

## Study and Comparison the Adsorption thermodynamic for Gongo Red and Berlent Green dyes on some metal oxides دراسة ومقارنة ثرمودينميك الامتزاز لصبغتي الكونغو الأحمر والبرلنت الأخضر على بعض اكاسيد الفلزات

سعاد عبد المهدي عبد نور  
قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة الكوفة

### الخلاصة:

تم في هذا البحث استخدام آلية ثرمودينميك الامتزاز لدراسة امتزاز صبغتي الكونغو الاحمر والبرلنت الأخضر على سطوح اكاسيد ( ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) ودراسة إمكانية التخلص من الملوثات عن طريق استخدام سطوح الاكاسيد في التنقية وتم استخدام أكسيد ( ZnO ) واكسيد (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) المختلفين في الموقع من الجدول الدوري حيث يقع إل Zn في الدورة الرابعة من الجدول الدوري والذي يكون ترتيبه الالكتروني 3d 4s ويقع إل Y في الدورة الخامسة من الجدول الدوري والذي يكون ذو الترتيب الالكتروني 4d 5s وملاحظة مدى اختلاف الامتزاز بين السطحين و حساب القيم الثرمودينميكية لهذا التفاعل (كما تم دراسة الامتزاز بدالة حامضية مختلفة لدراسة تأثير تغير الدالة الحامضية على امتزاز الصبغتين واستخدمت خمس تراكيز مختلفة للصبغة (5,10,15,20,25) ppm واستخدم جهاز (U.V-visible) لدراسة ايزوثيرمات الامتزاز .

### Abstract:

In Adsorption Thermodynamics mechanism using for studied the Red Gongo and Green Berlent dyes adsorbed on oxides surfaces (ZnO ,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) , and in this search for purification using of removals from pollutants via oxides surfaces using.

When the oxides (ZnO) and (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) using in this studies are position different in periodic , when Zn are 3d 4s and Y are 4d 5s , as well as notes adsorption different between two surfaces .

The thermodynamic values were calculated for reactions , when also different pH studies and using different concentrations of dyes ( 5 , 10 , 15 , 20 , 25 ) ppm . Using (U.V-visible) Instrument for adsorption isotherm studied.

### Introduction:

### المقدمة :

التلوث البيئي احد أكثر المشاكل خطورة على البشرية وعلى أشكال الحياة الأخرى حيث يرى الناس في ملوثات الهواء والترربة والماء إشكالا مميزة من إشكال التلوث. وعلى أي حال يمكن تقليل التلوث بمرور الزمن بعدة طرق. لذلك دفع الاهتمام الواسع بالبيئة العلماء والباحثين إلى البحث عن حلول تقنية للتلوث البيئي ولبقية المشاكل التي تواجه الإنسان في العصر الحديث ومن تلك التقنيات والتطبيقات هي عملية الامتزاز ضمن صنف معالجة المشاكل التي يواجهها الإنسان. ولاسيما تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة<sup>(1)</sup>.

وبسبب زيادة هذه التطبيقات وتنوع مجالاتها أصبح هناك خيارات كثيرة لاستعمال أنواع متعددة من المادة المازة فهناك مواد مازة ذات منشأ لاعضوي ومواد أخرى عضوية.

لقد تم استعمال العديد من المواد اللاعضوية<sup>(2)</sup> المحضرة بوصفها مواد مازة. ومن البديهي إن تعتمد في إدامة الحياة على هذه المكونات اللاعضوية وان العناصر الكيميائية تدخل في بناء المحيط الحيوي لذلك ركز البحث على سطحين وهما اوكسيد ZnO واكسيد Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> الواقعان ضمن العناصر الانتقالية التي يكون لها فعالية أكثر من غيرها بسبب عدم امتلاء أغلفتها الخارجية ونلاحظ مدى الاختلاف في طبيعة امتزازهما للصبغتين ومقارنتها مع بعضها بسبب اختلاف موقع العنصرين في الجدول الدوري وبسبب اختلاف طبيعة ملئ الأغلفة الخارجية لهما حيث إل Zn ذو الترتيب الالكتروني 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> وال Y ذو الترتيب الالكتروني 4d<sup>1</sup> 5s<sup>2</sup> وكذلك بأختلاف الأوساط الحامضية .

ووجد إن امتزاز صبغة الكونغو الأحمر على السطحين تفاعل باعث للحرارة بينما يكون امتزاز صبغة البرلنت الأخضر تفاعل باعث للحرارة مع سطح ZnO وماص للحرارة مع سطح Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

واستخدمت ظاهرة الامتزاز وهي ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو ايونات على سطح مادة أخرى<sup>(3)</sup>. وعندما يلتقي طوران غير مترجرين يكون تركيز احد الطورين أكثر مما هو عليه عند السطح البيئي (Inter Face) مقارنة بالتركيز عند أي موقع آخر يدعى هذا الميل للتجمع الذي يحدث عند السطح البيئي بالامتزاز<sup>(4)</sup>.

## الجزء العملي:

## Experimental:

### تحضير محلول صبغتي الكونغو الأحمر والبرلنت الأخضر القياسي:

تم تحضير محلول الصبغتين القياسيين بتركيز (50 ppm) وذلك بإذابة (0.025gm) من الصبغة في (500 ml) من الماء المقطر ومئة حضرت بقية التراكيز المختلفة بطريقة التخفيف والتي تتراوح (25,20,15,10,5 ml). كما تم تحضير محاليل مختلفة الدالة الحامضية لمعرفة مدى الاختلاف في كمية الامتزاز وتأثيرها على منحنيات الامتزاز.

### منحني المعايرة:

تم قياس امتصاصية محلول الصبغتين القياسيين باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية أحادي الشعاع بعد تثبيت الطول الموجي الأعظم  $\lambda_{max}$  لكلا الصبغتين وكان لصبغة الكونغو الأحمر يساوي (498 nm) ولصبغة البرلنت الأخضر يساوي (624 nm).

### زمن الاتزان:

تم قياس زمن الاتزان لصبغة الكونغو الأحمر مع السطحين (ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) لاستخراج أفضل زمن لحدوث تفاعل الامتزاز. وذلك بأخذ عدة أزمان عند تركيز (5 ppm) من الصبغة مع وزن (0.1 gm) من كلا السطحين كلاً على انفراد وذلك بأخذ عشرة دوارق ذات تركيز واحد ووضعت في حمام مائي عند 298k وأخذت القراءة لكل خمسة دقائق إلى حد (60 min) ولوحظ إن الزمن اللازم لحدوث الاتزان لسطح (ZnO) هو (40 min) ولسطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) هو (15min).

كما تم قياس زمن الاتزان لصبغة البرلنت الأخضر مع السطحين (ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) لاستخراج أفضل زمن لحدوث تفاعل الامتزاز. وذلك بأخذ عدة أزمان عند تركيز (5 ppm) من الصبغة مع وزن (0.1 gm) من كلا السطحين كلاً على انفراد وذلك بأخذ عشرة دوارق ذات تركيز واحد ووضعت في حمام مائي عند 298k وأخذت القراءة لكل خمسة دقائق إلى حد (60 min) ولوحظ إن الزمن اللازم لحدوث الاتزان لسطح (ZnO) هو (50 min) ولسطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) هو (40 min).

### تعيين ايزوثيرمات الامتزاز:

تم تحضير خمسة محاليل من الصبغة مختلفة التركيز في قناني حجمه سعة (200 ml) ضمن المدى (25,20,15,10,5 ppm) وتم اخذ (20 ml) من كل تركيز ووضعت في دورق مخروطي سعة (50 ml) ثم وضعت في حمام مائي مزود بهزاز بدرجة (298k) ثم وضع (0.06 gm) من السطح لاوكسيد (ZnO) ووضع (0.02 gm) من السطح لاوكسيد (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مع صبغة الكونغو الأحمر وترك المحلول في تماس مع المادة المازة حسب زمن الاتزان لكل سطح. بعد ذلك تم قياس الامتصاصية للمحاليل باستعمال مطيافية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية , بعدها تم تعيين تركيز المحلول عند الاتزان Ce(mg/L) ثم حسبت كمية المادة الممتزة Qe(mg/g) بحسب العلاقة الآتية .

$$Q = \frac{(C_0 - Ce) \cdot V_{sol}}{M}$$

وان:

Qe: كمية المادة الممتزة (mg/g)

Ce: التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)

C<sub>0</sub>: التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

V<sub>sol</sub>: حجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

M: وزن المادة المازة (g)

كما تم استخراج ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة البرلنت الأخضر مع كلا السطحين وب نفس الطريقة السابقة ولكن بأوزان مختلفة للسطحين حيث لسطح (ZnO) استخدم (0.06 gm) ولسطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) استخدم (0.1 gm).

### تأثير درجة الحرارة:

تم دراسة ايزوثيرمات الامتزاز وحسب الفقرة السابقة للصبغتين وبدرجات حرارية مختلفة متتالية و ضمن المدى (313K, 308K, 303K, 298K).

### تأثير الدالة الحامضية:

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على ايزوثيرمات الامتزاز وضمن مدى من قيم الدالة الحامضية هي (pH=1,3,7,9,11) وتم السيطرة على الدالة الحامضية باستعمال محاليل مخففة من حامض الهيدروكلوريك (0.1 N) وقاعدة هيدروكسيد الصوديوم (0.1 M) وباستعمال جهاز الأس الهيدروجيني (pH-Meter) تم ضبط قيم pH.

## النتائج والمناقشة:

أجريت دراسة لامتناز صبغتي الكونغو الأحمر والبرلنت الأخضر وكمية امتنازها على سطحي (ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) وحساب كمية المادة الممتزة في زمن الاتناز كما موضح في الشكل (4,3,2,1) وحسب العلاقة :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_{sol}}{M}$$

كما تم رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة (Qe) مقابل التركيز في الاتناز (Ce) لإعطاء الشكل العام لايزوثيرم الامتناز للصبغتين على كلا السطحين حيث يكون لصبغة الكونغو الأحمر مع سطح (ZnO) من نوع L<sub>4</sub> إما بالنسبة لصبغة الكونغو الأحمر مع سطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) من نوع S<sub>2</sub>. إما صبغة البرلنت الأخضر فهي مع سطح (ZnO) من نوع S<sub>4</sub> إما مع سطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) من نوع S<sub>3</sub> وهذا التصنيف حسب الاعتماد على تصنيف جيلز Giles<sup>(5)</sup>. كما موضح في الشكل (4,3,2,1) مما يدل على إن الايزوثيرم الامتناز لصبغة الكونغو الأحمر مع سطح (ZnO) تتبع معادلة لانكمير للامتناز بينما مع سطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) تتبع معادلة فرنشل للامتناز<sup>(6)</sup>.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

وبأخذ اللوغاريتم للطرفين تصبح المعادلة

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_e$$

ولملاحظة مدى الاختلاف في نتائج الامتناز بحسب علاقة مستقيم لانكمير و معادلة فرنشل. يوضح علاقة لانكمير بالإشكال (8,7,6,5) بينما علاقة فرنشل بالإشكال (12,11,10,9).

كما تم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على كمية امتناز الصبغتين من خلال تأثيرها في التداخلات بين المادة الممتزة والسطح والتداخلات التي تحدث بين جزيئات المادة الممتزة نفسها وكذلك تداخلات المذيب مع السطح وفي تداخلات المذيب نفسه<sup>(7)</sup>. وعملية الامتناز إما تكون ماصة للحرارة (Endothermic) إذ إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة كمية المادة الممتزة كما في حالة امتناز صبغة البرلنت الأخضر مع سطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>(9,8)</sup>. أو تكون عملية الامتناز باعثة للحرارة (Exothermic) إذ إن كمية المادة الممتزة تتناقص بزيادة درجة الحرارة عند حالة اتناز معينة إذ يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة الطاقة الحركية للجريئة الممتزة وهذا يساعد على انفصالها من السطح ألاماز<sup>(12-10)</sup>. وأوضحت النتائج كما مبين في الإشكال (16,15,14,13) إن كمية المادة الممتزة Qe تقل بالنسبة لتفاعل صبغة الكونغو الأحمر مع سطح (ZnO) بزيادة درجة الحرارة. وكذلك بالنسبة لصبغة البرلنت الأخضر مع سطح (ZnO) ولصبغة الكونغو الأحمر مع سطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

كما تم دراسة تأثير الدالة الحامضية لامتناز الصبغتين على سطحي الاكاسيد وأوضحت النتائج كما في الإشكال (20,19,18,17) إن كمية الامتناز بالنسبة لصبغة الكونغو الأحمر مع السطحين بشكل عام أكبر في الوسط ألاماضي من الوسط القاعدي وحسب الترتيب الآتي:

$$1 > 3 > 7 > 9 > 11$$

بالإضافة إلى إن كمية امتناز سطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) أكبر من كمية امتناز سطح (ZnO). إما صبغة البرلنت الأخضر فان كمية امتنازها مع سطح (ZnO) أكبر في الوسط القاعدي مما في ألاماضي وحسب الترتيب الآتي:

$$11 > 9 > 7 > 3 > 1$$

إما بالنسبة لسطح (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) فكانت كمية الامتناز أقل في الوسط المتعادل وحسب الترتيب الآتي:

$$11 > 9 > 3 > 1 > 7$$

والسبب في اختلاف كمية الامتناز للصبغتين على كلا السطحين إن الدالة الحامضية للمحلول ينبغي إن ينظر إليها من ناحية تأثيرها في كل من السطح ألاماز والمادة الممتزة في كلا الطرفين والتداخلات التي تحدث بينهما عند تغير قيمتها زيادة أو نقصان ويختلف تأثير حامضية المحلول (pH) في سلوك ايزوثيرمات الامتناز وفي سعة الامتناز أو كمية المادة الممتزة<sup>(14,13)</sup>.

كما تم في البحث حساب القيم الترموديناميكية (ΔG, ΔH, ΔS, ΔE) لامتناز الصبغتين على السطحين كما مبين في الجدول (1).

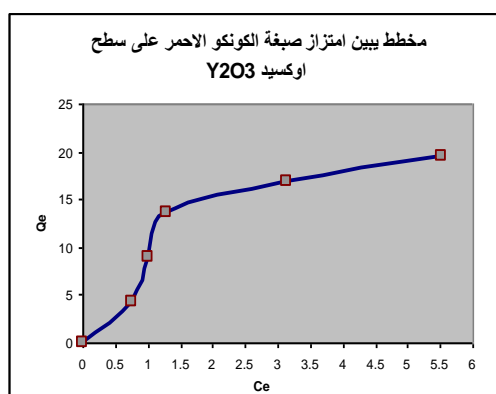
جدول (1) يبين قيم الدوال الترموديناميكية لامتماز الصبغتين على سطحي الاكاسيد

اسم الصبغة مع الصيغة	$\Delta G$ (K.J/mol)	$\Delta H$ (K.J/mol)	$\Delta E$ (K.J/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
صبغة الكونغو الأحمر مع وكسيد ZnO	5.065	-29.7144	157.113	-116.709
صبغة الكونغو الأحمر مع $Y_2O_3$	-4.2397	-8.9219	10.1296	-15.712
صبغة البرلنت الاخضر مع ZnO	2.525	-28.067	75.545	-102.657
صبغة البرلنت الأخضر مع $Y_2O_3$	8.5894	15.786	46.194	24.149

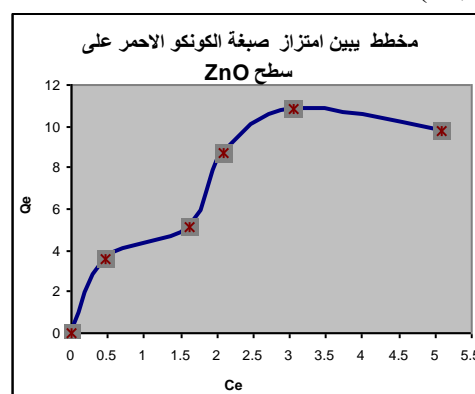
يلاحظ من النتائج التي تم الحصول عليها إن التفاعل باعث للحرارة لجميع التفاعلات عدى تفاعل صبغة البرلنت الأخضر مع سطح اوكسيد  $Y_2O_3$  حيث التفاعل يكون ماص للحرارة وتفسير نتائج التفاعل بالنسبة للماص للحرارة وهي قليلة تقع قيمتها ضمن حرارة الامتماز الفيزيائي كما أنها تشير إلى زيادة الفصل المتبادل بين الجزيئات الممتزة والسطح مع ازدياد درجة الحرارة نتيجة الروابط الناتجة بين السطح الماز والجزيئات الممتزة.

كما إن التفاعل الباعث للحرارة يكون ضمن حدود حرارة الامتماز الفيزيائي. كما تشير قيم  $\Delta G$  السالبة لتفاعل صبغة الكونغو الأحمر مع سطح  $Y_2O_3$  إلى إن التفاعل تلقائي بينما بقية التفاعلات تكون موجبة أي التفاعل غير تلقائي. إما قيم  $\Delta S$  فتشير القيم الموجبة إلى إن التفاعل ماص للحرارة والقيم السالبة إلى إن التفاعل باعث للحرارة كذلك إلى إن الجزيئات الممتزة تنظم على السطح الماز أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل<sup>(15)</sup>.

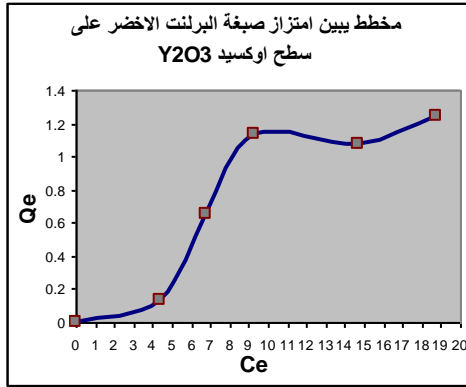
كما تم رسم منحني لكمية الامتماز أو لايزوثيرم الامتماز لكلي الصبغتين مع السطحين لملاحظة الفرق بينهما والموضحة في الإشكال (22,21).



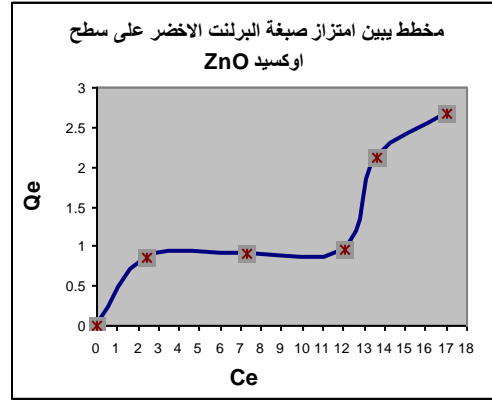
شكل (2) يبين ايزوثيرم امتزاز صبغة الكونغو الأحمر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



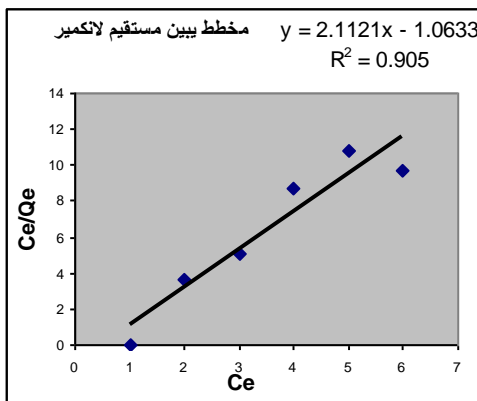
شكل (1) يبين ايزوثيرم امتزاز صبغة الكونغو الأحمر على سطح اوكسيد ZnO



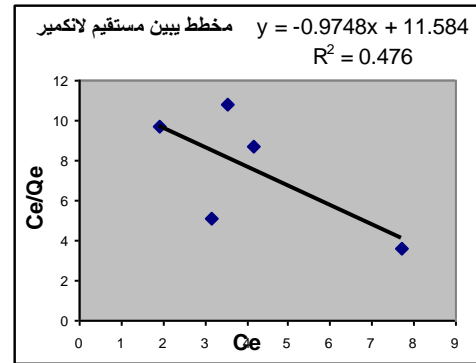
شكل(4) يبين ايزوثيرم امتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



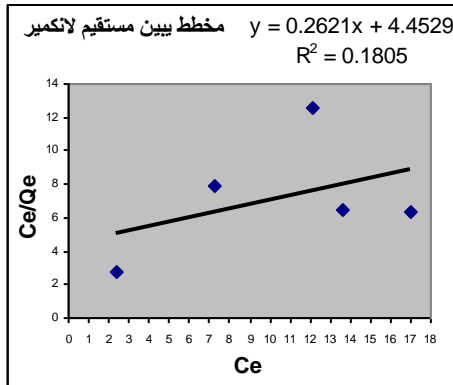
شكل(3) يبين ايزوثيرم امتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد ZnO



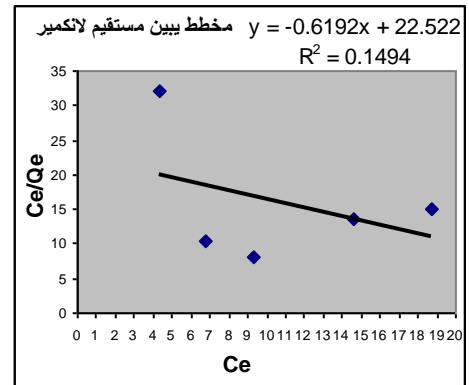
شكل(6) يبين مستقيم لانكمير لامتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطح اوكسيد ZnO



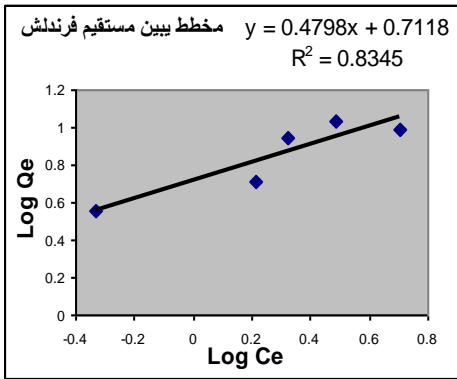
شكل(5) يبين مستقيم لانكمير لامتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



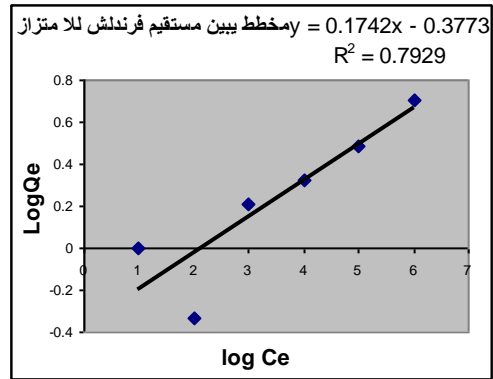
شكل(8) يبين مستقيم لانكمير لامتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد ZnO



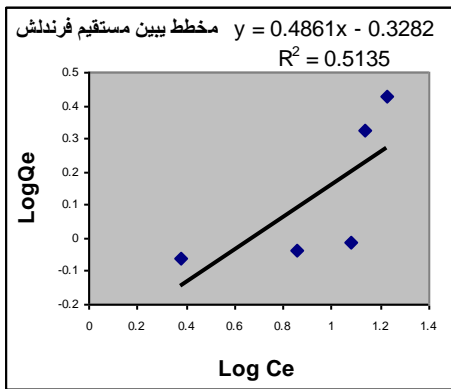
شكل(7) يبين مستقيم لانكمير لامتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



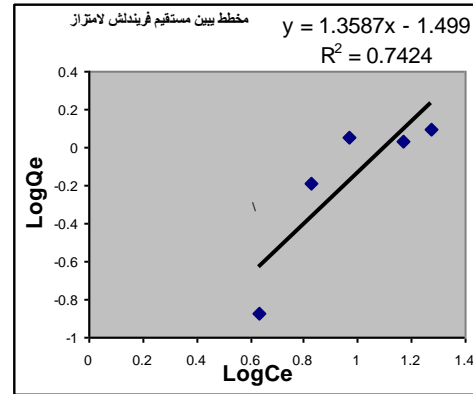
شكل (10) بيين مستقيم فرنديش لامتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطح اوكسيد ZnO



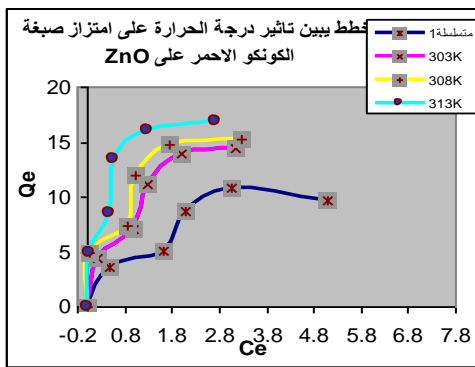
شكل (9) بيين مستقيم فرنديش لامتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



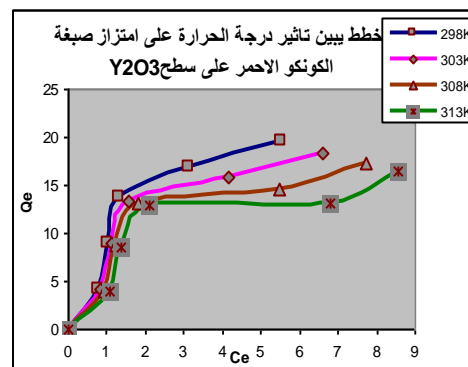
شكل (12) بيين مستقيم فرنديش لامتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



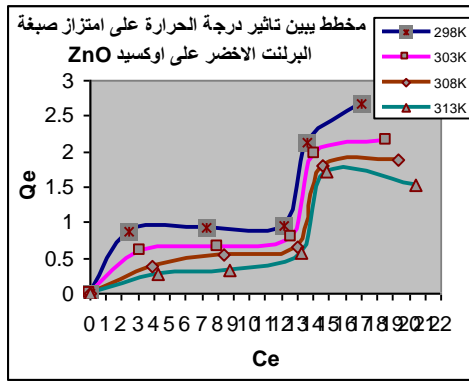
شكل (11) بيين مستقيم فرنديش لامتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد ZnO



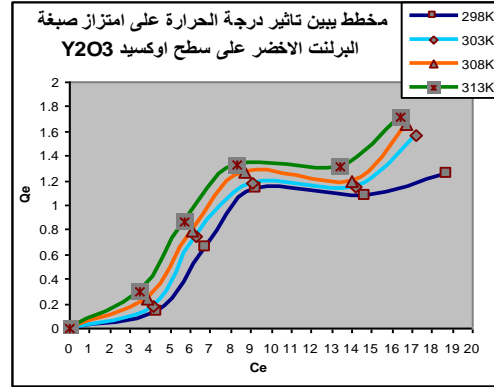
شكل (14) بيين تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطح اوكسيد ZnO



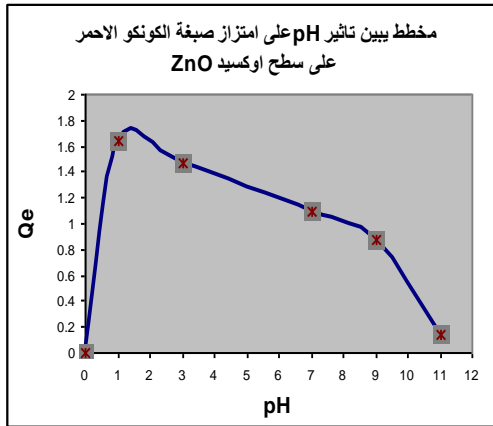
شكل (13) بيين تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطح اوكسيد  $Y_2O_3$



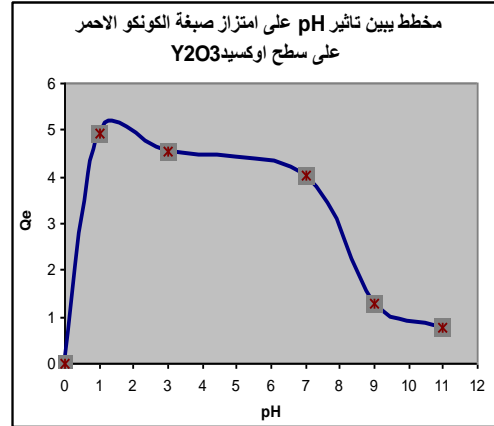
شكل (16) يبين تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة البرلنت الأخضر على اوكسيد ZnO



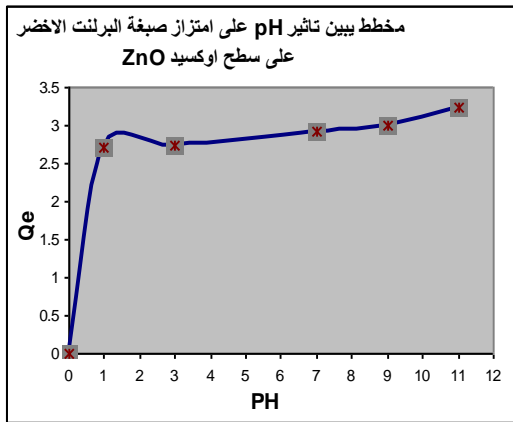
شكل (15) يبين تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد Y2O3



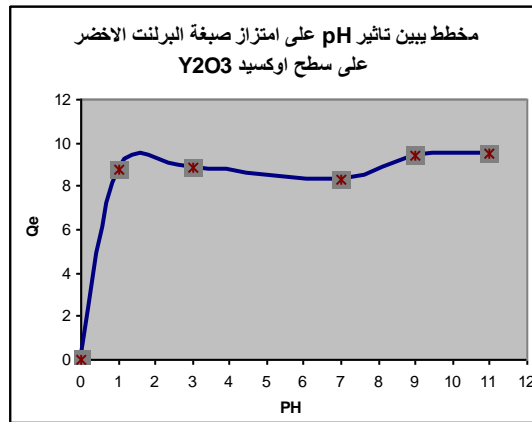
شكل (18) يبين تأثير تغير pH على امتزاز الصبغة الكونكو على سطح اوكسيد ZnO



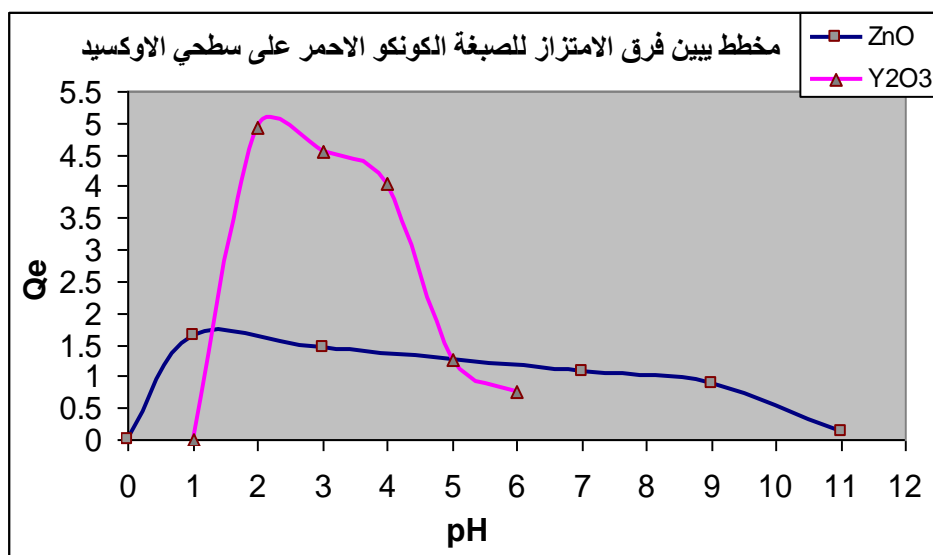
شكل (17) يبين تأثير تغير pH على امتزاز الصبغة الكونكو على سطح اوكسيد Y2O3



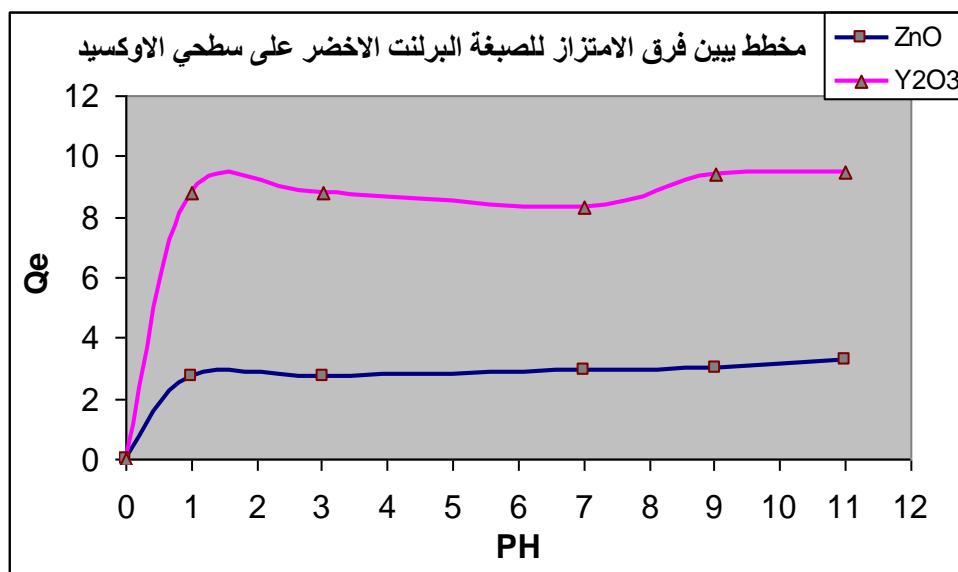
شكل (20) يبين تأثير تغير pH على امتزاز الصبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد ZnO



شكل (19) يبين تأثير تغير pH على امتزاز الصبغة البرلنت الأخضر على سطح اوكسيد Y2O3



شكل(21) يبين الفرق في امتزاز صبغة الكونكو الأحمر على سطحي الاوكسيد عند 298K



شكل(22) يبين الفرق في امتزاز صبغة البرلنت الأخضر على سطحي الاوكسيد عند 298K

References:

المصادر:

- 1-F.H. Frimmel, ("Water Chemistry at the EBI"), Annual Report of the Water Chemistry Division, Engler-Bunte-Institute, pp.1-15(2000).
- 2-T.A.Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellaridis and T.G. Danis, ("Removal of dyes from aqueous solution by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques"), Global Nest., The Int. J.,2,3,237-241(2000).
- 3- جلال محمد صالح, كيميائ السطح والعوامل المساعدة, جامعة بغداد, ص 1-2, 3 الطبعة الأولى (1980).
- 4- B.M.W., Trapnell, (Chemisorption), Academic press, London, p.1-6. 50-53(1955).
- 5- C.H. Giles, D. Smith and A. Hurtsn. J. Colloid. Interface Sci. Vol.47. p.755(1974).
- 6- R.E. Treybal, ("Mass Transfer Operations") Mc Graw Hill, New York, p.581(1980).
- 7- D.F. Samuel and Z. Antra; ("Residue Reviews"), 29, 151-170 (1969).
- 8- M. Fernandez; Doming ; I. Morales, Lopez, F. J. and Moreno Castilla, J. of chromatography, 294, 14-50(1984).
- 9- P.W. Atkins, ("physical Chemistry") 7th Edition, Oxford University presses, Oxford, (2002).
- 10 G. McKay; M. S. Otter Burn and Sweeney; A. G. Wat. Res., 14(1), 15-20(1980).
- 11- S.R. Jadhav, N. Varma, A. Sharman and P.K. Bhattachary, Sep. Purif. Technol, 24, 541(2001).
- 12- Qohah. Z., Eng. Technology, Supply(1), 20, (2001).
- 13- T. Valfredo Favere; Fabio La Pozza and Elisane L., ("Adsorption of an ionic dyes on the bio polymer chitin") J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No.5 (1998).
- 14- Iesa, S.A., Al-Ameri, M.S. and Salman, N.Y., Iraqi J. Chem., 27(1), 207(2001) (Arabic).
- 15- Z. M. Abed Al-Khudhiry; M. Sc. Thesis, University of Baghdad (2000).