CC BY 4

College of Basic Education Researches Journal

https://berj.uomosul.edu.iq/

Study of adsorption isotherms of some industrial dyes using atbalkite clay

Qahtan hamed khalil **Safwan Abdul Sattar Muhammad**

Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences\ University of Mosul, Mosul, Iraq

Article Information

Article history:
Received: January 20,2025
Reviewer: February 1, 2025
Accepted: February 16, 2025
Available online

Keywords:
Adsorption, Dyes, Isotherms.

Correspondence:
E-mail:
safwan6176@uomosul.edu.iq

Abstract

This research dealt with a study of treatment of some industrial and similar dyes with (o-tolidin (2,6-dimathelanlin) (2,4,6-Tri-mathelanlin) by applying adsorption technique using material Atablekite clay available in western regions of Iraq, characterized with mass availability and at low economic cost. This material was prepared by crushing, washing, drying and studying it for adsorption of the above – mentioned dyes.

Aqueous solutions of these dyes were prepared using specific proportion of water with solvent (ethanol) and determining optimum conditions for the best amount of adsorbent, which was (0.1g),as well as the best concentration, temperature and pH, using single – meal method. ln this research, thermodynamic values were calculated. (ΔS,ΔH,ΔG) at equilibrium. It became clear through this research that enthalpy value was equal to a negative value (,ΔH=-) meaning that reaction is exothermic, and value of (ΔG=-) indicates spontaneity of reaction. It also became clear for researchers that adsorption process of these dyes has a physical characteristic, physical adsorption, meaning association of adsorbent and adsorbed material through van der Waals bonds.

This research also included calculating some dye adsorption isomers such as Langmuir-Freundlich and obtaining some important values such as(b) (QMAX) and (n) which provide confirmation of values obtained in thermodynamic study.

P-ISSN: 1992–7452 **E-ISSN: 2664-2808**

دراسة ثيرموداينميكية لامتزاز بعض الصبغات الصناعية بوساطة طين اتبلكايت من تغير ثوابت ايزوثرمات امتزاز فرندلخ ولانكماير مع درجة الحرارة

قحطان حميد خليل صفوان عبد الستار محمد علي

قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

المستخلص

تناول هذا البحث دراسة لمعالجة بعض الصبغات الصناعية والمتماثلة بـ(O–tolidin,2,6– dimathelanlin, 2,4,6–Tri–mathelanlin) من خلال تطبيق تقنيت الامتزاز باستخدام مادة طين أتبلكايت المتوفرة في المناطق الغربية من العراق والذي يمتاز بكونه مادة متوفرة بكميات كبيرة وذات كلفة اقتصادية قليلة، حيث تم تهيئة هذة المادة من خلال سحقها وغسلها وتجفيفها ودراستها لامتزاز للصبغات المذكور أعلاه.

تم تحضير المحاليل المائية لهذه الصبغات المحضرة بأستخدام نسب معينة من الماء مع المذيب (الايثانول) وتحديد الظروف المثلى لأفضل كمية للمادة المازة التي كانت (0.1g) وكذلك أفضل تركيز ودرجة حرارة و pH وبأستخدام طريقة الوجبة الواحدة وكذلك تم في هذه البحث حساب القيم الثرموداينميكية (ΔS,ΔH ، (ΔGعند الاتزان . واتضح من خلال هذه البحث ان قيمة أنثالي كانت تساوي قيمة سالبة (− ΔH=) اي ان التفاعل باعث للحرارة وقيمة (−ΔG=) دلالة على تلقائية التفاعل وايضاً تبين لنا ان عملية الامتزاز لهذا الصبغات ذات صفة فيزاويه (امتزاز فزياوي) اي ارتباط المادة المازة والممتزة من خلال أواصر فاندرفالز.

وايضاً تناول هذا البحث حساب بعض الايزومرات الامتزاز الصبغات مثل (لانكماير– فرندلخ) والحصول على بعض القيم المهمة مثل قيمة (b) و (Q_MAX) و(n) التي تعطي تأكيد للقيم التي تم الحصول عليها في الدراسة الثرموداينميكية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الاصباغ، الايزوثرمات.

1- المقدمة Introduction

تمثل البيئة موطن الحياة وأول ما يجب القيام به هو حماية هذه البيئة من التلوث حيث تعتبر من أكبر المشاكل وأكثرها انتشارًا على وجه العالم بسبب التقدم التكنولوجي، للصناعة والزراعة. ويعد تلوث المياه من أهم العوامل البيئية لأن المياه مهمة جدًا في حياتنا اليومية. حيث يمثل المياه سر الحياة لكل ما يعيش على الأرض (العابد،ابراهيم, 2015), وفي الآونة الأخيرة، شهدت مصادر المياه تدهوراً كبيراً ذلك نتيجة لتصريف الاف من المركبات الكيميائية يومياً وبشكل مباشر أو غير مباشر دون أي معالجة تذكر وكذلك هناك أنواع عدة لتلوث المياه منها التلوث العضوي، التلوث الكيميائي، التلوث الحراري، التلوث الاشعاعي. وكذلك بينت الدراسات الحديثة في العصر الحالي أن الإنسان أمام مشاكل كبيرة يحتاج إلى التخلص منها ومعالجتها مثل تلوث البيئة والذي يكون للإنسان الدور الكبير والرئيسي في زيادة المخاطر من خلال النشاطات المختلة لزراعة.(Zhang B, Zeng X, Xu P, Chen J, Xu Y, Luo G,2015)

إن من اهم الملوثات التي تلوث الانظمة المائية هي الاصباغ، حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة إلى (4.5) مليون طن في عام(1996) م. معظم الكميات تستخدم الصناعات التكميلية مثل صباغة الأنسجة. (Javaid R, Qazi UY, Ikhlaq A, Zahid M, Alazmi A,2021).

والعديد من الأصباغ أما تكون خاملة أو تكون غير سامة. كما ان هناك بعض الأصباغ التي لها تأثيرات سمية شديدة على الإنسان الاصباغ المنتشرة. (**Benzidine**) (Zhang B, Zeng X, Xu P, Chen J, Xu Y, Luo G,2015)

حيث تمثل الاصباغ من أكبر أنواع المركبات العضوية المحضرة صناعياً، ولها العديد من استخدامات ومنها صباغة الملابس والمواد الغذائية، حيث يستخدم في صباغة الاقمشة بأصباغ مختلفة ويتم صبغ الالياف والصوف والحرير بالأصباغ الحامضية والاصطناعية مباشرة. إن المضافات الغذائية التي نتعرض لها يومياً تقريبا تولد سموماً في أجسامنا. فأصبح المستهلك أكثر اهتماماً بغذائه نظراً للأدراك في تشكل هذه المواد المضافة وسميتها، وهي احدى العمليات القديمة المستخدمة في الطب التقليدي .(لزول، أمينة ياسمين2021) مستخدمة عدة طرق للتخلص من الاصباغ أهمها عمليات الامتزاز، الأكسدة الكيميائية، المعاملة بالأوزون، الطرق البيولوجية ،الضغط الازموزي العكسي وغيرها الكثير من العمليات الاخرى (Ab Kadir NN, Shahadat M, Ismail 2017). أكثر المواد المستخدمة للتخلص من الأصباغ. (Mattson JA, Mark Jr HB, Malbin MD, Weber Jr WJ,1969) ويعتبر الامتزاز من الطرق المهمة والاقتصادية المستخدمة للتخلص من الملوثات. ، لتنمية وتطوير وخلق فرص عمل للعاملين لنفس المنطقة . الهدف الرئيسي من الدراسة هو تقييم اطيان منطقة خاصة او

محدد لتطبيقات مواد البناء (ميادة صبحي جودي، حيدر يعقوب مهدي، & جعفر نوري جعفر., 2023) .

1-1- الامتزاز Adsorption

يعد الامتزاز من التقنيات المعروفة ويمثل اهمية في العديد من الصناعات في الوقت الحاضر، ولا يستغني عنه في تطبيقات واستخدامات. ويستخدم في صناعات البترول والاصباغ وكذلك الـ صناعات الغذائية المتنوعة (الالبان والزيوت) (S.Kumar,S.N.Upadhyay and Y.D.)وهو عملية فصل الجزيئات الضعيفة من البيئة إلى الجزء الاكبر سطح الطور الصلب السمات الفريدة للامتزاز (Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S.,2021)

2-1- ايزوثرمات الامتزاز Adsorption isothermates

وهي عبارة عن معادلات رياضية للدراسة الامتزاز والتفاعلات بين المادة المازة والممتزة والتي تعطي المعلومات الضرورية حول سعة المادة المازة، من خلال رسم نماذج تساوي درجة الحرارة على أنها تمثل عدد المليغرامات الممتزة لكل جرام من المادة المازة مقابل التراكيز التوازن للمادة ويتم لذلك، ثم تحليل البيانات التجريبية بواسطة نماذج Langmuirو Freundlich و–Langmuir Freundlich و Redlich–Peterson و Toth و Khan .A ,Maged) et al,2020)

3-1- دراسة ايزوثرمات الأمتزاز Study of Adsorption Isotherms

يعد دراسة الأصباغ من محاليلها المائية والحصول على قيم عملية لكل من (سعة الامتزاز والتركيز المتبقي عند حالة التوازن) لكل الصبغات طبقت على عدد من النماذج والايزوثيرمية المتوفرة في الأدبيات وهي:

1- **ايزثيرم لانكماير:** حيث تم حساب كل من ثابت لانكماير (b) والسعة القصوى للامتزاز (Qmax).

2- **ايزوثيرم فرندلخ:** حسبت قم ثوابت ايزوثيرم فرندلخ وهي (Kf، n) .

3- **ايزوثيرم تيمكن :** تم حساب ثوابت ايزوثيرم تيمكن (BT، KT) ولغرض إنجاز الرسوم البيانية لهذه الدراسة استخدام برنامج (Excel) حيث تمكنا من خلالها حساب القيم المذكورة اعلاه.

2- طريقة العمل

2-1 تحضير المادة المازة Preparation of Adsorbent Material

تم في هذه البحث استخدام طين (اتبلكايت) كونها مادة متوفرة في الطبيعة ورخيصة الثمن لا نجار هذه الدراسة والمجهرة من قبل دائرة المسح الجيولوجي في بغداد. وقد تم معالجة هذه الأطيان وحسب الخطوات الأتية:

1- وضع طين (اتبلكايت المطحون) في بيكر كبير يحتوي على الماء المقطر حيث انفصل الجزء العالق من هذه الدقائق في الأعلى بينما الجزء الحجري سوف يكون في أسفل الدورق والذي يهمل بطريقة سكب الماء.

2 -رشح الجزء العالق ثم غسل بالماء المقطر جيدا.

3- ترك النموذج للتجفيف في المختبر بتعرضه لحرارة الشمس لفترة زمنية بعد ذلك جففت العينة بدرجة حرارة (100 °C) في الفرن ومن ثم طحنت وعزلت الدقائق باستخدام المناخل ذات حجم (0.5mm) وبعد ذلك وضعت النماذج في عبوات محكمة الغلق لغرض حفظها من الرطوبة (العبادي ، 2010،).

4- استخدمت هذه النماذج المحضرة من طين (اتبلكايت) في الفقرات السابقة في دراسة عملية الامتزاز للصبغات قيد الدراسة .

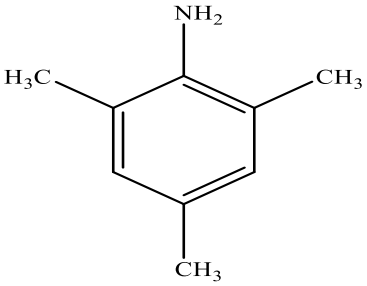
2-2 –تقدير كمية المادة المازة

Determination the of Adsorbent Substance

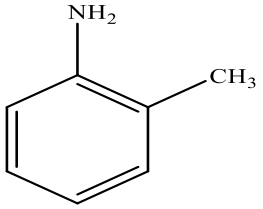
وجد أن الصبغات المستخدمة تتميز بكفاءة على سطح المواد المازة ، ولأجل دراسة العوامل المؤثرة في الأمتزاز عند حالة الاتزان وجب تحديد أفضل كمية من المادة المازة. .حيث تم تحديد أفضل كمية من المادة المازة من خلال دراسة كفاءة الأمتزاز لمحلول بتركيز ثابت (M 4×10^{-5}) من كل صبغة مع تغير كمية المادة المازة وقد وجد أن أفضل كمية مستخدمة من المادة المازة كانت (0.1g) لكل من أصباغ(أورثو- تولدين، 2.6- دي مثيل انلين، 2.4.6- ثلاثي مثيل انلين. وايزوثيرم لانكماير ، ايزوثيرم فرندلخ ، ايزثيرم تيمكن .

الجدول (1)

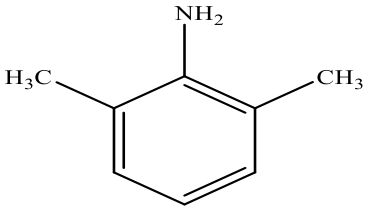
اسم الصبغة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (g\mol)	مختصرات
أورثو- تولدين	C7H9N	107.16	O-T
2.6- دي مثيل انلين	C8H11N	121.18	Di-m
2.4.6-ثلاثي مثيل انلين	C9H13N	135.21	Tri-m



2,4,6-Tri-mathelanlin



O-tolidin



2,6-dimathelanlin

2-3- منحني المعايرة والطول الموجي لأفضل امتصاص

Calibration Curve and λmax

لتحديد الطول الموجي لأقصى امتصاص للصبغات المدروسة حضر محلول بتركيز معين من كل صبغة بحيث يمكن قياس الامتصاص له ضمن مدى الجهاز المستخدم من خلال حساب التركيز من قانون بير لامبرت ومن ثم حساب قيمة الامتصاص لتلك المادة .

2-4 –تقدير كمية المادة الممتزة Estimation of Adsorbate

يعبر عن كمية المادة الممتزة (الاصباغ) على سطح المادة المازة (طين اتبلكايت) ويتم ذلك عن طريق تقدير كمية الصبغة المتبقية في المحلول بعد عملية الأمتزاز وطرحها من تركيز الصبغة الابتدائي (1):

$$(qe=C_i\text{-}Ce)/m\times V\text{----}(1)$$

(C_e)- تمثل تركيز المادة المتبقية في المحلول (mg\L)

$(-C_eC_i)$ = تمثل تركيز المادة الممتزة (mg\L)

(m)- تمثل وزن المادة المازة (طين) (g)

(V)- تمثل حجم المحلول المستخدم لكل لتر

وتحسب كفاءة الامتزاز للمادة الممتزة المزال (النسبة المئوية للامتزاز) بحسب المعادلة (2):

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

2-5–التركيز الابتدائي للأصباغ Initial Concentration of Dyes

يؤثر التركيز الابتدائي للصبغة على عملية الامتزاز من خلال قيم النسبة المئوية للامتزاز حيث يكون عامل التركيز المتغير الوحيد في هذه الحالة مع تثبيت كافة العوامل المؤثرة الأخرى الاتي :

1 – تم تحضير محلول مختلف التركيز من كل صبغة على وفق مدى ملائم لكل منها من خلال رسم منحني من $(1\times10^{-4}M \quad -3.5\times10^{-3}M)$ وأضيفت كمية ثابته من طين اتابلكايت .(0.1g)

2– تم رج محاليل في الاصباغ في حمام المائي على هزاز مبرمج لمدة (90) دقيقة ثم رشحت بعد ذلك باستخدام ورق الترشيح .

3- حسب التراكيز المتبقي من الصبغة في المحلول بالطريقة الطيفية من منحني المعايرة الخاص بكل صبغة وتم تقدير النسبة المئوية للامتزاز .

6-2 – تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

تعد درجة الحرارة عامل مؤثر مهم في دراسة عملية الامتزاز وعندما يكون المتغير الوحيد الخطوات الأتية :

1- حضرت محاليل بتراكيز متشابهة لكل صبغة من ($9 \times 10^{-4}M$ $-1 \times 10^{-4}M$) والتي أفضل نسبة امتزاز واستخدام كمية من طين أتبلكايت ($0.1g$) لكل من صبغات المحلول .

2- تم رج محلول للصبغة (90) دقيقة على جهاز هزاز مبرمج في الحمام المائي عند الدرجة الحرارية المطلوبة للوصول الى حالة الاستقرار لمدة.

4- بعد انجاز عملية الأمتزاز رشحت محاليل الاصباغ وتم قياس قيم امتصاص عند الطول الموجي لكل صبغة وحسب كفاءة الامتزاز لها.

7-2- تأثير زمن التماس Effect of Contact Time

يعد زمن التماس مهما في الدراسات الحركية حيث يتم من خلالها متابعة التغير في التركيز الصبغة الممتزة خلال فترة زمنية محددة حتى وصول نظام الأمتزاز الى حالة التوازن وأنجزت الدراسة الاتي:

1- تحضير محاليل من كل صبغة بتراكيز متساوية ($4 \times 10^{-5}M$) وتثبيت الظروف المثالية لعملية عن دراسة الحرارة و pH وكمية معين من الطين ($0.1g$) لكل من الصبغات .

2- تم رج المحاليل متساوية التركيز بشكل متواصل بسرعة رج (100دورة/دقيقة) ثم ترشيح المحاليل بأزمان مختلفة على الترتيب.

3- استخدمت الطريقة التحليلية الطيفية لتقدير كمية المادة الممتزة باستخدام منحني المعايرة وعند الطول الموجي الخاص لكل صبغة .

8-2- تأثير الدالة الحامضية Effect acidity function (pH)

لأجل دراسة تأثير الدالة الحامضية على عملية الأمتزاز للأصباغ في محاليلها المائية فقد اتبعت الخطوات:

1- ثبتت الظروف المثلى لعملية الامتزاز والتي تضمنت التراكيز وكمية المادة المازة، درجة الحرارة ، زمن التماس .

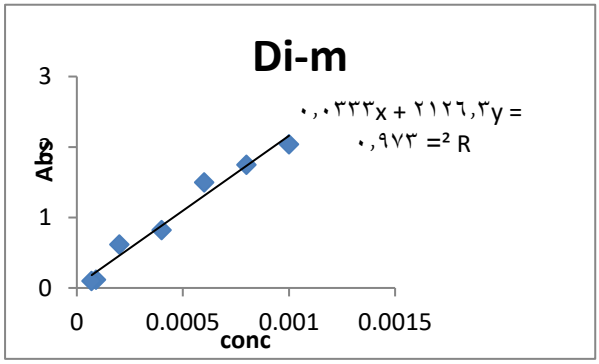
2- تغيير قيمة الدالة الحامضية لمحاليل الصبغات قيد الدراسة قبل ان يضاف الهيدروكلوريك (0.1 N) للوصول الى الدالة الحامضية المطلوبة لمحاليل الاصباغ قيد الدراسة قبل ان يضاف طين (0.1g) لكل من صبغات .

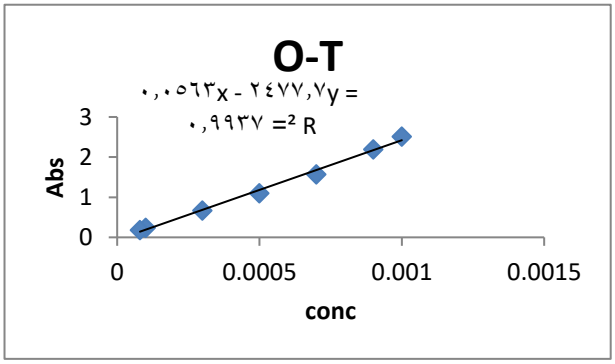
2-9- طريقة الوجبة الواحدة او ما يعرف Batch Method

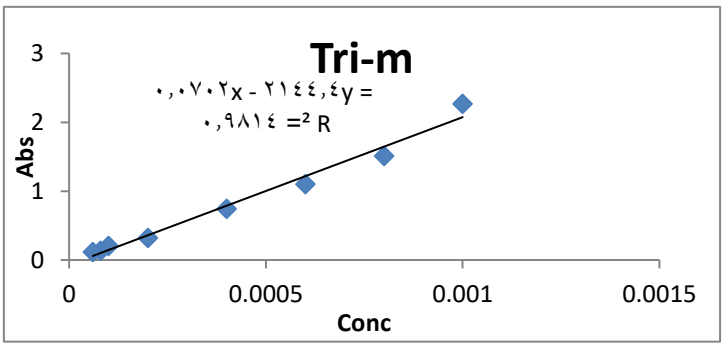
تعتبر هذه من ابسط الطرق اذ تتكون من دوارق تحتوي على كمية معينة من المادة المازة لذلك تتعرض هذه المادة الى المحاليل مختلفة التراكيز حيث يتغير فيها تركيز الطور السائل ثم ترج هذه المحاليل بسرعة ثابتة عن طريق جهاز (Shakar) الهزاز وعند درجة حرارة معينه ثم يتم الرج بصورة متواصلة وللفترة زمنية معينة الى ان تصل نظام الامتزاز الى حالة الاتزان ويتم بعد ذلك تقدير تركيز المادة الممتزة من خلال ايجاد الفرق بين التركيز الاولى والتركيز المادة المتبقية (غير الممتزة) ان هذه الطريقة تكون مفضلة عند توفير طريقة التحليلية مباشرة وسهلة التقدير التركيز. (Rajabi,M., Moradi,O., & Zare, K. 2017)

3-النتائج والمناقشة:

ولقد أظهرت الصبغات قيد الدراسة انطباقها بشكل ممتاز على قانون (بير – لامبرت) من خلال العلاقة الخطية عند رسم الامتصاص (Abs) مقابل التراكيز (Conc) حيث كانت قيمة معامل الارتباط (R^2) تتراوح ما بين (0.997 -0.998) وهذا يدل على امكانية تطبيق المعادلة ضمن مديات التراكيز الذي اعتمدا عليها في رسم المنحنيات القياسية للأصباغ في هذه الدراسة . وكما موضح في الاشكال.







3-1- تأثير كمية المادة المازة: Effect of Adsorbent Dose

إن الغرض من أجراء هذه الدراسة لإيجاد الكمية المناسبة من المادة المازة (الطين) التي يمكن من خلالها تحقق حالة الاتزان للنظام المدروس مع نسبة معقولة من الامتزاز والذي يمكن من أجلها تحقيق الدراسات اللاحقة الذي يؤثر على نظام الامتزاز وفضلاً عن أنجاز الدراسة الثيرموداينميكية.

جدول (2) تأثير كمية الطين (أتبلكايت) على سعة الأمتزاز والنسبة المنوية وعند درجة الحرارة (298) وعند تركيز $(5 \times 10^{-4}M)$ من الصبغة وزمن التماس (90) دقيقة

اسم المركب	Dose (g/L)	Ci Mmg	ce mg/L	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
O-T	0.1g	53.6	4.41	49.19	%91.77
	0.075	53.6	6.1	63.3	%88.6
	0.050	53.6	6.9	93.4	%87.1
	0.025	53.6	7.2	185.6	%86.5
	0.010	53.6	7.8	458	%85.4
Di-m	0.1	60.5	4.0	56.5	%93.3
	0.075	60.5	7.0	71.3	%88.4
	0.050	60.5	8.31	104.3	%86.2
	0.025	60.5	8.6	207.6	%85.7
	0.010	60.5	8.88	516.2	%85.3
Tri-m	0.1	67.6	4.89	62.71	%92.7
	0.075	67.6	6.6	81.3	%90.23
	0.050	67.6	7.49	120.2	%88.9
	0.025	67.6	8.12	237.9	%87.9
	0.010	67.6	9.94	576.6	%85.2

ومن ملاحظة الجدول (2) نجد أن سعة الامتزاز وعند التركيز ($(5\times 10^{-4}M$) من الصبغات تقل قيمتها فيما تزداد النسبة المئوية للامتزاز مع زياد كمية المادة المازة والذي يمثل طين(أتبلكايت) وعلية تم أعتماد كمية (0.1 g) من المادة المازة لإجراء دراسة هذا البحث.

3-2- تأثير المذيب على الامتزاز Effect of Initial Concentration

يعد أذابة الصبغات من المشاكل، الصعوبات التي واجهتنا في هذه الدراسة، ولأجل اكمال هذه الدراسة لذي يجب علينا اختيار المذيب المناسب ويكون قادر على اذبة الصبغات المدروسة وفضلاً عن ذلك يجب ان يستعمل بوفرة في الصناعات ويكون رخيص الثمن . لذلك وجدنا ان مادة الايثانول وهو الاختيار الافضل لهذا الدراسة. ان اذابة الايثانول ولو بكميات قليله

ثم طرحها في البيئة مع المخلفات المائية الصناعية تكون بشكل الجزيئي الكامل أو النواتج يتم تحللها البايولوجي وبهذا تشكل خطراً كبير على صحة الانسان وعلى مصادر المياه وعلى الحيوان والنباتات.

جدول (3) تأثير تركيز المذيب على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k) .

اسم المركب	الايثانول %	الماء %	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
O-T	10	90	5×10^{-4}	6.99	46.61	%86.9
	20	80	5×10^{-4}	5.22	48.38	%90.2
	30	70	5×10^{-4}	4.41	49.19	%91.77
	40	60	5×10^{-4}	5.0	48.6	%90.6
	50	50	5×10^{-4}	5.75	47.85	%89.2
	60	40	5×10^{-4}	5.81	47.79	%89.1
Di-m	10	90	5×10^{-4}	8.54	51.96	%85.8
	20	80	5×10^{-4}	4.13	56.36	%93.1
	30	70	5×10^{-4}	4.0	56.5	%93.3
	40	60	5×10^{-4}	4.05	56.45	%93.0
	50	50	5×10^{-4}	7.11	53.39	%88.2
	60	40	5×10^{-4}	7.53	52.96	%87.5
Tri-m	10	90	5×10^{-4}	8.54	51.96	%85.8
	20	80	5×10^{-4}	4.13	56.36	%93.1
	30	70	5×10^{-4}	4.0	56.5	%93.3
	40	60	5×10^{-4}	4.05	56.45	%93.0
	50	50	5×10^{-4}	7.11	53.39	%88.2
	60	40	5×10^{-4}	7.53	52.96	%87.54

وعند النظر الى الجداول اعلاه (3) نلاحظ أن كفاءة الامتزاز وسعة الامتزاز تزداد مع زيادة نسبة المئوية الايثانول الى ان تصل النسبة (70%− 30%) من الماء والايثانول على توالي اي يؤدي الى زيادة في ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

وبعدها سوف تقل سعة الامتزاز وكفاءة الامتزاز في المذيب المستخدم بزيادة النسبة المئوية للإيثانول اي يحدث هنا تقليل لثابت العزل الكهربائي للمذيب . كما نعلم الماء هو أعلى المذيبات قيماً في ثابت العزل الكهربائي والذي يصل الى (80) وبذلك وهو اعلى من الايثانول الذي له ثابت العزل الكهربائي (65) وعند مزجه مع الايثانول بكمية كبيرة يؤدي الى انتاج مذيب ذات ثابت العزل كهربائي أقل ويتضح من الجدول السابقة ان أفضل كمية للمذيب هي (70%− 30%) من الماء والايثانول والذي تم استخدامه لأجراء هذا البحث . P.W.Atkines, ((1996),"Physical chemistry).

3-3- تأثير التركيز الابتدائي Effect of Initial Concentration

يعتبر التركيز الابتدائي أهم العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز لأنه يحدد الظروف المثلى لنظام الامتزاز، حيث ان دراسة نظام الامتزاز وتأثير التركيز الابتدائي عليها يتكون من طورين (صلب – سائل) (Reddy elal., 2006: Armarego and Perrin,1998) حيث يتضمن عملية انتقال الكتلة (التركيز الابتدائي) اي الجزيئات الممتزة وهي من القوى المهمة والمسيرة النظام الامتزاز للتغلب على القوى التي ترتبط بين الجزيئات للانتقال بين هذين الطورين .

جدول (4) تأثير التركيز الابتدائي على عملية الأمتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k).

اسم المركب	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
O-T	3.5×10^{-3}	19.38	34.21	%63.0
	3×10^{-3}	11.613	41.987	%78.3
	2.5×10^{-3}	9.390	44.21	%82.4
	2×10^{-3}	6.776	46.824	%87.35
	1×10^{-3}	6.473	47.126	%88
	9×10^{-4}	6.387	47.213	%88.08
	7×10^{-4}	4.803	48.797	%91.0
	5×10^{-4}	4.0287	49.571	%92.4
	3×10^{-4}	4.2987	49.303	%91.98
	1×10^{-4}	5.86	47.74	%89.0

جدول (5) تأثير التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k) .

اسم المركب	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
Di-m	3.5×10^{-3}	21.582	38.918	%64.3
	3×10^{-3}	13.604	46.9	%77.5
	2.5×10^{-3}	11.083	49.411	%81.6
	2×10^{-3}	8.8470	51.6	%85.3
	1×10^{-3}	8.01	52.49	%86.7
	9×10^{-4}	7.891	52.61	%86.95
	7×10^{-4}	6.808	53.69	%88.7

	5×10^{-4}	5.789	54.711	%90.4
	3×10^{-4}	6.032	55.068	%90.02
	1×10^{-4}	6.52	53.98	%89.2

جدول (6) تأثير التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين(0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k)

اسم المركب	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
Tri-m	3.5×10^{-3}	18.7	48.9	%72.3
	3×10^{-3}	18.8	48.8	%72.1
	2.5×10^{-3}	14.824	52.8	%78.1
	2×10^{-3}	10.909	56.69	%83.86
	1×10^{-3}	9.768	57.832	%85.5
	9×10^{-4}	8.481	59.119	%87.4
	7×10^{-4}	5.997	61.61	%91.1
	5×10^{-4}	5.329	62.271	%92.11
	3×10^{-4}	5.433	62.167	%91.96
	1×10^{-4}	5.98	61.62	91.1%

ونلاحظ من النتائج حيث ان زيادة التركيز الابتدائي لمحلول الصبغات من تركيز ($3.5 \times 10^{-3}M$) هذا يؤدي الى زيادة النسبة المئوية للامتزاز وذلك عند استعمال كمية ثابتة من المادة المازة (طين أتبلكايت) وتطبيقها على جميع الصبغات المدروسة حيث يتم نقصان ما بعد التركيز(5×10^{-4}) مولاري حيث يكون سبب التنافس ما بين جزيئات الصبغة فيها لامتزاز على عدد ثابت من المواقع فعالة الموجود على سطح المادة المازة و السبب زيادة تركيز الصبغات في محلول الامتزاز وهذا يؤدي الى التنافر ما بينها والرجوع الى المحلول وهذه يتفق مع الدراسات السابقة . (شندالة ،2012:العبادي ، السامرئي، 2006 الجرجري،2005) لذا أظهرت هذه الدراسة من أفضل تركيز لإكمال الدراسات اللاحقة هو ($5 \times 10^{-4}M$).

3-4- تأثير زمن التماس Effect of Contact Time

ويعتر زمن التماس ايضاً من اهم العوامل الذي يؤثر على عملية الامتزاز وهو يعرف زمن بقاء المادة المازة مع المادة الممتزة عند فترات محددة حتى وصول النظام الى حالة الاتزان وبهذا يمكن الاستفادة من البيانات التجريبية لإكمال الدراسات الحركية لانظام الامتزاز والذي

يمكن من خلالها قياس معدل سرعة الامتزاز (Isen el al.,2007) حيث أكمله هذه الدراسة تحت الظروف المثلي لعملية الامتزاز وتحت الدالة الحامضية الطبيعية.

جدول (7) تأثير الزمن على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k).

اسم المركب	Time (min)	Ci (M)	ct $(\frac{mg}{L})$	q_e (mg/ g)	النسبة المئوية للامتزاز %
O-T	5	5×10^{-4}	7.0	46.6	%86.9
	10	5×10^{-4}	6.72	46.88	%87.4
	20	5×10^{-4}	6.72	46.88	%87.4
	30	5×10^{-4}	6.51	47.09	%87.85
	40	5×10^{-4}	6.47	47.13	%87.92
	50	5×10^{-4}	6.34	47.26	%88.1
	60	5×10^{-4}	6.06	47.54	%88.6
	70	5×10^{-4}	5.88	47.72	%89.0
	80	5×10^{-4}	5.195	48.40	%90.30
	90	5×10^{-4}	4.038	49.562	%92.4

جدول (8) تأثير الزمن على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k).

اسم المركب	Time (min)	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
Di-m	5	5×10^{-4}	8.572	51.92	%85.8
	10	5×10^{-4}	8.43	52	%86.0
	20	5×10^{-4}	8.1	52.4	%86.6
	30	5×10^{-4}	7.787	52.71	%87.12
	40	5×10^{-4}	7.61	52.89	%87.42
	50	5×10^{-4}	7.5	53	%87.60
	60	5×10^{-4}	7.28	53.22	%87.96
	70	5×10^{-4}	6.715	53.785	%88.9
	80	5×10^{-4}	6.7	53.8	%88.9
	90	5×10^{-4}	5.70	54.8	%90.5

جدول (9) تأثير الزمن على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k).

اسم المركب	Time (min)	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
Tri-m	5	5×10^{-4}	8.16	59.44	%87.92
	10	5×10^{-4}	8.179	59.421	%87.90
	20	5×10^{-4}	8.0	59.6	%88.1
	30	5×10^{-4}	8.0	59.6	%88.1
	40	5×10^{-4}	7.851	59.749	%88.38
	50	5×10^{-4}	7.718	59.88	%88.58
	60	5×10^{-4}	7.630	59.97	%88.71
	70	5×10^{-4}	6.274	61.326	%90.7
	80	5×10^{-4}	5.625	61.97	%91.6
	90	5×10^{-4}	5.2	62.4	%92.3

كما نلاحظ ان النتائج في عملية الامتزاز تكون في الدقائق الاولى سريعة وبكفاءة امتزاز عالية ثم تنخفض بعدها الى ان تصل نظام الامتزاز الى حالة الاتزان عندما نحصل على كفاءة الامتزاز ثابتة ولكل الصبغات ، وبهذا يعود السبب في بداية عملية الامتزاز تتوفر المواقع الفعالة بشكل كثير على سطح (طين أتبلكايت) وبصورة طبيعية ومع مرور الوقت التماس ينخفض عدد المواقع وبذلك تبدا عملية التنافس بين جزيئات الصبغة للامتزاز على المواقع المتبقي وبذلك تعمل على زيادة عملية التنافس بين جزيئات الصبغة وبهذا سوف يؤثر سلباً على سرعة الامتزاز وكفاءتها على سطح المادة المازة (الطين) حيث يصل عملية الامتزاز الى حالة الاتزان عند (70—90 دقيقة) ولكل الصبغات .

3-5- تأثير الدالة الحامضية لوسط الامتزاز: Effect of PH

وتعد دراسة تأثير الدالة الحامضية في وسط الامتزاز للصبغات قيد الدراسة وعند تركيز ($5 \times 10^{-4}M$) واستخدام المادة المازة بكمية (0,1g) لكل الصبغات وبدرجة الحرارة (298k) وبسرعة رج ثابتة (100 دورة / دقيقة) أدرجت النتائج الذي تم الحصول عليها في الجداول (10,).

جدول (10) تأثير التركيز الدالة الحامضية على عملية الامتزاز عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول الصبغات بزمن تماس (90) دقيقة وعند (298k)

اسم المركب	PH	Ci (M)	ce mg/l	qe (mg/g)	النسبة المئوية للامتزاز %
O-T	4.3	5×10^{-4}	5.232	48.36	%90.2
	6.75*	5×10^{-4}	4.054	59.54	%92.4
	9	5×10^{-4}	5.45	48.15	%89.8
	11	5×10^{-4}	5.6	48.	%89.5
Di-m	4.5	5×10^{-4}	5.789	54.72	%90.4
	7.64*	5×10^{-4}	4.95	55.57	%91.8
	9.3	5×10^{-4}	5.64	54.86	%90.6
	11	5×10^{-4}	6.26	54.24	%89.6
Tri-m	4.3	5×10^{-4}	5.65	61.95	%91.6
	6.79*	5×10^{-4}	5.32	62.27	%92.1
	9	5×10^{-4}	6.90	60.70	%89.7
	11	5×10^{-4}	8.48	59.12	%87.4

(ملاحظة : علامة (*) تدل على ان الدالة الحامضية الطبيعية للمادة الممتزة)

ان الدالة الحامضية له تأثير على الصبغة وعلى الشحنات الموجودة على سطح طين (أتبلكايت) لاحتوائها على الأكاسيد الفلزية وبنسب معينه وعند اكمال عملية الامتزاز وعند الدالة الحامضية الطبيعية عند كل الصبغات عندئذ يكون التأثير المتبادل بين المحلول الصبغة وسطح المادة المازة (الطين) يمثل العامل المؤثر في حين يلعب المذيب دوراً مهماً لتأثير على الشحنة سطح الطين ويعتبر الوسط الحامضي (pH=4) وهذا يشير الى توفير أيونات (H^+) في المحلول الصبغة بحيث كلما زادت قيمة الاس الهيدروجيني يؤدي الي انخفاض عدد أيونات (H^+) في المحلول حيث يبدو وجود ايونات (H^+) او (HO^+) لا تؤثر تجريبيا على كفاءة الامتزاز وعملية امتزاز جزيئات الصبغة على سطح المادة المازة (الطين) الا بهيئة جزئي وبهذا يشير الى ان الفعل المتبادل بين كلم محلول الصبغة وسطح الماز (الطين) قليل في حالتين الوسط الحامضي والقاعدي.

3-6-تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

يعتبر عامل الحرارة من أهم العوامل في دراسة عملية الامتزاز الذي يساعد الباحث على الوصول الى جميع المعلومات عن النظام المدروس، ولإكمال هذه الدراسة يجب علينا حساب جميع الدوال الثيرموداينميكية ($\Delta H\ \Delta S, \Delta G. \Delta S^{\circ}, \Delta G^{\circ}$,) لنظام الامتزاز والذي يمكن الحصول على نوع قوى الترابط بين المادة المازة (الطين) والمادة الممتزة (الصبغة) ومن خلالها يحدد نوع الامتزاز (فزيائي – الكيميائي) وكذلك الحصول على طبيعة نظام الامتزاز (ماص(+) – باعث(–)) للحرارة فضلاً عن مدى تلقائية الامتزاز لجزيئات الصبغة .

جدول (11) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز الصبغة (O-T) عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول وبزمن تماس (90) دقيقة

$(M)C_i$	Temp.(k)	C_e (mg\L	$(mg/g)q_e$	النسبة المئوية للامتزاز %
9×10^{-4}	288	7.60	46	85.8
	293	8.8	44.8	83.5
	298	9.387	44.213	82.4
	303	19.2	34.4	64.17
	313	19.32	34.28	63.9
7×10^{-4}	288	6.0	47.6	88.8
	293	6.17	47.43	88.4
	298	7.803	45.797	85.4
	303	10.02	43.58	81.3
	313	13.5	40.1	74.8
5×10^{-4}	288	4.0	49.6	92.5
	293	4.2	49.4	92
	298	5.02	48.58	90.6
	303	6.6	47	87.6
	313	10.3	43.3	80.7
3×10^{-4}	288	3.82	49.78	92.7
	293	4.038	49.56	92.4
	298	4.298	49.3	91
	303	4.89	48.71	90.8
	313	7.15	46.45	86.6
1×10^{-4}	288	3.27	50.33	93.8
	293	3.317	50.283	93
	298	3.86	49.74	92.7
	303	4.471	49.12	91.6
	313	5.46	48.14	89.8

جدول (12) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز الصبغة (Di-m)عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول وبزمن تماس (90) دقيقة

$(M)C_i$	Temp.(K)	$(mg)C_e$	$(mg/g)q_e$	النسبة المئوية للامتزاز %
9×10^{-4}	288	8.4	52.1	86.1
	293	9.4	51.1	84.4
	298	10.89	49.6	82.0
	303	12.89	47.61	78.6
	313	22.5	38	62.8
7×10^{-4}	288	6.6	53.9	89.0
	293	6.90	53.60	88.5
	298	7.808	52.69	87.0
	303	9.251	51.249	84.7

	313	19.04	41.46	68.5
5×10^{-4}	288	4.8	55.7	92.0
	293	5.39	55.11	91.0
	298	6.01	54.49	90.0
	303	6.531	53.969	89.2
	313	14.18	46.32	76.56
3×10^{-4}	288	4.552	55.948	92.4
	293	4.658	55.842	92.3
	298	5.11	55.39	91.5
	303	5.311	55.189	91.2
	313	11.49	49.0	81.0
1×10^{-4}	288	4.03	56.45	93.3
	293	4.52	55.98	92.5
	298	5.01	55.49	91.7
	303	5.311	55.289	91.2
	313	7.68	52.83	87.3

جدول (13) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز الصبغة (Tir-m) عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول وبزمن تماس (90) دقيقة

$(M)C_i$	Temp.(K)	C_i (mg\L)	$(mg/g)q_e$	النسبة المئوية للامتزاز %
9×10^{-4}	288	8.89	58.71	86.8
	293	9.53	58,07	85.9
	298	10.12	57.48	85.0
	303	13.45	54.15	80.1
	313	18.24	49.46	73.1
7×10^{-4}	288	8.63	58.97	87.2
	293	12.107	55.5	82.1
	298	12.60	55	81.3
	303	13.56	54.04	79.9
	313	17.97	49.63	73.4
5×10^{-4}	288	5.5	62.1	91.8
	293	5.88	61.72	91
	298	6.32	61.28	90.6
	303	7.151	60.449	89.4
	313	15.41	52.19	77.2
3×10^{-4}	288	4.9	62.7	92.75
	293	5.93	61.67	91.2
	298	6.21	61.39	90.8
	303	6.7	60.9	90.0
	313	9.78	57.82	85.5
1×10^{-4}	288	4.14	63.4	93.8
	293	5.55	62.05	91.7
	298	5.98	61.62	91.1
	303	6.91	60.69	89.7
	313	7.78	59.8	88.4

ومن خلال التمعن في الجداول السابقة نجد ما يأتي:

أن الصبغات الثلاثة وبأستخدام تراكيز ثابته نجد عند زيادة درجة الحرارة يؤدي الى نقصان كل من سعة الامتزاز وكفاءة الامتزاز (النسبة المئوية) وبهذا يمكن القول ان زيادة درجة الحرارة سوف يؤدي الى تكسر الروابط بين المادة الماز والمادة الممتزة وبهذا يحفز الى رجوع جزيئات الصبغة الى المحلول وبذلك سوف ينقص كفاءة الامتزاز ونقصان عدد الجزيئات المادة الممتزة المرتبطة بسطح الماز فتنقص وسعة الامتزاز نسبة الى الكتلة المادة المازة ثابتة . وأن هذا التغير يشار الى ان القوى بين المادة الممتز وسطح الماز (الطين) هي من نوع القوى الضعيفة مثل (فاندرفالز) وعلية فأن عملية الامتزاز تكون ذات صفات فيزيائي. (الطائي سيماء2017)

3-8- دراسة الدوال الثرموداينميكية :

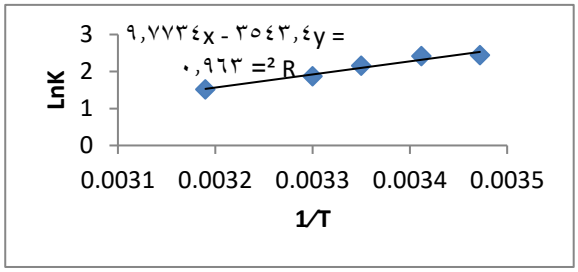
The Study of Thermodynamic Functions

تعتبر قيم الدوال الثرموداينميكية مهمة لعملية الامتزاز والتي تعطي تفسيراً جيدا عند دراسة عملية الامتزاز .حيث توضح طبيعة نظام الامتزاز وطبيعة القوى المسطرة عليه والمسيرة لنظام الامتزاز وعلى نوع التداخل الحاصل بين جزيئات الصبغة وسطح الماز (الطين) فضلاً عن ذلك يمكن ان تعطي فكرة عن نوع التدخلات الجزيئية فيما بينها وبين المذيب والتي لها دوراً كبيراً في تحديد كفاءة الامتزاز .

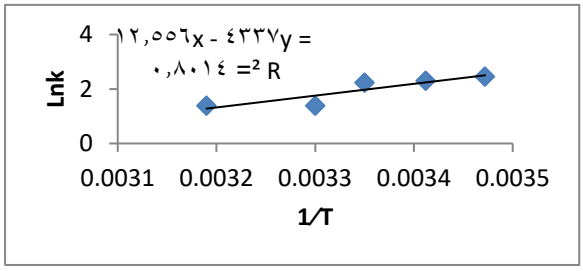
3-9- حساب الثيرموداينمكية

Determination of the Thermodynamic Functions

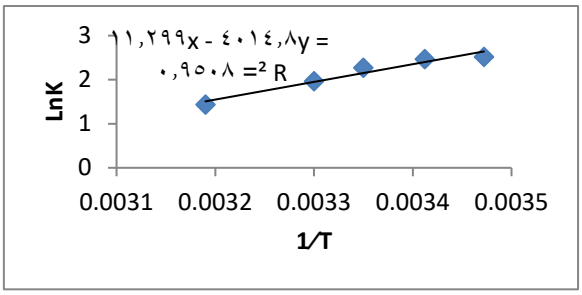
تم حساب قيم ثوابت توازن الامتزاز (k) عند درجات حرارية مختلفة وفي حالة الاتزان من العلاقة بين نسبة تركيز المادة الممتزة والتركيز المتبقي لمحلول الصبغة، وتم حساب قيم الدول الثرموداينميكية للتوازن (ΔG° ، ΔS°، ΔS ، ΔH) باستخدام المعادلات (4-5-6) ، وأعديت هذه الحسابات للقيم المذكورة بالاعتماد على قيم ثوابت فرندلخ (K_F) ولانكماير (K_L) تيمكن (T_K) وتم ايجادها من تطبيق الايزوثيرمات هذه على البيانات العلمية للامتزاز وسيتم توضيحها لاحقا.



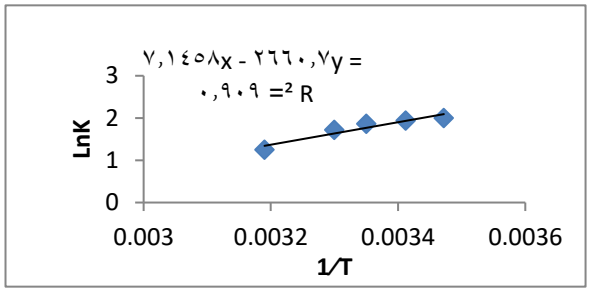
(للتركيز 7×10^{-4} مولاري)



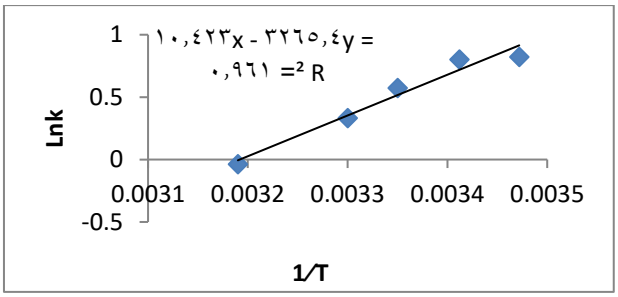
(للتركيز 9×10^{-4} مولاري)



(للتركيز 5×10^{-4} مولاري)

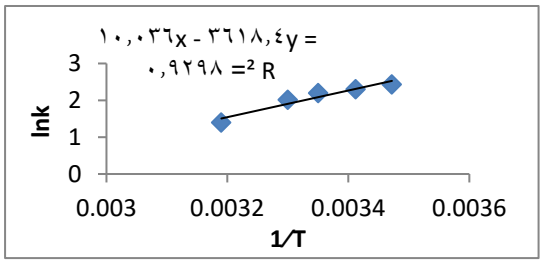


(للتركيز 3×10^{-4} مولاري)

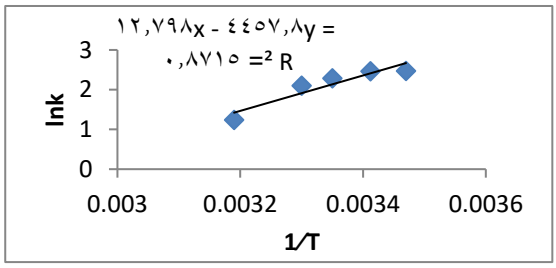


(للتركيز 1×10^{-4} مولاري)

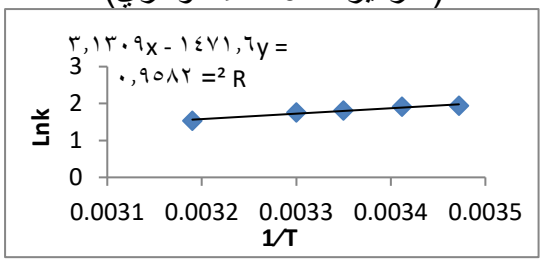
الشكل(C1) العلاقة بين lnk مقابل (1/T) الصبغة (O-T) عند التركيز مختلفة



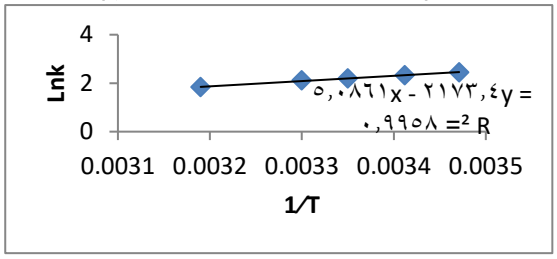
(للتركيز 9×10^{-4} مولاري)



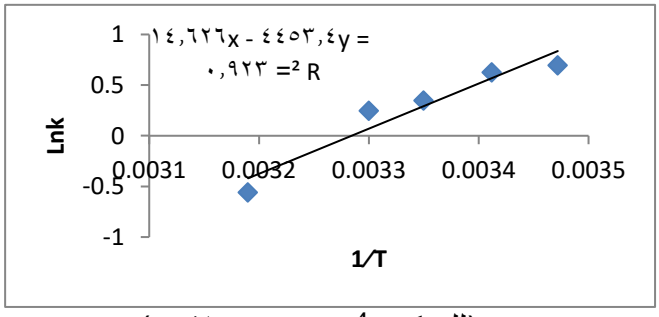
(للتركيز 7×10^{-4} مولاري)



(للتركيز 5×10^{-4} مولاري)

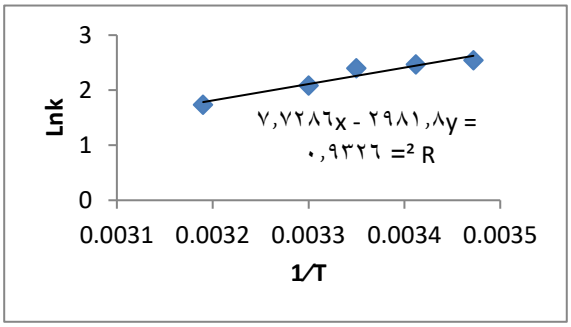


(للتركيز 3×10^{-4} مولاري)

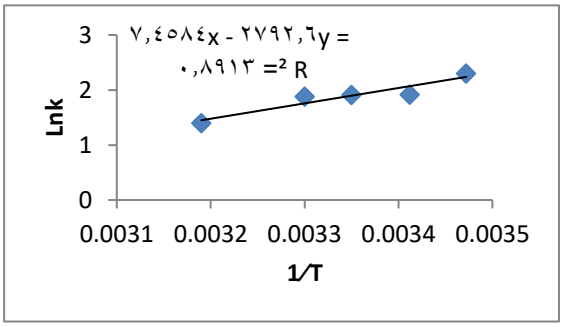


(للتركيز 1×10^{-4} مولاري)

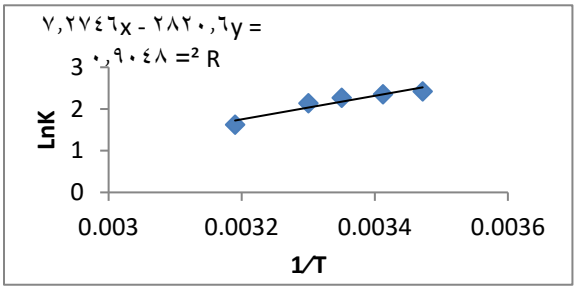
الشكل(C2) العلاقة بين lnk مقابل (1/T) الصبغة (Di-m) عند التركيز مختلفة



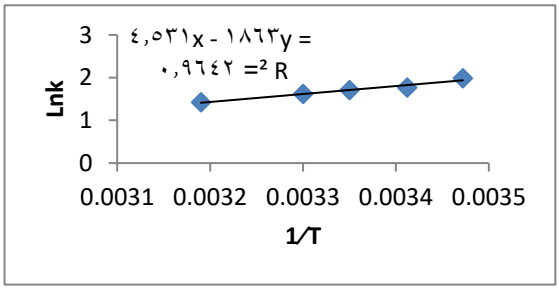
(للتركيز 9×10^{-4} مولاري)



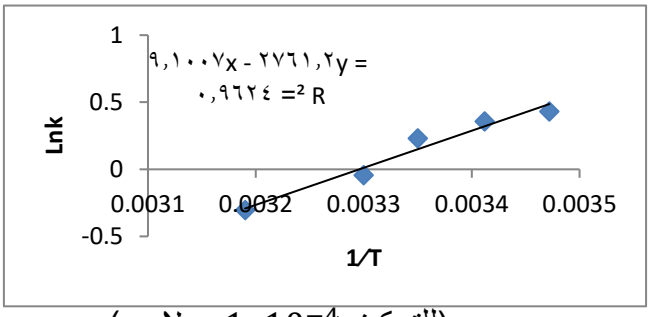
(للتركيز 7×10^{-4} مولاري)



(للتركيز 5×10^{-4} مولاري)



(للتركيز 3×10^{-4} مولاري)



(للتركيز 1×10^{-4} مولاري)

الشكل(C3) العلاقة بين Ink مقابل (1/T) الصبغة (Tri-m) عند التركيز مختلفة

جدول(14) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتزاز صبغة (O-T)عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول وعند (pH) الطبيعية

$(M)C_i$	Temp (K)	K	ΔH ($KJ.mol^{-1}$)	ΔG° ($KJ.mol^{-1}$)	ΔS° ($J.mol^{-1}.k^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.k^{-1}$)
9×10^{-4}	288	11.69	-36.057	-5.887	-104	-125
	293	9.96		-5.599	-103.9	-123
	298	9.27		-5.517	-107.6	-120
	303	4.025		-3.491	-107.4	-119
	313	3.993		-3.601	-103.6	-115
7×10^{-4}	288	11.506	-29.45	-5.847	-81.95	-102.2
	293	11.16		-5.876	-80.45	-100.5
	298	8.48		-5.334	-80.92	-98
	303	6.48		-4.710	-81.60	-97
	313	4.55		-3.945	-81.48	-94
5×10^{-4}	288	12.4	-33.379	-6.026	-94.9	-115
	293	11.76		-6.002	-93.43	-113

	298	9.677		-5.621	-93.14	-112
	303	7.12		-4.945	-93.84	-110.1
	313	4.203		-3.734	-94.7	-106.6
3×10^{-4}	288	7.40	-22.137	-4.791	-60.22	-76
	293	6.98		-4.720	-59	-75.5
	298	6.46		-4.620	-58.78	-74.2
	303	5.56		-4.322	-58.78	-73.0
	313	3.489		-3.250	-60.34	-70.7
1×10^{-4}	288	2.278	-22.199	-1.971	-87.7	-94
	293	2.231		-1.953	-85.9	-92
	298	1.772		-1.422	-86.3	-91
	303	1.397		-0.841	-86.8	-89
	313	0.965		0.981	-83.6	-86.7

جدول (15) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتزاز صبغة (Di-m)عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول وعند (pH) الطبيعية

$(M)C_i$	Temp.(K)	K	ΔH $(K.J.mol^{-1})$	ΔG° $(K.J.mol^{-1})$	ΔS° $(J.mol^{-1}.k^{-1})$	ΔS $(J.mol^{-1}.k^{-1})$
9×10^{-4}	288	11.96	-30.08	-5.818	-84.2	-104.4
	293	10.58		-5.602	-83.5	-102.6
	298	9		-5.433	-82.7	-100.9
	303	7.44		-5.071	-82.5	-99.2
	313	3.84		-3.500	-84.9	-96.1
7×10^{-4}	288	11.83	-37.055	-5.914	-108.1	-128
	293	11.75		-5.999	-105.9	-126
	298	9.84		-5.648	-105.3	-124
	303	8.155		-5.285	-104.8	-122.2
	313	3.448		-3.220	-108.09	-118.3
5×10^{-4}	288	11.60	-18.066	-5.868	-42.3	-62.7
	293	10.22		-5.661	-42.3	-61.6
	298	9		-5.443	-42.35	-60
	303	8.26		-5.317	-42.0	-59.6
	313	3.266		-3.078	-47.8	-57.7
3×10^{-4}	288	6.97	-12.229	-4.647	-26.3	-42
	293	6.793		-4.664	-25.8	-41.7
	298	6.10		-4.479	-26.0	-41.0
	303	5.834		-4.441	-25.7	-40.3
	313	2.159		-1.988	-32.7	39.0
1×10^{-4}	288	2.002	-18.63	-1.659	-122.7	-128
	293	1.743		-1.520	-121.1	-126
	298	1.415		-0.859	-121.3	-124.2
	303	1.278		-0.617	-120.1	-122.1
	313	0.575		1.462	-113.6	-118.2

جدول (16) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينميكية عند الاتزان لامتزاز صبغة (Tri-m)عند استخدام كمية معين من الطين (0.1g) وحجم (100ml) من محلول وعند (pH) الطبيعية

$(M)C_i$	Temp. (K)	K	ΔH ($KJ.mol^{-1}$)	ΔG° ($KJ.mol^{-1}$)	ΔS° $J.mol^{-1}.k^{-1}$	ΔS ($J.mol^{-1}.k^{-1}$)
9×10^{-4}	288	12.686	-24.784	-6.096	-64.8	-86
	293	11.764		-6.004	-64.0	-84.5
	298	11.024		-5.946	-63.2	-83.1
	303	8.047		-5.252	-64.4	-81.7
	313	5.671		-4.514	-64.7	-79.1
7×10^{-4}	288	9.967	-23.212	-5.504	-61.4	-80.5
	293	6.817		-4.674	-63.2	-79.2
	298	6.511		-4.739	-61.9	-77.8
	303	5.979		-1.788	-70.7	-76.6
	313	4.266		-3.773	-62.1	-74.1
5×10^{-4}	288	11.290	-23.445	-5.801	-72.9	-81.4
	293	10.49		-5.724	-71.9	-80.0
	298	9.696		-5.626	-71.0	-78.6
	303	8.453		-5.377	-70.33	-77.3
	313	3.386		-3.174	-71.0	-74.9
3×10^{-4}	288	7.278	-15.48	-4.750	-37.2	-53.7
	293	5.840		-4.287	-38.0	-52.8
	298	5.53		-4.236	-37.4	-51.9
	303	5.054		-4.081	-37.48	-51.1
	313	3.147		-3.809	-37.15	-49.4
1×10^{-4}	288	2.265	-12.071	-1.957	-72.8	-79.6
	293	1.43		-0.869	-75.3	-78.3
	298	1.261		-0.572	-75.0	-77.0
	303	0.956		0.105	-76.0	-75.7
	313	0.737		0.788	-75.8	-73.3

وبنظر الى الاشكال(*C1, C2، C3*) نجد علاقات خطية وتكون بصورة جيدة وبمعامل الارتباط (R^2) وعند الدرجات الحرارية كافة وعند التركيز ابتدائية مختلفة .وتم تدقيق في الجداول (24 – 26) وقيم الدوال الثرموداينميكية للاصباغ الثلاثة وثابت الاتزان وجدنا التغيرات التالية

أ- تم ملاحظة ثوابت الاتزان (*k*) تتناقص تدرجياً مع زياد درجة الحرارة للصبغات وعند كل التراكيز وبهذا يشير ان عملية الامتزاز ذات طبيعة فزيائية وهذا يؤدي الى انفكاك الجزيئات الممتزة من سطح الماز(الطين) مع زيادة الحرارة وترجع الى محلول وبصورة اخرى سوف نجد ان قيم ثوابت الاتزان (*k*) وبشكل عام سوف تنخفض مع زيادة التركيز ولكل الصبغات (الدبوني، 2018).

ب- أن انثالبي (ΔH) تكون ذات قيم سالبة عند التراكيز المختلفة وفي هذه الدراسة وهذا يشير الى ان عملية الامتزاز تكون سالبة وبطبيعتها وبالاضافة الى ذلك ان القيم كانت اقل من ($40Kj.mol^{-1}$) ولكل الصبغات وهذا يمثل دلالة واضحة على انها طبيعة فزيائية للقوى الرابطة بين جزيئات الصبغة الممتزة وسطح الطين الماز *(Luca and Cocerok,2003).*

ج- ان قيم الطاقة جبس الحرة (ΔG) السالبة يؤكد ان عملية الامتزاز تسير بصورة تلقائي حيث تتناقص هذه القيم السالبة عند زيادة درجات الحرارة لكي تصبح عملية الامتزاز بشكل اقل تلقائية وهذا يتطابق على كون عملية الامتزاز باعثة للحرارة ولكن عند ثبوت درجات الحرارة.

د- ان قيم الانتروبي في حالة الاتزان (ΔS) وعندما يكون ($\Delta G = 0$) حيث ان قيم (ΔS°) وهذا يشير الى عشوائية عملية الامتزاز اي مرحلة الامتزاز.

هـ- ان قيم الانتروبي القياسي (ΔS°) المحسوب ولكل الصبغات ولكل التركيز وعند مدى محدد من الحراري المستخدم (313K-288K) سوفه تبقى ثابت عن قيمتها السالبة وتكون اقل من القيم السالبة (ΔS) حيث كلما كانت قيمة الانتروبي أكثر سالبة يدل على انها أكثر انتظامية وعند حالة الاتزان لكل الصبغات .

3-10- استخدام ثابت لانكماير في حساب الدوال الثرموداينميكية :

تعتبر قيم ثابت لانكماير (KL) من الطرق الجيد حساب الدوال الثيرموداينميكية التي تم الحصول عليها من لامتزاز للصبغات قيد الدراسة على سطح الطين (المادة المازة) ويمكن الحصول عليها من النتائج الذي تم الحصول عليها اذ أمكنه حساب قيم ثابت لانكماير (KL) من حاصل ضرب (Qmax) والثابت (b) وكما في المعادلة الاتية :

$$KL = \frac{}{Qmax \times b} \quad ---------(3)$$

وتم استخدام معادلة فانت هوف:

$$LnKL = (-\Delta H / RT) + C \quad ---------(4)$$

جدول (17) يوضح قيم ثوابت (Q_{max} وb) ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها في البيانات العملية الامتزاز

اسم المركب	Tem(k)	b(L/mg)	Q_{max} (mg\g)	R
O-T	288	1.987	43.01	0.9995
	293	1.5933	41.84	0.9991
	298	1.380	41.15	0.9994
	303	0.497	31.34	0.993
	313	0.398	30.86	0.9895
Di-m	288	0.1596	48.54	0.9995
	293	38.46	52.08	0.9647
	298	1.063	45.66	0.9992

	303	**0.8509**	**43.85**	**0.9987**
	313	**0.289**	**33.11**	**0.9912**
Tri-m	**288**	**1.154**	**40.48**	**0.9986**
	293	**1.280**	**53.47**	**0.9991**
	298	**0.8919**	**50.50**	**0.9994**
	303	**0.7844**	**48.54**	**1**
	313	**0.4404**	**43.66**	**0.9986**

بالنظر الى الجدول (17) يمكن ادراج الاستنتاجات التالية:

1- ان قيم معادلة النموذج ايزوثرم لانكماير تكون بصور جيدة حيث ينطبق على البيانات العملية لامتزاز المادة الممتزة – سطح الماز للأنظمة المدروسة ويمكن الاستدلال عل ذلك من خلال العلاقات الخطية المعقولة من رسم العلاقة (qe\Ce) مقابل (Ce) والتي يكون قيم معاملات الارتباط (R) تتراوح ما بين (0.9647-1) وفي كل الدرجات الحرارية ضمن المدى المدروس.

2- ان قيم اقصى سعة نظرية للامتزاز (g⁄L) (Q_{max}) تزداد مع زيادة درجة الحرارة.ويعود السبب في ذلك الى ان نقصان درجة الحرارة يمكن ان ينشط مواقع جديدة على سطح المادة المازة (الطين) المؤهلة للارتباط بالمادة الممتزة بغض النظر الى المواقع وقوى التداخل بين جزيئات الصبغة الممتزة وان اقصى قيم لسعة الامتزاز (Q_{max}) لاتعتمد على المادة المازة لوحدها وأنما يعتمد على عدة امور اخرى منها ترتبط بطبيعة نظام الامتزاز وطبيعة المادة الممتزة والمجاميع النشطه المرتبطة بها وكذلك على الشكل الهندسي والمساحة السطحية

3- ان قيم ثابت (b) بصورة عامة له علاقة بقوة ارتباط المادة الممتزة مع المادة المازة (الطين) تتناقص القوة مع زيادة ارتفاع درجة الحرارة والتي تشير الى ضعف قوة الارتباط الصبغة مع المادة المازة ويعود السبب في ذلك الى زيادة الاهتزازات الجزيئة التي تنتج من زيادة الطاقة الحركية الذي قد يسبب في انفصال ارتباطاتها وبعودتها الى المحلول وهذا ما تمت الاشارة أليه لكون الانظمة المدروسة ذات طبيعة فزيائية وان القوى المسيطرة على عملية الامتزاز تكون من نوع فاندرفالز .

ويعتبر ثابت عامل الفصل (RL) مثال على القيمة المطلقة مجردة من الوحدات ويتم حسابه من المعادلة الاتية : K.R.Hall,L.C.Eagleton, A. Acrivos,T.Vermeulen,(1966) (B.H. Hameed,(2009) B.H. Hameed,(2009)

$$R_L = 1 / (1+( ) --------(5) b^* Ci$$

(Ci) = تمثل قيمة التركيز الابتدائي للصبغات (mg⁄L)

(b) = هو ثابت لانكماير اي طاقة التأصر

اي من خلال قيمة (RL) يمكن معرفة أن مدى قبول شكل الأيزوثيرم التي تم الحصول عليها.

تكون غير مرغوب عندما تكون قيمة ضمن المدى(RL >1)او خطيا وعندما (RL=1) ويكون مفضلاً او مقبولاً حين يكون قيمته ضمن مدى (1> RL > 0) وفي هذه الحالة يكون الامتزاز غير عكسياً في حالة RL=0. وعندما تطبق المعادلة (34) لحساب قيم (RL) الأنظمة قيد الدراسة نحصل على النتائج المدرجة تطبيق في الجدول (17,18,19,20,21,22)

جدول (18) حساب ثابت RL, b لايزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتزاز الصبغات وحجم (100ml) من محلول عند الدرجة الحرارية (288k) .

اسم المركب	b(L/mg)	Ci(mg/L)	RL
O-T	1.987	94.48	0.00531
		75.04	0.00670
		53.6	0.00930
		32.1	0.01545
		10.72	0.04484
Di-m	0.1596	108.9	0.05440
		84.7	0.06896
		60.5	0.09389
		36.3	0.14727
		12.1	0.34129
Tri-m	1.154	121.68	0.00707
		94.14	0.00912
		67.6	0.01265
		40.56	0.02136
		13.52	0.06024

جدول (19) حساب ثابت RL, b لايزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتزاز الصبغات وحجم (100ml) من محلول عند الدرجة الحرارية (293k) .

اسم المركب	b(L/mg)	Ci(mg/L)	RL
O-T	1.593	94.48	0.00660
		75.04	0.00829
		53.6	0.01158
		32.1	0.01919
		10.72	0.05555
Di-m	38.46	108.9	0.00245
		84.7	0.00307
		60.5	0.00431
		36.3	0.00714
		12.1	0.02127
Tri-m	1.280	121.68	0.00638
		94.14	0.00823
		67.6	0.01196
		40.56	0.01890
		13.52	0.05464

جدول (20) حساب ثابت RL, b لايزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتزاز الصبغات وحجم (100ml) من محلول عند الدرجة الحرارية (k298) .

اسم المركب	b(L/mg)	Ci(mg/L)	RL
O-T	1.3800	94.48	0.00761
		75.04	0.00956
		53.6	0.01335
		32.1	0.02212
		10.72	0.06369
Di-m	1.063	108.9	0.00856
		84.7	0.01098
		60.5	0.01531
		36.3	0.02531
		12.1	0.07246
Tri-m	0.8919	121.68	0.00913
		94.14	0.01177
		67.6	0.01633
		40.56	0.02695
		13.52	0.07692

جدول (21) حساب ثابت RL, b لايزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتزاز الصبغات وحجم (100ml) من محلول عند الدرجة الحرارية (303k) .

اسم المركب	b(L/mg)	Ci(mg/L)	RL
O-T	0.497	94.48	0.02087
		75.04	0.02617
		53.6	0.03623
		32.1	0.06097
		10.72	0.15873
Di-m	0.850	108.9	0.01069
		84.7	0.01371
		60.5	0.01908
		36.3	0.03144
		12.1	0.08928
Tri-m	0.7844	121.68	0.01037
		94.14	0.01336
		67.6	0.01851
		40.56	0.03048
		13.52	0.08620

جدول (22) حساب ثابت RL, b لايزوثيرم لانكماير عند تراكيز مختلفة لامتزاز الصبغات وحجم (100ml) من محلول عند الدرجة الحرارية (313k) .

اسم المركب	b(L/mg)	Ci(mg/L)	RL
O-T	0.398	94.48	0.02590
		75.04	0.03246
		53.6	0.04478
		32.1	0.07299
		10.72	0.19230

Di-m	0.289	108.9	0.03105
		84.7	0.03787
		60.5	0.05434
		36.3	0.08771
		12.1	0.22727
Tri-m	0.4404	121.68	0.01834
		94.14	0.02358
		67.6	0.03257
		40.56	0.05319
		13.52	0.14388

1- جميع قيم (R_L) المحسوبة وعند كل التركيز الابتدائية وعند الدرجات الحرارية المختلفة (323-288K) كانت ضمن المديات ($0<R_L<1$) وهذا يشار الى ان الامتزاز مفضلاً وتكون ضمن المديات الذي تم اختيارها لاكمال الدراسة .

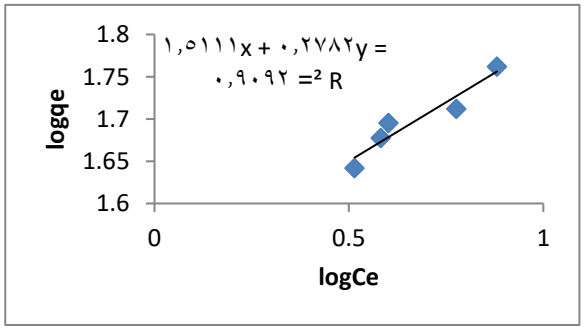
2- نلاحظ من النتائج ان قيمة (R_L) تتناقص تدرجياً مع زيادة التركيز الابتدائي وكونا يقترب بدرجة كبيرة من الشكل اللاعكسي (R_L) تساوي الصفر ويدل على كفاءة النظام الحالي في الدراسة.

3- ان قيمة تزداد (R_L) مع زيادة درجة الحرارة وتكون قريب من الشكل الغير المرغوب والذي تعبر قية قيمة (R_L) من الواحد الصحيح وهذا يعطي اشارة الى الطبيعة الفزيائية لنظام الامتزاز المدروس .

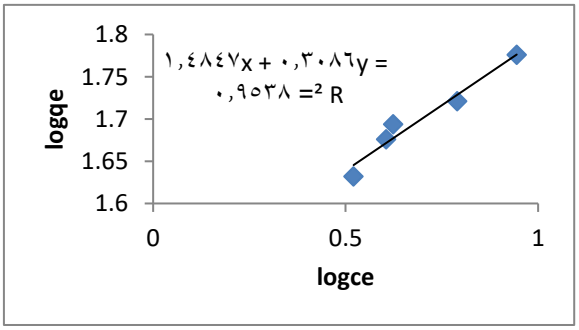
3-11- أيزوثيرم فرندلخ: Freundich isotherm

طبقت معادلة هذا الايزوثيرم على الاصباغ الثلاثة المختارة والتي تم ذكرها في الجدول (6) من البحث وعند درجات الحرارية مختلفة (313 -288 k) وباستخدام المادة المازة (الطين) وذلك من خلال رسم العلاقة بين ($Log q_e$) مقابل LogCe وقد تم قيم ثوابت فرندلخ (n) و (Kf) من ميل الخطوط المستقيمة والمقطع المحصل عليها والمبينة في الاشكال (G1,G2,G3) وأدرجت قيم الثوابت المحسوبة من تطبيق هذا الايزوثرم في الجدول رقم (23) وكالاتي:

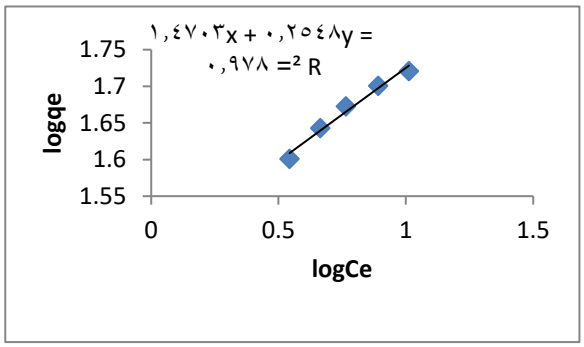
$$LnKf = \frac{-\Delta H}{RT} + C \quad \text{----------(6)}$$



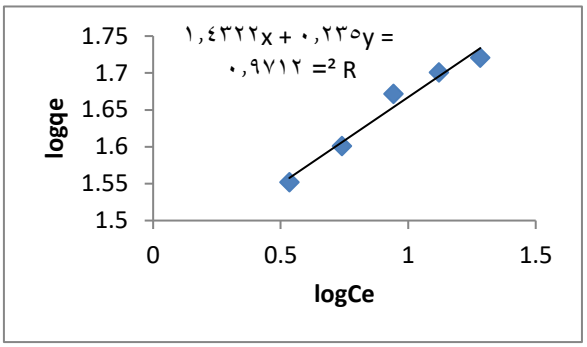
عند درجة الحرارة 15°C



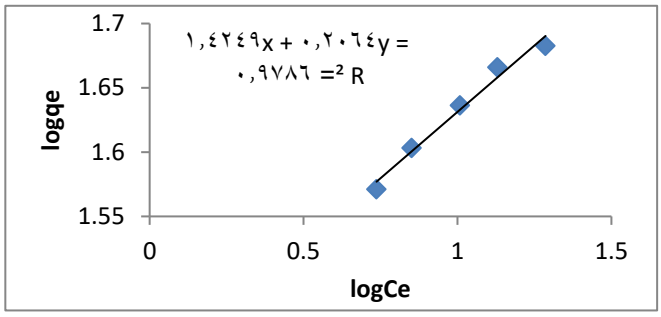
عند درجة الحرارة 20°C



عند درجة الحرارة 25°C

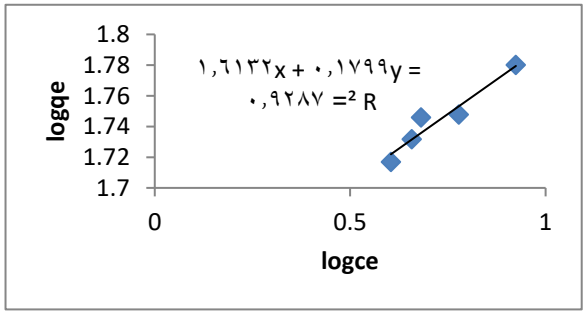


عند درجة الحرارة 30°C

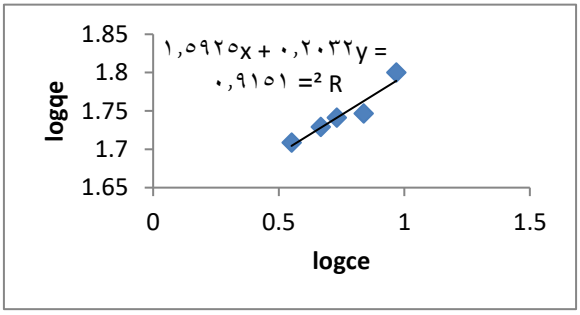


عند درجة الحرارة 35°C

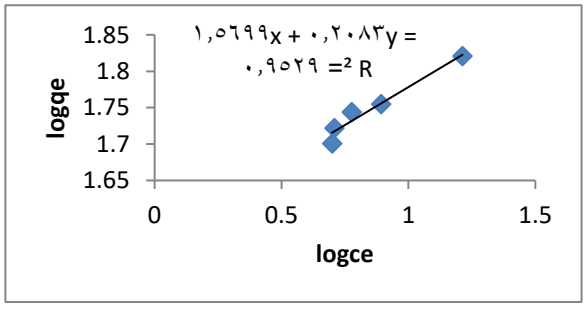
الشكل (*G1*) أيزوثيرم فرندلخ لامتزاز الصبغة (*O-T*) على الطين أتبلكايت



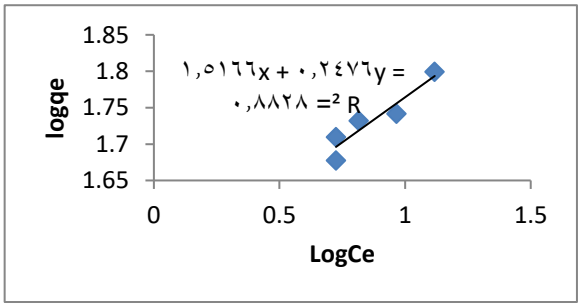
عند درجة الحرارة 15°C



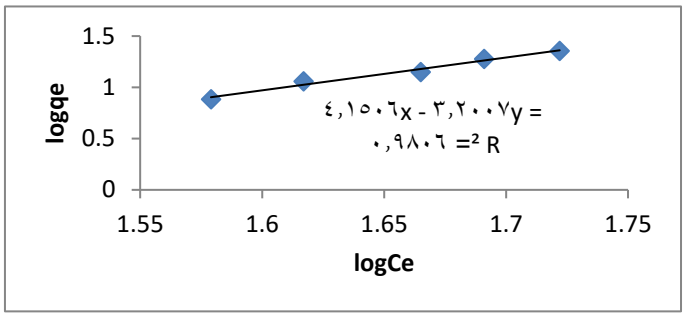
عند درجة الحرارة 20°C



عند درجة الحرارة 25°C

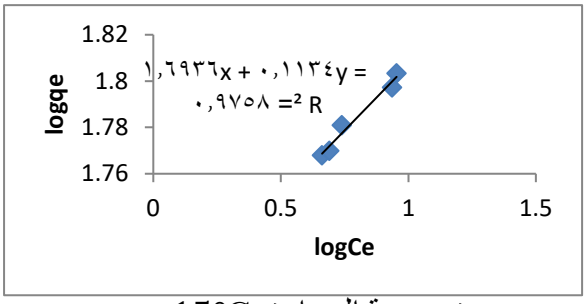


عند درجة الحرارة 30°C

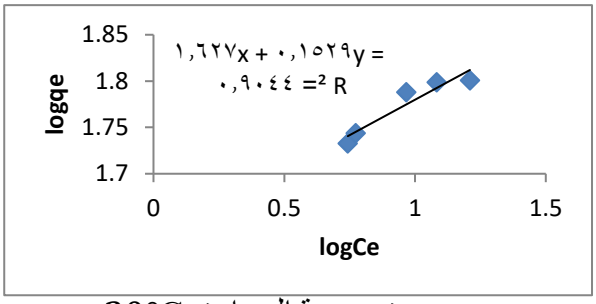


عند درجة الحرارة 35°C

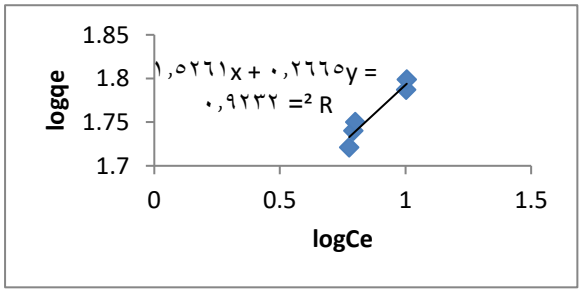
الشكل (*G2*) أيزوثيرم فرندلخ لامتزاز الصبغة (*Di-m*) على الطين أتبلكايت



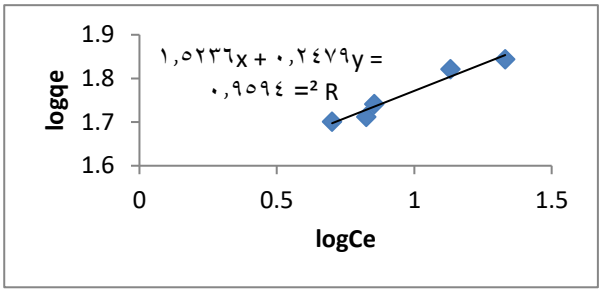
عند درجة الحرارة 15°C



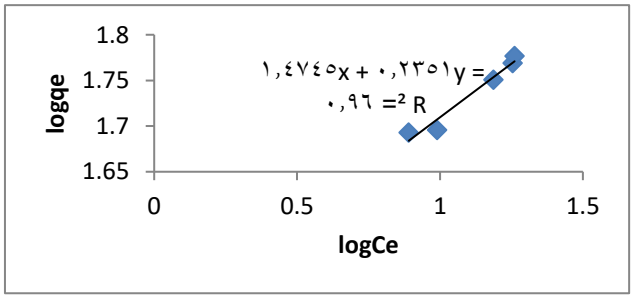
عند درجة الحرارة 20°C



عند درجة الحرارة 25°C



عند درجة الحرارة 30°C



عند درجة الحرارة 35°C

الشكل (*G3*) أيزوثيرم فرندلخ لامتزاز الصبغة (*Tri-m*) على الطين أتبلكايت

جدول (23) قيم ثوابت فرندلخ (KF,n) ومعاملات الارتباط التي حصلت من تطبيقها على البيانات العلمية للامتزاز وحجم (100ml) من محلول

اسم المركب	Temp(C°)	N	KF	R
O-T	15	3.597	32.44	0.909
	20	3.240	30.19	0.953
	25	3.937	29.53	0.978
	30	4.255	27.03	0.971
	35	4.844	26.00	0.978
Di-m	15	5.556	41.02	0. 928
	20	4.921	39.08	0.915
	25	4.800	37.14	0.952
	30	4.038	32.35	0.882
	35	3.125	14.12	0.980
Tri-m	15	8.818	49.31	0.975
	20	6.540	42.36	0.904
	25	3.752	33.57	0.923
	30	4.048	33.34	0.959
	35	4.253	29.78	0.960

من خلال الجدول (23) تم الحصول على النتائج التالية :

1- ان نموذج ايزوثيرم فرندلخ يطبق على البيانات العملية للأنظمة المدروسة وذلك من خلال قيم معامل الارتباط (R) حيث تم الحصول على علاقات خطية وبشكل جيد وعند جميع الدرجات الحرارية وتتراوح ما بين (0.980- 0.904)

2- ان قيم (n) تزيد عن الواحد وهذا يمثل امتزاز مفضلاً في هذا النوع من الدراسة . وكذلك ان قيم (n) تزداد مع تناقص في قيم درجات الحرارة ، وان كلا الاستنتاجين يؤيد ان الامتزاز المدروس هو فزيائي ، وهذا ينطبق مع دراسات أخرى.((C .H.Wu,(2007) و (S.S.Baral,(2007))

3- أن قيم (K_F) تتناقص مع زيادة درجة الحرارة وهذا يشير الى ان زيادة درجة الحرارة تنخفض او تقلل من طاقة ارتباط جزيئات الصبغة ويرجع بها الى السطح الماز اي الى المحلول المائي وبذلك تقل سعة الامتزاز وهذا يوكد الطبيعة الفزيائية للنظام المدروس (ر. ط. العبادي ،2010)

4- المصادر

العابد، ابراهيم. معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية: جـامـعـة قاصدي مرباح ورقلـــة. (2015)

Zhang B, Zeng X, Xu P, Chen J, Xu Y, Luo G, et al. Using the novel method of nonthermal plasma to add Cl active sites on activated carbon

for removal of mercury from flue gas. Environ Sci Technol. 2016;50(21):11837-43

Zhang B, Zeng X, Xu P, Chen J, Xu Y, Luo G, et al. Using the novel method of nonthermal plasma to add Cl active sites on activated carbon for removal of mercury from flue gas. Environ Sci Technol. 2016;50(21):11837-43

Ab Kadir NN, Shahadat M, Ismail S. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. Applied ClayScience.2017;137:168-75.

Mattson JA, Mark Jr HB, Malbin MD, Weber Jr WJ, Crittenden JC. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. J Colloid Interface Sci. 1969;31(1):116-30.

لزول، أمينة ياسمين، & السبع .*دراسة الأصباغ وسميتها* ,(Doctoral dissertation) جامعة ق اصدي مرباح ورقل).(2021).

Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S. (2021). Fundamentals of adsorption technology. In Interface science and technology (Vol. 33, pp. 1-70). Elsevier.

ر.ط. العبادي ، (2010)، "دراسة ثريموداينميكية وحركية امتزاز الاصباغ ثنائية الازو على الكاربون المنشط في المحاليل المائية"، اطروحة دكتوراة، جامعة الموصل.

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.

Rajabi,M., Moradi,O., & Zare, K. (2017). Kinetics adsorption study of the ethidium bromide by grapheme oxide as adsorbent from aqueous matrices. Lnternational Nano Letters,7,35-41.s

Iscen ,C. F.Kiran ,I. Ilhan ,S.(2007),”BIosorption of reactive black 5 dye by penicillium restrictum :The kinetic study”, Journal of Hazardous Materials., 143,pp.335-338.

شندالة، زكي عبد الغني (2012)" دراسة تأثير بعض معوضات الأمين الأولي على امتزاز عدد من الاصباغ الازو المشتقة من الأنلين بيتا نفثول على مواد مازة مختلفة، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة الموصل.

العبادي، رائد طارق غانم(2010)" دراسة ثيرمودانميكية وحركية امتزاز الاصباغ ثنائية الازو على الكاربون المنشط في المحاليل المائية"، اطروحة دكتوراه، كلية التربية، جامعة الموصل .

الدبوني، صفوان عبد الستار . (2018)" دراسة ثيرمودانميكية وحركية لنظام الامتزاز لعدد من أصباغ الازو وعلى أنواع مختلفة من الاطيان المحورة، اطروحة دكتوراه، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل.

الجرجري، أبراهيم علي محمد (2005) " دراسة العوامل المؤثر على امتزاز بعض اصباغ الازو ومعقداتها" ، رسال ماجستير ،كلية التربية، جامعة الموصل

B.H. Hameed,(2009),"Spent tea leaves: Anew non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions", J .Hazerd.Mater.,161,p.753-759.

B.H. Hameed,(2009),"Loofa egytiaca as a novel dye from aqueous solution ",J.Enviro.Manag.,90,p2755-2761.

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

C .H.Wu,(2007),"Adsorption of reactive dyes onto carbon nanotubes: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics" ,J.Hazard. Mater., 144, p.96-98.

S.S.Baral,(2007),"Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using various adsorbents", Ph. D. Thesis, Nationa l institute of technology Roukela Indi K.Srinivasan, N.B. Balasubramanian,

T.V.Ramakrishan,(1988),"Studies on chromium removal by rice husk carbon", Indian J.Environ.HeaIth30,p.376-387.

Lucas, S.and Cocero ,M.J.(2003),"Study and modeling of furfural adsorption on activated carbon under supercritical conditions", Available on E-Mail: Susana@iq.uva.es.