

دراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على الفحم المنشط

زبيدة بيت المال¹، أسماء عبدالله أبو ليفة¹، افضيمة مفتاح ابشير¹، مريم عمر انديشة¹، عبد الباسط محمد
القلال²، المهدي محمد عامر^{1*}

1: قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة مصراتة، 2: قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة.

*Email: almahdiamer@edu.misuratau.edu.ly

الملخص:

تضمن البحث دراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء من محاليلها المائية على سطح الفحم المنشط حيث استخدم جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتقدير تركيز الصبغة بعد الامتزاز. وأوضحت النتائج أن آيزوثيرم الامتزاز من نوع S وفق تصنيف Giles، وبمقارنة قيم معامل الارتباط (R^2) للصبغة الخطية لمعادلي فريندليش ولانجمير تبين أن آيزوثيرم فريندليش يصف عملية الامتزاز بدرجة أكبر من معادلة لانجمير، وأن نسبة الامتزاز تزداد بزيادة كمية المادة المازة وكذلك بزيادة درجة الحرارة، وأن عملية الامتزاز طاردة للحرارة وتحدث بصورة تلقائية.

الكلمات المفتاحية: آيزوثيرم الامتزاز، الفحم المنشط، صبغة الكونغو الحمراء.

Study of congo red dye adsorption on activated carbon

Abstract:

The research included studying the adsorption of congo red dye on the surface of activated carbon, where a UV-vis spectrometer was used to determine the dye concentration after adsorption. The results showed that the adsorption isotherm corresponded with S type curves according to Giles classifications. The comparison of correlation coefficients (R^2) of the linearized form of both Freundlich and Langmuir equations indicates that the Freundlich model markedly described the adsorption of congo red on activated carbon, and the adsorption ratio increases with increasing the

adsorbent dosage and with increasing the temperature, and that the adsorption process is exothermic and it occurred spontaneously.

Keywords: Adsorption isotherm, Activated carbon, Congo red dye.

المقدمة:

يعد الامتزاز من التقنيات واسعة الانتشار والاستخدام وتكاد لا تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من استخدام الامتزاز كتنقية المياه والفضلات قبل طرحها إلى البيئة أو استخلاص المعادن وكذلك في الطب وتلمية مياه الشرب وتنقية الغازات، ويستخدم الامتزاز بكثرة في إزالة الأصباغ من الماء قبل طرحها في البيئة، وحيث أن معظم الأصباغ صممت لتكون مقاومة للظروف البيئية مثل الضوء وتأثير الـ pH ومقاومة أيضا للتأثير الميكروبي (Pagga & Taeger, 1994) فتتراكم في البيئة نتيجة للكميات الكبيرة المصنعة منها سنويا خاصة في صناعة النسيج مما يؤدي إلى مشاكل بيئية كبيرة. وعلى الرغم من أن معظم الأصباغ تعتبر غير عالية السمية لكن المخاطر المحتملة عند تراكمها في البيئة تتمثل في نواتج تحللها، فهي تصنع عادة من مواد سامة ومسرطنة مثل مركب البتردين الذي يرجح أن يكون أحد نواتج تفكك هذه الأصباغ (Albanis *et al.*, 2018).

ففي دراسة لامتزاز صبغة MP2 ثنائية الأزو على سطح الفحم المنشط طبقت معادلتى فريندليش Freundlich ولانجمير Langmuir الأيزوثيرميتين على النتائج المستحصلة، أوضحت النتائج أن الامتزاز يتبع معادلة فريندليش للامتزاز عند مدى من درجات الحرارة (25 – 55 °C) كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز الصبغة على سطح الفحم المنشط وأوضحت النتائج أن كمية الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة أي أن الامتزاز باعثة للحرارة (عبيد وآخرون، 2013). وقام (Haddadian *et al.*, 2013) بدراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليله المائية بواسطة مسحوق أوراق فاكهة التنين الجحفة وتم دراسة تأثير التركيز الابتدائي للصبغة وزمن التلامس وقيمة الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وكمية المادة المازة، وكان النتائج تشير إلى أن الظروف الأنسب لإزالة الميثيل البرتقالي بهذه الطريقة هي باستخدام محلول للصبغة تركيزه 50 ppm عند pH = 6 وكمية المادة المازة 1.4 g وبزمن تلامس قدره

60 دقيقة، وقد وجد أن سعة الإمتزاز (q_e mg/g) تزداد مع زيادة درجة الحرارة ضمن حدود الدراسة ($25 - 55$ °C). وأن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وتتفق مع معادلة فريندليش أكثر من معادلة لانجمير، وأنه يمكن استخدام هذه المادة المازة الصديقة للبيئة ورخيصة الثمن في إزالة صبغة الميثيل البرتقالي بكفاءة عالية. كما قام (Alqaragully, 2014) بدراسة إزالة صبغتي ماكسيلون الأزرق والميثيل البرتقالي بواسطة الكربون المنشط المنتج من نوى التمر، وكانت عملية الامتزاز ماصة للحرارة لصبغة ماكسيلون الأزرق بينما تلقائية وطاردة للحرارة عند امتزاز الميثيل البرتقالي، وقورنت نتائج الامتزاز عند الاتزان مع نماذج آيزوثيرمات فريندليش ولانجمير وتيمبكين Tempkin، وقد وجد أن معامل الارتباط لامتزاز صبغة ماكسيلون الأزرق تتفق مع معادلة فريندليش بينما امتزاز الميثيل البرتقالي تتفق مع معادلة تيمبكين. وفي دراسة أخرى أجريت للمقارنة بين كفاءة امتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي والبلورة البنفسجية على سطح قشور الفول السوداني بنوعيه الجاف والفحم بينت أن نسبة الامتزاز تزداد بزيادة تركيز كمية المادة المازة وكذلك بزيادة درجة الحرارة، واتفقت نتائج الامتزاز مع آيزوثيرم فريندليش بدرجة أكبر مقارنة مع آيزوثيرم لانجمير، وأن عمليات الامتزاز هذه كانت ماصة للحرارة باستثناء امتزاز البلورة البنفسجية على السطح الجاف، كما يلاحظ أن قيم التغير في الطاقة الحرة لعملية امتزاز الميثيل البرتقالي أكثر سالبية مما يشير إلى أنها تحدث بصورة أكثر تلقائية. وأن النسبة المثوية للاستخلاص تعتمد على قيمة الـ pH للمحلول فكانت القيمة الأمثل لاستخلاص صبغة الميثيل البرتقالي عند $pH=4$ ، أما صبغة البلورة البنفسجية فيمكن التخلص منها بكفاءة عالية عند $pH=6$ (الخرز و آخرون، 2017).

وفي دراسة لامتزاز صبغة البلورة البنفسجية وصبغة الكونغو الحمراء من محاليلهما المائية على سطحي البولي إستر وألياف السليلوز، وجد أن الزمن اللازم لحدوث الاتزان في عملية امتزاز الصبغتين على سطح ألياف السليلوز هو 30 دقيقة، بينما كان الزمن اللازم لعملية الامتزاز على سطح البولي إستر هو 30 دقيقة لصبغة الكونغو الحمراء و60 دقيقة لصبغة البلورة البنفسجية، بينت الدراسة أن كمية وسرعة امتزاز صبغة البلورة البنفسجية على سطح ألياف السليلوز كانت أكبر مقارنة بامتزاز صبغة الكونغو الحمراء

على نفس السطح. والعكس صحيح بالنسبة لعملية امتزاز الصبغتين على سطح البولي إستر (Al-Taweel, 2008). كما قام (Al-Taweel *et al.*, 2008) في بحث آخر بدراسة فعالية سطح الكاولين لامتزاز الأصباغ الثلاثة (الكونغو الحمراء والأيسين B والأحمر المتعادل) من محاليلها المائية، وقد وجد أن الزمن اللازم للوصول إلى الاتزان هو 60 دقيقة وأن أقصى نسبة امتزاز لهذه الأصباغ بلغت 65.7% و 89.7% و 97.9% على التوالي. وأظهرت نتائج الحركية أن عملية الامتزاز تتبع قوانين السرعة من الرتبة الثانية Pseudo-second order وأن ثوابت السرعة المتحصل عليها لامتزاز الأيسين B والأحمر المتعادل كانت أكبر مقارنة بثابت سرعة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء. كما درس آيزوثيرم الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء بالإضافة إلى بعض الأصباغ الأخرى على طين الصوان Flint clay، وأوضحت النتائج أن عملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء تنفق مع آيزوثيرم توت Toth بدرجة أكبر من آيزوثيرم فريندليش ولاينجمير (Kareem & Abd-Al-Hussien, 2012).

وقام (Ponnusamy & Subramaniam, 2013) بدراسة امتزاز الكونغو الحمراء بواسطة قشور الكاجو، وقد كانت الظروف المثلى لإزالة الصبغة من محاليلها المائية عندما كان التركيز الابتدائي لمحلل الصبغة 20 mg/L هي: كمية المادة المازة 24.76 g/L، قيمة الأس الهيدروجيني 3.2، زمن التلامس 67 دقيقة ودرجة حرارة 30 °C. كما قام (Ghati *et al.*, 2017) بدراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء من محاليلها المائية على أطيان البوكسايت والبوكسايت المعالج، وقد وجد أن الشكل العام لآيزوثيرم الامتزاز يتوافق مع الصنف (H) حسب تصنيف Giles. وأن آيزوثيرمات الامتزاز تخضع لمعادلة لانجمير وأن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة.

وفي بحث حديث استعرض فيه (Swan & Zaini, 2019) نتائج عدد كبير من أبحاث الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء على مواد مازة مختلفة، وقد وجد أن المادة $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$ core-shell microspheres تمتلك أعلى قيمة سعة امتزازية لإزالة صبغة الكونغو الحمراء لتكون 1429 mg/g، وأن هذه القدرة العالية لا تعود إلى مساحة السطح الماز فقط ولكن بدرجة أكبر إلى التركيبة الكيميائية للسطح ومساميته وطبيعة الارتباطات بين الصبغة والسطح الماز. وهذه القيمة تتعدى بقية المواد المازة

والتي لم تتجاوز قيمة سعة الامتزاز فيها 600 mg/g، وكان آيزوثيرم الامتزاز لهذا السطح مع صبغة الكونغو الحمراء متوافقا مع آيزوثيرم لانجمير (Zhang *et al.*, 2016). يهدف هذا البحث إلى دراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على الفحم المنشط، حيث تم تقدير تأثير التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة وكمية المادة المازة ودرجة الحرارة على الامتزاز، وحساب الثوابت الآيزوثيرمية والقيم الترموديناميكية لهذه العملية.

الجزء العملي:

الأجهزة والكيمائيات المستخدمة: مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis Spectrometer، ميزان حساس، مقياس الأس الهيدروجيني، حمام مائي، زجاجيات مختلفة، ورق ترشيح، صبغة الكونغو الحمراء، فحم منشط كمادة مازة، حمض الهيدروكلوريك.

تعيين λ_{max} ومنحنى المعايرة: حضر محلول صبغة الكونغو الحمراء بتركيز 1000 ppm وذلك بإذابة 0.25g من الصبغة في 250ml ماء مقطر، ثم حضرت سلسلة من المحاليل القياسية بالتخفيف من المحلول الأصلي بتركيزات (10، 25، 50، 75، 100، 125، 150، 175 ppm)، لتظهر الصبغة فيها باللون الأحمر. و حضرت السلسلة الأخرى بنفس الطريقة ولكن باستخدام محلول 0.01 M من حمض الهيدروكلوريك بدلا من الماء لجعل المحلول حامضيا، وكانت هذه المحاليل زرقاء اللون. ورسمت العلاقة بين قيم الامتصاص مقابل التركيز، تم الحصول على منحنى المعايرة القياسي للصبغة وذلك بالتطبيق في قانون بير لامبيرت عند طولين موجيين لكلا الصورتين.

تأثير التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة: حضرت ستة محاليل قياسية للصبغة بتركيزات (50، 100، 200، 400، 700، و 1000 ppm)، ثم أخذ 50 ml من كل محلول في دورق مخروطي وأضيف إليها 1 g من الفحم المنشط مع الرج المستمر لمدة 45 دقيقة، ثم رشحت بواسطة أوراق ترشيح. قيست قيم الامتصاص لكل رشيح، ومن منحنى المعايرة بين الامتصاص والتركيز أمكن إيجاد التراكيز عند الاتزان (C_e) لكل المحاليل بعد الامتزاز.

تم حساب كمية المادة الممتزة (Q_e) المقدرة بوحدة mg/g باستخدام العلاقة التالية (Zhang *et al.*, 2016):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \dots\dots\dots (1)$$

حيث: Q_e : كمية المادة الممتزة لكل وحدة وزن من المادة المازة (mg/g)، C_0 : التركيز قبل الامتزاز (mg/l)، C_e : التركيز عند الاتزان (mg/l)، V : حجم المحلول المستخدم بالتر، M : وزن المادة المازة (g). ومن هذه النتائج رسمت منحنيات آيزوثيرم فريندليش ولانجماير.

تأثير كمية المادة المازة: لدراسة تأثير كمية المادة المازة (الفحم) على امتزاز الصبغة، كررت عمليات الامتزاز السابقة مع تغيير كمية المادة المازة لتكون 2 جم و0.5 جم) ومن ثم رسمت العلاقة بين التركيز الابتدائي والنسبة المئوية لإزالة الصبغة من المحلول المائي.

$$\text{dye removal \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

تأثير درجة الحرارة على كمية المادة الممتزة: لدراسة تأثير درجة الحرارة، بالإضافة إلى النتائج المتحصل عليها باستخدام واحد جرام من الفحم ومحلول للصبغة تراكيزه 200 ppm عند درجة حرارة 20°C ، تم إعادة التجربة عند درجتى حرارة 35°C و 48°C ، ثم قدر التركيز المتبقي عند الاتزان وكمية المادة الممتزة واستخدمت لحساب قيمة ثابت الاتزان لعملية الامتزاز K من المعادلة 3، (Ghati *et al.*, 2017):

$$K = \frac{Q_e}{C_e} \dots\dots\dots (3)$$

الذي استخدم للتطبيق في معادلة فان ت هوف:

$$\text{Log } K = \left[\frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \right] - \left[\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \right] \dots\dots\dots (4)$$

حيث:

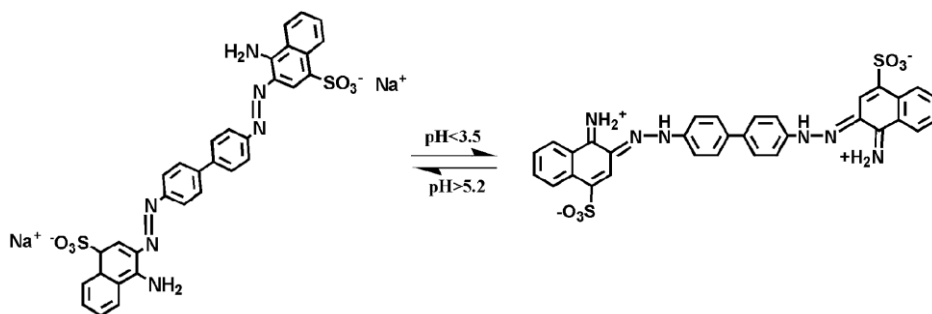
K : ثابت الاتزان، T : درجة الحرارة المطلقة، R : ثابت الغازات، ΔS° : التغير في الانتروبي، ΔH° : التغير في الإنتالبي (Alqaragully, 2014; Zhang *et al.*, 2016).

وبرسم منحنى العلاقة لـ $\text{Log } K$ مقابل $1/T$ ينتج خطا مستقيما، من خلال الجزء المقطوع وميل الخط المستقيم يمكن الحصول على قيمة التغير في الانتروبي والانتالي على التوالي، ثم قدرت قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) لعملية الامتزاز من المعادلة:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots\dots\dots (5)$$

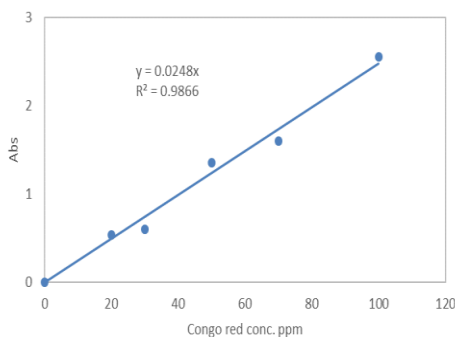
النتائج والمناقشة:

المنحنى القياسي للصبغة: تظهر صبغة الكونغو الحمراء بلونين عند ذوبانها في الماء، حيث تعطي اللون الأزرق عند قيم pH أقل من 3.5 واللون الأحمر عند قيم pH أكبر من 5.2، وذلك لاختلاف لون الصورتين الأيونيتين (شكل 1)، حيث أن قيمة pK_a للصبغة = 4.5 (Swan & Zaini, 2019)، ونتيجة لانخفاض قيمة الـ pH عند استخدام جرعة عالية من الفحم إلى القيم التي يتحول فيها جزء كبير من الصبغة إلى اللون الأزرق تم تقدير تركيز الصبغة في هذه المحاليل بعد الامتزاز في صورتها الزرقاء، حيث تم تخفيفها بمحلول حمض الهيدروكلوريك لتحويل كل جزيئات الصبغة إلى اللون الأزرق. وتم رسم المنحنى القياسي لصورتين الصبغة بتحضير سلسلتين من المحاليل القياسية: حضرت سلسلة بإذابة الصبغة في الماء المقطر ليظهر المحلول باللون الأحمر وتم قياس الامتصاص عند ذروة الامتصاص ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$). والسلسلة الثانية حضرت مع إضافة كمية من حامض الهيدروكلوريك لضبط درجة الحموضة عند $\text{pH} = 2$ ، والتي ظهرت فيها الصبغة باللون الأزرق وتم قياس الامتصاص عند ذروة الامتصاص ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$).

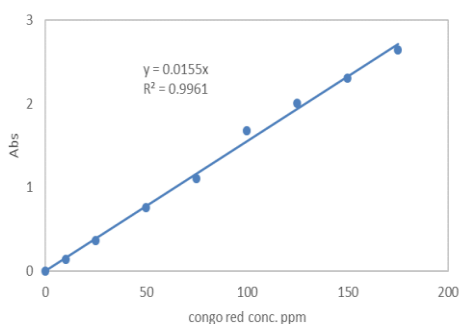


شكل 1: التركيب الكيميائي للصورتين الأيونيتين للصبغة الكونغو الحمراء (Gong et al., 2015)

رسمت العلاقة بين قيم الامتصاص مقابل التركيز للحصول على منحني المعايرة القياسي للصبغة وذلك بالتطبيق في قانون بير لامبيرت، كما هو موضح بالشكل 2. ومن ميل الخط المستقيم يمكن حساب تركيز محلول الصبغة بعد الامتزاز بعد قياس امتصاصه عند نفس الطول الموجي.



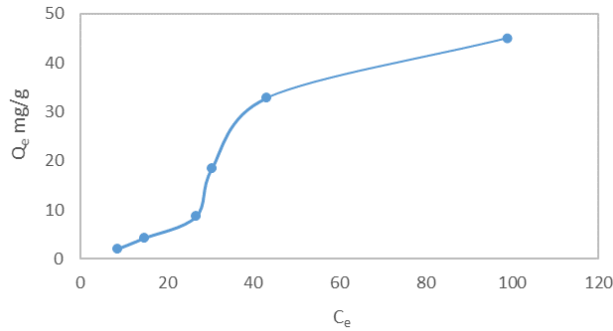
الصورة الزرقاء فيس الامتصاص عند 600 nm



الصورة الحمراء فيس الامتصاص عند 540 nm

شكل 2: المنحني القياسي للصورتين الأيونيتين لصبغة الكونغو الحمراء.

أيروثيرم الامتزاز: أجريت عملية الامتزاز لعدد ست محاليل للصبغة مختلفة التركيز، بأخذ حجم قدره 50 ml من كل محلول وباستخدام 1 g من الفحم عند 20 °C، ومدة تلامس 45 دقيقة. وبتقدير تركيز الصبغة عند الاتزان (C_e) وحساب قيمة Q_e والتي تمثل كمية المادة الممتزة من الصبغة بوحدة mg لكل 1 g من المادة المازة. يمكن رسم العلاقة بين Q_e مقابل C_e نحصل على أيروثيرم الامتزاز (الموضح بالشكل 3)، ومن الشكل فإن المنحني متوافقا مع النوع S حسب تصنيف Giles، حيث تزداد كمية المادة الممتزة مع زيادة تركيز محلول الصبغة الابتدائي بكمية بسيطة في البداية ثم تزداد بكمية أكبر إلى أن ترجع الزيادة بسيطة من جديد عند امتلاء المواقع النشطة بجزئيات الصبغة الممتزة على السطح، ويشير هذا الشكل إلى أن الجزئية الممتزة على السطح موجودة في الاتجاه العمودي (Giles et al., 1960)، وهذا الشكل يعني وجود منافسة قوية بين جزئيات المذيب وجزئيات الصبغة الممتزة (Alsenani, 2013).



شكل 3: آيزوثيرم امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على الفحم المنشط

تستخدم عدة نماذج لدراسة الآيزوثيرم وهي تقدم تقييما للخواص الامتزازية للسطح وتعتبر الأكثر أهمية لتصميم عملية امتزاز، وفي هذا البحث سنستخدم أشهر هذه النماذج: آيزوثيرم فريندليش ولانجماير. ويمكن كتابة الصورة الخطية لمعادلة فريندليش على الصورة:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots (6)$$

حيث: K_f يمثل ثابت فريندليش وهو متعلق بسعة الامتزاز للمادة المازة، و n ثابت يمثل شدة الامتزاز. ويمكن حساب قيمة الثابتين من الجزء المقطوع وميل الخط المستقيم على التوالي. أما آيزوثيرم لانجماير يمكن أن يعبر عنه بالمعادلة:

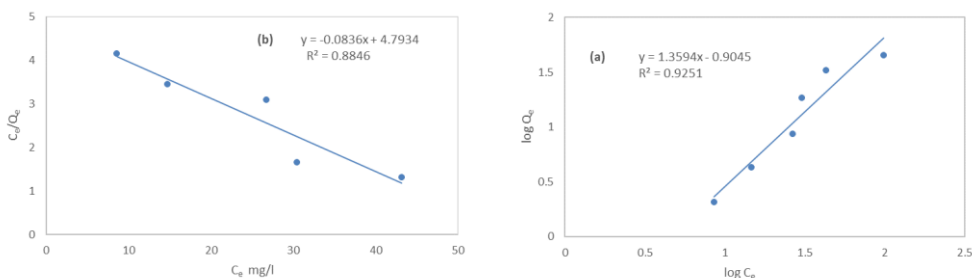
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \dots\dots\dots (7)$$

حيث: K_L : ثابت امتزاز لانجماير وهو متعلق بجرارة الامتزاز، q_{max} : السعة الامتزازية القصوى النظرية. ويتم حساب هاتين القيمتين من الجزء المقطوع وميل الخط المستقيم على التوالي.

يستخدم آيزوثيرم فريندليش لوصف أنظمة الامتزاز غير المتجانسة وعمليات الامتزاز الانعكاسية والذي لا يقتصر على تكوين الطبقة الأحادية، أما نظرية لانجماير فتفترض أن الامتزاز يحدث على مواقع غير متجانسة محددة على السطح الماز، وكل هذه المواقع متكافئة، ولا يوجد ترابط بين الجزئيات الممتزة (Zhang et. al, 2016).

وبالتطبيق في المعادلتين باستخدام النتائج المتحصل عليها تم الحصول على الخطتين المستقيمين الموضحين بالشكل 4، ومن الواضح أن عملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على الفحم المنشط تتوافق مع آيزوثيرم

فريندليش بدرجة كبيرة مقارنة بآيزوثيرم لانجماير، ففي آيزوثيرم لانجماير كان ميل الخط المستقيم سالبا (أي أن قيمة q_{max} ستكون سالبة)، وهذا يعني أن هذا الموديل غير مناسب لتفسير عملية الامتزاز (Alsenani, 2013). وتم حساب ثوابت الامتزاز من معادلة فريندليش كما هو موضح بالجدول 1.

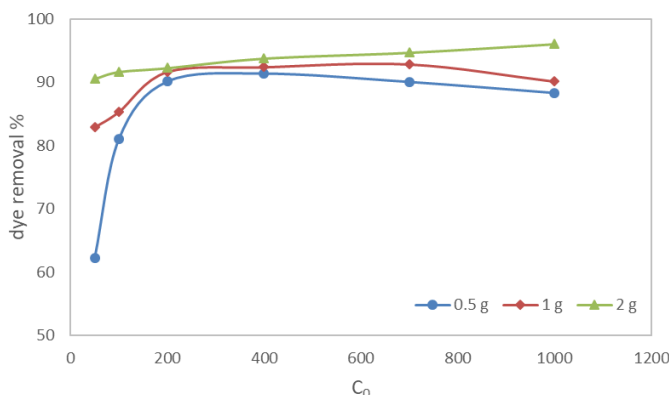


شكل 4: الصيغة الخطية لآيزوثيرم فريندليش (a) ولانجماير (b).

جدول 1: ثوابت آيزوثيرم الامتزاز للصبغة الكونغو الحمراء على الفحم المنشط.

T (K)	Freundlich model		
	K_f	n	R^2
293	0.13	0.74	0.925

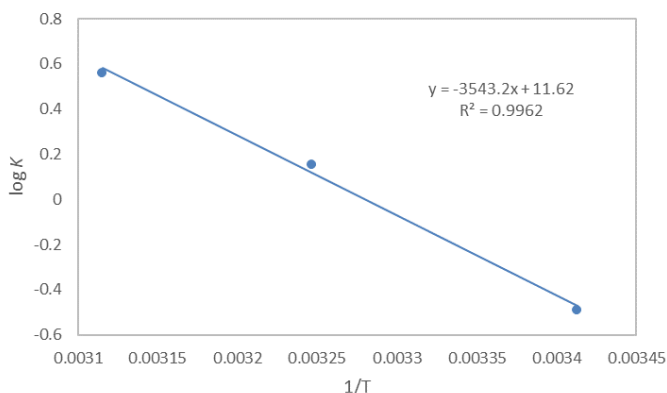
تأثير كمية المادة المازة: لدراسة تأثير كمية المادة المازة على امتزاز الصبغة المدروسة تم مقارنة النسبة المئوية لإزالة الصبغة من محاليلها المائية باستخدام ثلاث كميات مختلفة من الكربون المنشط (بأوزان 0.5, 1, 2 g)، بينت النتائج (الشكل 5) أن النسبة المئوية للامتزاز تزداد مع زيادة كمية المادة المازة في المحاليل المخففة، وهذا يعني زيادة توفر المواقع النشطة للامتزاز على السطح مع زيادة كمية المادة المازة. ولكن في المحاليل ذات تركيز من 200 ppm إلى 1000 ppm انخفض تأثير وزن المادة المازة لتكون نسبة الإزالة عند حوالي 90%، ومع فارق لا يتعدى 8% مع تغير كمية المادة المازة.



شكل 5: العلاقة بين النسبة المئوية لصبغة الكونغو الحمراء الممتزة والتركيز الابتدائي لمحلول الصبغة عند استخدام كميات مختلفة من الفحم المنشط (0.5, 1, 2 g).

تأثير درجة الحرارة على الامتزاز: أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز الصبغة على سطح الفحم عند ثلاث درجات حرارة مختلفة وهي 25, 35, 48 °C، وباستخدام 1 g من الفحم وكان التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة المستخدم 200 ppm، وزمن تلامس 45 دقيقة. برسم العلاقة بين Log K مقابل 1/T نتج خط مستقيم كما في الشكل 6.

من الميل والتقاطع تم حساب قيمة التغير في الإنثالبي (ΔH) والانتروبي (ΔS) على التوالي، ثم حسبت قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) لعملية الامتزاز وأدرجت القيم بالجدول 2. تدل قيمة التغير في الإنثالبي السالبة على أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة، وهو ما يتفق مع عمليات الامتزاز لهذه الصبغة على حجر السربنتين Natural serpentine والسطح الأكسيدي $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$ حيث تكون هاتان العمليتان طاردة للحرارة (Swan & Zaini, 2019).



شكل 6: العلاقة بين لوغارتيم ثابت الاتزان ومقلوب درجة الحرارة المطلقة باستخدام محلول للصبغة

تركيزه 200 ppm و 1 g من المادة المازة.

وأن القيمة الموجبة للتغير في الإنتروبي تشير إلى زيادة العشوائية عند السطح البيئي صلب/محلول خلال عملية الامتزاز. أما الإشارة السالبة للتغير في الطاقة الحرة فيشير إلى تلقائية العملية وقيمتها يمكن الاستدلال بها على نوعية الامتزاز: ففي الامتزاز الفيزيائي تكون ضمن المدى (-20 to 0 kJ mol^{-1})، بينما في الامتزاز الكيميائي تكون بين (-80 to -400 kJ mol^{-1}) (Zhang *et al*, 2016). وبالتالي فإن القيمة السالبة المتحصل عليها للتغير في الطاقة الحرة تعني أن عملية امتزاز الكونغو الحمراء على الفحم المنشط تكون عملية كيميائية تلقائية.

جدول 2: القيم الترموديناميكية لعملية امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على الفحم المنشط:

T (K)	C ₀	K	$\Delta G \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$	$S \text{ (J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}\text{)}$ Δ	$H \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$ Δ	R ²
293	200	0.324	- 133.0	222.5	- 67.84	0.996
308	200	1.426	- 136.3			
321	200	3.641	- 139.2			

الاستنتاجات:

وجد أن أيزوثيرم الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء على سطح الفحم تتبع النوع S حسب تصنيف Giles، وتتوافق مع معادلة فريندلش الخطية. أوضحت الدراسة أن النسبة المئوية لامتزاز الصبغة تزداد مع زيادة التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة، وكذلك مع زيادة كمية المادة المازة خاصة عند التراكيز المنخفضة، وتزداد كمية المادة الممتزة مع زيادة درجة الحرارة. ومن القيم الثرموديناميكية تبين أن عملية امتزاز الصبغة على الفحم عملية طاردة للحرارة وتتم بشكل تلقائي.

المراجع:

- Pagga U. and Taeger K. (1994), Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Resources*, 28, 1051-1057.
- Albanis T., Hela D. (2000), Sakellarides T. and Danis T., Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, *Global Nest: the Int. J.*, 2 (3), 237-244.
- عبيد م، حميد م وعبد الباقي ر. (2013)، تحضير ودراسة ثرموديناميكية لصبغة MP2 على سطح الفحم المنشط، مجلة الكوفة لعلوم الكيمياء، 8، 11-20.
- Haddadian Z., Shavandi M., Abidin Z., Fakhru`lrazi A. and Ismail M. (2013), Removal of methyl orange from aqueous solutions using dragon fruit (*Hylocereusundatus*) foliage, *Chemical Science Transactions*, 2 (3), 900-910.
- Alqaragully M. (2014), Removal of textile dyes (maxilon blue, and methyl orange) by date stones activated carbon, *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, 1 (1), 48-59.
- الحراز ع، عامر ا، أبوشيبه ر. (2017)، دراسة امتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي والبلورة البنفسجية على سطح قشور الفول السوداني، المؤتمر السنوي الأول حول نظريات وتطبيقات العلوم الأساسية والحيوية، كلية العلوم- جامعة مصراتة، 280-292.
- Al-Taweel S. (2008), A Kinetics Study of Crystal Violet and Congo red Adsorption on Cellulose and Polyester Fibers, *National Journal of Chemistry*, 31, 466-475.

- Al-Taweel S., Jassim L. and Hasson H. (2008), Kinetics and mechanisms study of congo red, eosin B and neutral red adsorption from aqueous solutions on kaolin, *National Journal of Chemistry*, 32, 637-647.
- Kareem S. and Abd-Al-Hussien E. (2012), Adsorption of congo red, rhodamine B and disperse blue dyes from aqueous solution onto raw flint clay, *Baghdad Science Journal*, 9 (4), 680-688.
- Ponnusamy S. and Subramaniam R. (2013), Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology, *International Journal of Industrial Chemistry*, 4 (17).
- Ghati S., Sulaiman I. and Abdulla N. (2017), Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Natural and Modified Bauxite Clays, *Baghdad Science Journal*, 14 (1), 167-180.
- Swan N. and Zaini M. (2019), Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook, *ECOL CHEM ENG S*, 26 (1), 119-132.
- Zhang Y., Bai L., Zhou W., Lu R., Gao H. and Zhang S. (2016), Superior adsorption capacity of Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ core-shell microspheres for removal of congo red from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 219, 88-94.
- Gong Y., Hu Q., Cheng N., Wang T., Xu W., Bia Y. and Yu L. (2015), Fabrication of pH- and temperature-directed supramolecular materials from 1D fibers to exclusively 2D planar structures using an ionic self-assembly approach, *J. Mater. Chem. C*, 3, 3273-3279.
- Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S. and Smith, D. (1960), Studies in adsorption Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 10, 3973-3993.
- Alsenani, G. (2013), Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto calligonum comosum leaf powder, *Journal of American Science*, 9 (8), 30-35.