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

The Comparison Study Of Adsorption Of a number Of Azo dyes Types On The Surface Of Kaolin and Activated Carbon

مها محمود عوسج[١] ا.م.د. فائز محسن حامد[١]

ا.م.د.عماد عبدالاله الحيالي[٢]

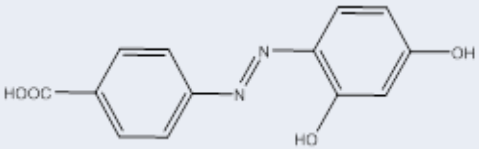
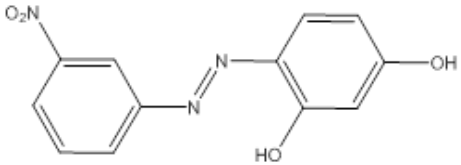
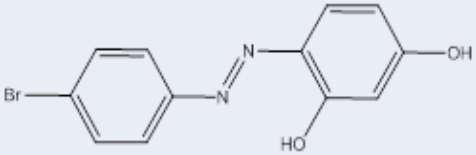
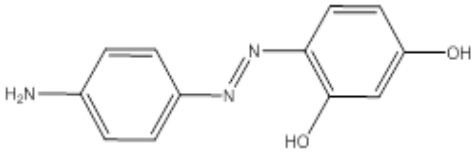
[١] قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تكريت

[٢] قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة الموصل

Introduction مقدمة

تعد الأصباغ من أهم و أكبر المجاميع العضوية المستخدمة في الصناعات الكيمياوية وتعد أيضاً من الملوثات للأنظمة المائية التي تشكل تهديداً للبيئة نظراً لسميتها وعدم تحللها بايلوجياً في الطبيعة لذلك وجب معالجتها للحد من تلوث المياه . ومن أهم الطرق المستخدمة للمعالجة هي تقنية الأمتزاز وهي طريقة فعالة للفصل والتنقية حتى عند التراكيز الواطئة . وهناك الكثير من المواد التي اثبتت فعاليتها كسطوح مازة في هذا المجال من اهمها الفحم المنشط (Activated Carbon) ذو الكفاءة العالية جداً للأمتزاز وكذلك بعض الأطيان المسامية والتي أتجه الى استخدامها مؤخراً وذلك لتوفرها بشكل طبيعي في البيئة وكذلك قلة تكلفتها وكفائتها في الامتزاز ومن أهمها طين الكاؤولين (Kaolin)

الصبغات المحضرة قيد الدراسة وبعض خواصها الفيزيائية

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

- **الامتزاز بواسطة الفحم المنشط** : يبين الجدول التالي تأثر الصبغات الاربعة قيد الدراسة بالفحم المنشط

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

- **الامتزاز بواسطة طين الكاؤولين** : يبين الجدول الاتي تأثير طين الكاؤولين كسطح ماز على امتزاز الصبغات :

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

Thermodynamic function of Adsorption

حساب الدوال الثرموداينميكية للامتزاز

يمكن من خلال حساب الدوال الثرموداينميكية معرفة أتجاه التفاعل وطبيعة القوى المسيطرة عليه وأتجاه وموقع الأتزان ، وتم أنجاز هذه الدراسة وحساب الدوال ΔG^o ، ΔH^o ، ΔS^o للصبغات قيد الدراسة من خلال حساب ثابت الأتزان K_{eq} والذي يمثل النسبة بين تركيز الصبغة الممتز وتركيز المتبقي عند الأتزان عند خمس درجات حرارية (٢٩٣-٣١٣) مطلقة. ومن رسم $\ln K_{eq}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $1/T$ استنادا الى معادلة فانت هوف (Vant Hoff) ، وتم حساب الدوال الثرموداينميكية من المعادلات الآتية:

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

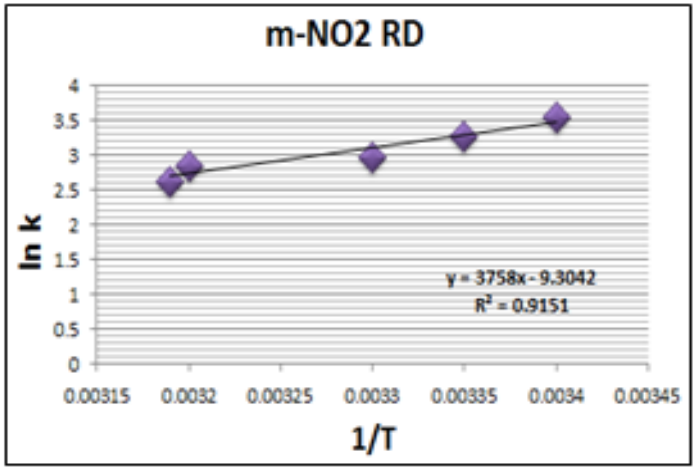
$$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq} \quad \ldots\ldots(2)$$

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

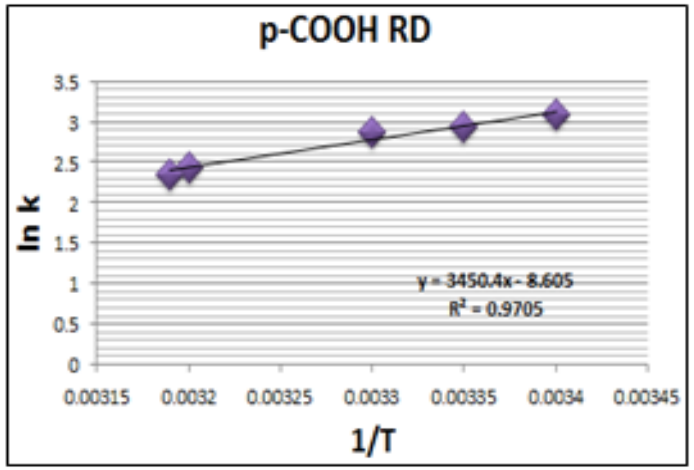
لفحم المنشط: الجدول التالي يبين قيم الدوال المحسوبة من خلال حساب ثابت الاتزان للصبغات بأستخدام مادة مازة (الفحم النشط).

Dye	Temp. (K)	K	ΔH° (KJ.Mole^{-1})	ΔG° (KJ.Mole^{-1})	ΔS° J.Mole^{-}) (K^{-1} ^{1}.
p-COOH RD	293	22.10	-28.68	-7.52	**-72.21**
	298	19		-7.28	**-71.81**
	303	17.78		-7.22	**-70.82**
	308	11.68		-6.28	**-72.75**
	313	10.58		-6.11	**-72.10**
m-NO2 RD	293	34.97	-31.24	-8.64	**-77.10**
	298	26.45		-8.10	**-77.64**
	303	19.39		-7.45	**-78.51**
	308	17.36		-7.29	**-77.75**
	313	13.91		-6.84	**-77.94**
p-Br	293	15.18	-31.6	-6.60	**-85.32**
	298	14.44		-6.61	**-83.84**
	303	10.40		-5.89	**-84.83**
	308	7.95		-5.30	**-85.38**
	313	6.71		-4.94	**-85.16**
p-NH2 RD	293	11.79	-36.9	-5.99	**-105.48**
	298	8.68		-5.35	**-105.86**
	303	7.49		-5.06	**-105.07**
	308	4.8		-3.99	**-106.83**
	313	4.28		-3.77	**-105.83**

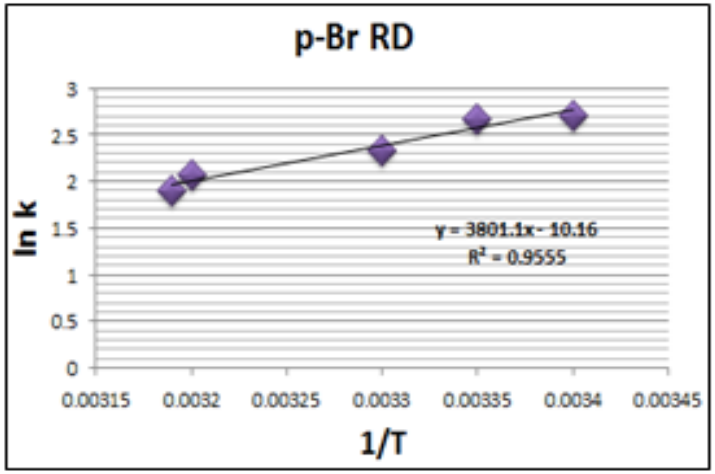
الاشكال التالية تبين منحنيات فانت هوف للصبغات قيد الدراسة بأستخدام الفحم المنشط:



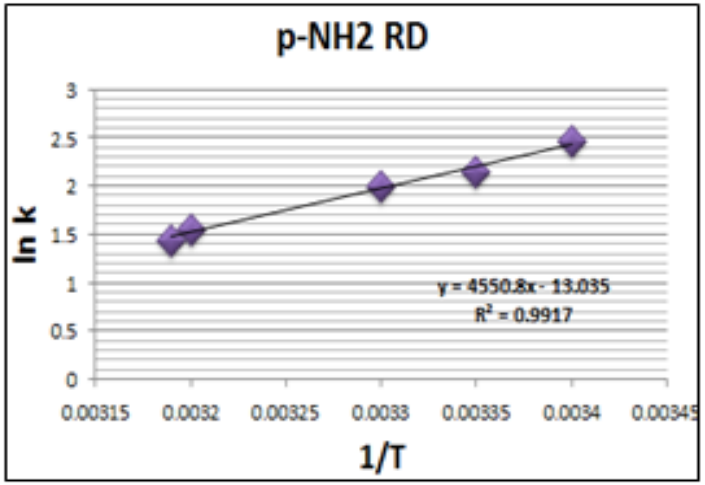
الشكل منحنى فانت هوف صبغة m-NO_2 RD



الشكل منحنى فانت هوف صبغة p-COOH RD



الشكل منحنى فانت هوف صبغة p-NH_2 RD

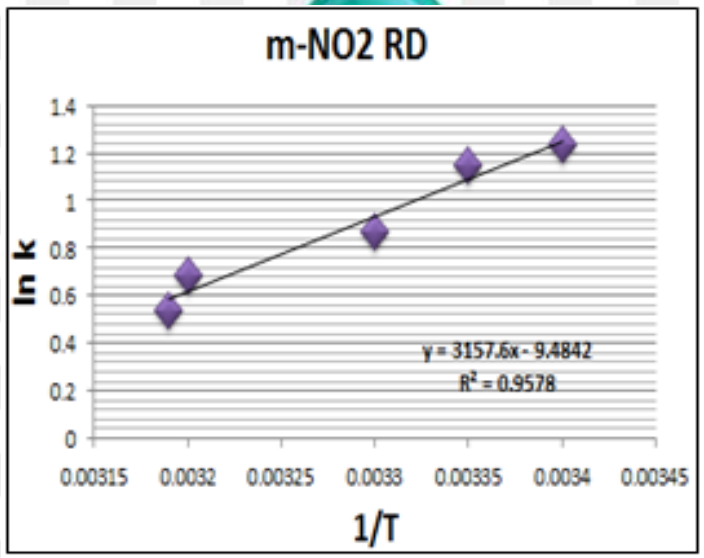


الشكل منحنى فانت هوف صبغة p-Br RD

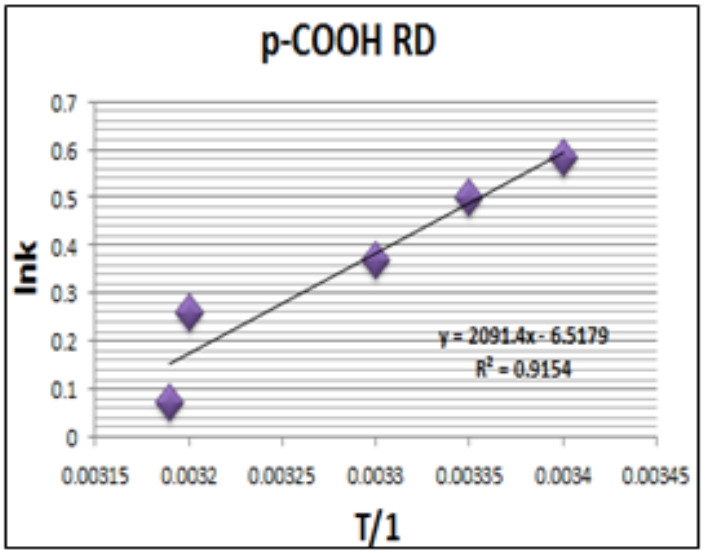
طين الكاؤولين: يبين الجدول التالي حساب قيم الدول الثرموداينميكية وثوابت الاتزان للصبغات قيد الدراسة بأستخدام طين الكاؤولين كمادة مازة :

Dye	Temp. (K)	K	ΔH° (KJ.Mole^{-1})	ΔG° (KJ.Mole^{-1})	ΔS° J.Mole^{-}) (K^{-1} ^{1}.
RD p-COOH	293	1.80	-17.34	-1.42	**-54.30**
	298	1.65		-1.23	**-54.06**
	303	1.45		-0.93	**-54.15**
	308	1.30		-0.67	**-54.12**
	313	1.08		-0.19	**-54.76**
RD m-NO2	293	3.47	-26.25	-3.02	**-79.5**
	298	3.16		-2.84	**-78.5**
	303	2.40		-2.19	**-79.42**
	308	2		-1.76	**-79.47**
	313	1.72		-1.41	**-79.32**
p-Br	293	2.40	-28.6	-2.13	**-69.53**
	298	1.85		-1.53	**-70.40**
	303	1.75		-1.38	**-69.70**
	308	1.34		-0.74	**-70.65**
	313	1.30		-0.68	**-69.72**
RD p-NH2	293	3.61	-30.51	-3.11	**-93.48**
	298	2.79		-2.54	**-93.85**
	303	2.53		-2.33	**-92.98**
	308	1.72		-1.38	**-94.55**
	313	1.60		-1.22	**-93.56**

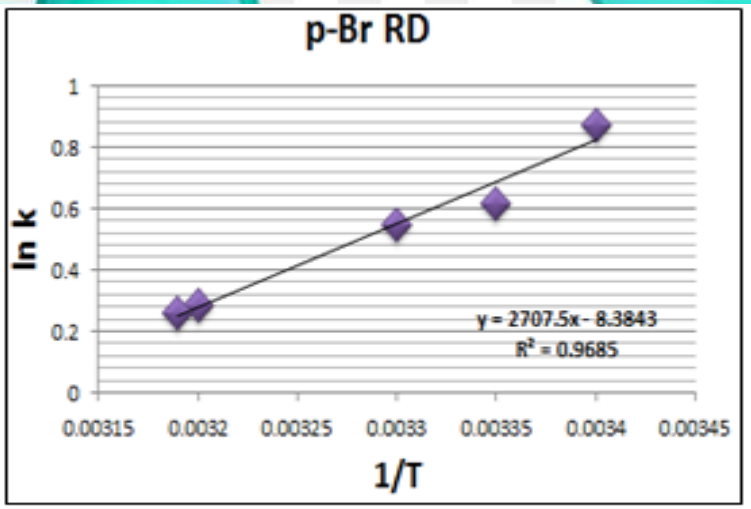
الاشكال التالية منحنيات فانت هوف للصبغات قيد الدراسة بأستخدام الكاؤولين



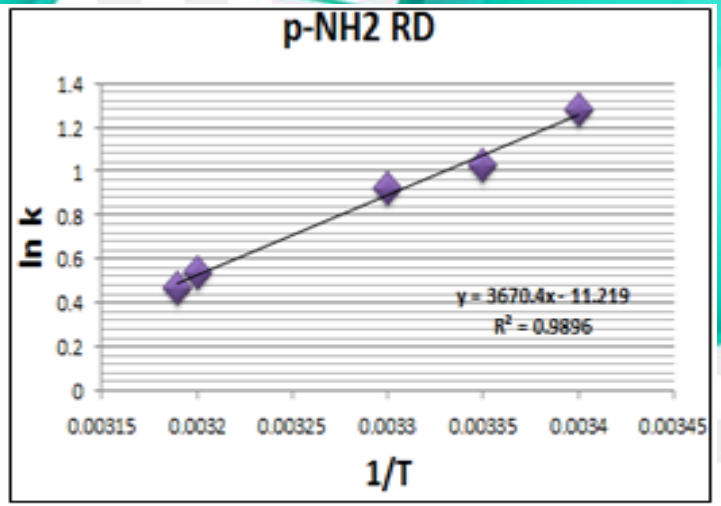
الشكل منحنى فانت هوف لصبغة $m\text{-}NO_2$



الشكل منحنى فانت هوف لصبغة p-COOH RD



الشكل منحنى فانت هوف لصبغة $p\text{-}NH_2$ RD



الشكل منحنى فانت هوف لصبغة p-Br RD

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

الحسابات النظرية

استخدمت طريقتين من طرق ميكانيك الكم في هذا البحث :

1- طريقة AM1 Austin method

2- طريقة HF Hartree – Fock

تم حساب التداخلات الجزيئية والتي تمثل الطاقة الكلية للجزيئة وحسبت قيم الشحنات الجزيئية على ذرات الهيدروجين المكونة لآصرة الآزو N=N والتي يعتقد أن عملية أرتباط الصبغة بالسطح الماز تحدث من خلالها وكذلك جهود التأين المتمثلة بقيم (LOMO) و(HOMO).

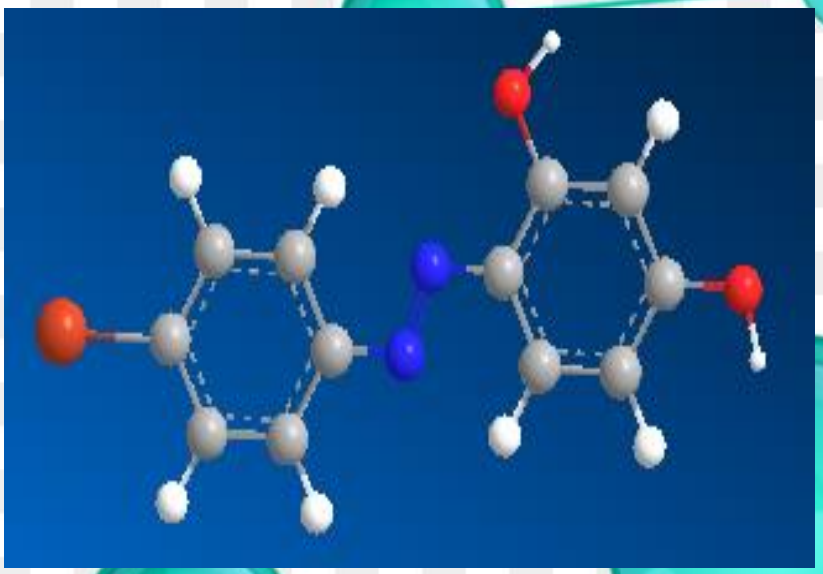
في الخطوة الأولى تم حساب الطاقة الكلية للجزيئة من مجموع التشوهات التركيبية التي تحصل فيها نتيجة قابلية الأواصر في الجزيئات على المط والأنحناء وكذلك الألتواء أضافة الى حساب التداخلات التي تحدث نتيجة التوزيع الفراغي للجزيئة بين الذرات غير المتآصرة والتي تتداخل مع بعضها من خلال قوى فاندرفالز وكذلك قوى الأعاقة الفراغية وقوى التجاذب – التنافر الالكتروستاتيكي .

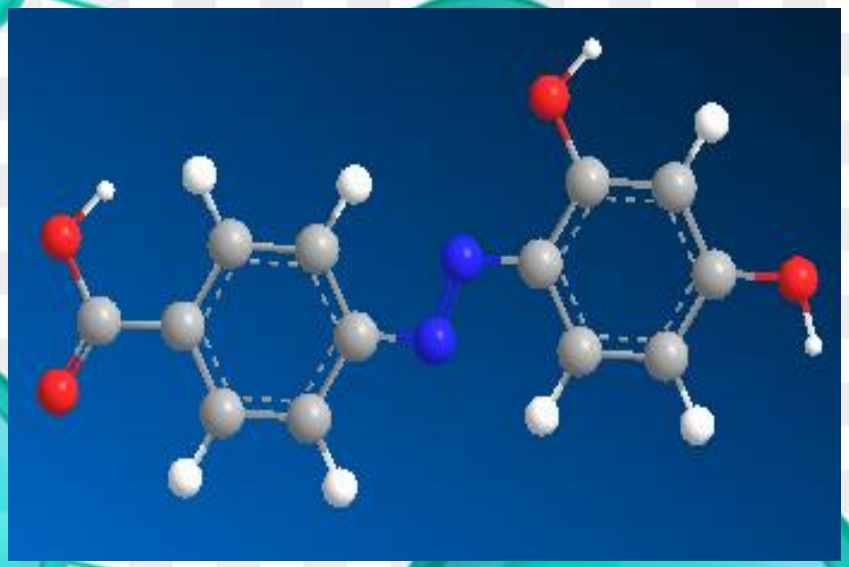
الجدول التالي أدرجت فيه قيم الطاقة الكلية المحصل عليها لكل صبغة :

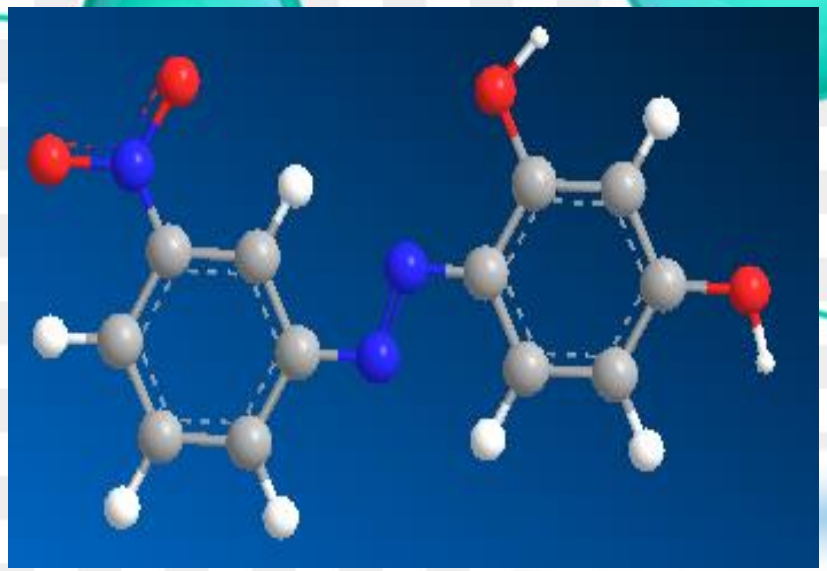
قيم الطاقة الكلية المحصل عليها

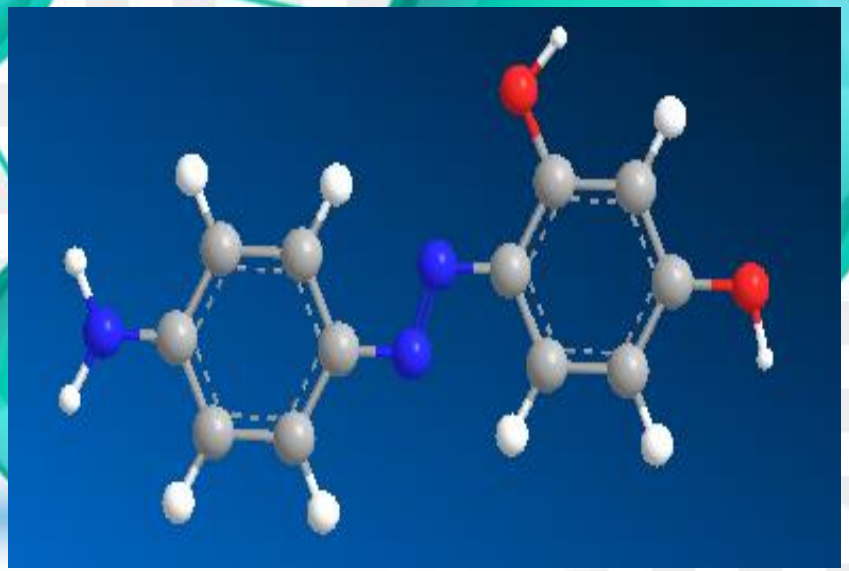
الصبغة	stretch	bend	Stretch -bend	Torsion	Non-1,4 VDW	1,4 VDW	Dipole/ dipole	Total Energy
P-COOH RD	1.2007	7.6851	0.0211	-9.4999	-1.1231	14.7844	5.0993	18.1676
m-NO2 RD	0.9287	6.3415	0.0546	-11.1576	0.1905	15.8162	-0.6392	11.8238
P-Br RD	0.7612	5.6665	0.0590	-11.1600	-1.0424	13.9272	0.2442	8.4557
P-NH2 RD	0.7399	5.5736	0.0398	-13.2800	-1.1365	12.7875	0.1588	4.8832

الهيئات الفراغية لجزيئات الصبغات في برنامج Chem office









حساب قيم شحنات ذرات النتروجين في مجموعة الآزو للصبغات بأستخدام الطريقتين AM1 و HF

الصبغة	AM1	HF
P-COOH RD	N(7) -0.0951	N(7) -0.4078
	N(8) -0.0275	N(8) -0.3602
m-NO2 RD	N(7) -0.0689	N(7) -0.3933
	N(8) -0.1198	N(8) -0.3331
P-Br RD	N(7) -0.0934	N(7) -0.4062
	N(8) -0.0249	N(8) -0.3630
P-NO2 RD	N(7) -0.0810	N(7) -0.4056
	N(8) -0.0493	N(8) -0.3817

أن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو السعي لأيجاد موقع أرتباط الجزيئة (في الصبغة) مع سطح المادة المازة وتحديد العوامل التي تتحكم بطبيعة قوى الأرتباط

Stability Of Dyes

أستقرارية الصبغات

أن الفجوة الفراغية بين الأوربتالين LOMO و HOMO تعطي دلالة على أستقرارية الجزيئة ولأيجاد نمط العلاقة بين أستقرارية الصبغات المدروسة وسعة أمتزازها فقد حسبت قيم طاقة الأوربتالين LOMO و HOMO والفرق بينهما والبيانات المحصل عليها من النظريتان AM1 و HF المعتمدة في هذه الدراسة أدرجت في الجدول التالي:

قيم الأوربتالين LOMO وHOMO والفرق بينهما

الصبغة	AM1			HF		
	LOMO	HOMO	LOMO-HOMO	LOMO	HOMO	LOMO-HOMO
P-COOH RD	-3.060	-5.289	2.229	-2.247	-5.260	3.013
m-NO2 RD	-3.060	-4.455	1.395	-4.497	-6.084	1.587
P-Br RD	-3.110	-3.876	0.766	-3.416	-3.753	0.337
P-NH2 RD	-3.035	-3.480	0.445	-3.302	-3.594	0.292

وقد بينت الدراسة أنه كلما زادت الفجوة الطاقية بين الأوربتالين كلما زادت أستقرارية الجزيئة وهذا له علاقة بسعة أمتزاز الصبغة ويمكن من خلال قيم LOMO و HOMO حساب الكثير من المتغيرات الاخرى منها M وهو مايسمى بالجهد الالكتروني الكيميائي ، وكذلك قيم صلادة الجزيئة η

شكراً لحسن أصغائكم