



D-R 50 C°



D-R 40 C°

الشكل (35) أيزوثيرم D-R لامتزاز الصبغة (BTABN) على البنتونايت المعالج

جدول (40) قيم ثوابت D-R (qs, B) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتزاز

اسم ال	Temp(K°)	qs(mg/g)	B(J ² /mol ²)	E	R
MAR	288	72.831	-5E.06	316.227	0.9022
	293	71.024	-5E.06	316.227	0.8449
	303	74.963	-3E.05	129.09	0.7422
	313	84.546	-9E.06	235.702	0.9036
	323	155.832	-4E.05	111.803	0.9139
DMAR	288	72.168	-3E.05	126.099	0.9359
	293	116.658	-3E.05	129.099	0.9521
	303	114.778	-3E.05	129.099	0.9555
	313	112.630	-3E.05	126.099	0.9374
	323	108.095	-3E.05	126.099	0.9476
TMAR	288	138.327	-1E.05	223.606	0.9492
	293	132.856	-1E.05	223.606	0.9354
	303	132.953	-1E.05	223.606	0.8949
	313	133.451	-2E.05	158.113	0.9523
	323	143.736	-2E.05	158.113	0.9219
MOPABN	288	128.231	0.0	0.0	0.9894
	293	127.826	0.0	0.0	0.9792
	303	149.306	0.0	0.0	0.9633
	313	150.859	0.0	0.0	0.9705
	323	162.576	0.0	0.0	0.9560
BTABN	288	1106.52	0.0	0.0	0.9044
	293	191.238	0.0	0.0	0.9705
	303	191.330	0.0	0.0	0.9736
	313	190.961	0.0	0.0	0.9726
	323	193.857	0.0	0.0	0.9757

- من خلال ملاحظتنا للنتائج المدرجة في الجدول (40) نجد ما يأتي:
- 1- ان قيم معامل الارتباط (R) والتي تم الحصول عليها من رسم العلاقات الخطية في معادلات الأيزوثيرم (D-R) نجدها أضعف من تلك التي تم الحصول عليها من الأيزوثيرمات التي ذكرناها سابقاً. وهذا يدل على ضعف انطباق هذا النموذج على البيانات العملية للنظام المدروس وعدم إمكانية الاعتماد على قيم ثوابته المحسوبة في وصف نظام الامتزاز.
 - 2- نلاحظ أن قيمة سعة الامتزاز النظرية (q_s) والتي تم الحصول عليها من تطبيق هذا الأيزوثيرم وبشكل عام أقل من تلك التي تم الحصول عليها من تطبيق معادلة أيزوثيرم لانكماير.
 - 3- كذلك نجد أن النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة تتفق مع دراسات أخرى وردت في الأدبيات (155).

12.3. الدراسة الحركية للامتزاز: Kinetic study of adsorption

من المعروف أن عملية الامتزاز تحدث على ثلاث مراحل.

الأولى تمثل عملية انتقال الكتلة من محلول الامتزاز إلى سطح المادة المازة بعد تغلبها على كل القوى البينية ومع جزيئات المذيب والتي تعيق الوصول إلى السطح

الثانية يليها مرحلة ارتباط جزيئات المادة الممتزة مع السطح الماز.

الثالثة تمثل عملية تغلغل جزيئات المادة الممتزة إلى المسامات الموجودة على السطح المادة المازة.

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.

إن الدراسة الحركية لأنظمة الامتزاز تعد ذات أهمية كبيرة لاسيما في تصميم الوحدات الريادية لعمليات الامتزاز ومعرفة معدل سرعة التفاعل لأنظمة المدروسة.

هناك اربعة نماذج حركية معروفة تستخدم في دراسة حركية الامتزاز وهذه النماذج هي:

- 1- معادلة المرتبة الأولى الكاذبة (95): Pseudo first order equation
- 2- معادلة المرتبة الثانية الكاذبة (156): Pseudo second order equation
- 3- معادلة الوفيج الحركية (158,157): Elovich kinetic equation
- 4- نموذج الانتشار الجزيئي الضمني (148): The intrapartical diffusion model

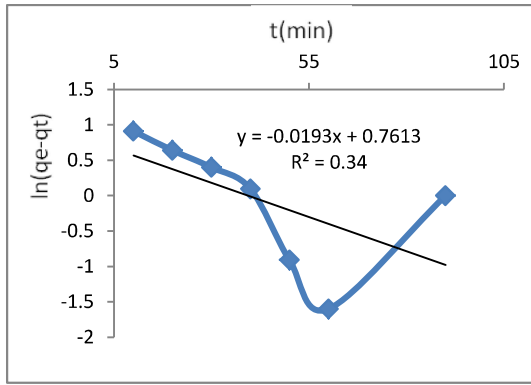
ان انطباق البيانات العملية على كل من النماذج الحركية المستخدمة يمكن ان يعبر عنه بدلالة قيم معاملات الارتباط (R) والتي يجب ان تكون قيمتها قريبة من الواحد الصحيح. فضلاً عن تطابق قيم سعة الامتزاز العملية مع تلك المحسوبة نظرياً لاسيما في الأنموذجين الأول والثاني. لقد أنجزت الدراسة الحركية لجميع النماذج التي تم اختيارها لتطبيقها على البيانات العملية للامتزاز إذ أجريت الدراسة عند ظروف ثابتة متمثلة بتركيز ثابت (5×10^{-4} M) وكمية ثابتة من المادة المازة المتمثلة بـ الطين المعالج (0.075gm) وعند (pH) الطبيعية لمحلول الصبغة بالمذيب المستخدم وبدرجات حرارية مختلفة (288-323 درجة مطلقاً) وقد رجحت المحاليل جميعها بسرعة ثابتة (90 دور/ دقيقة) ولفترات زمنية منتظمة ومتفاوتة (90 دقيقة) والتي تمثل زمن الاتزان لحساب قيم سعة الامتزاز التجريبية ($q_e \text{ exp}$) ومقارنتها مع القيمة النظرية ($q_e \text{ cal}$) والتي يمكن حسابها من مقطع الخط المستقيم المحصل عليه لغرض مطابقتها. ان عملية الامتزاز تمر بثلاث مراحل وكما ذكرنا سابقاً الأولى تكون سريعة وهي تمثل الدقائق العشر الأولى من عملية الامتزاز ثم يتبع ذلك تباطؤ تدريجي في سرعة عملية الامتزاز إلى أن تصل إلى حالة الاتزان فقد أنجزت الدراسة الحركية بالاستفادة من تأثير زمن التماس على سعة الامتزاز في الفترة بين (10) دقائق إلى زمن وصول الامتزاز إلى حالة الاتزان في كل صبغ وفيما يأتي تفصيل للنتائج المحصلة من تطبيق النماذج المذكورة أعلاه على البيانات العملية للامتزاز للأنظمة قيد الدراسة.

1.12.3. معادلة المرتبة الأولى الكاذبة: Pseudo first order equation

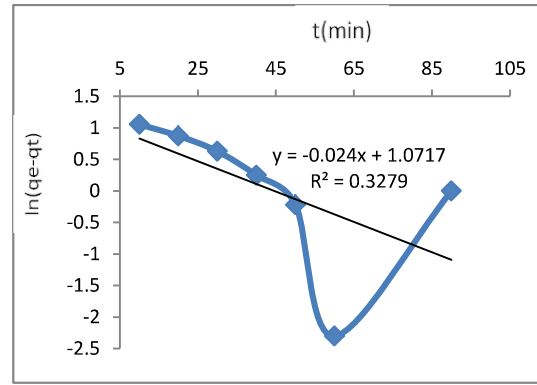
طبق انموذج المرتبة الأولى أو ما تعرف بمعادلة (Lagergren) معادلة رقم (27) على البيانات العملية للامتزاز للأصباغ المعتمدة بهذه الدراسة والمذكورة في الجدول (4). وتم ذلك من خلال رسم العلاقة بين $\ln (q_e - q_t)$ مقابل الزمن (دقيقة) والتي يفترض أن تعطي علاقات خطية بميل مقداره ($-k_1$) وتقطع المحور الصادي عند قيمة تساوي ($\ln q_e$) ولكي يخضع النظام المدروس إلى قانون المرتبة الأولى يجب أن تكون العلاقة خطية وبمعامل ارتباط (R) قريب من الواحد وعلى طول الفترة الزمنية لعلمية الامتزاز. فضلاً عن ذلك يجب ان تكون قيمة سعة الامتزاز المحسوبة ($q_e \text{ cal}$) والمحسوبة من الرسم البياني (من قيمة المقطع $\ln q_e$) متفقة مع القيمة العملية المحسوبة عند وصول النظام المدروس إلى حالة الاتزان ($q_e \text{ exp}$).

ان أي خلل في تحقيق أحد هذين الشرطين يجعل انطباق هذا النموذج الحركي على البيانات العملية للامتزاز أمراً غير ممكن (148,147,103).

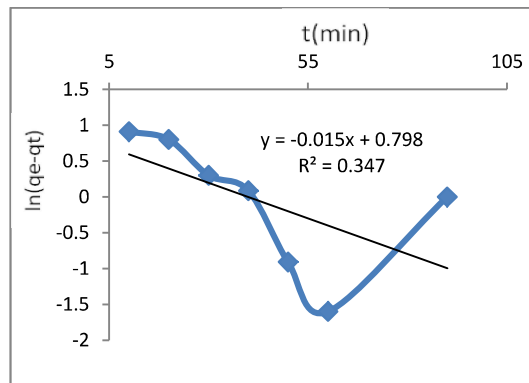
النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا الأنموذج على البيانات العملية لامتزاز الصبغات وعند درجات حرارية مختلفة مدرجة في الجدول رقم (41) والموضحة بالأشكال الآتية.



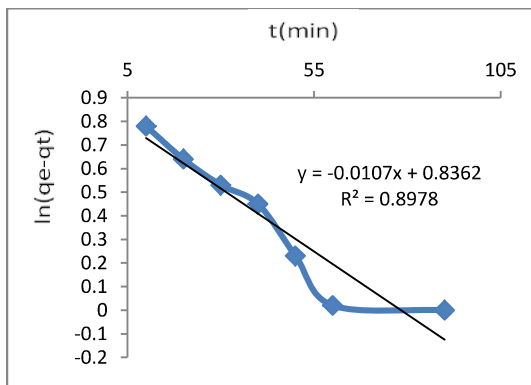
20 C°



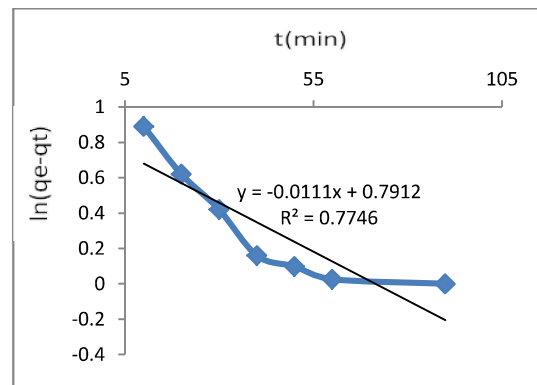
15 C°



30 C°

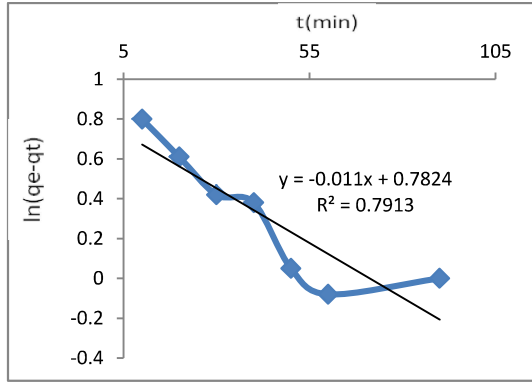


50 C°

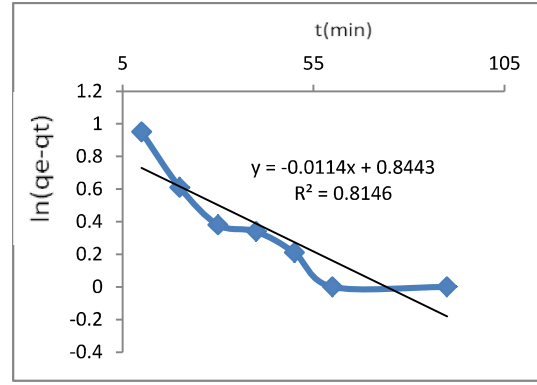


40 C°

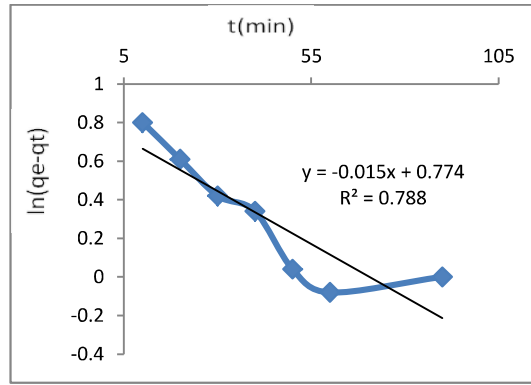
شكل (36) يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل $t(\text{min})$ للصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة



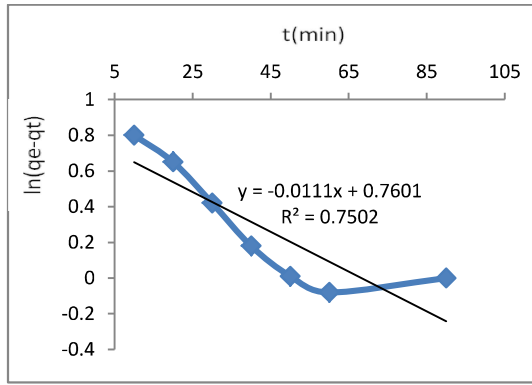
20 C°



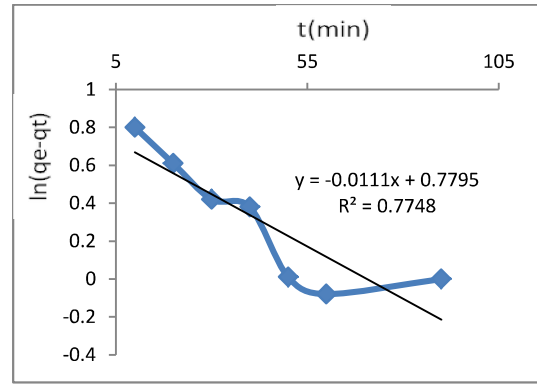
15 C°



30 C°

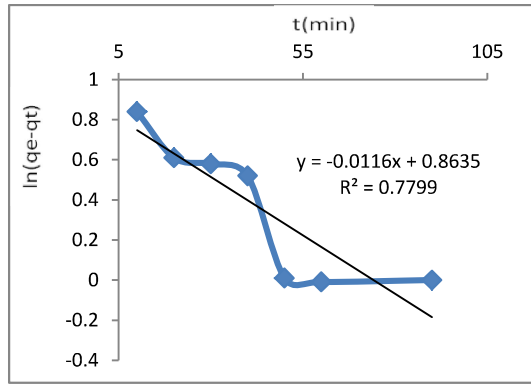


50 C°

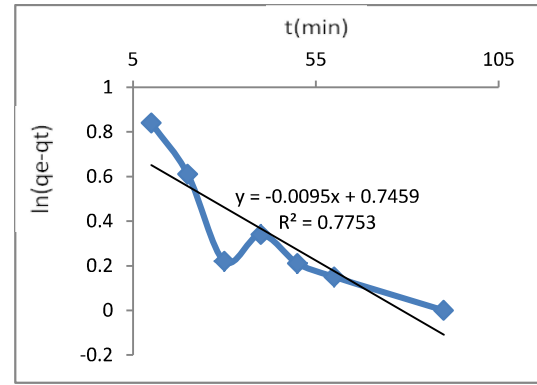


40 C°

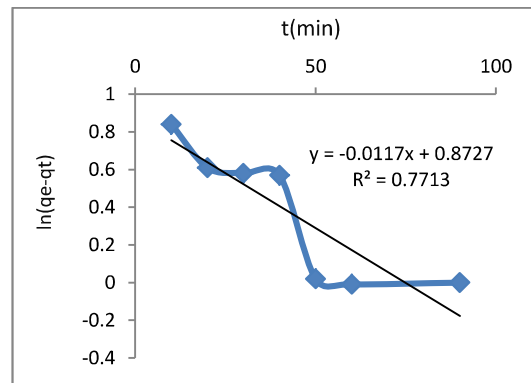
شكل (37) يوضح العلاقة بين $\ln(qe-qt)$ مقابل (tim) للصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة



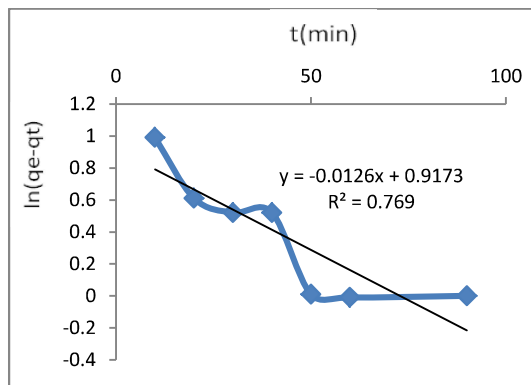
20 C°



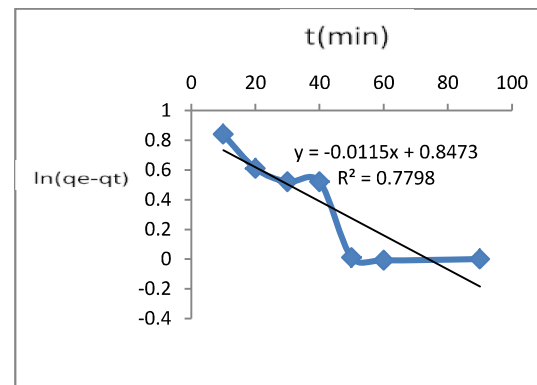
15 C°



30 C°

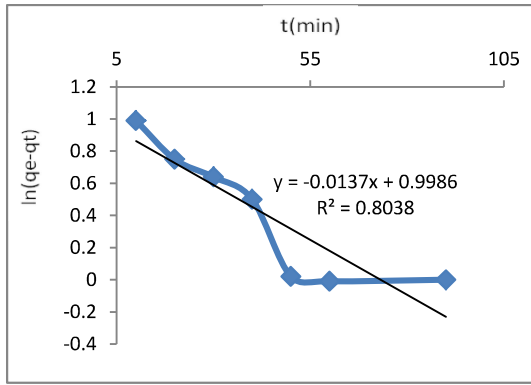


50 C°

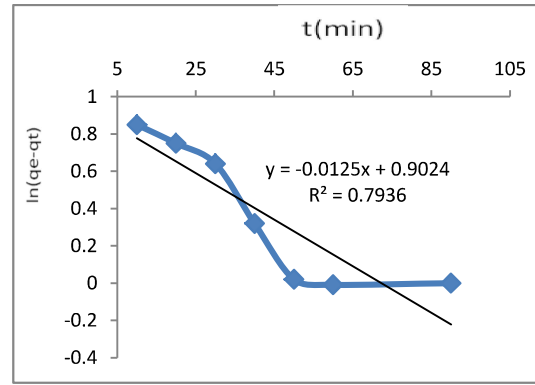


40 C°

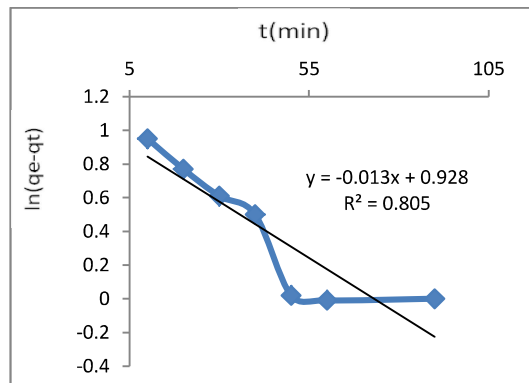
شكل (38) يوضح العلاقة بين $\ln(qe-qt)$ مقابل t (min) للصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة



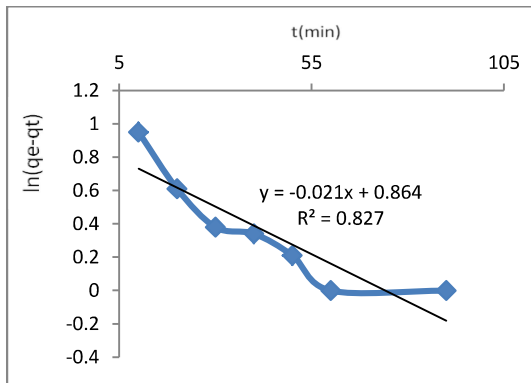
20 C°



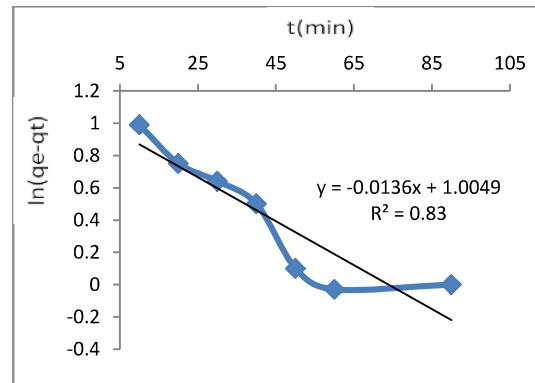
15 C°



30 C°

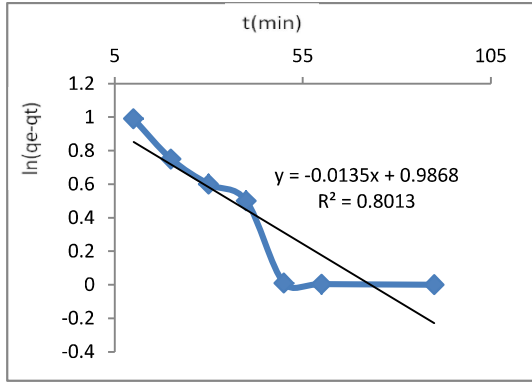


50 C°

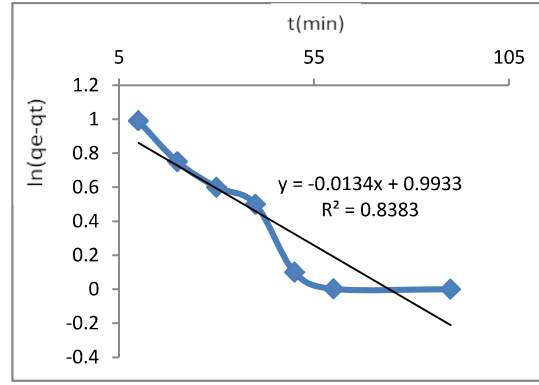


40 C°

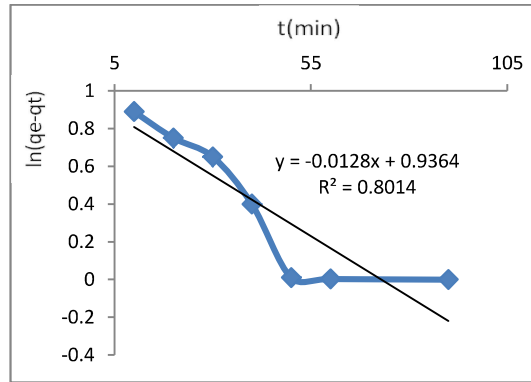
شكل (39) يوضح العلاقة بين $\ln(qe-qt)$ مقابل t (min) للصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة



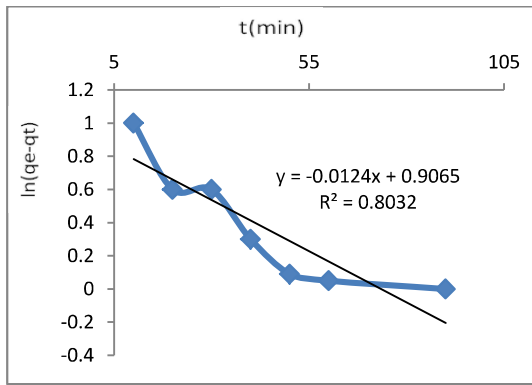
20 C°



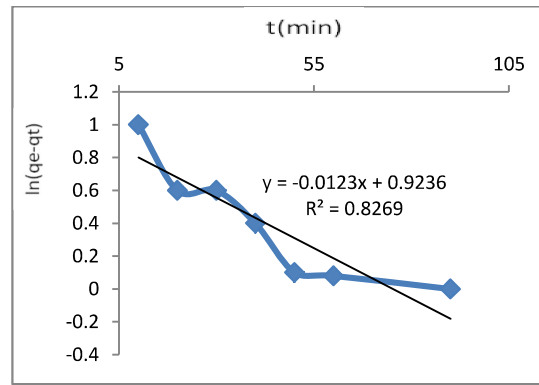
15 C°



30 C°



50 C°



40 C°

شكل (40) يوضح العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل (tim) للصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة

جدول (41) قيم وثوابت السرعة وسعة الامتزاز النظرية والعملية للمرتبة الأولى وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز و(5X10⁻⁴M) و(pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من الطين بنتونايت الغربية المعالج

اسم الصبغة	Temp(K°)	q _e (calc) (mg/g)	k ₁ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (exp) (mg/g)	R
MAR	288	2.918	0.024	70.2	0.5718
	293	2.140	0.019	69.8	0.5830
	303	2.222	0.015	69.5	0.6082
	313	2.20	0.011	69.3	0.8797
	323	2.30	0.010	68.7	0.9471
DMAR	288	2.394	0.011	71.5	0.9038
	293	2.344	0.012	70.4	0.8895
	303	2.172	0.015	70.1	0.8813
	313	2.17	0.011	70.0	0.8792
	323	2.13	0.011	69.1	0.6660
TMAR	288	2.106	0.009	78.5	0.8800
	293	2.370	0.011	78.2	0.8820
	303	2.391	0.011	77.9	0.8780
	313	2.330	0.011	77.6	0.8820
	323	2.500	0.012	77.1	0.8762
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

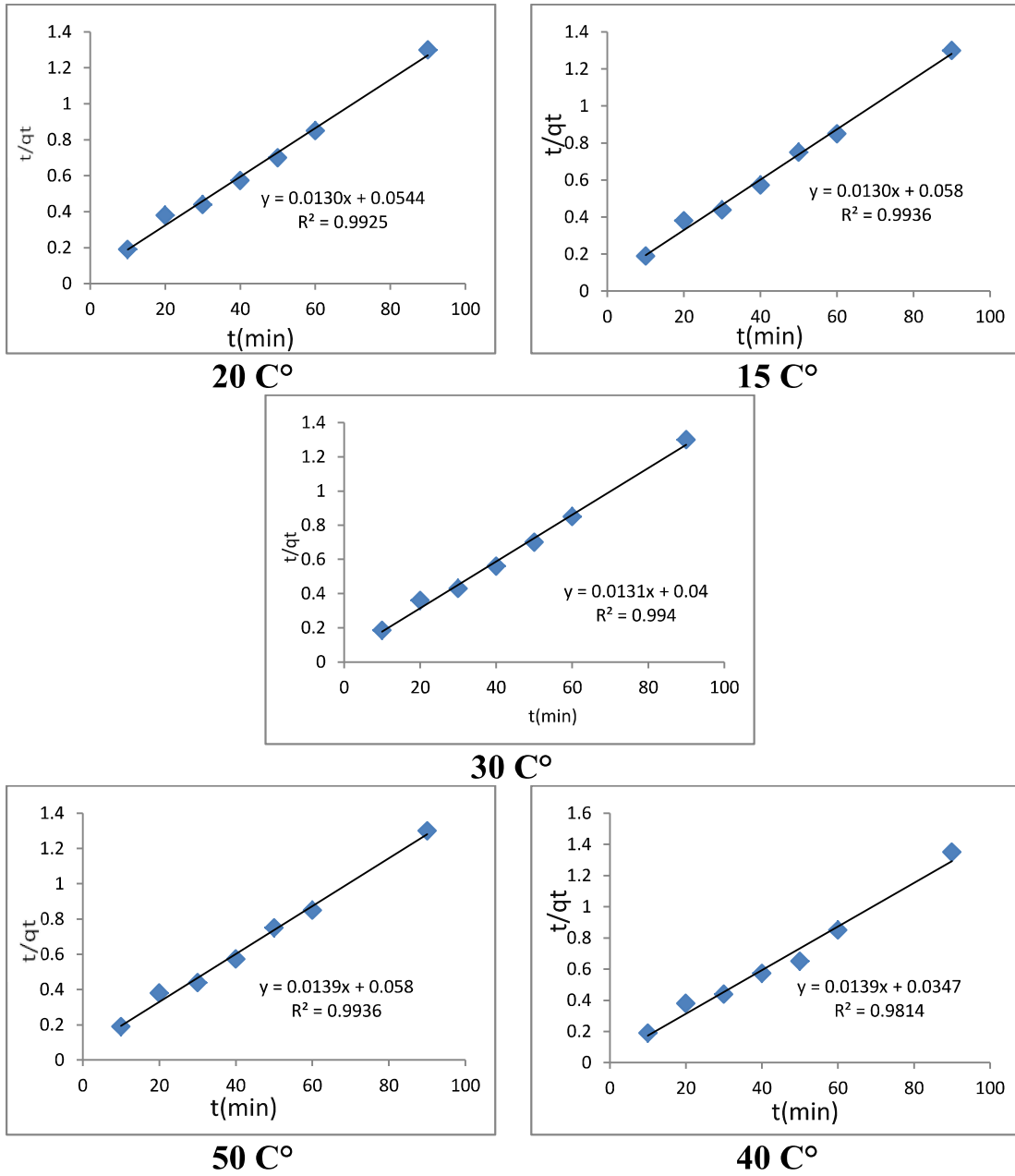
أن أنظمة الامتزاز قيد الدراسة لا تخضع لتفاعل المرتبة الأولى الكاذبة يشار إلى ذلك من خلال معاملات الارتباط (R) الضعيفة والتي تراوحت بين (0.1554-0.9471) والتي يستدل منها على ضعف العلاقات الخطية المحصل عليها فضلاً عن عدم تطابق قيمة سعة الامتزاز العملية والقيمة المحسوبة من الرسم البياني وعليه فإن القيم المحصل 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) وعلية فقد تم تطبيق النموذج الحركي من المرتبة الثانية الكاذبة لغرض استكمال هذه الدراسة.

2.12.3. معادلة المرتبة الثانية الكاذبة: Pseudo second order equation

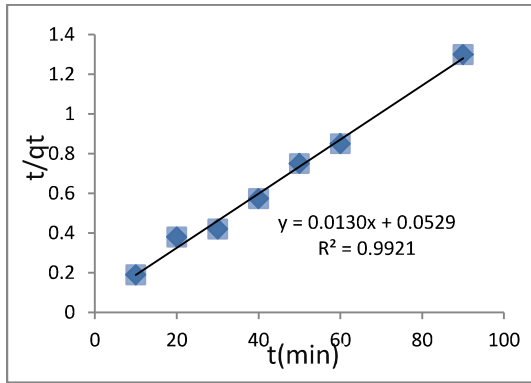
طبق انموذج معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للامتزاز باستخدام نفس المادة المازة (الطين المعالج) وعند نفس الظروف المعتمدة عند تطبيق معادلة المرتبة الأولى الكاذبة من درجة حرارة وتركيز الصبغات والدالة الحامضية والتي تم ذكرها سابقاً وقد حسبت قيم سعة الامتزاز النظرية (q_e cal) من الرسم البياني وقيم ثابت السرعة (k_2) ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) من ميل ومقطع الخطوط المستقيمة المحصل عليها من رسم العلاقة بين (t/q_t) مقابل الزمن معادلة (29) على التوالي ثم استخدمت قيم ثابت معدل السرعة (k_2) لحساب معدل سرعة الامتزاز الابتدائية (h ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)) من المعادلة (30).

أن شروط انطباق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على أي نظام امتزاز هي مماثلة لما تم ذكره في حالة تطبيق معادلة المرتبة الأولى من حيث شروط توفر قوة العلاقة الخطية والتطابق بين قيم سعة الامتزاز (q_e) المحسوبة عملياً وتلك المحسوبة من الرسم البياني (q_e cal).

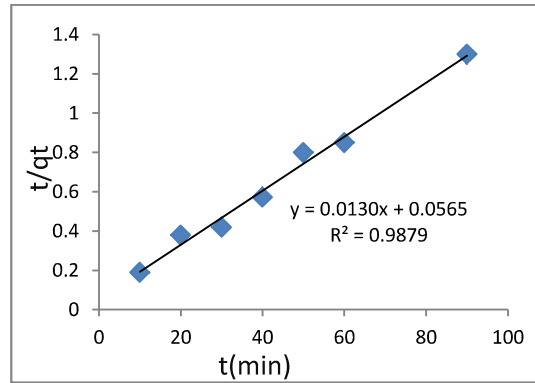
إن النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق هذا الأنموذج الحركي على البيانات العملية للامتزاز للأنظمة المدروسة وعند درجات حرارية مختلفة تم ادراجها في الجدول رقم (42) وان العلاقات البيانية المحصل عليها من رسم (t/q_t) مقابل الزمن موضحة في الأشكال من (41-45).



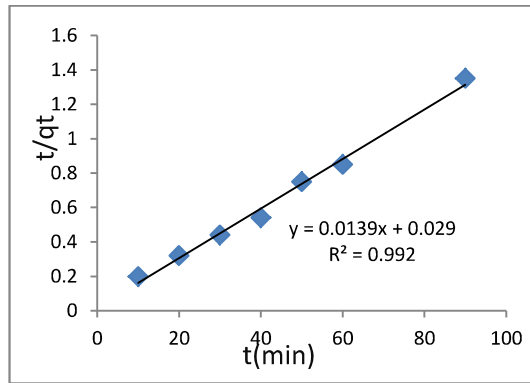
شكل (41) يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل t (min) لصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة



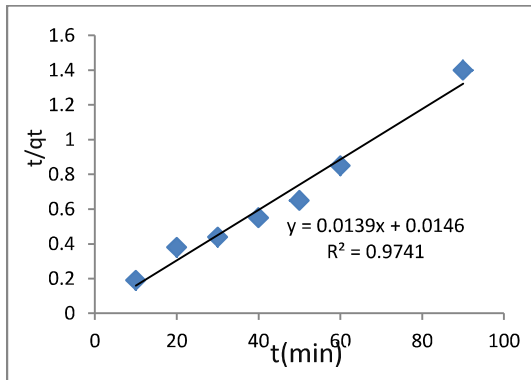
20 C°



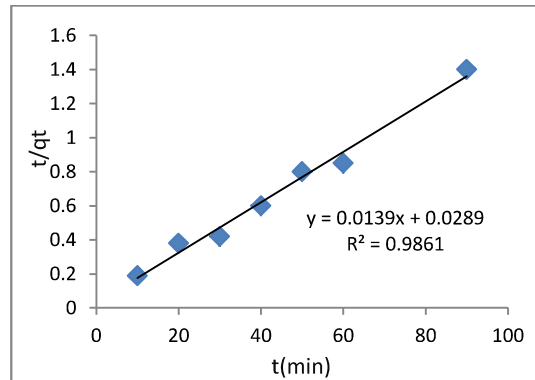
15 C°



30 C°

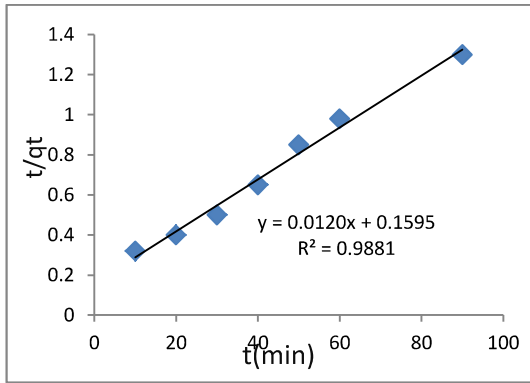


50 C°

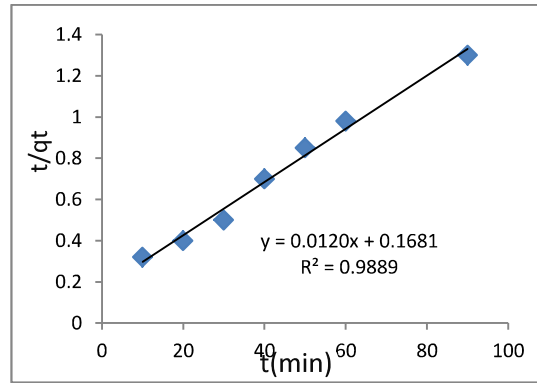


40 C°

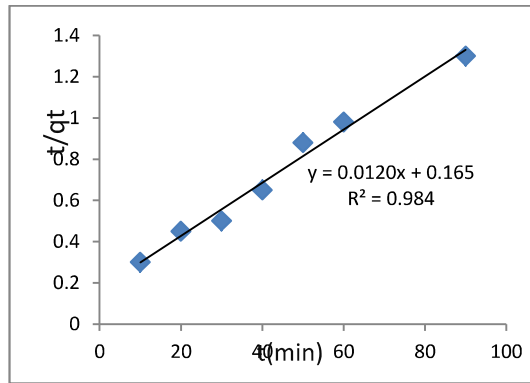
شكل (42) يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل t (min) لصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة



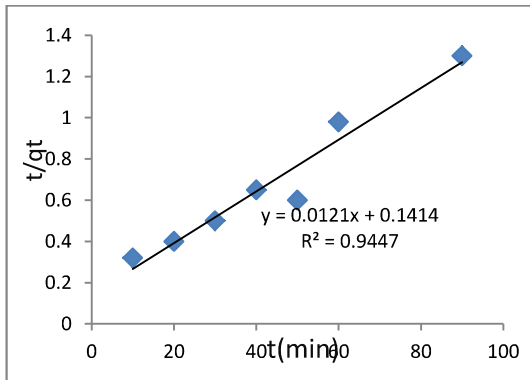
20 C°



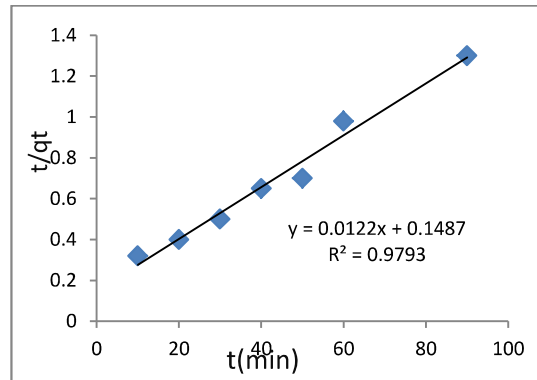
15 C°



30 C°

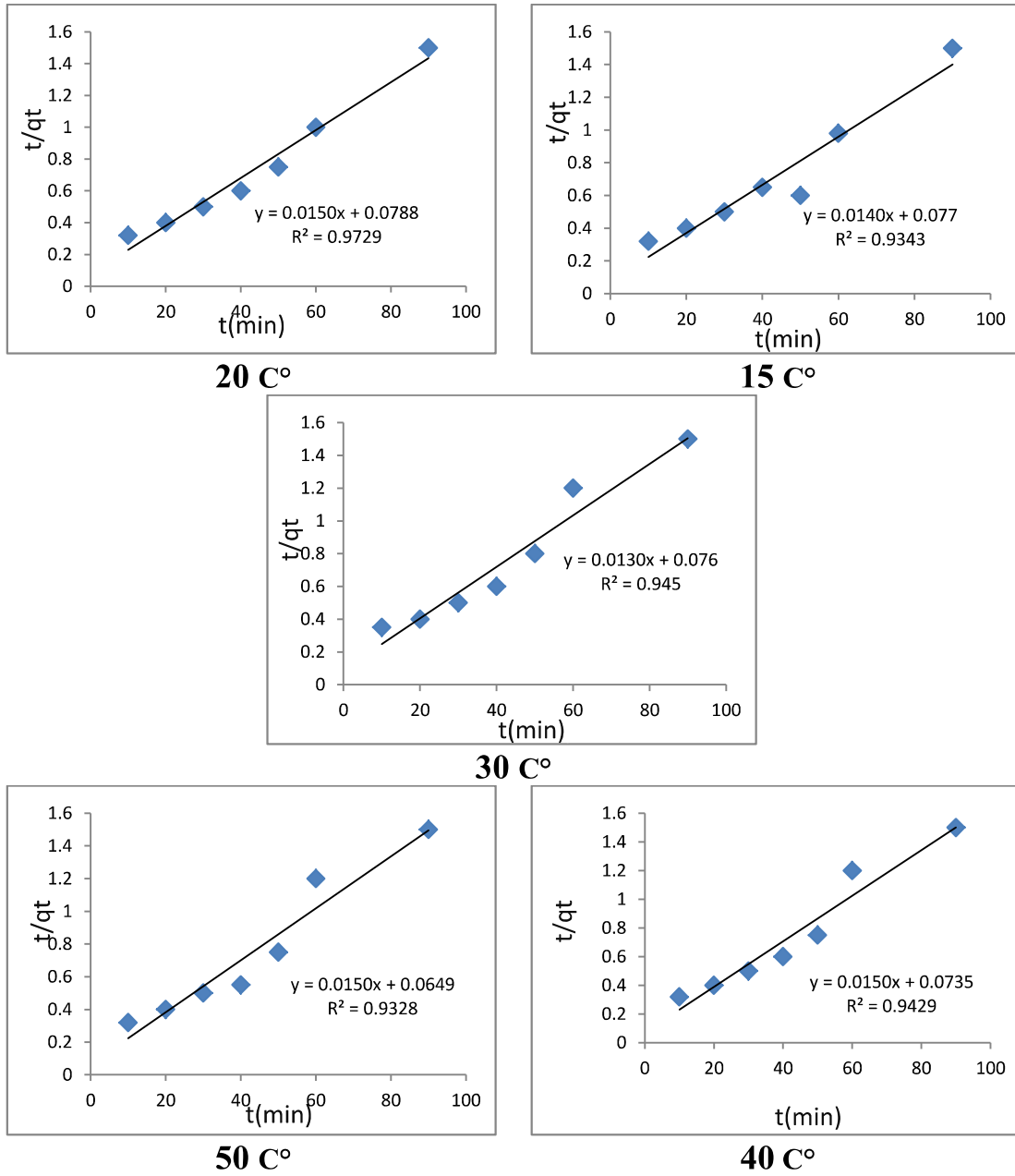


50 C°

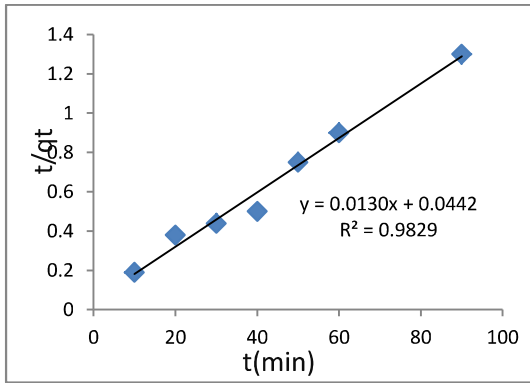


40 C°

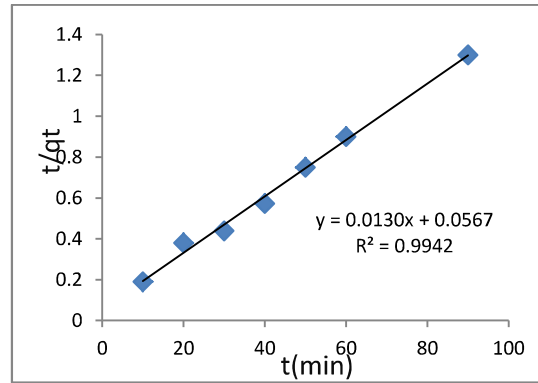
شكل (43) يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل t (min) لصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة



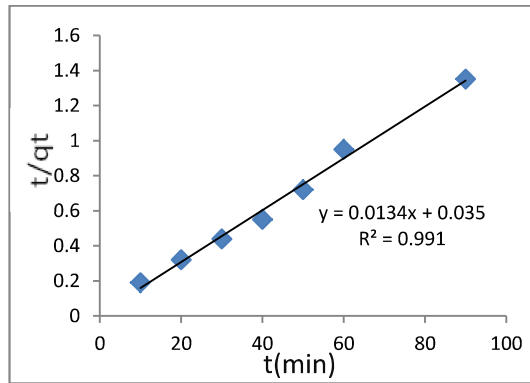
شكل (44) يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل t (min) لصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة



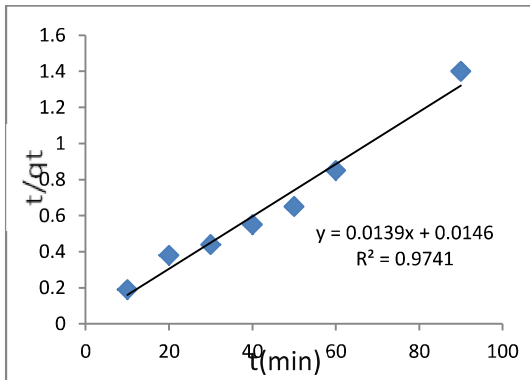
20 C°



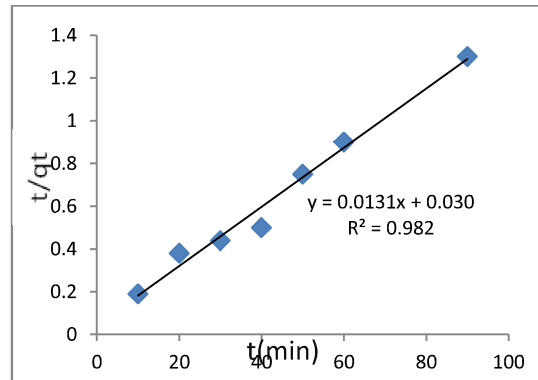
15 C°



30 C°



50 C°



40 C°

شكل (45) يوضح العلاقة بين t/q_t مقابل t (min) لصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة

جدول (42) 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 الغريبة المعالج

اسم الصبغة	Temp (K°)	q _e (calc) (mg/g)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (exp) (mg/g)	R
MAR	288	76.92	0.0029	17.15	70.2	0.9964
	293	76.92	0.0031	18.34	69.8	0.9959
	303	76.22	0.0042	24.85	69.5	0.9969
	313	71.43	0.0058	29.59	69.3	0.9623
	323	71.43	0.0089	45.40	68.7	0.9954
DMAR	288	76.92	0.0030	17.75	71.5	0.9934
	293	76.92	0.0032	18.93	70.4	0.9840
	303	71.43	0.0067	34.18	70.1	0.9959
	313	71.43	0.0069	38.20	70.0	0.9929
	323	71.43	0.0108	55.10	69.1	0.9944
TMAR	288	83.33	0.0008	5.90	78.5	0.9939
	293	83.33	0.0009	6.24	78.2	0.9939
	303	83.33	0.0009	6.04	77.9	0.9919
	313	83.33	0.0010	6.73	77.6	0.9894
	323	83.33	0.0010	7.08	77.1	0.9715
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 (42) 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 $(0.9969-0.9623)$ وهذه تشير إلى علاقات خطية قوية عند تطبيق هذا الأنموذج 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 وانما لسطح المادة المازة وطبيعته دوراً فعالاً في تحديد قيمة ثابت معدل الامتزاز للأنظمة المختارة لإنجاز هذا البحث.

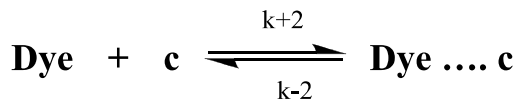
بالإضافة إلى ما تم ذكره أعلاه تشير نتائج الجدول (42) إلى أن قيم معدل السرعة الابتدائية للامتزاز (h) فضلاً عن قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز (k_2) تزداد مع زيادة درجة الحرارة ضمن المدى المدروس وهذا يمكن أن يعزى إلى أن زيادة درجة الحرارة تزيد الطاقة الحركية لجزيئات الصبغة مما يزيد من احتمالية وصولها إلى السطح الماز وارتباطها معه أو بكلام اخر 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⁽⁸²⁾ فضلاً عن دراسات أخرى وجدت في الأدبيات (155,106,32).

من ناحية أخرى نجد أنه سرعة التفاعل الابتدائية تتفق مع قيمة ثابت السرعة للمرتبة الثانية، فعلى سبيل المثال يمكن ملاحظة المقارنة الآتية:

	DMAR		MAR		TMAR
h	18.93	>	18.34	>	6.24
k	2 0.0032	>	0.0031	>	0.0009

وربما يمكن تفسير هذا التغير الحاصل في هذا التسلسل إلى وجود العامل الفراغي (الاعاقة) في الصيغة $(TAMR)$ وتغلبها على عامل الحث الذي توفره وجود مجاميع المثلث في هذا المركب.

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 الكلية لحاصل ثابت سرعة الامتزاز k_{+2} وثابت سرعة الابتزاز. (k_2) أي ان:

$$k_2 = k_{+2} + k_{-2} \dots\dots\dots (43)$$

ومن علاقة ثابت الاتزان لثابت السرعة الممثلة بالمعادلة الآتية:

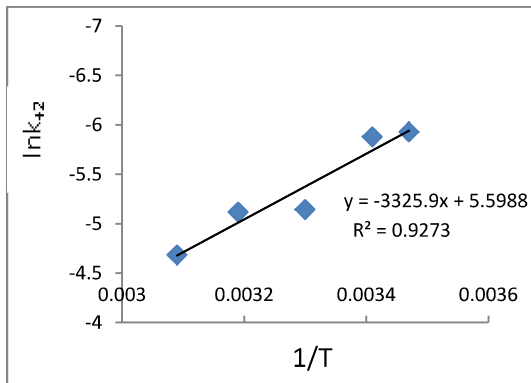
$$K = k_{+2} / k_{-2} \dots\dots\dots (44)$$

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 (43).

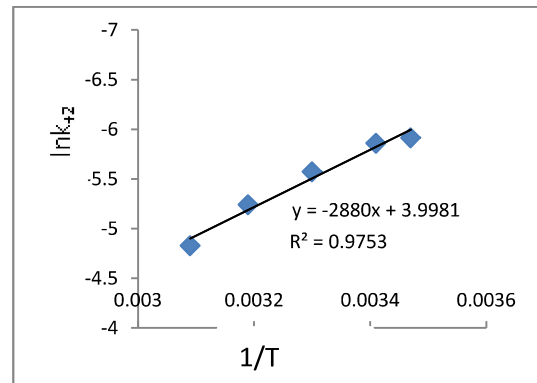
جدول (43) يبين قيم ثوابت السرعة وعند درجات حرارية مختلفة وعند تركيز $(5 \times 10^{-3} M)$ للصبغات قيد الدراسة وعند pH طبيعية

أسم الصبغة	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)
MAR	288	11.6	0.0029	0.00267	0.00023
	293	11.39	0.0031	0.00285	0.00025
	303	10.7	0.0042	0.00384	0.00036
	313	10.4	0.0058	0.00530	0.00050
	323	9.45	0.0089	0.00805	0.00085
DMAR	288	7.76	0.0030	0.00266	0.00034
	293	6.90	0.0032	0.00280	0.00040
	303	6.70	0.0067	0.00583	0.00087
	313	6.56	0.0069	0.00599	0.00091
	323	5.96	0.0108	0.00925	0.00155
TMAR	288	11.5	0.0008	0.00074	0.00006
	293	11.0	0.0009	0.00083	0.00007
	303	10.6	0.0009	0.00082	0.00008
	313	10.1	0.0010	0.00091	0.00009
	323	9.4	0.0010	0.00099	0.00010
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

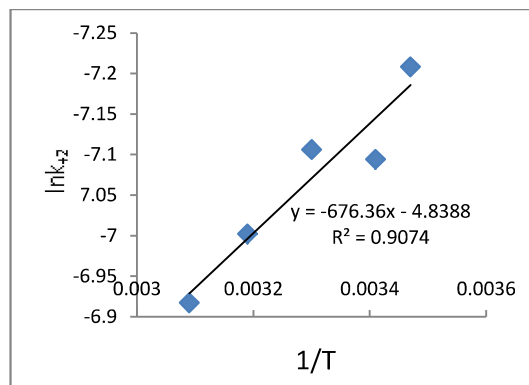
ومن ملاحظة النتائج المدرجة في الجدول (43) نجد ان قيم ثابت سرعة الامتزاز (k_{+2}) والابتزاز (k_{-2}) فضلاً عن قيمة ثابت سرعة الامتزاز الكلي (k_2) تزداد مع زيادة درجة الحرارة وهذا يتفق مع المبادئ الكيميائية المعروفة من حيث أن زيادة درجات الحرارة تزيد من الطاقة الحركية للجزيئات فتزيد من احتمالية وصولها إلى السطح الصلب وحدوث الامتزاز ضمن مدى الدرجات الحرارية المدروسة. إن التغير النمطي لثابت سرعة التفاعل مع درجات الحرارة يدعم كون عملية الامتزاز 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 معادلة رقم (20) على البيانات المحصل عليها من تأثير درجة الحرارة في معدل سرعة الامتزاز وذلك من رسم العلاقة بين كل من $\ln k_{-2}$ و $\ln k_{+2}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة وكما في الأشكال (46-47) فقد تم حساب طاقة تنشيط الامتزاز (E_{+2}) وطاقة تنشيط الابتزاز (E_{-2}) على التوالي. ثم حسبت قيم الدوال الثرموداينميكية للتنشيط (ΔH^* و ΔG^* و ΔS^*) لكلا العمليتين الامتزاز والابتزاز باستخدام المعادلات المذكورة في الفقرة (13.1). ان قيم هذه الدوال مدرجة في الجدولين (44) و (45).



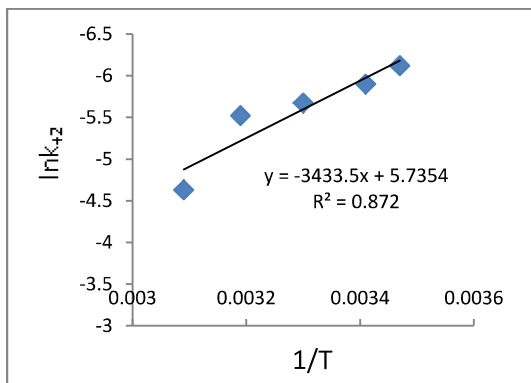
الصبغة DMAR



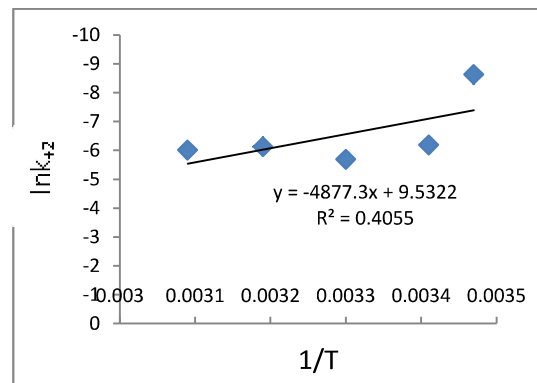
الصبغة MAR



الصبغة TMAR

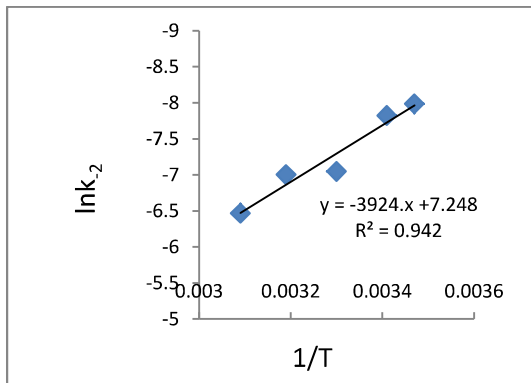


الصبغة BTABN

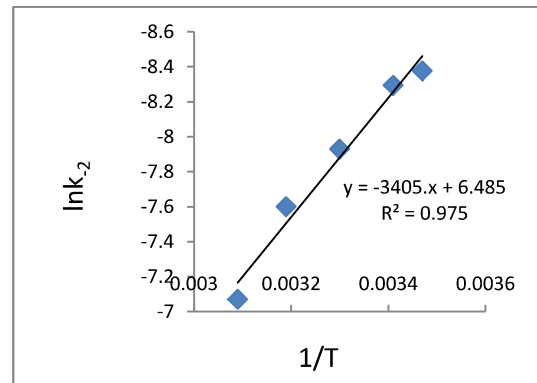


الصبغة MOPABN

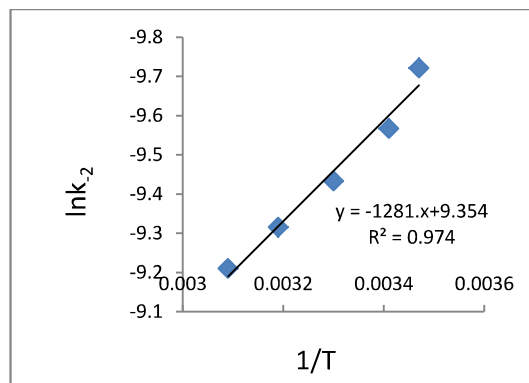
شكل (46) يوضح العلاقة بين $\ln k_{+2}$ مقابل $1/T$



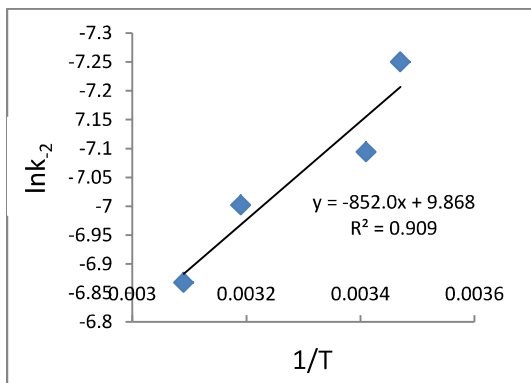
الصبغة DMAR



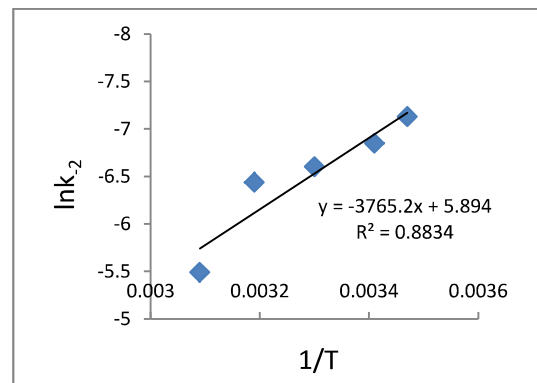
الصبغة MAR



الصبغة TMAR



الصبغة BTABN



الصبغة MOPABN

شكل (47) يوضح العلاقة بين $\ln k_2$ مقابل $1/T$

جدول (44) قيم الدوال الترموداينميكية للتنشيط بالاتجاه الامامي في درجة (288K°)

اسم الصبغة	E_{+2} (K.J.mol ⁻¹)	ΔH^* (K.J.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔG^* (K.J.mol ⁻¹)
MAR	23.944	21.549	-226.27	86.714
DMAR	27.644	25.249	-212.97	86.58
TMAR	5.622	3.227	-299.73	89.54
MOPABN	40.547	38.152	-188.57	92.460
BTABN	28.541	26.146	-220.140	89.546

جدول (45) قيم الدوال الترموداينميكية للتنشيط بالاتجاه العكسي في درجة (288K°)

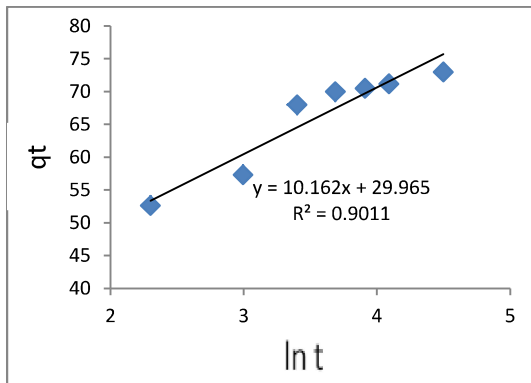
اسم الصبغة	E_{-2} (K.J.mol ⁻¹)	ΔH^* (K.J.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔG^* (K.J.mol ⁻¹)
MAR	28.309	25.914	-213.90	87.517
DMAR	32.624	30.229	-207.56	90.00
TMAR	10.650	8.255	-190.05	62.989
MOPABN	7.083	4.688	-185.78	48.80
BTABN	31.302	28.907	-218.80	91.98

- 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.

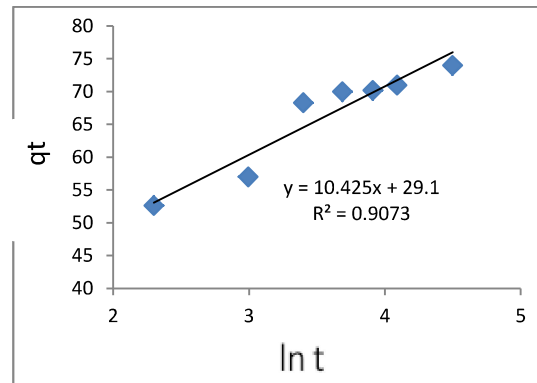
Elovich kinetic equation**3.12.3. معادلة الوفيج الحركية:**

طبق انموذج الوفيج الحركي معادلة رقم (32) على البيانات العملية للامتزاز للصبغات قيد الدراسة على المادة المازة (الطين المعالج) وعند نفس الظروف التي تم ذكرها سابقا في الدراسات السابقة لمعادلات الحركة من تركيز ومادة مازة ودرجات حرارة ودالة حامضية وذلك من خلال رسم العلاقة بين سعة الامتزاز عند ازمان مختلفة (q_t) مقابل ($\ln t$) للدلالة على خضوع البيانات العملية للامتزاز لهذا الأنموذج الحركي يجب ان يعطي علاقات خطية بمعامل ارتباط قريب من الواحد.

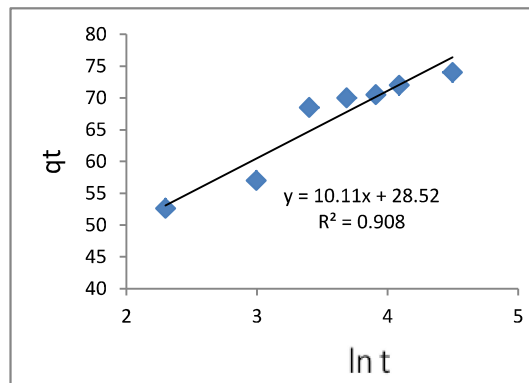
وعند انطباق هذه المعادلة على البيانات العملية يمكن حساب ثوابتها المتمثلة بقيم معدل سرعة الامتزاز الابتدائي (α) ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) وكذلك ثابت الابتزاز (β) (g.mg^{-1}) وكلا القيمتين يحسبا عادة لكل تجربه بصورة منفردة. النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة أدرجت في الجدول رقم (46) فيما وضحت في البيانات المبينة بالأشكال (48-52).



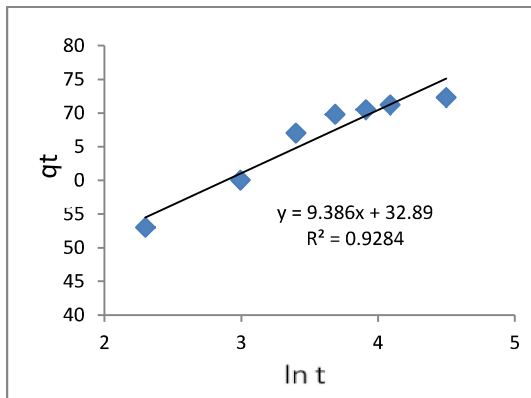
20 C°



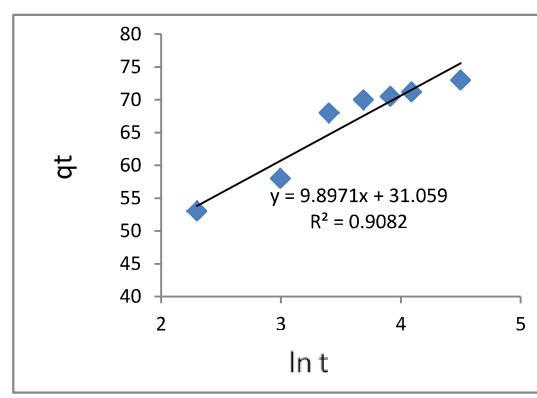
15 C°



30 C°

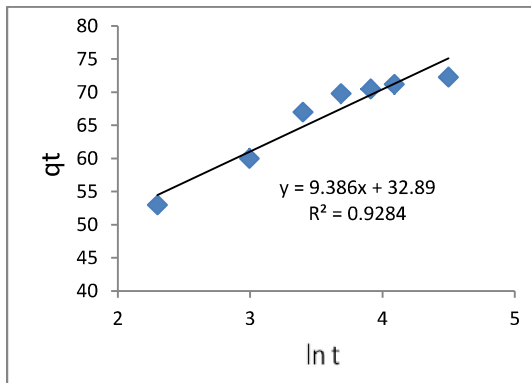


50 C°

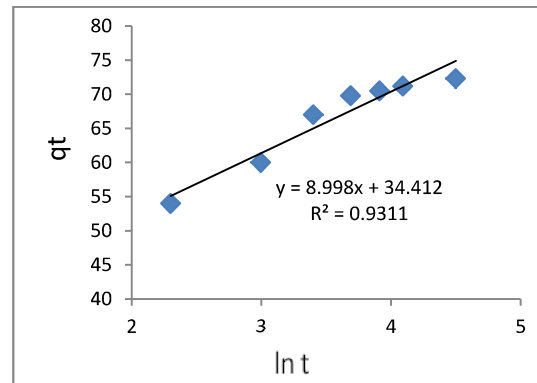


40 C°

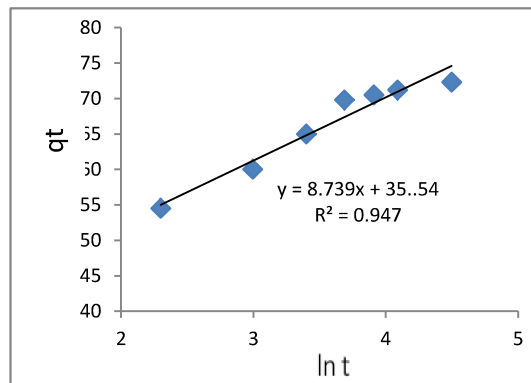
شكل (48) يوضح العلاقة بين (qt) مقابل (ln t) لصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة



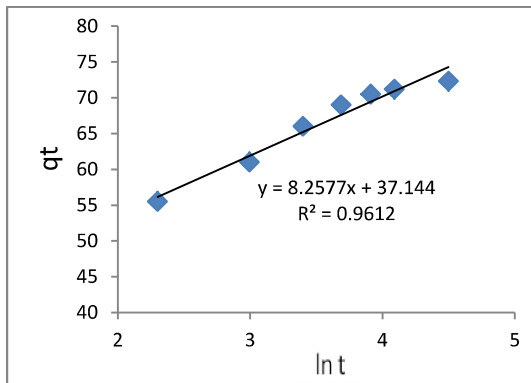
20 C°



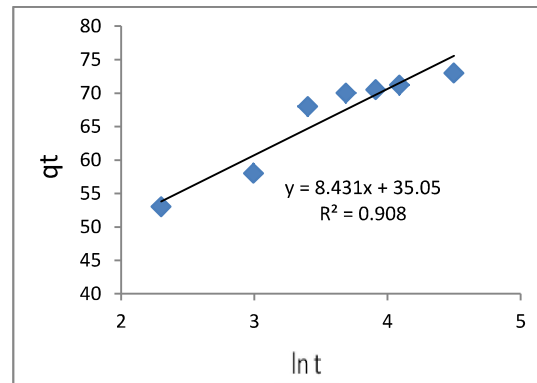
15 C°



30 C°

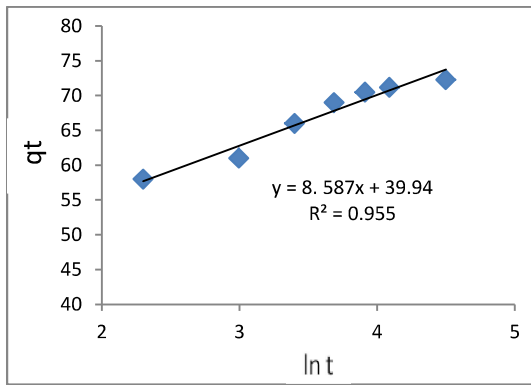


50 C°

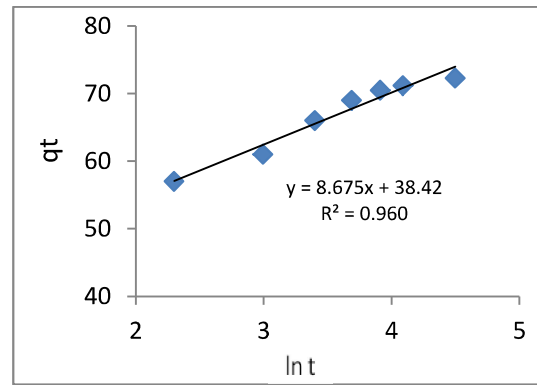


40 C°

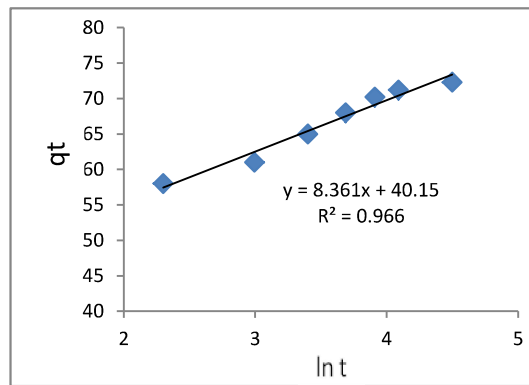
شكل (49) يوضح العلاقة بين (qt) مقابل (lnt) لصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة



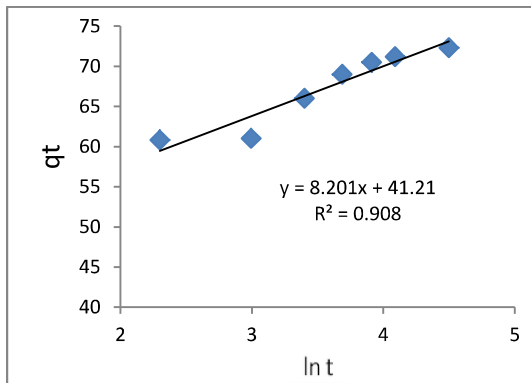
20 C°



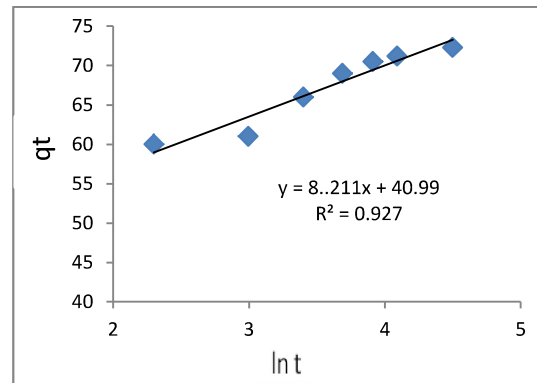
15 C°



30 C°

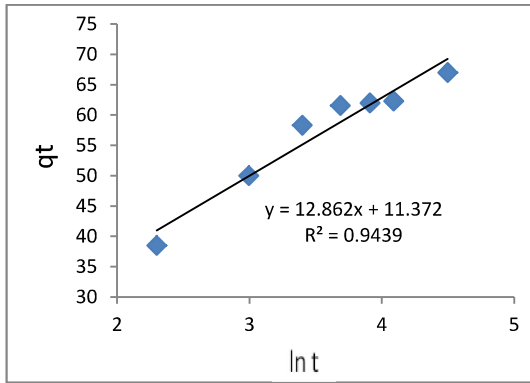


50 C°

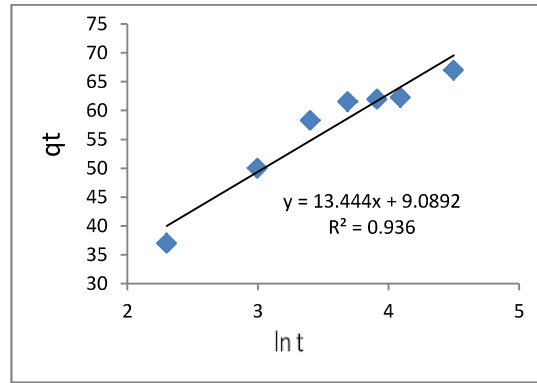


40 C°

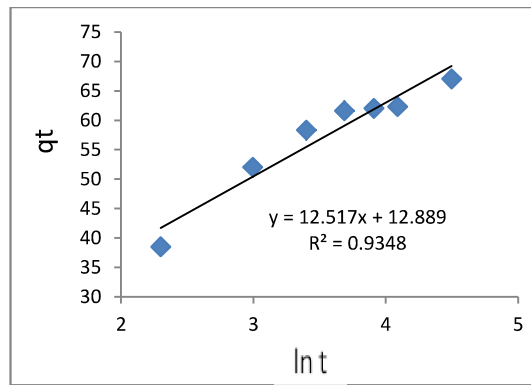
شكل (50) يوضح العلاقة بين (qt) مقابل $(\ln t)$ لصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة



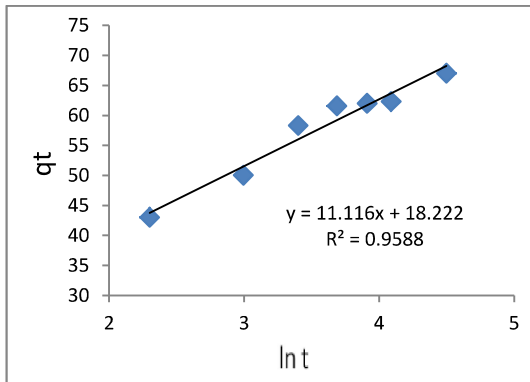
20 C°



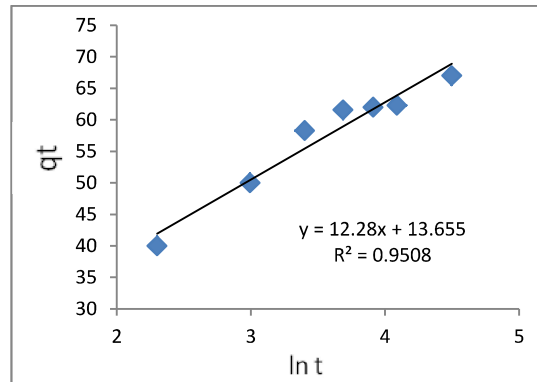
15 C°



30 C°

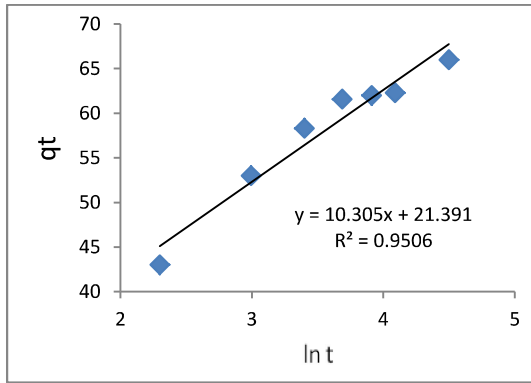


50 C°

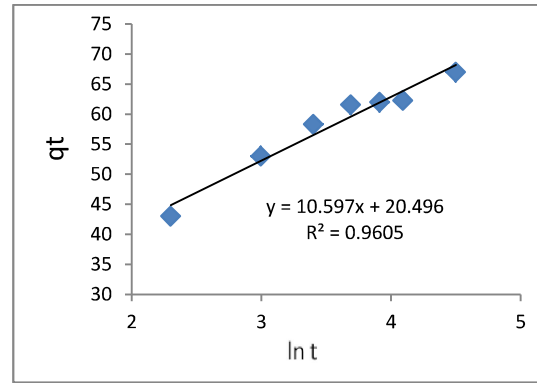


40 C°

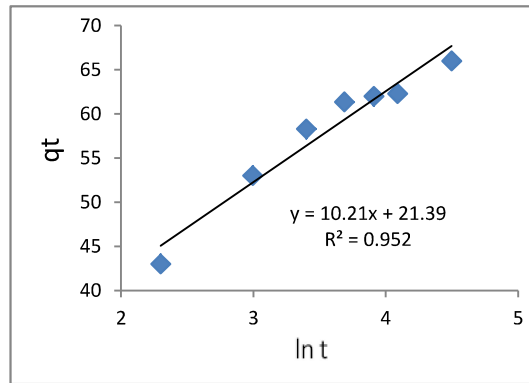
شكل (51) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل $(\ln t)$ لصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة



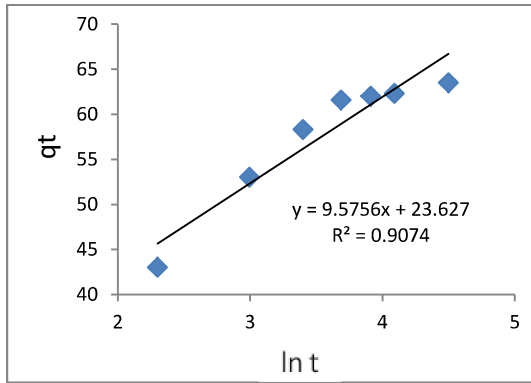
20 C°



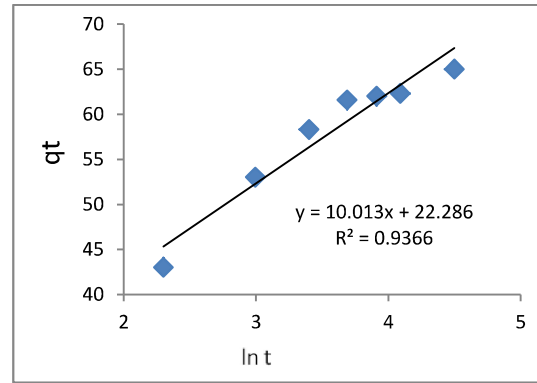
15 C°



30 C°



50 C°



40 C°

شكل (52) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل $(\ln t)$ لصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة

جدول (46) قيم وثوابت الوفيج (β, α) وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) و (pH) الطبيعية ووزن (0.075g) من طين بنتونايت الغربية المعالج

اسم الصبغة	Temp (K°)	β (g. mg ⁻¹)	α (mg. g ⁻¹ . min ⁻¹)	R
MAR	288	0.095	170.228	0.9523
	293	0.098	193.887	0.9492
	303	0.099	169.689	0.9520
	313	0.101	228.047	0.9528
	323	0.106	312.120	0.9633
DMAR	288	0.111	412.031	0.9648
	293	0.113	478.177	0.9648
	303	0.114	512.03	0.9730
	313	0.118	541.50	0.9679
	323	0.121	741.742	0.9803
TMAR	288	0.115	726.92	0.9797
	293	0.116	902.69	0.9772
	303	0.119	1023.19	0.9828
	313	0.121	1226.21	0.9628
	323	0.122	1247.20	0.9528
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

تشير البيانات المحصل عليها من رسم العلاقات الخطية الموضحة في الأشكال (48-52) والمدرجة في الجدول (46) إلى أن أغلب الخطوط المستقيمة كانت جيدة نوعاً ما وبمعاملات ارتباط (R) تراوحت بين (0.9492-0.9828) من ناحية أخرى نجد أن قيم معدل سرعة الامتزاز الابتدائي (α) تزداد مع زيادة درجة الحرارة ضمن المدى المدروس ومع توفر المواقع المؤهلة للامتزاز في بداية العملية وهذا يمكن أن يعزى إلى أن زيادة درجة الحرارة تزيد من قيمة الطاقة الحركية لجزيئات الصبغة ومن ثم سوف تزيد من احتمالية تغلبها على القوى البينية ووصولها إلى السطح الماز وارتباطها معه وبمعنى آخر يمكن القول أن زيادة درجة الحرارة تمكن أكبر عدد من الجزيئات على امتلاكها طاقة تنشيط كافية لارتباطها مع السطح الماز وبصورة أسرع، ثم مع زيادة التغطية على السطح الماز يؤدي ذلك إلى تباطؤ سرعة الامتزاز بشكل كبير ومما يؤكد هذا الكلام أن قيمة ثابت الابتزاز (β) تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا سببه حصول زيادة في قيمة التنافر 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.

4.12.3. نموذج الانتشار الجزيئي الضمني: The intrapartical diffusion model

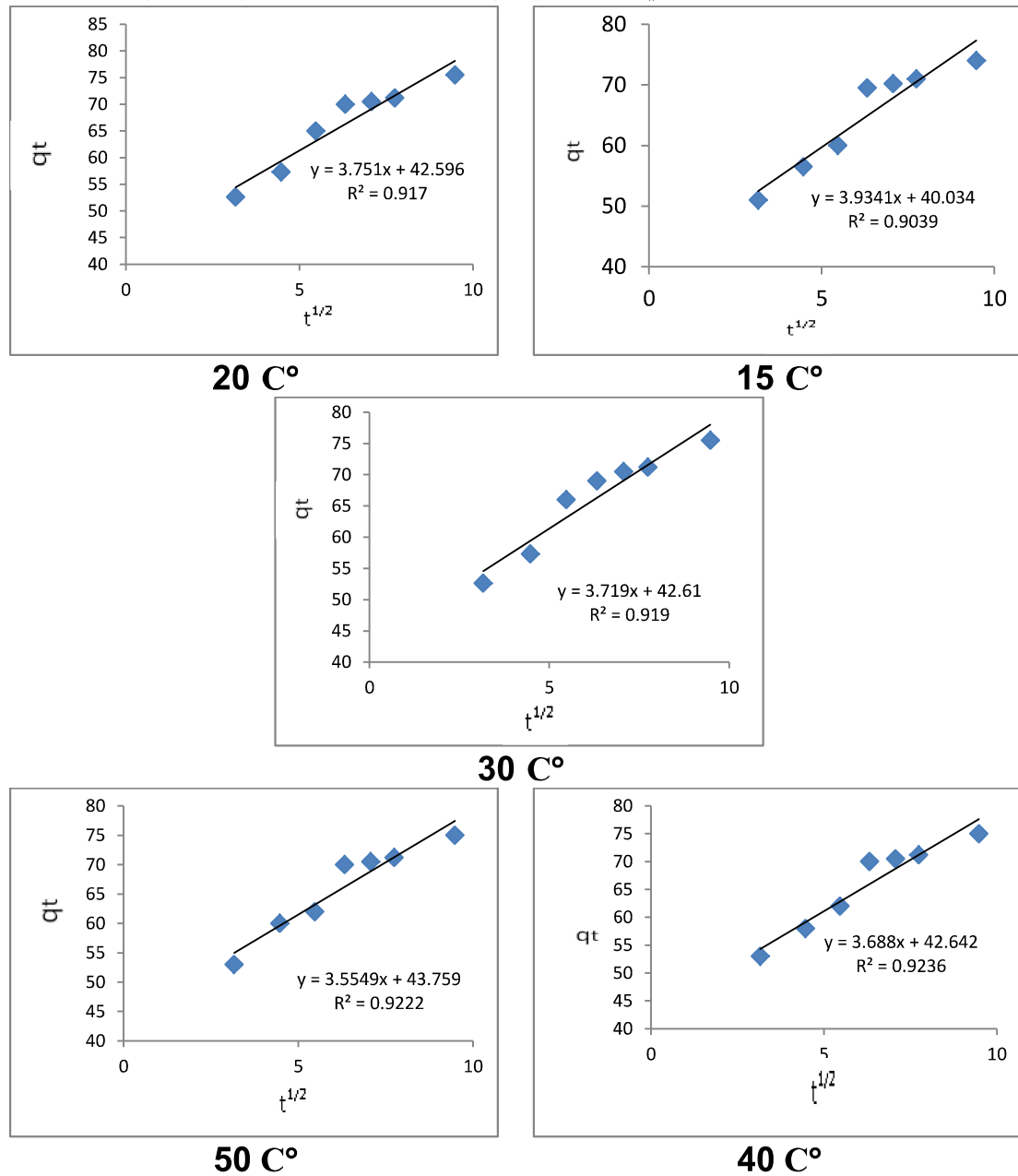
كما هو معروف إن الامتزاز هو عملية متعددة الخطوات ويحصل كما تم ذكر ذلك بالفقرة (4.14.1) والتي تتضمن بداية انتقال جزيئات المادة الممتزة من الطور المائي إلى السطح الماز الصلب (الكاربون أو الطين) ويتبع ذلك انتشار جزيئات المذاب إلى السطح الماز ثم إلى المسامات الداخلية للسطح الصلب. فإذا كانت تجارب الامتزاز تتجزأ 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⁽¹⁴⁹⁾. يمكن اختبار هذه الخطوة بدلالة رسم العلاقة الخطية بين كمية المادة الممتزة (سعة الامتزاز) (q_e) والجذر التربيعي لزمن الامتزاز ($t^{1/2}$)⁽⁹⁹⁾

إن الصبغات قيد الدراسة يمكن أن تنتقل من محلولها المائي إلى سطح المادة المازة (الطين المعالج) بواسطة الانتشار الجزيئي الضمني وعلية سوف تمر بأكثر من سرعة واحدة وتتباين طاقة تنشيطها طبقاً لكل مرحلة تمر بها لذا فإن نموذج الانتشار الجزيئي الضمني يعد الأنموذج الحركي الرابع الذي تم استخدامه لدراسة الخطوة المحددة لمعدل سرعة امتزاز الصبغات المختارة على الطين ويمكن أن يتم ذلك من خلال المعادلة (33) والتي يعبر عنها بالآتي:

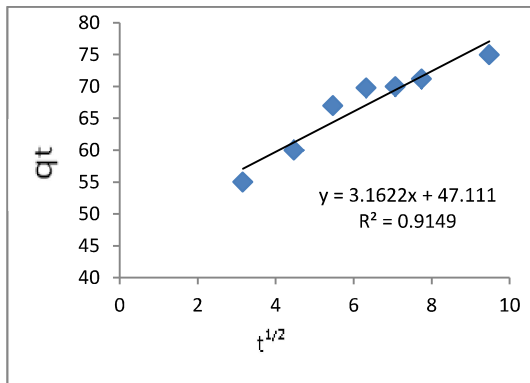
$$q_t = K_{diff} t^{1/2} + c \dots \dots \dots (33)$$

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

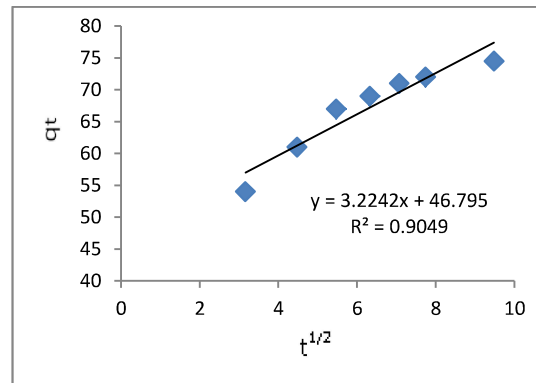
وقد ادرجت النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق المعادلة السابقة على البيانات العملية لنظام الامتزاز قيد الدراسة في الجدول (47) والموضحة بالأشكال (53-57).



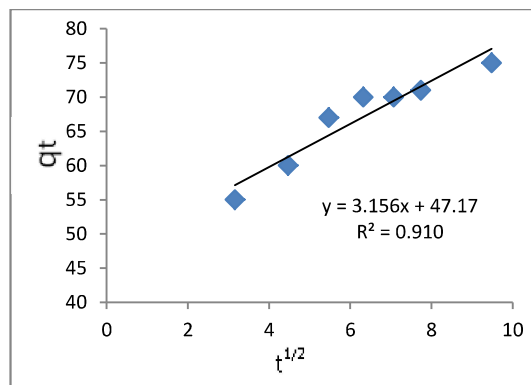
الشكل (53) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) لصبغة (MAR) عند درجات حرارية مختلفة



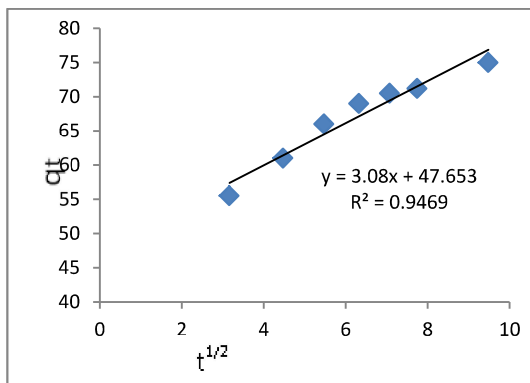
20 C°



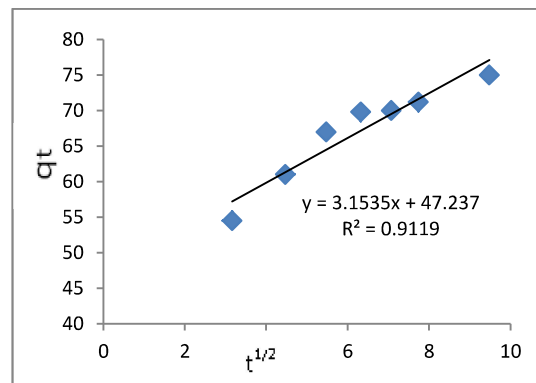
15 C°



30 C°

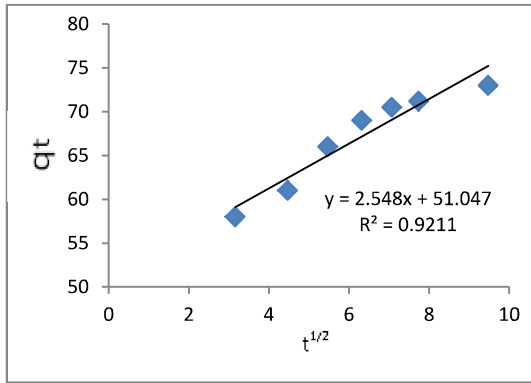


50 C°

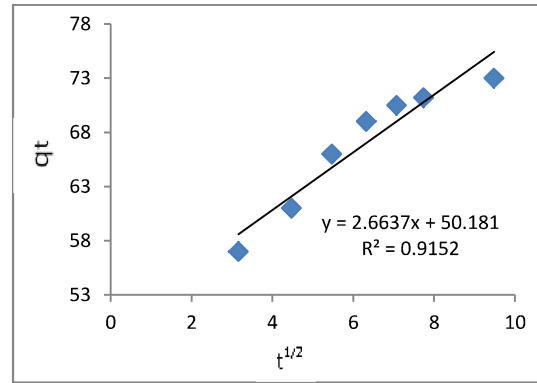


40 C°

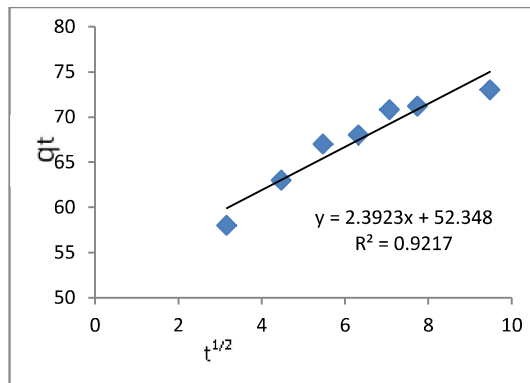
الشكل (54) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل $(t^{1/2})$ لصبغة (DMAR) عند درجات حرارية مختلفة



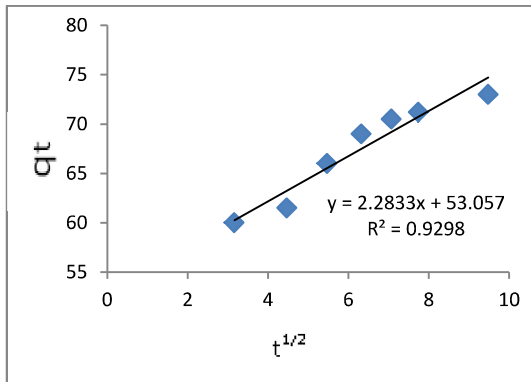
20 C°



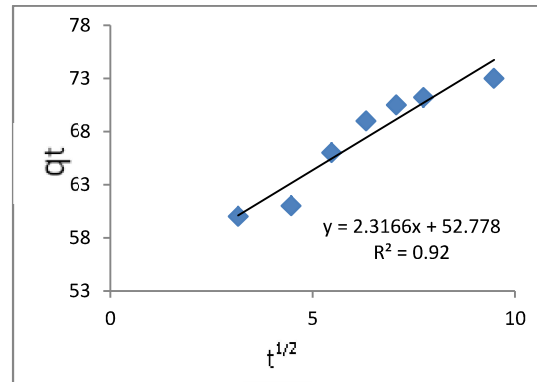
15 C°



30 C°

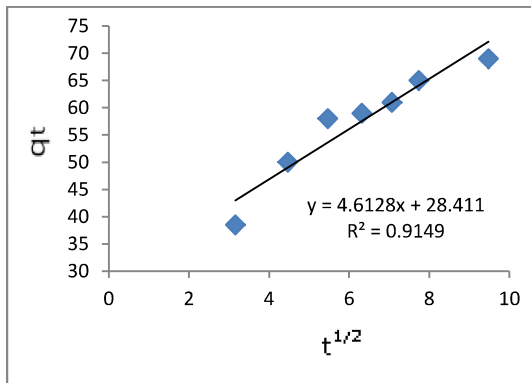


50 C°

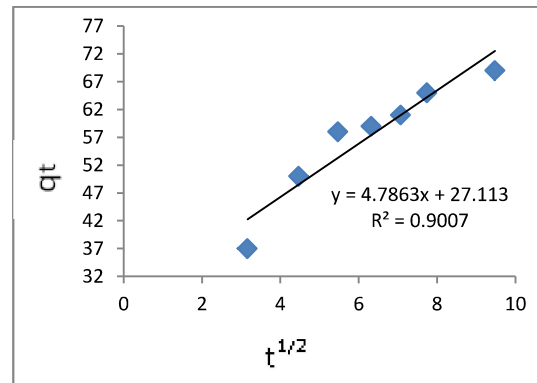


40 C°

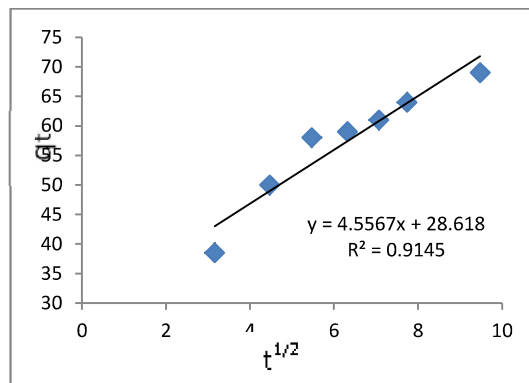
الشكل (55) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل $(t^{1/2})$ لصبغة (TMAR) عند درجات حرارية مختلفة



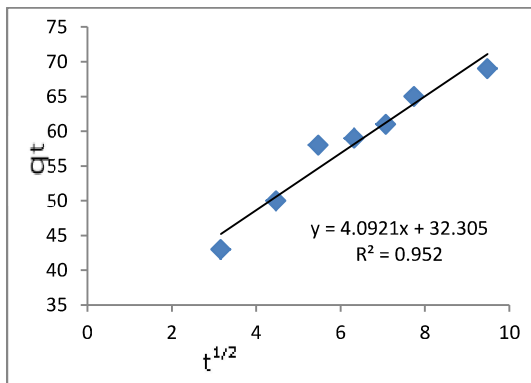
20 C°



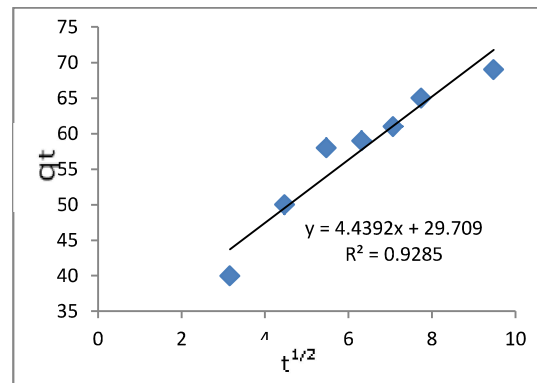
15 C°



30 C°

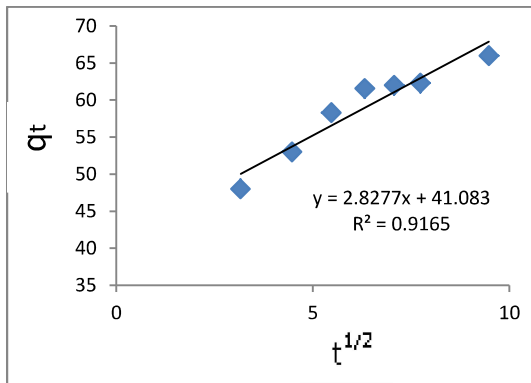


50 C°

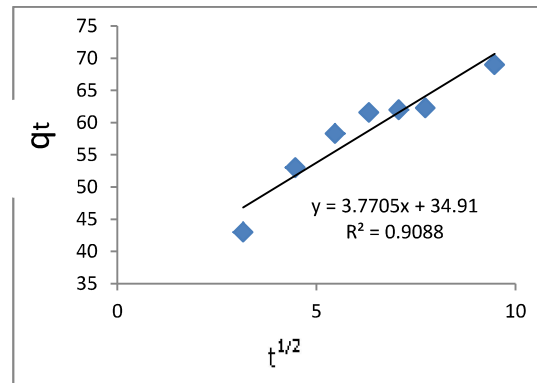


40 C°

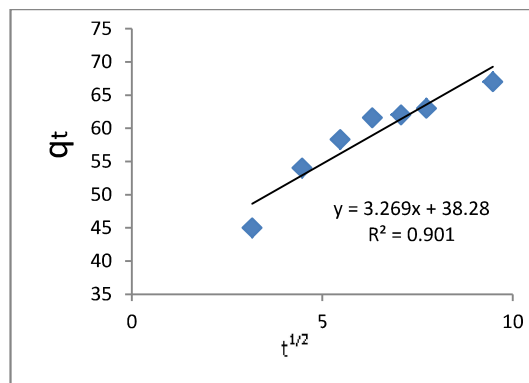
الشكل (56) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل $(t^{1/2})$ لصبغة (MOPABN) عند درجات حرارية مختلفة



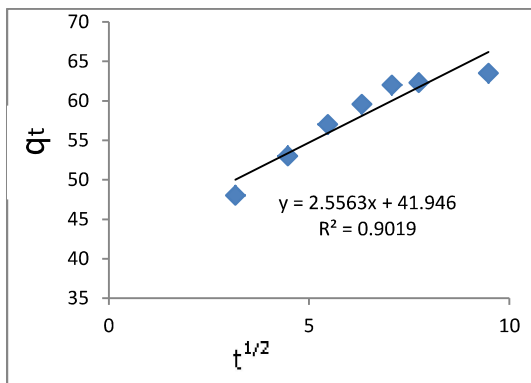
20 C°



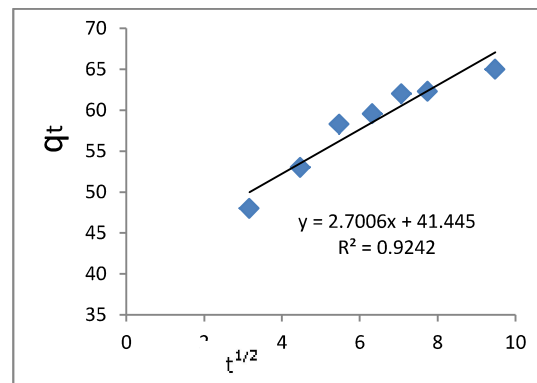
15 C°



30 C°



50 C°



40 C°

الشكل (57) يوضح العلاقة بين (q_t) مقابل $(t^{1/2})$ لصبغة (BTABN) عند درجات حرارية مختلفة

جدول (47) قيم ثوابت الانتشار الجزيئي الضمني (C, K_{diff}) ومعاملات الارتباط وعند درجات حرارية مختلفة وتركيز ($5 \times 10^{-4} M$) و (pH) الطبيعية ووزن ($0.075g$) من طين بنتونايت الغربية المعالج

اسم الصبغة	Temp (K°)	K_{diff} (mg. g ⁻¹ . min ⁻¹)	C (mg/g)	R
MAR	288	3.934	40.03	0.9502
	293	3.751	42.59	0.9576
	303	3.719	42.61	0.9586
	313	3.688	42.64	0.9607
	323	3.554	43.75	0.9602
DMAR	283	3.224	46.76	0.9507
	298	3.162	47.11	0.9560
	303	3.158	47.17	0.9539
	313	3.153	47.23	0.9544
	323	3.080	47.65	0.9726
TMRA	288	2.663	50.18	0.9565
	293	2.548	51.04	0.9596
	303	2.392	52.34	0.9590
	313	2.316	52.77	0.9591
	323	2.283	53.05	0.9638
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 ماتم ذكرة بداية هذه الفقرة وهي ان عملية الامتزاز تتم على أكثر من مرحلة واحدة. ان الخطوط المستقيمة المبينة في الأشكال (53-57) والتي اعطت معاملات ارتباط (R) في المدى (0.9407-0.9757) تبين ان عملية الانتشار الجزيئي 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 الجزيئي الضمني تكون هي الوحيدة في هذه العملية فقط عندما تكون الخط المستقيم من الأشكال (53-57) يمر من نقطة الاصل (أي ان قيم C تكون مساوية للصفر) وخالصة لذلك يمكن القول ان ميكانيكية حدوث الامتزاز عن طريق الانتشار الجزيئي الضمني تلعب دوراً أساسياً هنا الا أنها ليست الميكانيكية الوحيدة. وهذا مطابق لما دون في دراسات أخرى (37,36,32,31).

3. 13. الحسابات النظرية المنجزة بطرق ميكانيك الكم Theoretical calculation by QM

استخدمت ثلاث طرق لإنجاز حسابات ميكانيك في هذه الدراسة :

1-طريقة (AM1) Austin Method

2-طريقة (PM3) Parameterized Method

3-طريقة (HF) (Hartree-Fock)

تعد الطريقتين الأولى والثانية (AM1) و (PM3) من طرق الحسابات شبه التجريبية (Semi empirical method). الفرق بين الاثنين هو ان طريقة (AM1) تتميز بإمكانية حساب عناصر الزمرة الثانية أما طريقة (PM3) فتستخدم لحساب عناصر المجموعة الثقيلة. وتتبين كلا الطريقتين السابقتين في دقة البيانات والسرعة في الحسابات والنتائج التي يتم الحصول عليها ولهذا سميت بطريقة (Semi empirical) فضلاً عن ذلك فأن هنالك صفة مميزة في طريقة (AM1) تختلف عن طريقة (HF) أنها تتباين في أقل معدل الخطأ المحصل عليه إضافة إلى علاقتها مع القياسات المختبرية ومنها الطرق شبه التجريبية وكما ذكرنا سابقاً لا تحتاج إلى وقت طويل في الحصول على النتائج مقارنة بطريقة (HF) إذ أن الأخيرة تحتاج في بعض الاحيان إلى وقت طويل قد يستغرق أيام في حالة عدم وجود حاسوب ذات كفاءة عالية. فبعد إجراء عملية تخفيض الطاقة حسب التداخلات الجزيئية والتي تمثل بمجمها الطاقة الكلية للجزيئة. ثم استخدمت طريقة (AM1) و (PM3) و (HF) لحساب قيم الشحنات الجزيئية الموجودة على ذرات النيتروجين لأصرة الأزو والتي يعتقد ان يحدث عملية الارتباط من خلالها

بين جزيئة الصبغة مع السطح الماز، وكذلك حساب جهود التأين للجزيئات وطاقات الأوربيتالات والمتمثلة بقيم (LUMO, HOMO) ومن خلالهما تم حساب قيمة صلادة الجزيئة (Hard ness) (η) من خلال المعادلة التالي:

$$\eta = 1/2 (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \dots\dots(45)$$

وحساب قيمة الالفة الالكترونية (M) (Electronic Chemical Potential) والمتمثلة بالمعادلة الآتية:

$$M = 1/2 (\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}) \dots\dots(46)$$

وحساب قيمة دليل الالكتروفيلية الكروي (Global Electrophilicity Index) والذي يرمز له (W) ويمكن تطبيقه من خلال المعادلة الآتية:

$$W = (M^2/2\eta) \dots\dots(47)$$

وبالرغم من ان طرق الحسابات الاساسية تعتبر أكثر دقة من طريقة الحسابات شبه التجريبية الا ان تستخدم بشكل أقل من طريقة الحسابات شبه التجريبية.

1.13.3. طريقة الحصول على الهيئة المثلى: Geometry optimization method

ان استقرار الهيئات المثلى التركيبية للمركبات قيد الدراسة يتم من خلال عدة عوامل والتي يمكن ان تعمل مجتمعة أو قد تعاكس إحداها الأخرى. ولأجل اختيار الهيئات أو الصيغ المثلى لجزيئة الصبغة والتي تم ذكرهما في الفقرتين السابقتين (15.1) و(4.15.1) من الدراسة. ومن خلال هذه العملية يمكن حساب الطاقة الكلية للجزيئة من مجموع التشوهات التركيبية التي تحصل فيها نتيجة قابلية الأواصر في الجزيئات على المط والانحناء وكذلك الالتواء اضافة إلى ذلك حساب التداخلات التي تحدث نتيجة التوزيع الفراغي للجزيئة بين الذرات غير المتأصرة والتي تتداخل مع بعضها من خلال قوى فاندرفالز وقوى الاعاقة الفراغية وقوى التنافر -التجاذب الالكتروستاتيكي. وعليه يمكن حساب الطاقة الكلية للجزيئة من مجموع التداخلات وكما موضح بالمعادلة الآتية:

$$\text{طاقة التداخلات غير المتأصرة} + \text{طاقة الشد الالتوائي} + \text{طاقة الانحناء} + \text{طاقة المط} = \text{الطاقة الكلية الجزيئية}$$

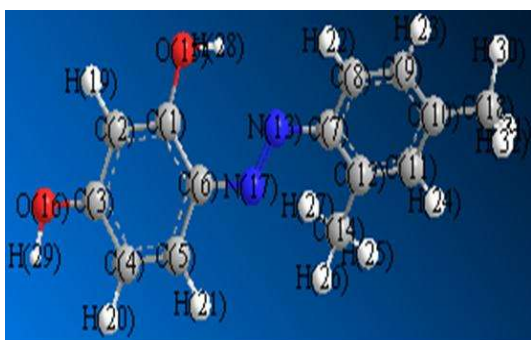
$$\text{Total energy} = \text{Stretching energy} + \text{Bending energy} + \text{Torsion energy} + \text{Non bondend energy} \dots\dots(48)$$

ان طاقة المط المذكورة في المعادلة أعلاه ناتجة من ابتعاد الأصرة التي تربط بين ذرتين عن الاطوال القياسية للأواصر المعنية فيما تمثل طاقة الانحناء أو ما تسمى بالشد الزاوي بالابتعاد عن قيم الزاوية المثلى لتجهين معين. اما طاقة الشد فهي تنشأ بين ذرات تفصلها ثلاث أواصر أي مقدار الابتعاد عن وضعية الانفراج بين الذرات المتجاورة، اما بالنسبة للتداخلات الغير متأصرة فهي تمثل مجموع تداخلات فاندرفالز سواء كانت تنافر أو تجاذب اما التداخلات الالكتروستاتيكية والتي تنشأ بين الشحنات وثنائية القطب (Dipoles) ورباعية الاقطاب

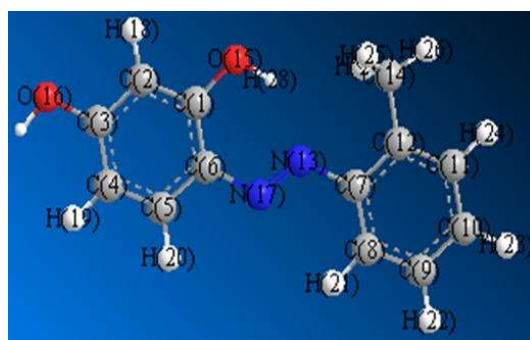
(QuaD-Rupoles). ان قيم الطاقة الكلية المتمثلة بمجموع القوى المذكورة اعلاه لجزيئات الصبغات الاحادية الأزو وتم حسابها وادراجها بالجدول التالي:

جدول (48) قيم طاقات التشوهات التركيبية الناتجة عن التداخلات الفراغية والتي تمثل الطاقة الكلية

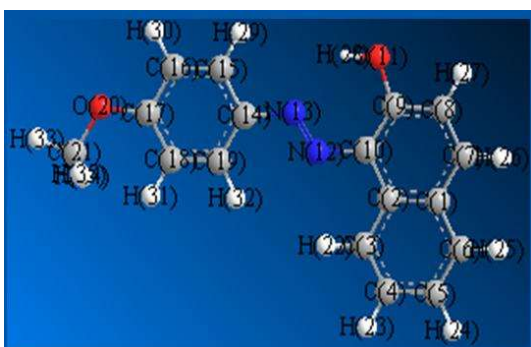
اسم الصبغة	Stretch طاقة الشد الامتطاطي	Bend طاقة الشد الناتج عن الانحناء	S.T.B طاقة المط- الانحناء	Torsion طاقة الشد الزاوي	Non- 1,4 VDW طاقة التداخلات الفراغية الأخرى	1,4 VDW طاقة التداخلات الفراغية	Dipole/Dipole	Total Energy الطاقة الكلية للجزيئة
MAR	0.6861	6.3999	0.0724	-11.3343	-0.9571	6.8304	-1.7619	-0.0643
DMAR	0.7446	6.9294	0.0782	-12.5604	-1.0160	7.3474	-1.8654	-0.3422
TMAR	1.0470	7.4519	0.0958	-13.211	-0.4314	7.8208	-2.0500	0.7229
MOPABN	0.9941	6.7371	0.1259	-18.659	-0.1928	13.2983	-1.6425	0.6606
BTABN	0.9298	8.7217	-0.1856	-18.076	1.2346	9.7522	0.5087	0.4155



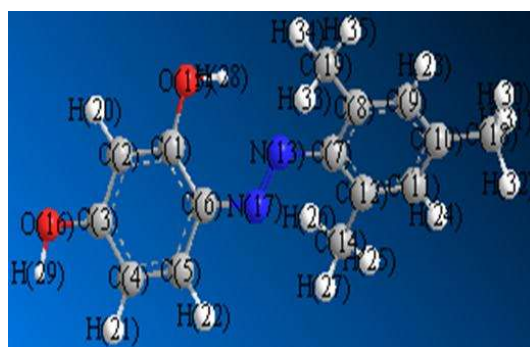
المركب DMRA



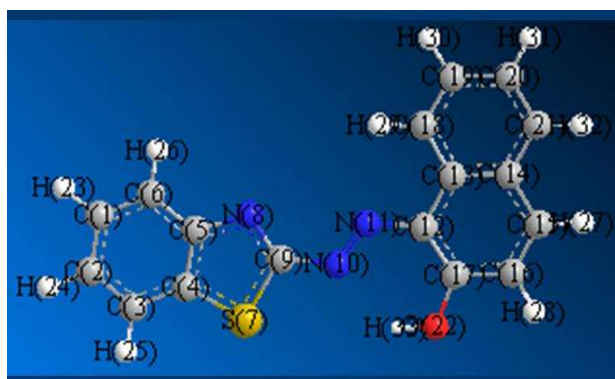
المركب MAR



المركب MOABN



المركب TMRA



المركب BTABN

الشكل (58) يمثل الهياكل المثلى التي تم الحصول عليها للصبغات قيد الدراسة

2.13.3. الشحنات الذرية: Atomic Charge

ان عملية الامتزاز (الفيزيائي) تنتج عادة من التجاذب الحاصل بين الشحنات الموجودة على السطح الصلب، والتي تتولد في الاغلب نتيجة التوزيع غير المتجانس للمسامات الموجودة عليه والتي تولد فرقاً في الطاقة ينتج عنه هذه الشحنات مع الشحنات الموجودة على تركيب الصبغة. لذلك فإنه من المعتقد ان يكون للشحنة الذرية دوراً كبيراً في تحديد كفاءة الامتزاز فضلاً عن المتغيرات العملية الأخرى ذات العلاقة. وعليه فقد تضمنت الدراسة النظرية قيد الإنجاز حساب الشحنة الذرية الموجودة على ذرات النتروجين في أصرة الأزو والتي نعتقد وحسب الدراسات السابقة (139,138) ان الارتباط مع سطح المادة المازة يكون من خلالها.

وعلى الرغم من ان الشحنة الذرية الموجودة على ذرة معينة في الجزيئة لا يمكن اعتمادها بأنها القيمة الأكثر ملائمة كميأ من بين القيم الكيميائية المستخدمة في الدراسات المختلفة، لكنها مع ذلك اثبتت كونها ذات فائدة كبيرة في توضيح الظواهر والتفاعلات الكيميائية المتنوعة (152,150)

ولهذا فقد استخدمت عدة طرق وباستخدام طرق ميكانيك الكم لحساب الشحنات الذرية. هنالك عدة انواع من الشحنات الذرية مثل شحنات مولكن (Muliken charges) وشحنات لودين (Lowdin charges) وشحنات الذرة في الجزيئة (Atomic in charges) وشحنات ميرز كولمان (Merz charges) وغيرها من الشحنات (153,151). في هذا البحث تم حساب الشحنات لذرات النتروجين على أصرة الأزو للصبغات قيد الدراسة وقد ادرجت في الجدول (49) التالي:

جدول (49) يوضح قيم الشحنات الذرية والمحسوبة بعدة طرق لذرات نتروجين لأصرة الأزو

اسم الصيغة	اسم النظرية	Mulliken Charges (GaussianInterface)	Electron Density (Gaussian Interface)
MAR	AM1	-0.027703(N ₁₇)	5.0277(N ₁₇)
		-0.125132(N ₁₃)	5.12513(N ₁₃)
	PM3	0.03128(N ₁₇)	4.96987(N ₁₇)
		-0.07885(N ₁₃)	5.07886(N ₁₃)
	HF	-0.317336(N ₁₇)	7.1642(N ₁₇)
		-0.47565(N ₁₃)	7.3368(N ₁₃)
DMAR	AM1	-0.030611(N ₁₇)	5.03061(N ₁₇)
		-0.124248(N ₁₃)	5.12425(N ₁₃)
	PM3	0.026814(N ₁₇)	4.97319(N ₁₇)
		-0.075605(N ₁₃)	5.07561(N ₁₃)
	HF	-0.324816(N ₁₇)	7.324816(N ₁₇)
		-0.476694(N ₁₃)	7.34078(N ₁₃)
TMAR	AM1	-0.027581(N ₁₇)	5.02758(N ₁₇)
		-0.12349(N ₁₃)	5.12349(N ₁₃)
	PM3	0.02922(N ₁₇)	4.97078(N ₁₇)
		-0.07108(N ₁₃)	5.07109(N ₁₃)
	HF	-0.31894(N ₁₇)	7.31894(N ₁₇)
		-0.48081(N ₁₃)	7.36112(N ₁₃)
MOPABN	AM1	-0.11993(N ₁₃)	5.11993(N ₁₃)
		-0.05101(N ₁₂)	5.05101(N ₁₂)
	PM3	-0.07581 (N ₁₃)	5.07582(N ₁₃)
		0.02397(N ₁₂)	4.97602(N ₁₂)
	HF	-0.46798(N ₁₃)	7.31615(N ₁₃)

		-0.32365(N ₁₂)	7.16567(N ₁₂)
BTABN	AM1	-0.01230(N ₁₀)	5.01230(N ₁₀)
		0.00849(N ₁₁)	4.99151(N ₁₁)
		0.47269(S ₇)	5.52631(S ₇)
		-0.08086(N ₈)	5.08087(N ₈)
	PM3	-0.09606(N ₁₀)	5.09606(N ₁₀)
		0.09814(N ₁₁)	4.90185(N ₁₁)
		0.27365(S ₇)	5.72634(S ₇)
		-0.02490(N ₈)	5.02490(N ₈)
HF	-0.45947(N ₁₀)	7.38646(N ₁₀)	
	-0.24281(N ₁₁)	7.04433(N ₁₁)	
	0.56464(S ₇)	5.22570(S ₇)	
	-0.471707(N ₈)	7.04240(N ₈)	

ان الهدف الرئيسي من إجراء هذه الدراسة هو السعي لإيجاد الموقع الذي ترتبط فيه الجزيئة (الصبغة) مع سطح المادة المازة ومن ثم تحديد العوامل التي تتحكم في طبيعة هذه القوى.

ولأجل الحصول على الدعم والاسناد التي توفره الدراسة النظرية التي أنجزت خلال هذه الدراسة تم ترتيب النتائج كما هو موضح في الجدول (49) ومن ثم مقارنة التغيرات الملاحظة في هذا الجدول مع النتائج التي تم الحصول عليها في الدراسة النظرية والتي ادرجت في الجداول التي سوف يشار إليها في هذه الدراسة ومناقشتها من اجل الحصول على دعم وتفسير لنمط التغير والذي تم الحصول عليه عملياً.

جدول (50) مقارنة بسيطة في النتائج التي تم الحصول عليها عند تركيز (5×10^{-4} M) ودرجة حرارة ($293K^\circ$) وعند زمن (90) دقيقة

المتغيرات	المركب MAR	المركب DMAR	المركب TMAR	المركب MOPABN	المركب BTABN
$q_e=90$	69.8	70.4	78.2	65.9	73.4
pH الطبيعية	7.1	7.2	7.4	6.5	6.9
% للامتزاز	91.9	87.3	91.7	71.1	71.6
ΔH	-4.025	-4.778	-4.02	-1.291	-2.697
Q_{max}	22.52	100.0	125.0	166.6	250.0
b	0.351	0.232	0.108	0.064	0.032
K_F	35.971	9.684	5.242	4.142	2.999
n	1.52	1.61	1.151	2.41	2.47
B_T	119.62	72.21	77.72	89.49	135.77
K_T	0.152	0.149	0.202	0.048	0.037
k_2	0.0031	0.0032	0.0009	0.0029	0.0038
h	18.34	18.93	6.24	12.86	29.22
α	193.887	478.177	902.69	31.132	82.175
β	0.098	0.113	0.116	0.077	0.097

من خلال الجدولين السابقين نستنتج ما يأتي:

1- عند مقارنة قيم سعة الامتزاز (q_e) العملية والمحصل عليها عند زمن (60) دقيقة وعند الدالة الحامضية الطبيعية لمحلول الصبغة وتركيز (5×10^{-4} M) ودرجة حرارة ($293K^\circ$) نجد ان سعة الامتزاز تتناسب مع زيادة الطاقات التي تتحكم في وضعية الابعاد الهندسية في الجزئية واستقرارها مثل طاقة الشد الامتطاطي وطاقة الانحناء فضلاً عن طاقة مط انحناء وهذا الكلام يتفق أيضاً مع طاقة التداخلات الفراغية من نوع (1، 4) فاندرفالز وتكون هذه

الزيادة باتجاه زيادة الطاقة أي نقصان استقرارية الجزيئة بكلام آخر إن زيادة طاقة هذه المتغيرات يقلل من استقرارية الجزيئة ويزداد سعة الامتزاز لها. على عكس ذلك يعمل تأثير الطاقة الناتجة عن التداخلات من نوع ثنائية الاقطاب التي تزيد من استقرارية الجزيئة باتجاه زيادة سعة الامتزاز وبنفس الحالة تنطبق مع تسلسل تغير طاقة الشد الزاوي. التغير الذي يتناسب في تغيره مع النسبة المئوية للامتزاز هو التداخلات من نوع فاندرفالز الذي ليس من نوع (1، 4) وبالمحصلة مع الطاقة للجزيئة.

2- عند النظر إلى الكثافة الالكترونية والشحنات الموجودة على ذرات نيتروجين مجموعة الأزو في الصبغات قيد الدراسة والتي تكون وحسب دراسات سابقة الأكثر احتمالاً للارتباط مع السطح الماز من خلالها⁽⁸²⁾.

3- في النظريات الثلاثة (AM1، PM3، HF) تكون ذرة النتروجين (N_{13}) والقريبة من حلقة مجاميع المثيل المعوضة أعلى كثافة من ذرة (N_{17}) والتي تكون قريبه من حلقة الريزوسينول.

اسم النظرية	المركب (MAR)	المركب (DMAR)	المركب (TMAR)
AM1	$N_{(13)}5.1251$	$N_{(13)}5.1242$	$N_{(13)}5.1234$
	$N_{(17)}5.0277$	$N_{(17)}5.0306$	$N_{(17)}5.0275$
PM3	$N_{(13)}5.0788$	$N_{(13)}5.0756$	$N_{(13)}5.0710$
	$N_{(17)}4.9698$	$N_{(17)}4.9731$	$N_{(17)}4.9707$
HF	$N_{(13)}7.3368$	$N_{(13)}7.3407$	$N_{(13)}7.3618$
	$N_{(17)}7.1640$	$N_{(17)}7.1739$	$N_{(17)}7.3189$
HF	MOPABN	BTABN	
جهة النفثول	$N_{(12)} 7.165$	$N_{(12)} 7.044$	
جهة الميثوكسي	$N_{(13)}7.316$	$N_{(13)}7.386$	

وتبدى نظرية (HF) أوضع تمايز في الكثافة الالكترونية من تلك المحسوبة بنظريتي (PM3، AM1) وهي النظرية الوحيدة التي يتفق فيها تغير الكثافة الالكترونية مع سعة الامتزاز على الصبغات المعوضة بمجاميع مثيل.

والمقارنة البسيطة التالية توضح نمط تغير الكثافة الالكترونية المحسوبة بالنظريات الثلاثة مع سعة الامتزاز ومتغيرات أخرى.

	MAR	DMAR	TMAR
q_e	69.2	70.4	78.20
HF(N ₁₃)	7.336	7.340	7.361
HF(N ₁₇)	7.164	7.173	7.318

وهذا التوافق يمتد إلى المتغيرات الأخرى من سعة نظرية امتزاز قصوى (Q_{max}) لثوابت لانكماير فضلاً عن ثوابت سرعة الامتزاز (α) والابتزاز (β) لأولفيج فيما يتناسب عكسياً مع ثابت (b) للانكماير وثابت فرندلخ (K_F) فيما تتباين قيم أخرى ولا يلاحظ أي تغير نمطي ثابت عليها مما يدل ان هذه المتغيرات لا تحكمها تغير الكثافة الالكترونية فقط بل قد يكون هناك أكثر من عامل محدد يؤثر فيها.

ويمكن الخروج إلى خلاصة ان نظرية (Hartree-Fock) هي الأكثر دقة في إنجاز هذا النوع من الحسابات للأنظمة قيد الدراسة.

3.13.3. إيجاد استقرارية الصبغات Determination of the stability of the dyes

لغرض تحديد ودراسة استقرارية الصبغات فقد أنجزنا دراسة نظرية بسيطة وبالاعتماد على بعض المتغيرات التي لها علاقة باستقرارية المركبات والتي تتركز على بعض المتغيرات العامة وكما يلي:

من المعروف ان الفجوة الطاقية بيت الأوربيتال (LUMO) و (HOMO) تعطي دلالة على استقرارية الجزيئة ولإيجاد نمط العلاقة بين استقرارية الصبغات المدروسة وسعة امتزازها فقد تم حساب قيم طاقة الأوربيتالين (LUMO) و (HOMO) ثم حسبت الفرق بينها والبيانات المحصل عليها من النظريات الثلاثة المعتمدة في هذه الدراسة تم ادراجها في الجدول رقم (51).

جدول (51) يمثل قيم (HOMO) و (LUMO) للصبغات قيد الدراسة والفرق بينهما

أسم الصبغة	أسم النظرية	(HOMO)	(LUMO)	(LUMO-HOMO)
MAR	AM1	(-8.899ev)	(-0.737ev)	(8.162ev)
	PM3	(-8.902ev)	(-0.974ev)	(7.928ev)
	HF	(-8.164ev)	(1.541ev)	(9.705ev)
DMAR	AM1	(-8.784ev)	(-0.736ev)	(8.048ev)
	PM3	(-8.828ev)	(-0.952ev)	(7.876ev)
	HF	(-8.000ev)	(1.607ev)	(9.606ev)
TRMAR	AM1	(-8.781ev)	(-0.687ev)	(8.094ev)
	PM3	(-8.837ev)	(-0.852ev)	(7.985ev)
	HF	(-7.968ev)	(-1.638ev)	(9.606ev)
MOPABN	AM1	(-8.415ev)	(-1.003ev)	(7.412ev)
	PM3	(-8.533ev)	(-1.109ev)	(7.424ev)
	HF	(-7.541ev)	(-1.326ev)	(8.867ev)
BTABN	AM1	(-8.661ev)	(-1.413ev)	(7.248ev)
	PM3	(-8.788ev)	(-1.499ev)	(7.322ev)
	HF	(-7.931ev)	(-0.565ev)	(8.496ev)

ومن خلال المقارنة البسيطة لقيم (q_e) مع النظريات الثلاثة نجد مايلي:

أسم النظرية	المركب MAR	المركب DMAR	المركب TMAR	المركب MOPABN	المركب BTABN
AM1	8.162	8.048	8.094	7.412	7.248
PM3	7.928	7.876	7.985	7.424	7.323
HF	9.705	9.606	9.606	8.867	8.496
q_e	69.8	70.70	78.20	65.9	73.4

1- ان التسلسل الذي تم الحصول عليه في قيم سعة الامتزاز للمركبات المدروسة يتفق فقط مع القيم المحسوبة من نظرية (HF) وهذا يتفق مع ما وجدناه سابقاً في هذه الدراسة. والتي تشير إلى أنه كلما قلت الاستقرارية للصبغة زادت قابليتها للامتزاز على السطح الماز (سعة امتزازها).

2- هنالك علاقة بين صلادة وروماتية الجزيئية حيث يمكن تعريف الصلادة بأنها مقياس للمقاومة التي تبديها الجزيئة للتغير في التوزيع الالكتروني الخاص بها. وبما أنه جهد تأين الجزيئة واللفة الالكترونية لها يمكن التعبير عنهما بدلالة طاقة أعلى أوربيتال جزيئي مشغول (HOMO) وأوطاً أوربيتال جزيئي غير مشغول (LUMO) على التوالي حيث تكون الجزيئة الأعلى طاقة أوربيتال (HOMO) تكون أكثر فعالية تجاه التفاعل مع الاكتروفيل في حين نجد ان الجزيء الأوطاً طاقة أوربيتال (LUMO) هي الأكثر فعالية للنيوكليفيل. ولهذا فإن صلاده الجزيئة لها علاقة مع الفجوة الطاقية بين أوربيتالي الـ (LUMO) و (HOMO) حيث كلما كانت الفجوة الطاقية بين الـ (LUMO) و (HOMO) أكبر كانت الجزيئة أكثر صلادة وأكثر استقرارية حيث تم حساب الصلادة للمركبات من خلال تطبيق المعادلة رقم (45).

وقد بينت الدراسات السابقة أنه كلما كانت الفجوة الطاقية كبيرة بين أوربيتالي الـ (LUMO) و (HOMO) فإن ذلك دلالة على اروماتية واستقرارية عالية للجزيئة. كذلك فإن هنالك علاقة بين الاروماتية والصلادة حيث يمثلان كلاهما مقياس للاستقرارية العالية والفعالية الواطئة في انظمة اروماتية معينة.

3- كذلك يمكن استخدام اللفة الالكترونية وربطها بطاقة التأين لحساب ما يسمى بالجهد الالكتروني الكيميائي (Electronic Chemical Potential) والذي يرمز إلى (M) وهو يمثل الصفة السالبة الكهربائية في الجزيئة وقد تم استخدام المعادلة رقم (46) لإيجاده.

4- وهنالك دليل اخر هو دليل الالكروفيلية الكروي (Global Electrophilicity Index) ويرمز له بالرمز (w) ويمثل مقياس لميول الجزيئات لتقبل الالكترونات، ويحسب بالاعتماد على قيم كل من (n) و (M) كما في المعادلة رقم (47) وعالية كلما كانت قيم (W, M) واطئة نستدل على أنه الجزيئة أكثر فعالية كنيوكليفيل.

وبالعكس إذا كانت قيم (W, M) عالية فأنها تشير بان الجزيئة تكون على شكل الكتروفيل.

جدول (52) يوضح قيم (η) و (M) و (W) للصبغات قيد الدراسة

اسم الصبغة	اسم النظرية	(η) Hard ness	(M) Electron Chemical Potensial	(W)
MAR	AM1	(4.081ev)	(-4.818ev)	(2.844ev)
	PM3	(3.964 ev)	(-4.938ev)	(3.075ev)
	HF	(4.852 ev)	(-3.311ev)	(1.129ev)
DMAR	AM1	(4.024 ev)	(-4.760ev)	(2.815ev)
	PM3	(3.938 ev)	(-4.890ev)	(3.036ev)
	HF	(4.803 ev)	(-3.196ev)	(1.063ev)
TMAR	AM1	(4.047 ev)	(-4.734ev)	(2.768ev)
	PM3	(3.992 ev)	(-4.844ev)	(2.938ev)
	HF	(4.802 ev)	(-3.165ev)	(1.043ev)
MOPABN	AM1	(3.706 ev)	(-4.709ev)	(2.991ev)
	PM3	(3.712 ev)	(-4.821ev)	(3.130ev)
	HF	(4.433ev)	(- 3.107ev)	(1.088ev)
BTABN	AM1	(3.624ev)	(-5.037ev)	(3.465ev)
	PM3	(3.661ev)	(-5.127ev)	(3.590ev)
	HF	(4.248ev)	(-3.683ev)	(1.596ev)

وعند عمل مقارنة بسيطة بين سعة الامتزاز والقيم التي تم الحصول عليها وكما في

الجدول البسيط التالي:

المتغيرات	المركب MAR	المركب DMAR	المركب TMAR	المركب MOPABN	المركب BTABN
η	4.852	4.803	4.802	4.433	4.248
μ	-3.311	-3.196	-3.165	-3.102	-3.683
W	1.129	1.063	1.043	1.088	1.596
q_e	69.8	70.4	78.20	65.9	73.4

وعند مقارنة قيمة سعة الامتزاز للصبغات المدروسة بدلالة المتغيرات التي تشير إلى الصفات الالكترونية للجزيئة نجد ان قيمة الصلادة (η) مثلاً والتي تعتبر مقياس لقابلية الجزيئة في مقاومة التغير في ترتيبها الالكتروني والذي يشير من ناحية أخرى إلى استقرارية الجزيئة نجد ان صلادة الصبغات الثلاثة الأولى تتناقص وحسب الترتيب الآتي:

$$\text{MAR} < \text{DMAR} < \text{TMAR}$$

وبعكس سعة امتزازها والذي يدل على انه كلما قلت الاستقرارية لجزيئة الصبغة (زادت فعاليتها) فأنها تميل بصورة أكبر للارتباط بالسطح الماز وهذا يتفق مع ما تم الحصول عليه في الفقرات السابقة.

من ناحية أخرى نجد ان قيمة الجهد الالكتروني الكيميائي (μ) والذي يمثل دلالة على السالبية الكهربائية للجزيئة وأنها أعلى من دليل الالكتروفيلية الكروي (W). وكون الاخرين يعدان أقل قيمة وأوطأ من الصلادة تعد الجزيئات كنيوكوفيل في تصرفها الكيميائي ولهذا نجد ان قيمتها تتناسب عكسياً مع سعة الامتزاز للجزيئات المدروسة.

14.3. اطياف الأشعة تحت الحمراء

تعد هذه التقنية من الطرق الشائعة في تشخيص ودراسة المركبات العضوية المختلفة إذ تظهر هذه الأطياف حزماً مميزة للمكونات التركيبية المختلفة مشيرة إلى الاهتزازات الناتجة عن مط وانحناء هذه المكونات. إن موقع هذه الحزم يتأثر بالحالة الفيزيائية وطبيعة المجاميع المعوضة على الجزيئات والتداخلات الفراغية والتأصر الهيدروجيني فضلاً عن التداخلات مع المذيب.

تمت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغات قيد الدراسة في المدى (400-4000⁻¹ سم) والأشكال (59-63) تبين طيف الـ (IR) لتي تم الحصول عليه لهذه الصبغات. وقد أدرجت قيم ومواقع بعض الحزم المميزة للصبغ التركيبية لها في الجدول (53) كالحزم التابعة لبعض الترددات الامتصاصية لمجاميع O-H و C-N و N=N و C-O و C-H و N-H و O-H و N-H C-H و (للحقتين الاروماتيتين) فضلاً عن الانحناء لمجموعة O-H.

ويمكن تلخيص ما تم الحصول عليه من حزم في هذه الأشكال وكما يأتي:

1- يظهر تردد الامتصاص لمجموعة (OH) الغير متأصرة عادة في المدى (3350-3600⁻¹ سم) ويؤدي تكوين الاصرة الهيدروجينية إلى عرض الحزمة وازاحتها إلى ترددات أوطأ إلى المدى (3200-3350⁻¹ سم) وبسبب احتواء الصبغات قيد الدراسة على أكثر من مجموعة (OH) والتي قد تقع اما في موقع أورثو أو ميتا أو بارا واحتمالية تكوينها لأواصر هيدروجينية ضمنية أوبارا على التوالي فقد لاحظنا ظهور هذه الحزمة في المدى (3344-3392⁻¹ سم) وبشكل حزم عريضة مما يدل على تكوينها للأواصر الهيدروجينية.

2- بالنسبة لمجموعة الأزو (N=N) يظهر التردد الامتصاصي في المنطقة (1304-1380⁻¹ سم) وتتحدد قيمة الحزمة الامتصاصية بطبيعة وموقع المعوضات بالنسبة لأصرة الأزو الموجودة في الصبغات قيد الدراسة.

3- تظهر الصبغات قيد الدراسة تردد امتصاصي لأصرة (C-O) في المنطقة المحصورة بين (1193-1244⁻¹ سم).

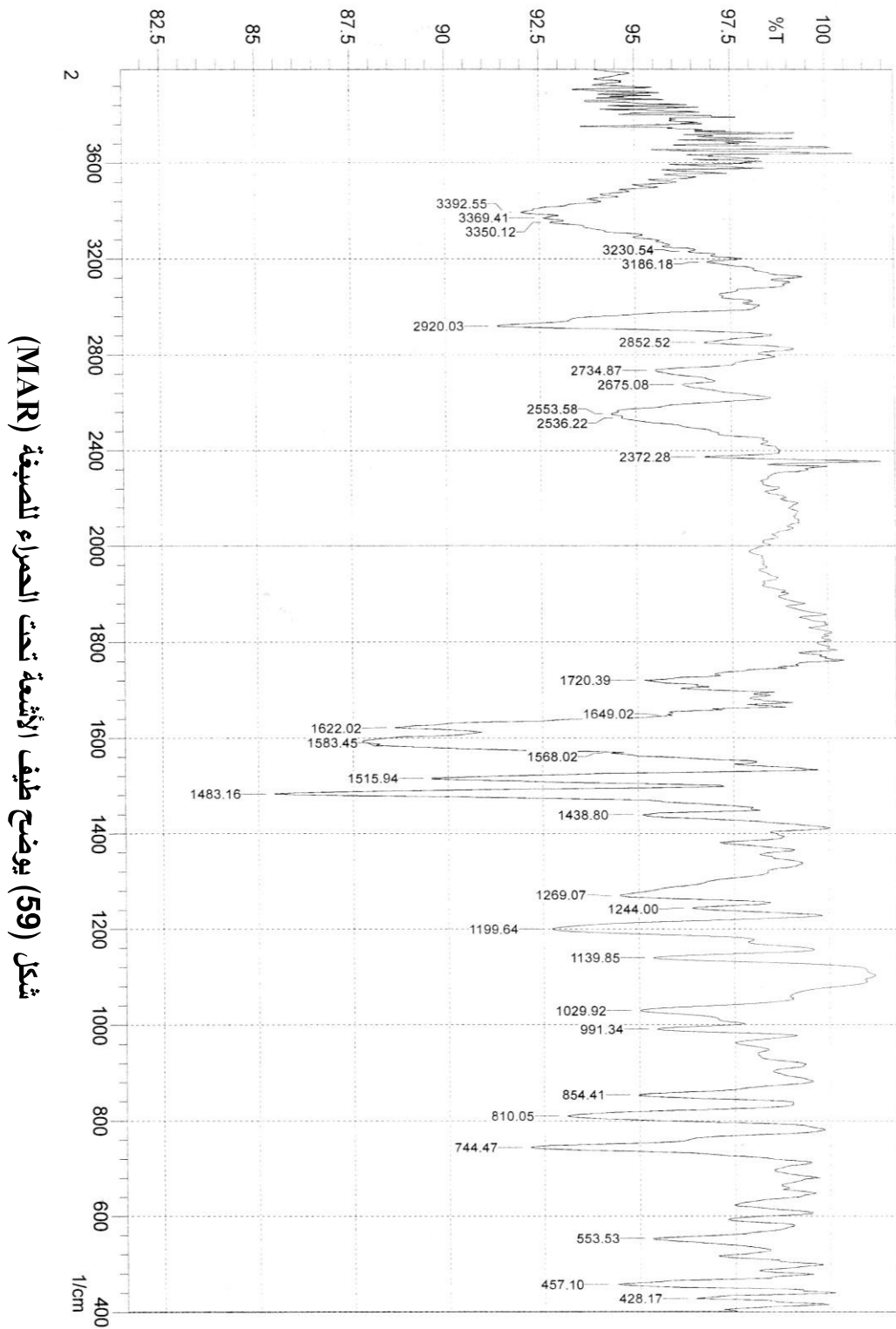
4- ان الصبغات قيد الدراسة تحتوي على أكثر من حلقة اروماتية ولهذا نجدها تظهر حزمة مط للأصرة (C-H) في المديات (2972-3085⁻¹ سم) وكذلك تحتوي على حزم مط -2856 (2820⁻¹ سم) بالنسبة لـ (C-H) الليفاتي.

5- كذلك تظهر حزمة مط الأصرة (N-H) عند تردد (3417⁻¹ سم) وحزمة مط لـ (S-H) عند تردد (1950⁻¹ سم) بالنسبة للمركب (BTABN).

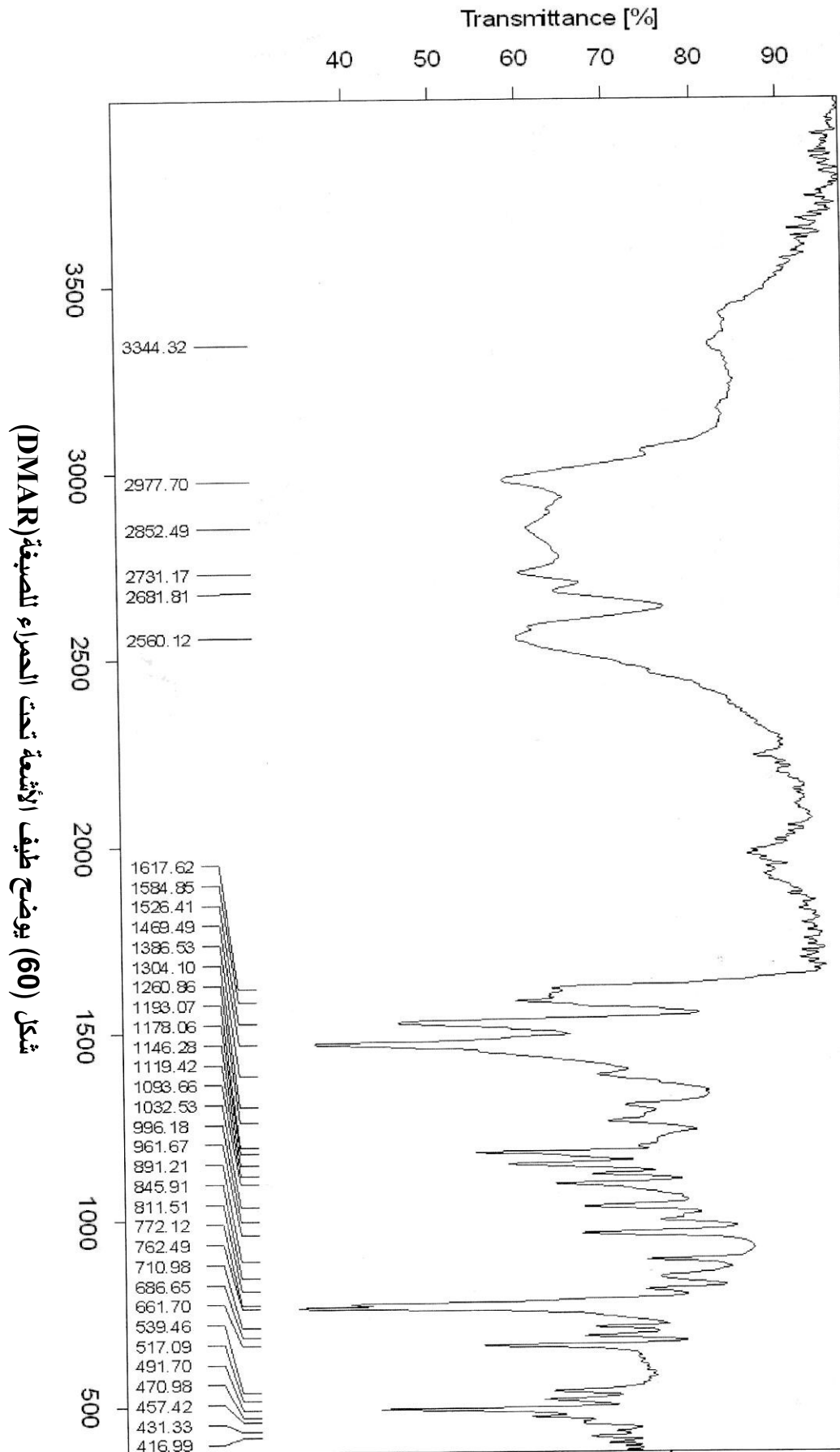
6- تظهر النغمات التوافقية للمركبات قيد الدراسة في المدى المحصور بين (1115-1260⁻¹ سم)

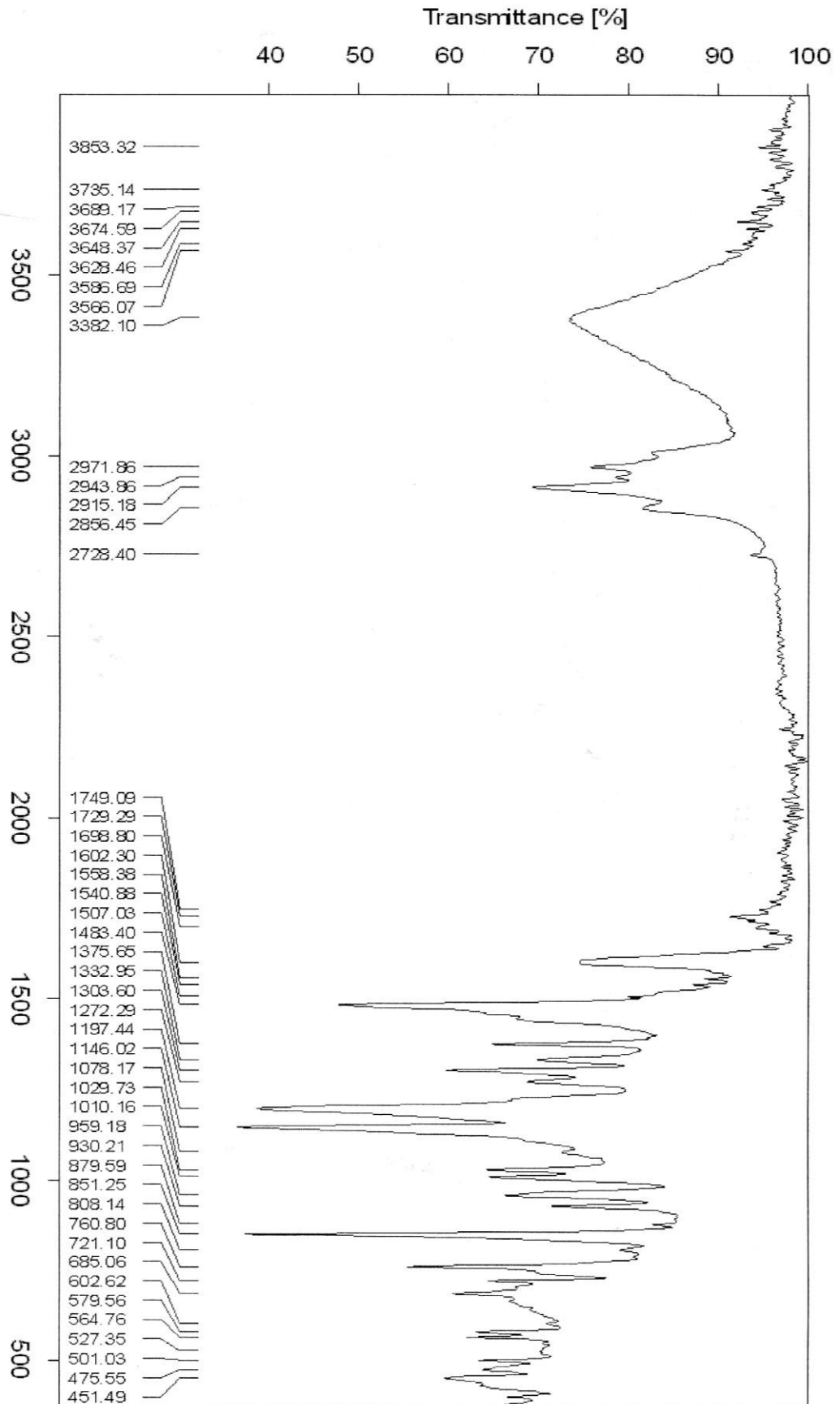
جدول (53) يبين حزم بعض الامتصاصات المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء (سم⁻¹) للصبغات المحضرة

Dye	مط O-H كحول	مط N=N	مط C-O	مط C-H اروماتي	مط C-H اليفاتي	النعلمات التوافقية	اهتزازات أخرى
4 (2-Methyl) azo-Resorcinol (MAR)	3392	1375	1244	3085	2852	1199 1139 ثلاثي التعويض (4,2,1) 1269 (1,2) ثنائي التعويض	
4 (2,4 -diMethyl) azo-Resorcinol (DMAR)	3344	1304	1193	2977	2852	1146 (4,2,1) 1260 (1,2)	-
4 (2,4,6- triMethyl) azo-Resorcinol (TMAR)	3382	1332	1197	2972	2856	1146 ثلاثي التعويض حلقة الريبوزيسونول	-
1 (4-Methoxy phenyl) azo-2-Naphtho (MOPABN)	3371	1380	1213	3029	2820	1170 1139	-
2-1 (Benzothiazol) azo-2-naphthol (BTABN)	3380	1342	1205	3008	2854	1155 1130	3417 (N-H) 1950 (S-H)

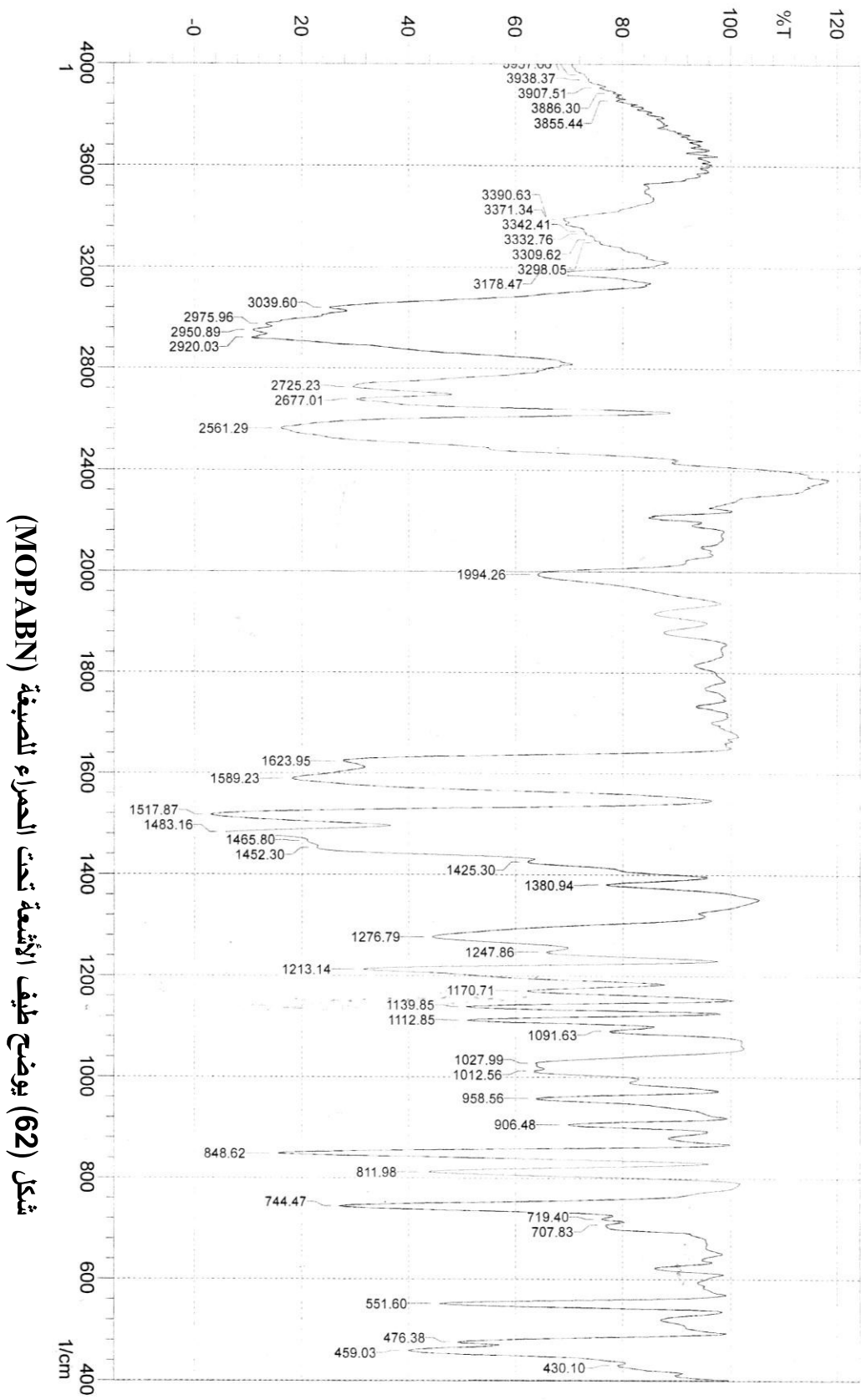


شكل (59) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (MAR)

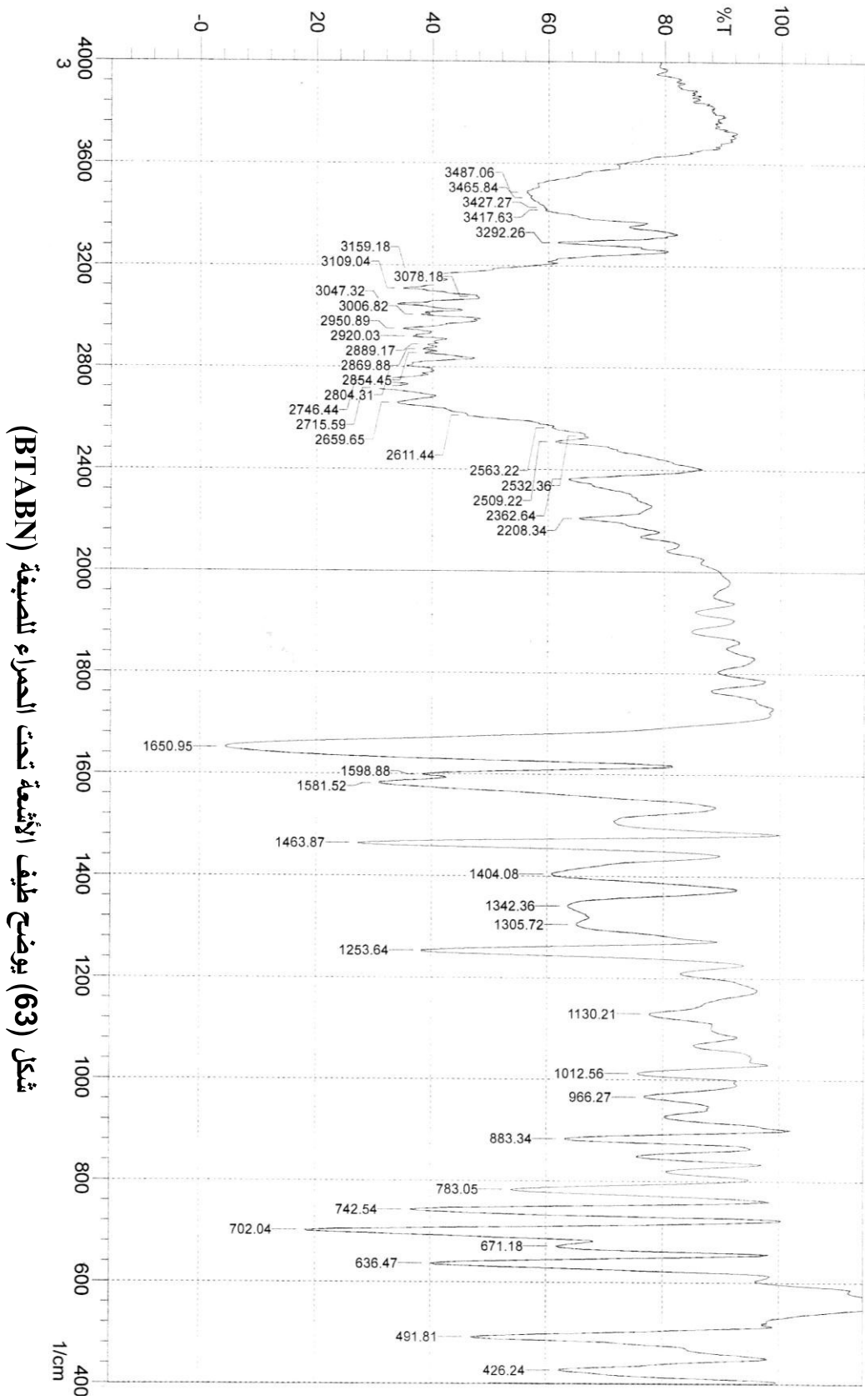




شكل (61) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (TMAR)



شكل (62) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (MOPABN)



شكل (63) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة (BTABN)

الاستنتاجات

والدراسات المستقبلية

Conclusion

الاستنتاجات:

- من خلال ما تقدم وما عُرضَ من نتائج على مدى هذه الدراسة يمكن الخروج بالكثير من الاستنتاجات ابرزها هو الآتي:
- 1- حضر عدد من الأصباغ الأحادية الأزو وتم تشخيصها بالطرق المتوفرة مثل طيف الرنين النووي المغناطيسي ودرجة الانصهار، وقد تميزت هذه الأصباغ بألوانها الزاهية واستقراريتها العالية فضلاً عن ذلك إمكانية تقديرها طيفياً من خلال إطاعتها لقانون بير-لامبرت.
 - 2- كما اثبتت الدراسة امكانية استغلال الأطيان المنتشرة وبكثرة في مناطق متفرقة من العراق في استخدامها كمادة وكفاءة وكبديل جيد عن الكاربون التجاري أو المحضر في المختبرات في إزالة الأصباغ من محاليلها المائية والتي تشكل مصدراً من مصادر التلوث الناشئ من الصناعات المختلفة ولاسيما النسيجية منها.
 - 3- إن الامتزاز سريع جداً ويحدث في الـ (10-15) دقيقة الأولى ثم بعد ذلك يتباطأ ويصل إلى حالة الاتزان في (60-90) دقيقة لكافة الصبغات قيد الدراسة.
 - 4- إن عملية الامتزاز تكون أكثر حساسية وكفاءة عند التراكيز الواطئة وعند الدرجات الحرارية الواطئة وهذا يعطي للعملية دعماً اقتصادياً أكبر.
 - 5- تكون كفاءة الامتزاز أكبر في الأوساط الطبيعية للذاتة الحامضية (pH) وهذا ناتج من التجانس بين محلول الصبغة والمادة المازة (الأطيان) والذي يكون بشكل محلول عالق.
 - 6- تزداد كفاءة الامتزاز وتقل سعة الامتزاز مع زيادة كمية المادة المازة (الطين).
 - 7- إن الصبغات قيد الدراسة تكون شحيحة الذوبان في الماء وهذا دفع إلى استخدام مزيج من (الماء-الإيثانول) بنسبة (70:30%) كمنظف لإنجاز هذه الدراسة وقد مكنت هذه النسبة من زيادة قابلية الذوبان للصبغات قيد الدراسة وليس لها تأثير على كفاءة الامتزاز.
 - 8- تشير النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة تأثير درجة الحرارة والدراسة الثرموداينميكية إلى ان نظام الامتزاز قيد الدراسة هو ذو طابع فيزيائي وباعث للحرارة والعملية تلقائية.
 - 9- تمكنا من حساب الدوال الثرموداينميكية (ΔH , ΔG , ΔS) للأنظمة المدروسة من مصادر هي من قيم ثابت الاتزان ومن ثوابت الايزوثيرمات المطبقة فرنديخ ولانكماير.
 - 10- تم تطبيق أربعة ايزوثيرمات للامتزاز على البيانات العملية مثل ايزوثيرم فرنديخ ولانكماير وتيمكن وأيزوثيرم (D-R).
 - 11- إن ايزوثيرم فرنديخ ولانكماير أكثر انطباقاً على البيانات العملية للامتزاز من ايزوثيرمي وتيمكن و (D-R) رغم امكانية الاخيرين من التعبير عن البيانات العملية للأنظمة المدروسة ولكن بدرجة أقل.

- 12- أثبتت نتائج تطبيق النماذج الحركية على أنظمة الامتزاز قيد الدراسة ان الأخيرة تخضع لقانون المرتبة الثانية الكاذبة وان لطين البنتونايت الغربية دور مهم في تحديد قيم (k_2) وان ذلك لا يقتصر فقط على تراكيز الصبغات. كما ان نتائج حساب الدوال الترموداينميكية للتنشيط تدعم ما توصلت إليه الدراسة الترموداينميكية.
- 13- فسرت النتائج النظرية طبيعة العلاقات بين الدوال المختلفة وكفاءة الامتزاز بشكل جيد ومقبول.
- 14- وأخيراً أثبتت الدراسة أن لاستقامة الجزيئة وهيئتها الفراغية فضلاً عن التداخلات الجزيئية البينية والضمنية التي تتخذها المجاميع المعوضة على تراكيبها دور مهم وفعال في تحديد كفاءة الامتزاز.

Future studies

الدراسات المستقبلية:

- من المواضيع التي نورم إنجازها ضمن مجموعتنا البحثية هي:
- 1- دراسة ثوابت الاستقرار لمعدقات محضرة من أصباغ مختلفة مع عدد من أيونات العناصر الانتقائية.
- 2- دراسة ثوابت استقرار لمعدقات ثنائية الليكاند مع أيونات فلزات مختلفة.
- 3- دراسة امتزاز المعدقات المذكورة في النقطة (1) و(2) على مواد رخيصة الثمن.
- 4- إنجاز دراسة نظرية من خلال تطبيق متغيرات مختلفة لحساب الإزاحة الكيمياوية لـ (C_{13}) في طيف الرنين النووي المغناطيسي.
- 5- تحضير مواد مازة جديدة من خلال تكوين خلطات من اكاسيد العناصر المكونة للأطيان وينسب تتباين لتحقيق كفاءة امتزاز عالية للملوثات ذات مناسئ مختلفة.
- 6- تطوير انواع جديدة من الاطيان من خلال تحويل تركيبها لزيادة كفاءة امتزازها.

References

المصادر:

1. E. A. AL-Hyali, O. M. Ramadhan and S. A. AL- Dobone, (2005), "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, p. 68-78.
2. T. H. Wallace, (2001), "Biological treatment of synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing ago dya compounds", Blak burg Virginia.
3. N. U. Asamudo, A. S. Doba, O. U. Ezeronye, (2005), "Bioremediation of textile effluent using phanerochaete chrysosporium", J. Biotechnology, 4(13), p. 1548-1553.
4. E. A. S. AL-Hyail, R. T. G. AL-Abady, (2007), "Kinetic study of adsorption processes of som ago dyes on activated carbon", Tik. Jou. of pupre Sci. Vol. 12. No. 1.p. 182-188.
5. M. A. S. AL-Gouti, (2004), "Mechanisms and chemistry of dye adsorption on diatomite and modified diatomite", Queens University of Belfast.
6. The Colour Index International, (2002), 4th ed., Soc. Dayers, Colorists.
7. D. Brown, (1987), "Effects of colorants in the aquatic environment Ecotoxicol. Environ. Saf., 24, 8.
8. Ullman S. Encyclopedia of Indystrial Chemistry, Electronic Release, (2000).
- 9-M. A. Hanan,(1998), "determination azo dyes", Talanta 79(2), P70-80.
- 10-H. C. Zollinger., (1991), "properties and Application of organic Dyes and pigments", Talanta, 102(3), p422 .
11. F. H. Esteves,(2000), "Decolorzation of Azodyesbyozonation combination with ultrasonic irradiation", Talanta, 20(2), p1322-1215, .

12. N. C. Tan., Tan., F. X Prenafeta.,(2001), "Biodgradation of azo Dyes in concultures of anacrobic granular sludge with aerobicamin degrading enrichment ", CHromatogrphy, 16(4), p 60-72.
13. S. Anderson, W. Clegg and H. L. Anderson,(1998), " Crystal structure of an ago dye rotaxane", Pregamon Pess, oxford, P. 37.
14. C. H. Hung, P. C. Chiang and C. Yuan,(2001), "Photo catalytic degradation of ago dye in Tio₂ Suspended Solution", Water Science and Technology, Vol. 43, NO 2, P. 313-320.
15. H. M. pinheiro, E. R. Tourand and O. T Thomas.,(2004), "Aromatic amines from azo dyes reduction status reuiew with emphasis on direct uv spectrophotometric detection in textile Industry waste Dyes pigments", Talanta, 14(3), p121-139.
16. A-Pala, E. Tokat and H. Erkaya,(2003), "removel of som reaction dyes" from textile processing of first International conference on Environmental Research and Assessment Buchaeest, Romania, p. 114-122.
17. ج. ك.، الخفاجي "الكيمياء الصناعية"، ط2، جامعة بغداد، ص167-225 (1999).
18. A. T. George, R. N. Shreve and A. Joseph, Brink,(1984), "Shreves Chemical Process Industries, " New York, McGraw-Hill, p. 298-300.
19. H. Y. K., and Mohammed. H., J. of Al-Qadisiya, pure Sci., 6, 3 (2001).
20. G. R. A, M. Sc,(2008), Thesis, Al-Kufa..
21. A. M. Ali, D. N. Taha, A. A. Al-Kurymy and A. saadon, (2008), Nat. J. of Chem., 31, 383,
22. S. Delvin,(2006), "Dyes and Pigments", 1st End., Sarup and Sons, New Delhi, p17-27.
23. E. Jeong,(2008), "Ph. D. Thesis", North Carolina State University.

24. J. A. Scott and A. M. Karanmjkar, (1995), "School Chemistry Engineering university Bath BA27AY, U. K"Biotechno., Let., 17(N), p. 1267-1270.
25. M. Hancock, (1997), "Potential for colourants from plant sources in England and wales", Boxworth, Cambridge CB. 8NN.
26. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, (2001), "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", j. Biores. Technol., p. 247-255.
27. G. Walker, L. R. Weatherly, (1997), "Adsorption of acide dyes on to granular activated carbon in fixed beds" Water Res., 31(8), 2093-2101.
28. Provisional standards for industrial pollution in Ethiopia, (2001), Draft document. Vienna, (9), 19-22.
29. D. M. Ruthven, (1984), "Principles of adsorption and adsorption processes" Wilwy-Int. New York.
30. K. K. H. Choy, G. McKay, j. f. Porter, (1999), "Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon", J. Resour. Conserve, 27, 57-71
31. Y. Bulut, N. Gozubenli, H. Aydm, (2007), "Equilibrium and kinetics studies of adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells", J. Hazard. Mater., 144, p. 303-305.
32. A. A. Dima, (2008), "Adsorptive removal of reactive azo dyes using industrial residue", M. Sc. Thesis, University of Addis Ababa.
- 33 . ج. م. صالح، (1980)، "كيمياء السطح والعوامل المساعدة"، الطبعة الاولى، جامعة بغداد، ص 13-14 .

34. M. C. Keith Davis, (1973), "Adsorption of phenols from non-polar solvent onto silica gel", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 69, p. 1117-1126.
35. C. F. Iscen, I. Kiran, S. Ilhan, (2007), "Biosorption of reactive black 5 dye by penicillium restrictum: The kinetic study", J. Hazard. Mater., 143, p. 335-338.
36. R. K. Rajoriya, B. Prasad, I. M. Mishra, K. L. Wasewar, (2007), "Kinetics, equilibrium, and thermodynamics", chem. Biochem. Eng. Q. 21, p. 221-224.
37. C. H. Wu, (2007), "Adsorption of reactive dyes onto carbon nanotubes: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics", J. Hazard. Mater., 144, p. 96-98.
38. D. Barry and M. Cook, (1974), "Adsorption of cyclohexane and benzene on two modified silica supports", J. Phys. Chem., p. 2555-2562.
39. M. M. Aslam, I. Hassan, M. Malik and Asif Matin, (2003), "Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material", Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST). Tamiz-Ud-Din Road Raqalpindi Cantt. Pakistan, E-mail: masud 92 pak@hotmail. com p. 1-8.
40. S. Vivekanadam, S. Jaya and Lakmis, (1999), "Adsorption of chloroamine on activated carbon", Indian J. Chemistry, Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical and Analytical Chemistry, 38, 7, p. 708-711.

41. أ. س. شندالة، (2012)، "دراسة تأثير بعض معوضات الامين الاولي على امتزاز عدد من اصباغ الازو المشتقة من الانلين -بيتا نفثول على مواد مازة مختلفة، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
42. A. B. M. H. Uddin, A. N. A. Sujari, A. M. Nawi, (2003), "Effectiveness of peat coagulant for the removal of textile dyes from aqueous solution and textile waste water", Malaysian J. Chem. 5, p. 35.
43. I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis and E. Tsatsaroni, (1989), "Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites", Chemosphere, 18, p. 1707-1711.
44. C. A. Leon, L. R. Radovic, (1994), "Chemistry and physics of carbon", Marcel Dekker, New York.
45. P. W. Atkins, (1996), "Physical chemistry", 4th ed., Oxford University Press.
46. T. Caykava, R. Inam, (2003), "Determination of the competitive adsorption of heavy metal ions on poly-V iny 1-2-Pyrrolidone/acrylic acide hydrogels y differential pules polarography ", Journal of Applied Polymer Sci., Vol. 89m2013-2018.
47. E. R. Grim, (1968), "Clay mineralogy". Ed. 2, McGraw Hill Book Co., New York, p. 436-45.
48. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2006), "Handbook of Clay Science". Vol. 1, Elsevier LTF, p. 3-7.
49. M. M. Mortland, S. Shaobai and S. A. Boyd, (1986), "Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols", Clays and Clay Minerals, 34, p. 581-585.

50. G. Newcombe, (1994), "Activated carbon and soluble humic substances adsorption, desorption, and surface". J. Colloid Interf. Sci., 164, p. 452-462.
51. G. Mckay, (1996), "Use of adsorbents for removal of pollutants from waste waters", Boca raton : Crc Press, p1-5.
52. F. Banat, S. Alasheh and L. Abu-Aitah, (2003), "Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metal-ions from aqueous solution", Abstract from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1.
53. A. S. Khan, (1995), "Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite", Waste Manage, 15, p. 271-282.
54. Chatterjee, K. K. (2009), "Uses of Industrial Minerals, Rocks and Fresh water", Nova Science Publisher, Inc., New York, p. 89-93.
55. Grim, E. R. (1968). "Clay Mineralogy", 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, p. 566-570.
56. Murrigy, H. H. (2007),"Applied Clay Mineralogy", Elsevier B. V., 1st Ed., p. p. 111-130.
57. القره غولي، ن. ع ،(1979)، "جيوكيميائية الصخور والمعادن الصناعية". الطبعة الاولى، مطبعة التايمس، بغداد.
58. Berry, R. W. (1999), "Eocene and Oligocene Otay type waxy Bentonite of Sandiego Country and Baja California: Chemistry, Mineralogy, Petrology and Plate tectonic Implications", Clays and Clay Minerals Journal, Vol. 47, No. 1, p. p. 70-83.
59. Dhannoun, H. Y. and Aldabbagh, S. M., (1988),"Origin and chemistry of Palygorskite-bearing, rocks from North east Iraq ", Chemical Geology, Vol. 69, p 95-101.

60. Kablik, V. (2007), "Characterization and Applications of Red Mud from Bauxite processing", Journal of Minerals, Vol. 23, No. 4, p. 27-38. Czech Republic.
61. Dana, J. D., Kein, C. and Hurlbur, C. S. (2002), "Mineral Science", 22th Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, p.376-397.
62. Kelly, C. D., Fellers, T. J. and Davidson, M. W. (2007). "Bauxite Ore", A review of NHMF Laboratory, Olympus America, Inc., p.1-2.
63. تقرير مشترك للشركة العامة للكبريت المشراق والشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين حول رواسب البوكسايت ومجال الاستفادة منه، 2001.
64. Z., Adamis, J. Fodar and R. B. Williams, (2005), "Bentonite, Kaolin and Selected Clay Minerals' 'Environmental Health Criteria, (EHC), 231, Geneva, p1. 9-12.
65. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2007), "Diatomite", John Wiley and Sons, p. 22, 402.
66. S. Kumar, S. N. Upadhyay and Y. D. Upadhyay, (1987), "Removal of phenols of adsorption on fly ash", J. Chem. Tech. Biotechnol., 37, p. 281-290.
67. T. O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A. B. Okishevana and S. N. Konovalova, (2000), "Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons", Russian J. of Physical Chemistry, 74, 2, p.281-283.
68. J. R. Brown and G. Deschenes, (1993), "Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, Cyanide and thiourea solution", J. Fuel Processing Technology, 86, 67, p. 79-87.
69. F. H. Frimmel, (2000), "Water chemistry at the EBI", Annual Report of the Water Chemistry Division, Engler-Bunte-Institute, pp. 1-15.

70. T. A. Al-Banis, D. G. Hela, T. M. Sakellarides and T. G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", Global Nest., The Int. J., 2, 3, p. 237–241.
71. S. Knaebel Kent, (2003), "Adsorbent selection", Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, p. 1–23.
72. O. Cooney David, (1999), "Adsorption Design for wastewater Treatment". Lewis Publishers, First Edition, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.
73. K. A. Aweed, (2003), "Study of the effect of structural modifications on the production of activated carbon from heavy crude oil residues by chemical treatment", Ph. D. Thesis, Mosul University
74. R. N. Smith, D. A. Young and R. A. Smith, (1966), "Infrared study of carbon oxygen surface complex ", Trans-Faraday Soc., 62, 2280.
75. A. Wheelie and P. H. Emmet, (1955)m "Catalysis", Vol. 11, Chap, 2, New York.
76. D. O. Haward, B. M. W. Trapnell, (1964), " Chemisorption", Butter Worths, 2nd ed, London, p. 1-5.
77. J. M. Chern and Y. W. Chien, (2001), "Adsorption isotherms of benzoic acid activated carbon and break through curves in fixed bed columns", Ind. Eng. Chem. Res, 40, p. 3775-3780.
78. I. Kikic, P. Alessi and A. Cortesi, (1996), "An experimental study of supercritical adsorption equilibria of salicylic acid on activated carbon", Fluid phase Equilibria, 117, p. 304-311.
79. C. Ng, J. N. Losso, W. E. Marshall, R. M Rao, (2002), "Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered

- activated carbons in a geosmin-water system", *Bioreso. Techno.* 85, p. 131-133.
80. F. Danils and R. A. AL-Berty, (1966), "Physical chemistry", 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc., p. 289.
81. H. Freundlich, (1906), "Uber die adsorption Isoungen", *Z. Phys Chem.* 57,p 385-470.
82. ر. ط. العبادي ، (2010) ، " دراسة ترموداينميكية وحركية امتزاز الاصباغ ثنائية الازو على الكربون المنشط في المحاليل المائية "، اطروحة دكتوراة ، جامعة الموصل.
83. G. Bayramoglu, M. Y. Arica, (2007), "Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct red 128" using native and heat-treated biomass of *trametes versicolor*", *J. Hazard. Mater.*, 143, p. 137-142.
84. A. El Nemr, (2007), "Pomegranate husk as an adsorbent in the removal of toxic chromium from waste water", *Chemistry and Ecology*, 23(5), p. 409-425.
85. N. G. Wood and A. Earnshaw, (1986), "Chemistry of elements", McGraw–Hill, New York, U. S. A., p. 296–304.
86. O. Abdelwahab, (2007), "Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from waste water using various adsorbents", *Egyptian J. Aqu. Res.*, 33, p. 136.
87. M. M. Dubinin, (1995), "Modern state of the theory volume filing of microspore adsorpents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents, "Zh. Fiz. Khim, 39,p 1305-1317.
88. L. V. Radushkevich, (1974), "Potential theory of sorption and structure of carbons, "Zh. Fiz. Khim. 23, p1410-1420.
89. C. T. Hsieh, h. Teng, (2000), "Langmuir and Dubinin-Redushkevich Analysis on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solution ", *J. Chem. Tech. & Biotechno.* 75. 1070.

90. G. Z. Kyzas, M. Kostoglou and N. K. Lazaridis, (2009), "Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives-Equilibrium", Chem. Eng. J., vol. 152, p. 440-448.
91. N. K. Amin, (2009), "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium, Kinetics", J. Hazard. Mater., 165(1-3), p. 52-62.
92. M. Kobya, E. Demirba, M. S., Oncel and S. Sencan, (2003), "Adsorption Kinetic models applied to nickel ions on hazelnut shell". Abstracts from Adsorption Science and Technology, vol. 2, No. 1, p. 1-22.
93. R. W. Innes, Frger, and, H. F. Stoeckli, (1989), "On the correlation between micropore distribution obtained from molecular probes and from high resolution electron microscopy". Carbon, 27, p. 71-76.
94. K. Othmer, (1974), "Encyclopedia of chemical technology". Joh Wiley and Sons Inc., 1st. ed., New York, vol. 2. p. 121-210.
95. S. Lagergren, (1898), "About theory of So-Called adsorption soluble substances", der sogenannten adsorption geloster stoffe kungliga svenska vetenska psalka de miens handling ar, 24, p. 1-39.
96. S. J. Elovich, (1959), "Proceeding of the Second International Congress on Surface Activity", Ed by Schulman J H, Academic Press, Inc, New York, vol. 11, p. 253
97. Y. S. Ho, D. A. Wase and C. F. Forster, (1996), "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, Environ Tech. 17, 71-77.
98. Y. S. Ho and G. McKay, (1999), "Pseudo-second order model for sorption process", Biochemist, 34, p. 451-455.

99. W. J. Weberst and J. C. Morris, (1963), "Kinetics of adsorption on carbon from solution", J. Saint, Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, 89, p. 31-60.
100. I. Sharma and d. Goyal, (2009), "Kinetic modeling: chromium Chromium (III) removal from aqueous solution by microbial waste biomass", J. S., ci and Ind. Res., 68. P.640 -446.
101. B. Ji, F. Shao, G. Hu, Sh. Zheng, Q. Zhang, Z. Xu, (2009), "Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous solution by porous polymeric adsorbents", J. Hazard. Mater., 161, pp. 81-87.
102. B. H. Hameed, (2009), "Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions", J. Hazard. Mater., 161, p. 753-759.
103. B. S. Inbaraj, J. T. Chien, G. H. HO, J. Yang and B. H. Chen, (2006), "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.
104. Y. S. Ho and G. McKay, (1998), "Sorption of dye from aqueous solution by peat", Chem. Eng. J., 70, p. 115-124.
105. Y. S. Ho and G. McKay, (2000), "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", water Res. 34, p. 735-742.
106. A. El Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily and A. Khaled, (2009), "Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange Peel", J. Hazard Mater., 161, p. 102-110.
107. Z. Asku, S. Tezar, (2006), "Biosorption of reactive dyes on the green alga chlorella vulgaris", Pro. Biochemistry. 40. P.1349.

108. P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E. S. Uoatham, (2003), "Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spiralode la polyrrhiza*)", *Env. Pol.* 125,p. 385-391.
109. M. Dogan, M. Alkan, (2003), "Adsorption kinetics of methylene violet on to perillite", *chemo.* 50,p. 522-523.
110. S. Wang, h. wu, (2006), "Environmental benign utilization of fly ash as low cost adsorbent, *J. Hazard. Mater.* B136,p. 490.
111. K. Porkodi and K. V. Kumar, (2007), "Equilibrium, Kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption on to jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems", *J. Hazard. Mater.* 143, 312.
112. V. S. Mane, I. D. Mall, V. C. Srivastava, (2006), "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash", *J. Env. Management*:10. 10. 1016.
113. G. H. Grant and W. G. Richards, (1995), "Computational chemistry", oxford.
114. F. Jensen, (1999), "Introduction to computational chemistry", John Wiley & Sons.
115. L. K. Hanson, J. Fajer and M. A. Thompson, (1987), "Visualizations of transition dipoles, charge transitions between excited states for two-photon absorption", *J. Am. Chem. Soc.*, 109,p. 4728.
116. A. E. Reed and F. Weinhold, (1983), "Natural bond orbital analysis of near –Hartree-Fock water dimer", *J. Chem. Phys.*, 78,p. 4066.
117. A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, (1988), "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor- acceptor viewpoint", *Chem. rev.*, 88,p. 899.

118. <http://www.chem.umass.edu/nermmw/orinermmw@ copper.chem.umass.edu>.
119. <http://www.chem.umass.edu/lagti/ARTICLE/chmpchem.html>.
120. H. S. Freeman, M. B. Polk and G. C. likfield, (1995), "A molecular orbital approach to molecular Design ", National Textile Center Annual Report.
121. M. J. S. Dewar, M. L. Mckee and H. S. Rzepa, (1978), "MINDO Parametrs for third Period Elements " J. Am Chem. Soc., 100, 3607.
122. O. Kikuchi, (1978), Quant, Struct. Act. Relat., 6, p.179.
123. T. W. Shattuck, (2004), " Colby college Molecular Mechanics Tutorial Introduction ", Department of Chemistry, col by college, water Ville, Maine.
124. K. S. Pitzer, (1953), "Quantum chemistry ", Prentice-Hill, New York, PP. 239-243.
125. WANG Yi, ZHANG Ting, FENG Huixia and QIU Jianhui, (2010), " Adsorption Characteristics of methylene blue on bentonite of gansu pingliang", IEEE. In press.
126. Bilge Erdem, Adnan Ozcan, and Safa Ozcan, (2010), "Adsorption and solid phase extraction of 8-hydroxyquinoline from aqueous solutions by using natural bentonite" Applied Surface Science, 256, p. 5422-5427.
127. V. O. Njoku, E. E. Oguzie, C. Obi, O. S. Bello, and A. A. Ayuk, (2011), "Adsorption of copper(II) and Lead(II) from aqueous solutions onto a nigerian natural clay", Australian J. of Basic and Appllied Sciences, 5(5), p. 346 – 353.
128. L. ELayazi, I. Ellouzi, A. Khairat, (2014)"Romoval of blue levafix dya from aqueous solution by clays", J. Mater. Environ. Sci. (SI), p. 2030-2036.

129. Aderonke Ajibola Adeyemo, Idowu Olatunbosun, (2015)," Adsorption of dyes using different types of clay ", Appl Water Sci, 7, p. 543-568.
130. Bamidele, Owolabi and Alimoh H, (2016), "Clacined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metel ions", Jour. Environmental of Chem. Eng, 4, p1376-1382.
131. Slivia. C. R, Rui. A. R, (2016),"Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay:Equilibrium and kinetic studies in batch mode", Jour. Environmental of Chem. Eng, 4, p1473-1483.
132. Baybars. A. F, (2016),"Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption behavior of malachite green dye onto montmorillonite clay", Particulate Sci and Technology, 34;1p. 118-126.
133. Jaime. L. C, Dalia. I. S, (2017),"Study of a fixed –bad column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan-glutaraldehyde biosorbent", Adsorption Science& Technology 0(0), p. 1-18.
134. Joziane. G. M, Muriol. P. M,(2017),"Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ion: Adsorption and thermodynamic modeling", Process Safety and Environmental Protection, (III), p. 244-252.
135. W. L. F. Armarego and D. D Perrin, (1998), "Purification of laboratory chemicals", 4th ed., Butter Worth–Heinemann, Great Britain, pp. 209, p. 281–282.
136. I. Vogel, (1964), "A Textbook of practical organic chemistry", 3rd ed., Longmans, Green and Co. Ltd., London, p. 622- 623.

137. Aldrich Chemical Company, (1984–1985), "Catalog handbook of fine chemicals Aldrich", Milwaukee, Wisconsin, 53233, USA.
138. أ. ع. الجرجري، (2005)، "دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز بعض اصباغ الازو ومعقداتها"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
139. ر. ط. العبادي، (2006)، "دراسة تريموداينميكية وحركية امتزاز عدد من اصباغ الازو على الفحم المنشط ومواد مازة جديد"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
140. R. Malik, D. S. Ramteke, S. Wate, (2006), "Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powderd activated carbon", J. was. Manag., 27, 1-8.
141. S. S. Reddy, B. Kotaiah, N. S. P. Reddy, M. Velu, (2006), "The removal of composite reactive dye from dyeing unit effluent using sewage sludge derived from activated carbon" Turk. J. Eng. Env. Sci., 30, 370.
142. ح. السامرائي، (2006)، "دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز بعض اصباغ الازو باستخدام مواد مازة مختلفة"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت.
143. Moreno-Castilla C., (2004), "Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials", Elsevier, Carbon 42, pp. 83-94.
144. S. Lucas and M. J. Cocero, (2003), "Study and modeling of furfural adsorption on activated carbon under supercritical conditions", Available on E-Mail: Susana @ iq. uva. es.
145. S. Z. EL-Ashtoukhy, (2009), "Loofa egyptiaca as a novel dye from aqueous solution", J. Enviro. Manag., 90, p. 2755-2761.
146. K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, (1966), "Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions", I& Ec Fundam. 5, p. 212-223.
147. S. S. Baral, (2007), "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using various adsorbents", Ph. D. Thesis, National institute of technology Roukela India.

148. K. Srinivasan, N. B. Balasubramanian, T. V. Ramakrishan, (1988), "Studies on chromium removal by rice husk carbon", Indian J. Environ. Health 30, p. 376-387.
149. G. Mckay(1983), "The adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon: analytical solution from batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion ", Chem. Eng. J: 27, p.187-195
150. S. D. Donad, (2005), "Electronic properties of amino acid side chains: quantum mechanics calculation of substituent effects "BMC. Chemical Biology 5, 2.
151. A. H. Chad, G. S. Paul and M. H. Christopher, (2002), "Substituent effects on the electronic structure and pK_a of benzoic acid ", J. Inter. Quant. Chemistry, 90,p. 1396-1403.
152. C. G. Kevin, G. S. Paul and M. H. Christopher, (2001)"Comparison of atomic charge schemes for predicting pK_a variations in substituted anilines and phenol", J. Inter Quqnt. Chemistry, 90,p. 455-458.
153. D. S. Dwyer, (2001), "Electronic properties of the amino acid chains contribute to the structural preferences in protein folding ", J. Biomol. Dyn., 18, 881-892.
154. A. R. Shawwa, D. W. Smith, D. C. Segom(2001), Wat. Res., 35, p.747-749.
155. A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily and O. Abdelwahab, (2009), "Removal of direct N Blue- 106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies", J. Hazard. Mater., 165, pp. 100-110.
156. Y. S. HO, G. Mckay, C. F. Foster, (2000), "Study of the sorption of divalent metal ions on to peat", Adsropit. Sci. Technol. 18,p. 639-650.

157. S. H. Chien, W. R. Clayton, (1980), "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils", soil Sci, Soc. Am. J. 44.p. 265-268.
158. D. L. Sparks, (1986)"Kinetic of reaction in pure and mixed systems", in : Soil physical chemistry, CRC Press. Boca Raton.
159. Thanoon (2000), "Manufacture of clay catalyst from clay Materials and Its uses in the refining of kerosene", ph. D. Thesis, university of Mosul.

Abstract

This study is concentrated on treatment of water pollution with azo dyes by the application techniques, which is characterized by its efficiency and cheap requirement, using locally available adsorbents.

In this thesis, Five azo dyes were synthesized by reacting the β -Naphthol with a number of p-aniline compounds via diazonium reaction since the preparation of azo dyes is easy, simple and commonly well known. The identification of the synthesized dyes are merely restricted by identifying the azo group (N=N) employing the IR spectroscopy.

The prepared azo dyes were distinguished by their physical properties such as the values of their maximum absorption (λ_{\max}) colours, melting points and their molar extension coefficients (ϵ).

In the second part of the study included preparation of the water solutions of these dyes, their removal from wastewaters by adsorption technique and employing various adsorbents have been conducted. The determination of removal efficiencies, capacities the kind of variation induced by some factors controlling the adsorption are studied (the optimal conditions), such as the effect of contact time, initial concentration, pH of the adsorption medium, temperature and others.

Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies are conducted, in this work for two reasons. First of them is, these subjects are closely related to the speciality and interest, of the researchers and secondly is such studies can provide the workers in this field with valuable information about the nature of the adsorbent and adsorbate material and the type of forces controlling the adsorption process and could give important knowledges for the researchers especially in building a pilot plant for controlling such treatment.

The last part of this study included performing the calculation of number of theoretical parameters thought to be of direct relation with the estimation of the adsorption efficiency by applying the available theoretical program.

**University of Mosul
College of Education
for pure Sciences**



**Thermodynamic and Kinetic Studies of
Adsorption for number of Azo Dyes on a
various type of clays thermally activated**

Safwan Abdul Sattar Mohammed Ali Aldbouni

**Ph. D.Thesis
Physical Chemistry**

Supervised by

Assist. Prof.

Dr.Emad A. S.AL-Hyali

Assist. Prof.

Dr.Ammar A.H.AL-Khazraji

2018 A.D.

1440 A.H.