دراسة امتزاز صبغة Disperse Red 1 و Disperse Blue 3 من محاليلها المائية باستعمال طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت – يوريا وبوليمر اتبلغايت – يوريا – فورماديهايد

عباس نور محمد و اعياد عمار صيهود
جامعة بابل / كلية العلوم / قسم الكيمياء *جامعة الكوفة / كلية طب الأسنان*

(NJC)

(تاريخ الاستلام 2006/2/5) **(تاريخ القبول 2007/2/18)**

الخلاصة

اجريت هذه الدراسة لتقدير قابلية طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت – يوريا وبوليمر اتبلغايت – يوريـا – فورماديهايد للعمل كمواد امتزاز جديدة لامتزاز صبغة DR1 و DB3 . تم معرفة العلاقة بين قابلية المـواد على الامتزاز وكمية المادة الممتزة ووجد ان ايزوثيرم الامتزاز في جميع الحـالات كـان مـن نـوع S-shapeوالتي تجري حسب معادلة فرندلش للامتزاز . كما تم دراسة العوامل الموثرة على قابلية الامتزاز من كمية المواد المازة والمادة الممتزة حيث درس تأثير الدالة الحامضية للمحلول وزمن الاتزان ووجـود بعـض الاملاح في محلول المادة الممتزة وتأثير الوسط القاعدي على الامتزاز كما درس تأثير تركيز الصبغة علـى الامتـزاز . كمـا وجـد ان الامتـزاز يـزداد لـصبغة DR1 باسـتعمال مـواد الامتـزاز المختلفـة(AT,AUC,AUF)بزيادة درجة الحرارة مما يشير الى ان التفاعل من النوع الماص للحرارة أي ان الامتزاز كيميائي . بينما وجد ان الامتزاز يقل لصبغة DB3 باستعمال مواد الامتزاز المختلفـة (AT,AUC,AUF) بزيادة درجة الحرارة مما يشير الى ان التفاعل من النوع الباعث للحرارة أي ان الامتزاز فيزيائي.

Abstract

In this work a study was carried out to estimate the ability of Attapulgite, Attapulgite-urea complex and attapulgite– urea-formaldehyde polymer as a new adsorbent for DR1 and DB3.This technique has been utilized to construct the relation between amount of adsorbent and aquilibrium concentration (Isotherms) .The shape of the isotherm obtained from adsorption of (DR1) and (DB3) on (AT,AUC,AUF) was found to be comparable in all cases to the frundlich equation and were similar to S-shape.The adsorption quantity were determined as a function of amount of adsorbents (AT,AUC,AUF), (DR1) concentration ,pH value, shaking equilibrium contact time and presence of different salts media. The adsorption quantities were increased with an endothermic and chemicals adsorptions processes for (DR1). The adsorption quantities were decreased with an exothermic and physical adsorptions processes for (DB3).

المقدمة

تعتبر الأصباغ من أهم الملوثات في الأنظمة المائية [1] . حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام 1996 إلى (4.5) مليون طن أما كمية الصبغات فوصلت إلى (15) مليون طن ومعظم هذه الكميات تستخدم في الصناعات التكميلية في صباغة الأنسجة [2] . تكون معظم الأصباغ أما خاملة أو غير سامة [3] . ولكن هناك بعض الأصباغ التي تكون لها تأثيرات سمية كبيرة على الإنسان كمادة (Benzidine) بالإضافة إلى الأصباغ المنتشرة التي تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية [4] . وهناك العديد من الطرق المستخدمة للتخلص من هذه الإصباغ من أهمها الامتزاز والأكسدة الكيميائية والمعاملة بالأوزون والضغط الازموزي العكسي والطرق البايولوجية [5] . ويعتبر استعمال الكاربون الفعال من أكثر المواد شيوعا للتخلص من الأصباغ[6] . ويعتبر الامتزاز من اهم الطرق المستخدمة للتخلص من الملوثات الا ان معظم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع كانت مهتمة بسطوح الكاربون المتظمة غير القطبية [8,7] ، الا ان تطور التحليلات الطيفية وتطور اساليب دراسة الامتزاز على سطوح اخرى لاتقل اهمية عن الكاربون ومن هذه السطوح الزيولايت واطيان الكاوؤلين والبنتونايت وغيرها من السطوح [10,9] .

تم في هذه الدراسة استخدام مواد متوفرة في الطبيعة مثل طين الاتبلغايت ومعدلته مع اليوريا وبلمرته مع اليوريا والفورماديهايد لامتزاز الصبغة DR1 وDB3 ودراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز .

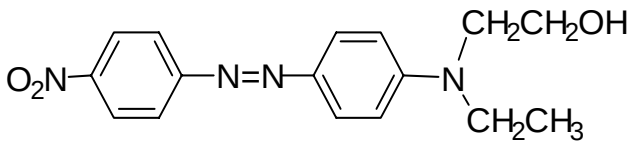
الجزء العملي:

المواد الكيمياوية المستخدمة

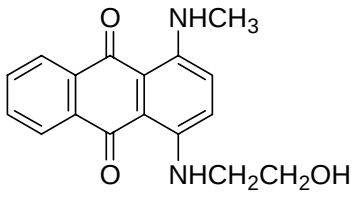
ان جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة وكما موشر في الجدول رقم (1).

جدول رقم ((1))

المادة	الصيغة	النقاوة	الشركة
Sodium Nitrate	$NaNO_3$	98%	Fluka
Sodium hydroxide	NaOH	97%	Fluka
Potassium hydroxide	KOH	95%	B.D.H
Calcium chloride	$CaCl_2$	99%	B.D.H
Hydrochloric acid	HCl	36%	B.D.H
Sulphuric acid	H_2SO_4	Analar	B.D.H
Nitric acid	HNO_3	Analar	B.D.H
Methanol	CH_3OH	98%	H.CO.and Brand
Formaldehyde	HCHO	98%	Aldrich
Urea	H_2NCONH_2	98%	Aldrich



الشكل (1) صبغة DR1



الشكل (2) صبغة DB3

اما الطين المستخدم في هذه الدراسة فقد تم الحصول عليه من دائرة المسح الجيولوجي ويوضح الجدول (2) التحليل الكيميائي لمادة الطين.

جدول(2) يوضح التحليل الكيميائي لمادة طين الاتبلغايت

Compound	Wt%
SiO_2	55.6-60.5
Al_2O_3	9-10.1
CaO	0.22-1.95
Fe_2O_3	5.7-6.7
MgO	10.7-11.35
Na_2O	0.03-0.11
K_2O	0.28-1.3
MnO	0.61
TiO_2	0.3-0.63

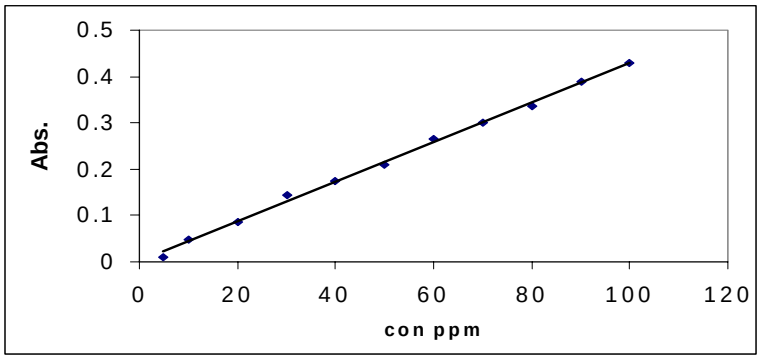
الاجهزة

تم استخدام مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع Single beam U.V.spectrophotometer لغرض التعين الكمي لمقادير الامتزاز . واستخدمت اجهزة اخرى فس الدراسة هي جهاز الرج المزود بحمام مائي مسيطر على درجة حرارته . جهاز قياس الدالة الحامضية وميزان الكتروني حساس وفرن كهربائي .

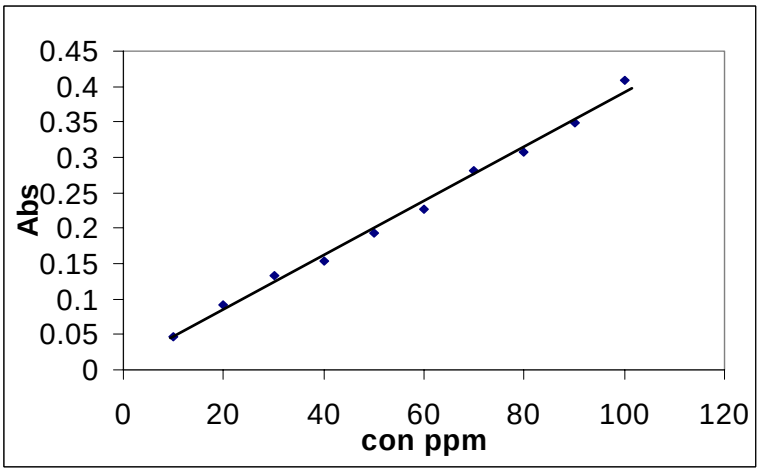
طرائق العمل

حضر محلول الصبغة في هذه الدراسة بإذابة وزن معين من الصبغة في لتر واحد من الماء المقطر وذلك للحصول على محاليل ذات تراكيز لها قيمة امتصاص ($A\leq2$) ومن هذه المحاليل المخففة للصبغة تحضر تراكيز مختلفة وذلك باخذ حجم مناسب من المحلول المركز وتخفيفة بالماء المقطر ولغرض تعين الطول الموجي الذي يحدث عندهاعلى امتصاص تم تسجيل طيف الامتصاص للصبغة باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية ضمن المدى (800-200nm) باستخدام خلية من الكوارتز سمكها (1cm) وباخذ التراكيز المناسبة للصبغة ولتعين المنحني المعايرة تم تحضير عشرة تراكيز متتالية من الصبغة وتم تثبيت الطول الموجي الاعظم ووجد انه يساوي الى (570,507nm) لصبغة DB3,DR1 على التوالي ثم سجلت قيم الامتصاص مقابل التركيز لغرض تطبيق قانون بير –لامبرت (Beer-Lambert's Law) ورسم المنحني القياسي. وبعد الحصول على منحنيات المعايرة اجريت عملية التصحيح الالي في رسم المنحنيات باستخدام طريقة المربعات الصغرى (Least square

method) ومنه تـم الحـصول علـى الـشكل (3)و(4) الذي يمثل منحني المعايرة.



شكل (3) منحني المعايرة لصبغة DR1



الشكل (4) منحني المعايرة لصبغة (DB3)

تحضير مادة الطين [11] :

تم تحضير مادة الطين بهيئة دقـائق صـغيرة صلبة (Powder) وذلك بتنقية الطين عن طريـق غسله بمحلول حامضي الدالـة الحامـضية لـه (pH=3)باستعمال حامض HCl وذلك لغـرض إزالة الكاربونات بعدها يرشـح العـالق ويغـسل بكميات كبيرة من الماء المقطـر لإزالـة المـواد الذائبة . ويجفف بدرجة حرارة($115C^0$) لمدة (24ساعة) .وباستخدام نوع معين مـن المناخـل (200 Mesh)يتم الحصول على دقائق ذات حجم (75µm)وهذه الدقائق سيتم استخدامها في جميـع التجارب .

تحضير معقد اتبلغايت- يوريا [11]:

تم اخذ (5 gm) من مـادة الطـين النقـي ووضـع فـي دورق مخروطـي ذو حجـم (100 ml) وتم إضافة محلول مشبع من اليوريا (50 ml)إليه والمحضرة مسبقا من إذابة الكميـة المطلوبة في الماء المقطر للحصول على محلـول ذو تركيز(16.7 M) يترك المزيج لمدة سبعة ايام وبعد تكون المعقد يتم غسل النموذج الرطب بقليل

من الماء المقطر ويجفف بدرجة ($105C^0$) ويتم حفظ المعقد في جهاز التجفيف .

تحضير بوليمر اتبلغايت- يوريا –فورماديهايد [11] :

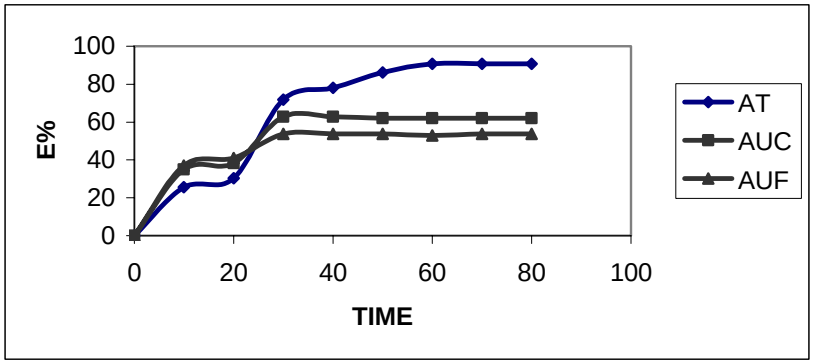
تم اخذ (5 gm) من معقد اتبلغايت- يوريا ووضع في دورق مخروطي حجم (25ml) ويضاف له (5ml) من مادة الفورماديهايد لمدة 5 دقائق مع ملاحظة إن التفاعل يجري بوسط حامضي . يمزج المحلول لمدة نصف ساعة ويوضع الخليط بعدها في حمام مائي بدرجة حرارة $100C^0$ لمدة ساعتين لغرض إكمال تكون الأواصر بين الفورماديهايد ومعقد اتبلغايت- يوريا ويوضع بعدها في جهاز التجفيف لمدة أسبوع .

النتائج ومناقشة :

A- صبغة Disperse Red 1 :

1- تحديد الزمن اللازم للاتزان :

لتحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح والمادة الممتزة تم تحديد التركيز المناسب للصبغة ووضع في تماس مع (0.5gm) من مواد الامتزاز عند درجة حرارة ($40C^0$) ووضعت في جهاز الرج واخذت عينات من الصبغة في فترات زمنية متتالية وتم تحليلها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الوقت فكان الزمن اللازم لحدوث الاتزان هو 60 دقيقة باستعمال طين الاتبلغايت و30 دقيقة باستعمال المعقد والبوليمر ويعود سبب النقصان في زمن الاتزان الى قلة المواقع الفعالة المهيئة للارتباط بالصبغة بالاضافة الى التغير في سعة المسامات العائدة لمادة الطين بسبب اشغالها باليوريا والفورماديهايد [11] . وكما موضح في الشكل (5)

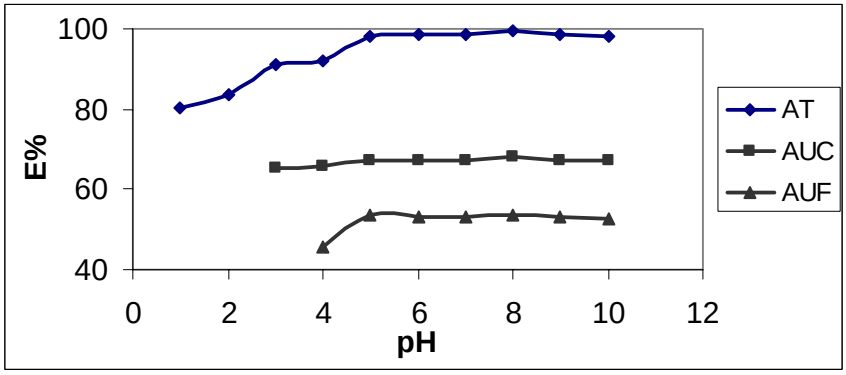


شكل (5) تأثير الزمن على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1 باستعمال (AT,AUC,AUF)

2- دراسة تأثير الدالة الحامضية :

تمت دراسة الدالة الحامضية على صبغة DR1 باستعمال (0.5gm) من طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت –يوريا وبوليمر اتبلغايت – يوريا – فرماديهايد عند مدى pH تراوح بين (1-10) على التوالي ، ان قيمة الـ pH تؤثر في مواقع الامتزاز الفعالة على السطح المواز ان سطح الاتبلغايت يحتوي على مواقع مشحونة جزئيا بالشحنة الموجبة واخرى مشحونة بالشحنة السالبة .في الوسط الحامضي تزداد عدد الايونات الموجبة التي تتوجة الى ذرة الاوكسجين لمجموعة السيلانول فتكون معها اصرة تعيق من ارتباط الصبغة بالطين مما يؤدي الى تقليل الامتزاز[12] .

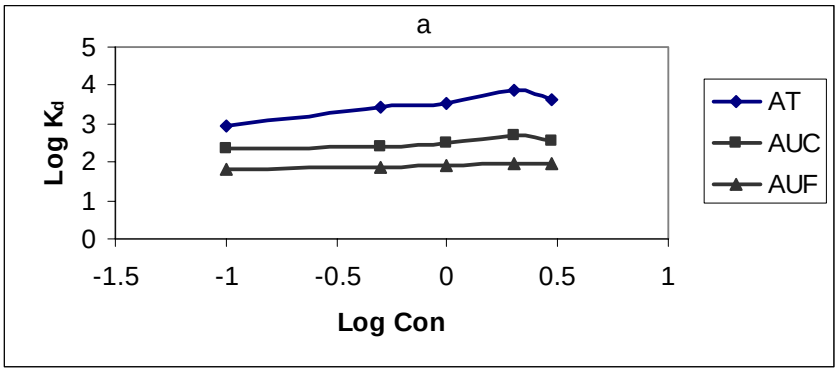
اما في الوسط القاعدي فتزداد نسبة الامتـزاز على سطوح مواد الامتزاز نتيجة لزيادة المواقـع الفعالة [13] وبالنسبة للمعقد والبوليمر فانها تتفكـك في الاوساط الحامضية القويـة وافـضل النتـائج للامتـزاز تتحقـق فـي الاوسـاط القاعديـة . والشكل (6) يوضح تأثير الدالة الحامضية علـى نسبة الامتزاز .



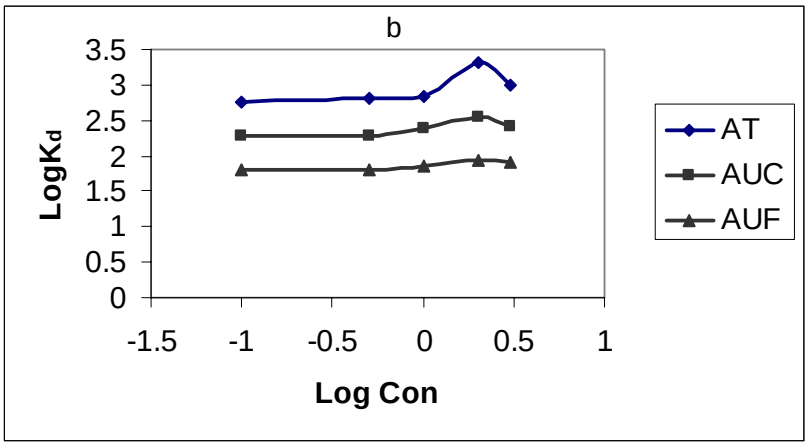
شكل (6) تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1 باستعمال (AT,AUC,AUF)

2-1- دراسة تأثير الوسط القاعدي :

اجريت دراسة امتزاز صبغةDR1 باستعمال طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت –يوريا وبـوليمر اتبلغايت – يوريا –فورماديهايد باستعمال محاليـل قاعدية مختلفة التركيز تراوح تركيزها بـين (3-0.1M) من محلولي KOH, NaOH ووجد بان الامتزاز يزداد بازدياد تركيـز القاعـدة ضـمن التراكيز (2-0.1) نتيجة لزيادة المواقـع الفعالـة المهيئة للارتباط مع الـصبغة[13] . ولكـن فـي التراكيز العالية يلاحظ حدوث نقصان في كميـة الامتزاز نتيجة لحدوث ترسب للاصباغ في مثـل هذه الاوساط [14] ويلاحظ بـان قاعـدة NaOH تعطي نتائج افضل للامتزاز كما انه عند اجـراء مقارنة بين النتائج المستحصلة باسـتعمال مـادة الطين وتلك المستحصلة باستعمال مـادة المعقـد والبوليمر نجد بان مادة الطين اعطت نتائج جيـدة مقارنة بالمعقد والبوليمر نتيجة لزيـادة المواقـع الفعالة في مادة الطين ولكونها تمتلـك مـسامات جزيئية كبيرة تسمح بنفاذ الصبغة الى داخلها مما يؤدي الى زيادة الامتزاز[11] وكما موضـح فـي الشكل (8),(7)



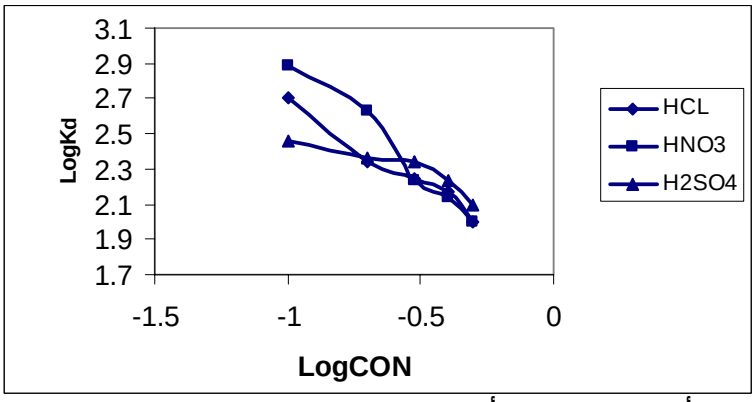
شكل (7) تأثير اختلاف الوسط القاعدي على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1 باستعمال قاعدة NaOH



شكل (8) تأثير اختلاف الوسط القاعدي على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1 باستعمال قاعدة KOH

2-2- تأثير الوسط الحامضي :

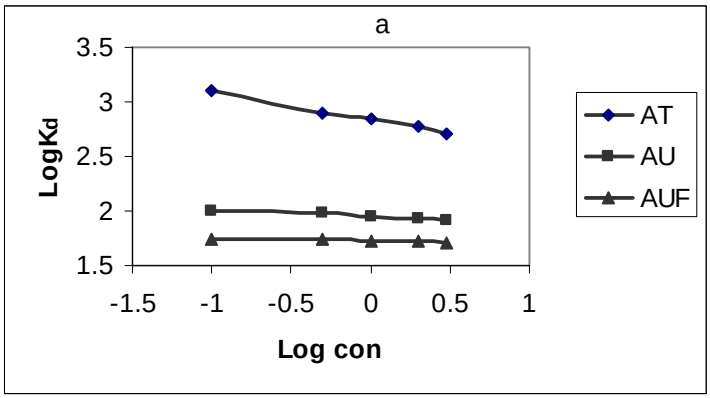
يلاحظ من الشكل (9) بأن النسبة المئوية للامتزاز تقل بزيادة تركيز الحوامض المستعملة نتيجة لحدوث تنافس بين ايونات الهيدروجين ومادة الامتزاز وبمقارنة النتائج المستحصلة باستعمال الحوامض المختلفة (النتريك ، الكبريتيك ، الهيدروكلوريك) نجد بأن تأثيرها يكون متشابة تقريبا. اما بالنسبة للمعقد والبوليمر فأنها تتفكك في مثل هذة الاوساط لذلك لم يتم اعتماد النتائج .



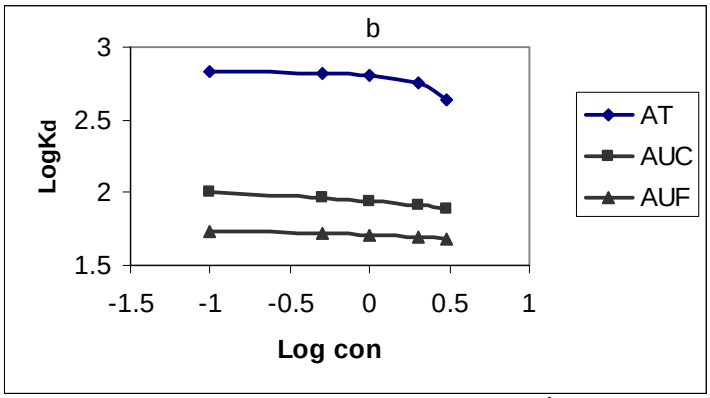
شكل (9) تأثير اختلاف الوسط ألحامضي على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1 بواسطة طين الاتبلغايت

3-2- تأثير الوسط المتعادل :

تمت دراسة الوسط المتعادل على الامتزاز لصبغة DR1 كما موضح في الشكل (10),(11) باستعمال ملح نترات الصوديوم وكلوريد الكالسيوم ووجد بأن تأثير الأملاح يكون محدود على عملية الامتزاز وهذا يعود الى كون هذة الأطيان غير حساسة للأملاح[15] .



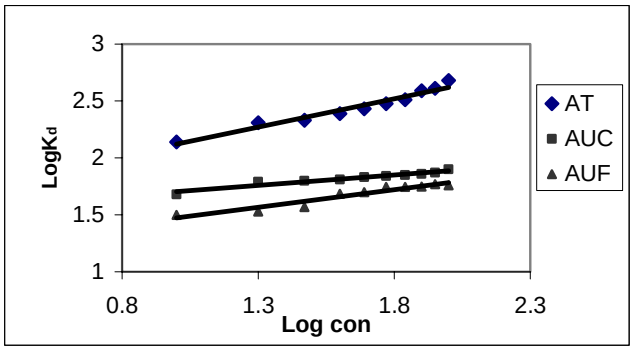
الشكل (10) يوضح تأثير اختلاف تركيز ملح ($NaNO_3$) على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1



الشكل (11) يوضح تأثير اختلاف تركيز ملح ($CaCl_2$) على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DR1

3- تأثير تركيز الصبغة:

أجريت دراسة امتزاز صبغة DR1 باستعمال طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت –يوريا وبـوليمر اتبلغايت – يوريا –فورماديهايد كما موضح فـي الشكل (12) ووجد بأن الامتزاز يـزداد بزيـادة تركيز الصبغة وهذا متوقع نتيجـة لزيـادة عـدد الجزيئات المهيئة للارتباط مع مواد الامتزاز حيث تكون الصبغة أواصر هيدروجينية مـع المواقـع الفعالة في مواد الامتزاز كما ان لهذا النوع مـن الاصباغ القابلية على النفـاذ الـى داخـل مـادة الامتزاز والارتباط مع الايونات الداخليـة للمـادة [11].



الشكل (12) تأثير اختلاف تركيز الصبغة على قيم النسب المئوية للامتزاز

4- تأثير درجة الحرارة على الامتزاز :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتـزاز صبغةDR1 واجريـت الدراسـة فـي درجـات الحـرارة (40,30,20,15) ووجـد بـأن كميـة الامتزاز تزداد بزيـادة درجـة الحـرارة أي أن العمليـة مـن النـوع المـاص للحـرارة (Endothermic) أي انه امتزاز كيمياوي . وقد يعزى سبب ذلك الى ان الامتزاز يكون مصحوب بعمليـة امتـصاص (Absorption) اذ تنتـشر الجزيئات الممتـزة داخـل المـسامات والـشبكة البلورية لطين الاتبلغايت وتزداد سرعة انتـشارها بزيادة درجة الحرارة ويعزى مثل هذا السلوك الى حدوث عملية Sorption أي امتزاز وامتـصاص معا . الا ان العملية التي تسود في هذه الحالة هي الامتصاص وهذه عملية ماصة للحرارة [16] . تم تعيين قيم كمية الحـرارة المـصاحبة للامتـزاز (ΔH) برسم قيم Log K_d مقابل مقلوب درجـة الحرارة 1\T استنادا الى معادلة فانت – هوف – ارينيوس

$$\text{Log}X_m=-(\Delta H/2.303RT)+\text{constant}...(1)$$

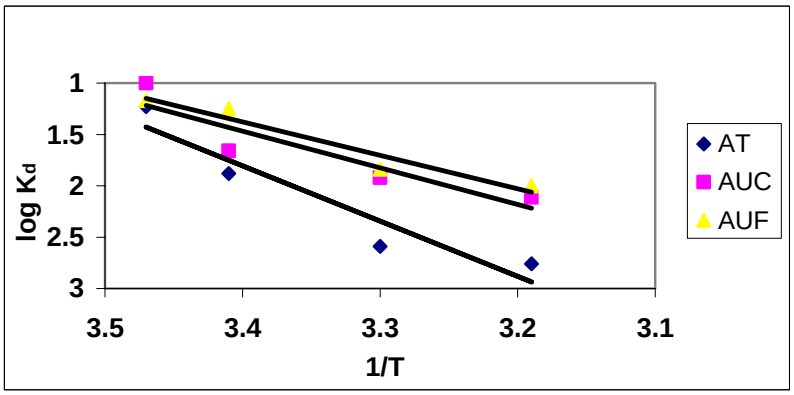
اما التغير في في قيمة كبس الحرة فتم حسابها من المعادلة :

$$\Delta G= -RT \ln K_d \ldots\ldots..(2)$$

وبذلك امكن الحصول علـى قـيم التغيـر فـي الانتروبي من خلال تطبيق المعادلة الاتية:

$$\Delta G= \Delta H – T\Delta S \ldots\ldots\ldots(3)$$

وكما موضح في الشكل (13)



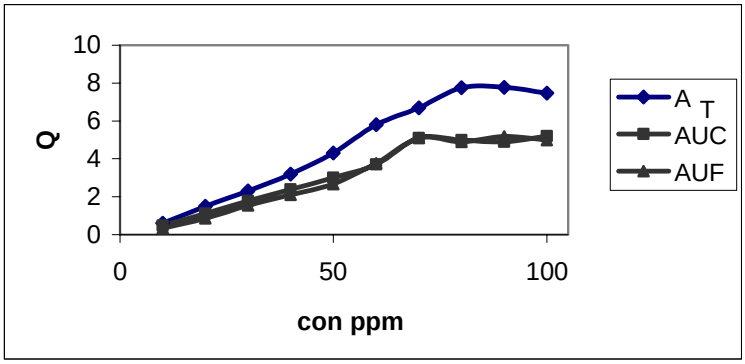
الشكل (13) يوضح تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

5- حساب سعة الامتزاز:

تم حساب سعة مـواد الامتـزاز باسـتعمال (0.2gm) من مـادة طـين الاتبلغايـت ومعقـد اتبلغايت –يوريا وبوليمر اتبلغايـت – يوريـا – فورماديهايد كطور صلب وبعد الرج لفترة زمنية محددة تم فصل الطبقتين باستعمال جهاز الطـرد المركزي بسرعة 3000 دورة \ دقيقة لمـدة (5) دقائق وبعدها تم حساب تركيز الصبغة المتبقية في الطور المائي باستعمال جهاز مطيافية الاشعة فوق بنفسجية – المرئيـة احـادي الـشعاع وقيـاس الامتـصاصية للـصبغة عنـد طـول مـوجي (507nm). ومن الممكن معرفة تركيز الـصبغة المتبقية في الطور المائي بالرجوع الى منحنيـات المعايرة المعدة مسبقا . ولحـساب كميـة المـادة الممتزة تم استعمال المعادلة الاتية [17]

$Q=(C^0-C)x\,(Vl\backslash Wg)$……..(4)

حيث وجد بأن ايزوثيرم الامتزاز هو من نوع S-shape أي ان هناك الفة عالية للمادة للارتباط مع مواد الامتزاز ووجود قوى تجاذب كبيـرة بـين الجزيئات الموجودة في المحلول والسطح الماز . وكانت اكبر كمية يمكن ان يمتزها طين الاتبلغايت هي 9.5mg\g امـا المعقـد والبـوليمر فكانـت 5mg\g. وكما موضح في الشكل (14)

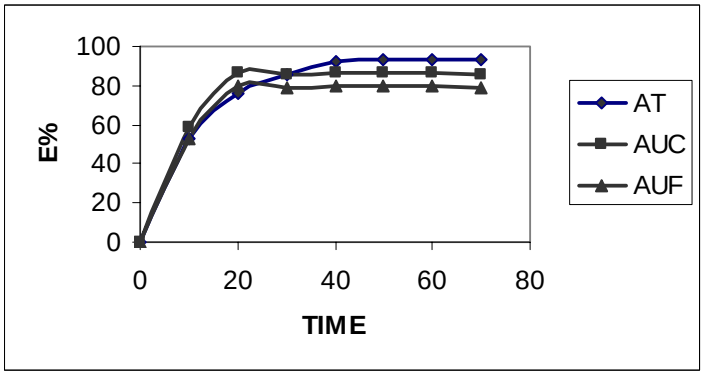


شكل (14) يوضح ايزوثيرم الامتزاز لصبغةDR1 عند درجة حرارة (313) كلفن وزمن اتزان (60) دقيقة لمادة الطين و(30) دقيقة لمادة المعقد والبوليمر

B- صبغة DB3 :

1- تحديد الزمن اللازم للاتزان :

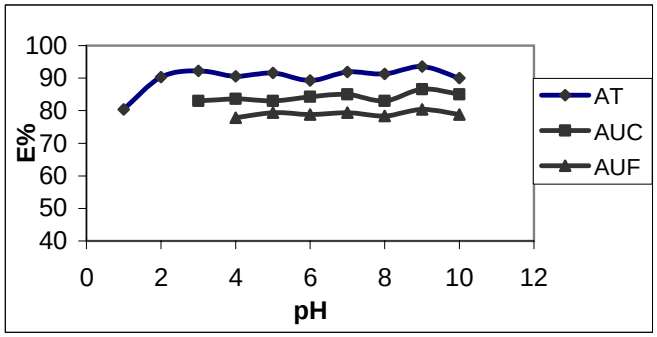
لتحديد الزمن اللازم لحـدوث الاتـزان بـين السطح والمادة الممتزة تم تحديد التركيز المناسب للصبغة ووضع في تماس مع (0.5gm) من مواد الامتزاز عند درجة حرارة ($15C^0$) ووضعت في جهاز الرج واخذت عينات من الصبغة في فترات زمنية متتالية وتم تحليلها لمعرفـة التغيـر فـي التركيز مع مرور الوقت فكـان الـزمن الـلازم لحدوث الاتزان هو 50 دقيقـة باسـتعمال طـين الاتبلغايت و20 دقيقة باستعمال المعقد والبـوليمر ويعود سبب النقصان في زمن الاتزان الـى قلـة المواقع الفعالة المهيئة للارتباط بالصبغة بالاضافة الى التغير في سعة المسامات العائدة لمادة الطـين بسبب اشغالها باليوريا والفورماديهايد [11] . كمـا موضح في الشكل (15)



شكل (15) تأثير اختلاف الزمن على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3

2- دراسة تأثير الدالة الحامضية :

تمت دراسة الدالة الحامضية على صبغة DB3 باستعمال (0.5gm) من طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت –يوريا وبوليمر اتبلغايت – يوريا – فورمالديهايد عند مدى pH تراوح بين (1-10) على التوالي ، ان قيمة الـ pH تؤثر في مواقع الامتزاز الفعالة على السطح المواز ان سطح الاتبلغايت يحتوي على مواقع مشحونة جزئيا بالشحنة الموجبة واخرى مشحونة بالشحنة السالبة في الوسط الحامضي تزداد عدد الايونات الموجبة التي تتوجة الى ذرة الاوكسجين لمجموعة السيلانول فتكون معها اصرة تعيق من ارتباط الصبغة بالطين مما يؤدي الى تقليل الامتزاز[12] . اما في الوسط القاعدي فتزداد نسبة الامتزاز على سطوح مواد الامتزاز نتيجة لزيادة المواقع الفعالة [13] وبالنسبة للمعقد والبوليمر فانها تتفكك في الاوساط الحامضية القوية وافضل النتائج للامتزاز تتحقق في الاوساط القاعدية . والشكل (16) يوضح تأثير الدالة الحامضية على نسبة الامتزاز .

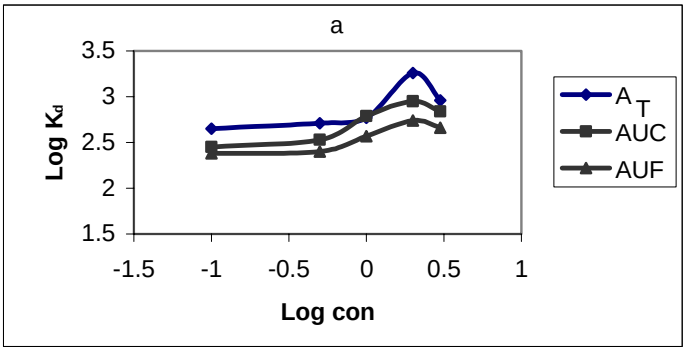


شكل (16) تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3

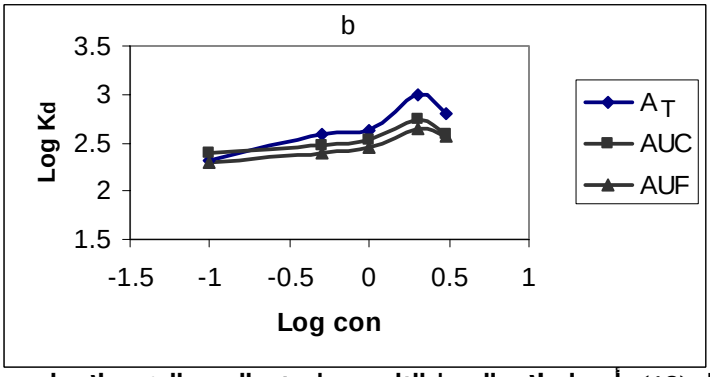
2-1- دراسة تأثير الوسط القاعدي :

أجريت دراسة امتزاز صبغةDR1 باستعمال طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت –يوريا وبوليمر اتبلغايت – يوريا –فورمالديهايد باستعمال محاليل قاعدية مختلفة التركيز تراوح تركيزها بين (3-0.1M) من محلولي NaOH , KOH ووجد بان الامتزاز يزداد بازدياد تركيز القاعدة ضمن التراكيز (0.1M-2) نتيجة لزيادة المواقع الفعالة المهيئة للارتباط مع الصبغة[13] . ولكن في التراكيز العالية يلاحظ حدوث نقصان في كمية الامتزاز نتيجة لحدوث ترسب للاصباغ في مثل هذه الاوساط [14] ويلاحظ بان قاعدة NaOH

تعطي نتائج افضل للامتزاز كما انه عند اجـراء مقارنة بين النتائج المستحصلة باسـتعمال مـادة الطين وتلك المستحصلة باستعمال مـادة المعقـد والبوليمر نجد بان مادة الطين اعطت نتائج جيـدة مقارنة بالمعقد والبوليمر نتيجة لزيـادة المواقـع الفعالة في مادة الطين ولكونها تمتلـك مـسامات جزيئية كبيرة تسمح بنفاذ الصبغة الى داخلها مما يؤدي الى زيادة الامتزاز[11] وكما موضـح فـي الشكل (17),(18)



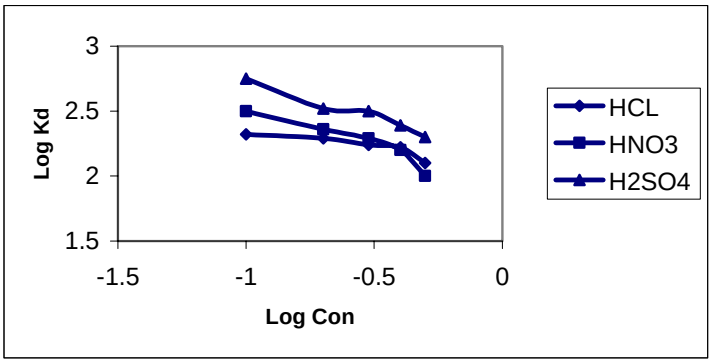
شكل (17) تأثير اختلاف الوسط القاعدي على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3 باستعمال قاعدة NaOH



شكل (18) تأثير اختلاف الوسط القاعدي على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3 باستعمال قاعدة KOH

2-2- تأثير الوسط الحامضي :

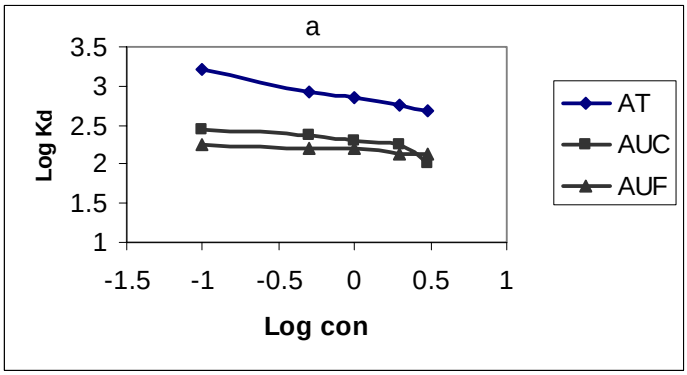
يلاحظ من الشكل (19) بأن النـسبة المئويـة للامتزاز تقل بزيادة تركيز الحوامض المـستعملة نتيجة لحدوث تنافس بين ايونـات الهيـدروجين ومادة الامتزاز وبمقارنـة النتـائج المستحـصلة باستعمال الحوامض المختلفة (النتريك ، الكبريتيك ، الهيدروكلوريك) نجد بأن تأثيرها يكون متشابة تقريبا. اما بالنسبة للمعقد والبوليمر فأنها تتفكك في مثل هذة الاوساط لذلك لم يتم اعتماد النتائج .



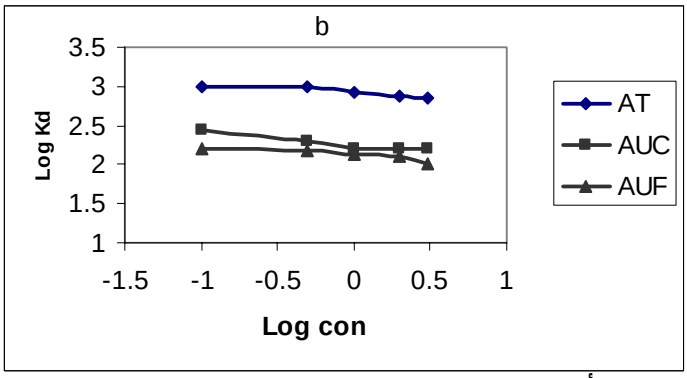
شكل (19) تأثير اختلاف الوسط الحامضي على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3 باستعمال طين الاتبلغايت

2-3- تأثير الوسط المتعادل :

تمت دراسة الوسط المتعادل على الامتزاز لصبغة DB3 كما موضح في الشكل (20),(21) باستعمال ملح نترات الصوديوم وكلوريد الكالسيوم ووجد بأن تأثير الاملاح يكون محدود على عملية الامتزاز وهذا يعود الى كون هذة الاطيان غير حساسة للاملاح[15] .



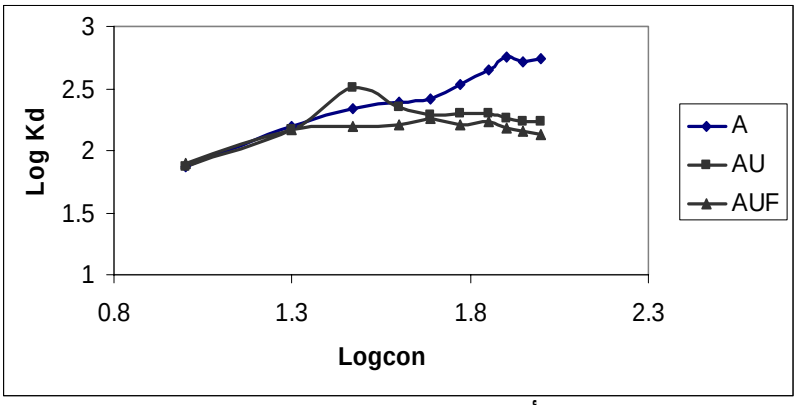
الشكل (20) يوضح تأثير اختلاف تركيز ملح ($NaNO_3$) على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3



الشكل (21) يوضح تأثير اختلاف تركيز ملح $CaCl_2$ على قيم النسب المئوية لامتزاز صبغة DB3

3- تأثير تركيز الصبغة:

اجريت دراسة امتزاز صبغة DB3 باستعمال طين الاتبلغايت ومعقد اتبلغايت –يوريا وبـوليمر اتبلغايت – يوريا –فورمالديهايد كما موضح فـي الشكل (22) ووجد بأن الامتزاز يـزداد بزيـادة تركيز الصبغة وهذا متوقع نتيجـة لزيـادة عـدد الجزيئات المهيئة للارتباط مع مواد الامتزاز حيث ترتبط الصبغة بواسطة اواصر ضعيفة ولاتستطيع النفاذ الى داخل التركيب البلوري لمواد الامتـزاز وذلك لكبر جزيئات الصبغة .



شكل (22) تأثير تركيز صبغة DB3 على عملية الامتزاز

4- تأثير درجة الحرارة على الامتزاز :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتـزاز صبغةDB3 واجريت الدراسـة فـي درجـات الحـرارة (40,30,20,15) ووجـد بـأن كميـة الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة أي أن العملية من النوع الباعث للحرارة لان الامتزاز ينحـصر على الطبقات الخارجية لمـواد الامتـزاز أي ان الصبغة غير قادرة على النفاذ الى داخل المسامات لمواد الامتزاز نتيجة لكبر حجمها . حيث انه من المعروف ان التفاعـل يكـون باعـث للحـرارة لجزيئات الصبغة ذات التركيب الفراغـي الكبيـر وذلك لعدم امكانية الصبغة الدخول الـى قنـوات مواد الامتزاز وسيقتصر ارتباطها على الـسطح الخارجي فقط[16] . وتم تعيين قيم كمية الحـرارة المصاحبة للامتزاز (ΔH) برسم قـيم $\log K_d$ مقابل مقلوب درجة الحرارة 1\T اسـتنادا الـى معادلة فانت – هوف –ارينيوس :

$$\log X_m = -(\Delta H/2.303RT) + \text{constant} \quad \ldots(1)$$

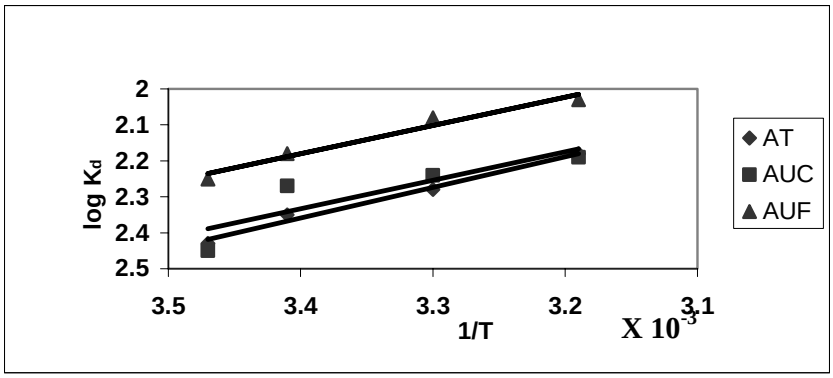
اما التغير في في قيمة كبس الحرة فتم حسابها من المعادلة :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad \ldots\ldots\ldots(2)$$

وبذلك امكن الحصول علـى قـيم التغيـر فـي الانتروبي من خلال تطبيق المعادلة الاتية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \ldots\ldots\ldots(3)$$

وكما موضح في الشكل (23)



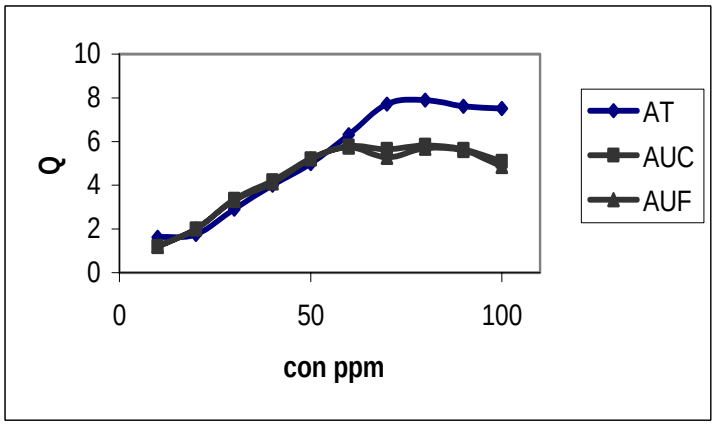
شكل (23) تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة DB3

5- حساب سعة الامتزاز:

تم حساب سعة مـواد الامتـزاز باسـتعمال (0.2gm) من مـادة طـين الاتبلغايـت ومعقـد اتبلغايت –يوريا وبوليمر اتبلغايـت – يوريـا – فورمالديهايد كطور صلب وبعد الرج لفترة زمنية محددة تم فصل الطبقتين باستعمال جهاز الطـرد المركزي بسرعة 3000 دورة \ دقيقة لمـدة (5) دقائق وبعدها تم حساب تركيز الصبغة المتبقية في الطور المائي باستعمال جهاز مطيافية الاشعة فوق بنفسجية – المرئيـة احـادي الـشعاع وقيـاس الامتـصاصية للـصبغة عنـد طـول مـوجي (570nm). ومن الممكن معرفة تركيز الـصبغة المتبقية في الطور المائي بالرجوع الى منحنيـات المعايرة المعدة مسبقا . ولحـساب كميـة المـادة الممتزة تم استعمال المعادلة الاتية [17]

$$Q=(C^0-C)x\ (Vl\backslash Wg).....(4)$$

وكانت اكبر كميـة يمكـن ان يمتزهـا طـين الاتبلغايت هي 7.7mg\g اما المعقـد والبـوليمر فكانت 5.2mg\g. وكما موضح في الشكل (24)



شكل (24) سعة امتزاز (ايزوثيرم الامتزاز) صبغة DB3

C- فصل الصبغتين بواسطة عمود فصل :

بالاعتماد علـى النتائج التي تـم الحـصول عـليها بـامتزاز كـل مـن الـصبغتين DB3وDR1 علـى مـواد الامـتزاز المختـلفة (AUF , AUC , AT) ولكون طين الاتبلغايـت اعطى افضل النتائج باستعمال طريقـة الـدفعات (Batch) فقد تم اختياره حيث تم فصل الصبغتين عن بعضهما باستعمال عمود فصل وهو عبـارة عن سحاحة حجم (10ml) وضع فيهـا (1gm)

من مادة الامتزاز (طين الاتبلغايت) وكان ارتفاع حشوة العمود (3cm) حيث تم تعبئته بالطريقة الجافة وبعدها تم غسل حشوة العمود بالماء المقطر لعدة مرات لغرض التخلص من الشوائب العالقة في مادة الامتزاز ، بعدها تم حقن (0.1ml) من محلول يحوي على (100µg) من كلا الصبغتين على العمود ،وتم استخدام محلول استرداد عبارة عن حامض HCl (0.5) مولاري لاسترداد صبغة DB3 على شكل دفعات (10ml) لكل دفعة وبسرعة جريان (1ml/min).

اما بالنسبة لصبغة DR1 فانها تحتجز احتجازا تاما على العمود ولايمكن استردادها بسهولة وذلك بسبب كون طبيعة الامتزاز لهذه الصبغة هو من النوع الكيميائي .

ومن رسم العلاقة بين كمية الصبغة النازلة (µg) لكل حجم (Vml) من محلول الاسترداد تم الحصول على الشكل البياني (25) ومنها تم الحصول على النتائج الاتية :-

Cmax =56.7
Vmax =20ml
L= 3cm

$$N = 5.56\left(\frac{V_{max}}{h_{1/2}}\right)^2 = 5.56\left(\frac{20}{5.5}\right)^2 = 73.52$$

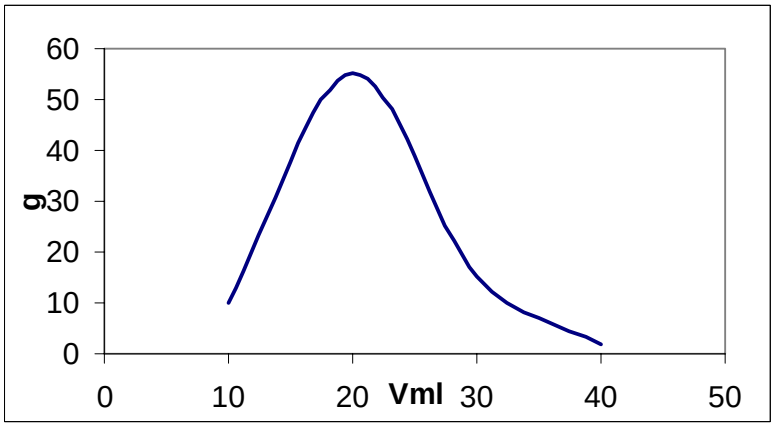
H = 0.040

$\mathbf{h_{1/2}}$ =5.5mm

$\mathbf{Wh_{1/2}}$ =3.5mm

علما ان Cmax تمثل التركيز الاعظم
وVmax تمثل الحجم الاعظم

يلاحظ ان الفصل ذو كفاءة عالية حيث اعطت فصلا جيدا بزمن (40) دقيقة لصبغة DB3 بينما بقيت صبغةDR1 ممتزة على سطح مادة الامتزاز بسبب كون امتزازها كيميائيا ذا طاقة امتزاز عالية بسبب تكوين اواصر كيميائية بين المواقع الفعالة لطين الاتبلغايت والمجاميع الفعالة لصبغة DR1المنتشرة بحيث يصعب ازالتها بالطريقة الاعتيادية مقارنة بامتزاز صبغة DB3 التي يتم عن طريق الامتزاز الفيزيائي على طين الاتبلغايت بقوى Dipole-Dipole ذات الطاقة الواطئة لذلك يتم استردادها بسهولة حيث كانت كمية المادة المستردة مساوية الى 81.7µg .



شكل (25) فصل صبغتي DR1وDB3 عن بعض

References

1- T.A.Albanis , D.G.Hela , T.M.Sakellabides & T.G.Danis . ***Global Nest S.The int . J*** . , 2000, **2** , 237

2- A.P.Mcginn , ***J. State of The World*** , (2002) .

3- Laing . I.G., ***Rev. prog . Coloration*** , 1991, **21** , 56

4-Anliker. R.,.Clarke E.A & Moser P. , ***Chemosphere*** ,1981, **10** , 263.

5- Mavrous. P.etal ***Environ . Technol*** ,1994, 15 , 601 .

6- Yu.Liych. R., ***J.Chem. Tech .Biotechnol*** . 1995, **63** , 48

7-J.S. Mattson, H.B. Mark ,M.D. Malbin, W.J. Webber and J.C. Crittenden, ***J. Colloid and interface Sci*** , 1969, **31(1)** ,116

8-T.G.Dains ,T.A.Aibanis and M.G.Kourgia , ***Environ . Techno*** , 1998, **19**,25

9-Y.I.Mohammed,M.SC.Thesis, university of Baghdad 2004.,university of Baghdad 2001 10-K.J.Ismaiel , M.SC . Thesis

11-A.F.Mohammed,M.SC.Thesis, university of Babylon 2005

12-k.R.Ramakrishna , T.Viraghavan , ***American, Dyestuff reporter*** ,1996 , p:28-34

13-Q.H.HU.F.Haghseresht . S.Z.Qiao ,Z.P.XU,M.A.Wilson and G.Q.(max)Lu **ARC Center for functional nonmaterial .**

14- د.عمر موسى رمضان ،خالد الغنام "**الكيمياء الصناعية و التلوث الصناعي** "1991

15-A.Neaman and A.Singer ***, Soil Science Society of America journal,*** 2000, **64**,427.

16- E.R.Hitzky, ***J. Mater. Chem.***, 2001, **11**, 86

17- C.arpa ,R.Say ,N.Satiroglu ***Turk J. Chem.***, 2000, 24, 209.