أستقصاء تأثير درجة حرارة والدالة الحامضية على أمتزاز بعض الصبغات من محاليلها المائية على سطح البولي ستايرين

د.عبد الامير خلف عرط شيماء هادي خضير لقاء حسين كاظم
جامعة بابل/كلية التربية الاساسية جامعة بابل / كلية التربية جامعة الكوفة/ كلية التربية للبنات

الخلاصة :

تناول البحث أحد تطبيقات ظاهرة الامتزاز من المحلول حيث درست قابلية امتزاز بعض الصبغات من محاليلها المائية على سطح البولي ستايرين المذاب في التلوين لغرض تقليل تراكيزها في مياه الشرب، إذ تعد من الملوثات للبيئة المائية.

استخدمت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية في تعيين أيزوثيرمات الأمتزاز ،حيث أوضحت النتائج أن أيزوثيرمات الأمتزاز مشابهة لايزوثيرمات فرندلش ومن النوع (S_2,S_3) وفق تصنيف جيلز (Giles) . بينت نتائج تأثير درجة الحرارة ضمن المدى التجريبي (293-323K) في امتزاز كل من صبغتي كونكو الاحمر وصبغة أريوكروم تي الاسود إن الامتزاز على سطح البوليمر يزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن العملية باعثة للحرارة في حين أوضحت نتائج دراسة تأثير الدالة الحامضية عند PH=(10,7,3) كالآتي : PH 10 > 3 >7 كما تم حساب قيم الدوال الثرموديناميكية الأساسية لعملية الامتزاز من قيم الانثالبي ΔH وطاقة كبس الحرة ΔG والانتروبيΔS وفسرت النتائج في ضوئها.

١- المقدمة Introduction

الأمتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو أيونات على سطح مادة أخرى وتسمى المادة التي يحدث لها الأمتزاز بالمادة الممتزة (Adsorbate) ويدعى السطح الذي يتم عليه الأمتزاز بالمادة المازة (Adsorbent) . يمكن تمييز نوعان من الامتزاز الأول يدعى بالامتزاز الفيزيائي (Physisorption) . إذ ينطوي الامتزاز الفيزيائي على قوى تجاذب طبيعية بين السطح المـاز والذرات أو الأيونات أو الجزيئات التي يتم أمتزازها على السطح ، وهو لا يمتاز بأي خصوصية [١] لأن الذرة أو الجزيئة التي تعاني أمتزازاً فيزيائياً لا ترتبط ارتباطا كيميائياً بالسطح الماز لكنها تشغل مساحة معينة على السطح وتعتمد هذه المساحة على حجم الذرات أو الجزيئات الممتزة . بصورة عامة تكون حرارة الأمتزاز الفيزيـائي أقل من (40 KJ/mol) ، وهو لايحتاج الى طاقة تنشيط . يستفاد من الأمتزاز الفيزيائي في تعيين المساحة السطحية للمواد الصلبة بموجب طرائق معروفة ومعتمدة في دراسة كيمياء السطح [2]. أما النوع الثاني من الأمتزاز فيدعى الأمتزاز الكيميائي، وتميل فيه السطوح الى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم أمتزازها على السطح ، ويمتاز هذا النوع من الأمتزاز بالخصوصية ، إذ يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح أخر عند الظروف نفسها . قد تصل حرارة الأمتزاز الكيـميائي الى أكثر من(80 KJ/mol) وهو يحتاج الى طاقة تنشيط ، وان حدوثه يكون موقعياً لأنه يتم على مواقع الأمتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى[3] .

إن الامتزاز الفيزيائي يميل الى الحدوث في درجات حرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة عند الظروف المناسبة أما الأمتزاز الكيميائي فيحدث في درجة حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة ، أي أن درجة الحرارة تلعب دوراً مهماً في حدوث الأمتزاز فقد يحدث الأمتزاز الفيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول الى كيميائي عند درجة الحرارة العالية كما في حالة أمتزاز الهيدروجين على سطح النيكل [٤] .

يتغير السلوك الأمتزازي أعتماداً على شكل السطح المستخدم وطريقة تحضيره وبنيته ويعتمد ذلك بشكل كبير على معالجة السطح قبل استخدامه في عملية الأمتزاز فمثلاً في حالة الكربون المنشط فأن الأكسدة الجزئية لسطح الكربون تؤدي الى نقصان الكمية الممتزة عليه [٤] .

يعرف أيزوثيرم الامتزاز بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما وتركيز الاتزان للمادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة . وتفيد أعتمادية الأيزوثيرم على درجة الحرارة في استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة عملية الأمتزاز وظروفها كما تفيد أيزوثيرمات الأمتزاز في الحصول على القيم الثرموديناميكية الخاصة بعملية الأمتزاز.

يعد البولي ستايرين من البوليمرات الزجاجية Polymers Glasses المهمة صناعياً، بدأ إنتاجه صناعياً في أواخر الثلاثينات من القرن العشرين وهو من البوليمرات الرخيصة نسبيا و يعد من البلاستيكات المطاوعة للحرارة تبلغ درجة انتقاله الزجاجي 80°C. وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد ويذوب في العديد من المذيبات وله الكثير من الاستعمالات البلاستيكية كصناعة الأغراض المنزلية والبلاستيك المسامي الصلد، ومن استعمالات البولي ستايرين المحولة إلى لدائن منها أكياس ورقائق التغليف، واجزاء السيارات ،الأواني والعبوات والقناني بمختلف أنواعها ، الحقائب وصناديق الأمتعة ، لعب الأطفال أنابيب المياه وإطارات أبواب الثلاجات والمجمدات وغيرها[6,5]

ونظرا لما يتمتع به البولي ستايرين من سعة امتزاز واسعة وفعالة لإزالة ملوثات الصبغات من المياه جاءت الدراسة الحالية إسهاما منها في تحقيق هذا الغرض في إزالة مخلفات الأصباغ من المياه بأساليب متقدمة تتضمن استخدام الطرائق التحليلية والطيفية.

٢- الجانب النظري Theoretical Part

أقترح لانكماير عام 1918 م معادلة لتفسير ظاهرة الأمتزاز بالاعتماد على افتراضات نظرية مفادها أن الأمتزاز يكون من طبقة واحدة وقد استبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة والسطح ، إذ تزداد كمية المادة الممتزة سريعاً في بداية الأمتزاز ثم تبدأ بالثبات تدريجياً بسبب التهيج الحراري مؤدية الى ما يعرف بالابتزاز (Desorption) وهو العملية المعاكسة للأمتزاز[٧] وعندما تتساوى سرعة الأمتزاز R_a مع سرعة الابتزاز R_d تكون العملية في حالة توازن ، وإذا رمزنا الى الجزء المغطى من السطح بجزيئات المادة الممتزة نسبة الى السطح الكلي للمادة المازة بالرمز (θ) فأن الجزء غير المغطى في أي وقت يكون ($1-\theta$) وهكذا فأن سرعة الأمتزاز تعتمد أما على الضغط P في حالة أمتزاز الغازات على المواد الصلبة أو على تركيز المحلول عند الاتزان C_e mg/L في حالة الأمتزاز من المحلول على المواد الصلبة ، وعلى عدد المواقع الفعالة غير المغطاة ($1-\theta$) N . إذ N تمثل العدد الكلي للمواقع الفعالة ، فإذا كان (K_a) يمثل ثابت سرعة الأمتزاز و(K_d) ثابت سرعة الابتزاز[8] فأن:

$$(R_a) = K_a P N (1-\theta) \quad \text{..... (1)}$$

$$(R_d) = K_d N \theta \quad \text{..... (2)}$$

$$K_d P N (1-\theta) = K_d N \theta \quad \text{..... (3)}$$

$$\theta = \frac{aP}{1+aP} \quad \text{..... (4)}$$

$$a = \frac{K_a}{K_d}$$

حيث

تسمى المعادلة (4) بمعادلة لانكماير لأمتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة.

ولأن الكمية الممتزة بالنسبة الى وحدة المساحة أو كتلة المادة الممتزة (Y) تتناسب مع الجزء المغطى من السطح فان[8] :-

$$Y = k\theta = \frac{kaP}{1+aP} = \frac{\mathrm{K}P}{1+aP} \qquad \text{..... .... (5)}$$
$$\mathrm{K} = ka$$

حيث (a, K) ثوابت لانكماير.

ويمكن كتابة المعادلة (5) بالنسبة للأمتزاز من المحلول بالشكل الآتي :

$$Q_e = \frac{\mathrm{K}C_e}{1+aC_e} \qquad \text{.....(6)}$$

إذ أن Q_e تمثل الكمية الممتزة (mg/ g)، وبترتيب المعادلة (6) نحصل على :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{\mathrm{K}} + \frac{a}{\mathrm{K}}C_e \qquad \text{..... (٧)}$$

وبرسم $\frac{C_e}{Q_e}$ مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{a}{\mathrm{K}}$ وتقاطع مقداره $\frac{1}{\mathrm{K}}$ ومن قيم الميل والتقاطع يمكن حساب ثوابت لانكماير (a, K) .

تعتبر معادلة فرندلش من أهم المعادلات الأيزوثيرمية المستعملة بنجاح في حالة الأمتزاز من المحلول، إذ تمثل التغير في مقدار المادة الممتزة في وحدة المساحة أو الكتلة للمادة المازة مع تركيز الاتزان :-

$$Q_e = K_F\ C_e^{\,1/n} \qquad \text{.....} \qquad (8)$$

حيث K_F n ,ثوابت فريندلش التجريبية تعتمد قيم هذه الثوابت على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة .و يمكن حسابها بأخذ لوغاريتم المعادلة (8):

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\ \log C_e \qquad \text{..... (9)}$$

وبرسم $\log Q_e$ مقابل $\log C_e$ نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{1}{n}$ يعد مقياساً لشدة الامتزاز ، وتقاطع $\log K_F$ الذي يكون مقياساً لسعة الأمتزاز [8, ٩]

تم حساب قيم ΔH من ميل العلاقة الخطية بين $\log Xm$ مقابل مقلوب درجة الحرارة ΔH استناداً لمعادلة (Vant -Hoff- Arrhenius Equation) [٩,١٠]:

$$\log Xm = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + Con. \qquad \text{.....(10)}$$

حيث $\log Xm$ تمثل لوغاريتم أعظم كمية ممتزة (mg/g) ، Con. ثابت معادلة فانت هوف ، T درجة الحرارة بالكلفن و R الثابت العام للغازات.

كذلك تم حساب قيمة ΔG من المعادلة [٩،١٠]:

$$\Delta G = -RT \ln(\frac{Qe}{Ce}).....(11)$$

وحسبت قيم الانتروبي ΔS والتي تشير الى وضعية الجزيئات الممتزة على السطح وفق المعادلة [٩،١٠].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.....(12`)$$

٣- الجانب العملي Experimental Part

اولا : تهيئة البولي ستايرين

حضر محلول البولي ستايرين بوضع كمية مقدارها 5g من المادة في دورق زجاجي بحجم 250ml ويضاف إليه المادة المذيبة التلوين تدريجيا بنسبة15 ml ويخلط مع ارتفاع درجة الحرارة باستخدام خلاط ميكانيكي نوع (Electronic Heidolph RZR 2050) بسرعة 450rmp. وبعد ذلك يوضع في مسخن حاضن Heating Muntlle لدرجة ^oC 100 ولمدة 30. min ثم يصب في حاوية زجاجية أسطوانية بسمك mm(3-5) وقطر بحدود cm (10-15) ويترك في حاوية تفريغ Discattor Vacuum محتوية على مادة ماصة الرطوبة Silica Gel ، بعد ذلك يحفظ في حاوية Incubator بدرجة حرارة ^oC (30-35) . يطحن الناتج باستخدام تقنية الطحن بالكرات لمدة 7hr ثم تجرى عليه عملية النخل بحجم حبيبي μm ١٠٠ لأغراض البحث.

و يوضح الجدول (١) المواد المستخدمة وبعض خصائصها الفيزيائية [١١] .

الجدول (١) يوضح المواد المستخدمة وبعض خصائصها الفيزيائية

المواد المستخدمة	المعادلة الكيميائية	الوزن الجزيئي g/mole	النقاوة%	الكثافة g/cm3	المصدر
Polystyrene	$-CH_2-CH-$ C_6H_5 |	**50000-300000**	**99%**	**1.04-1.09**	**Faluka**
Toluene	$C_6H_5CH_3$	**92.14**	**99%**	**0.866**	**Hanaover**

ثانيا :الصبغات المستعملة

استعملت في هذه الدراسة صبغة ألـ Congo red وصيغتها الكيميائية $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ بالوزن الجزيئي ٦٩٦.٦٧ gm/mole المصنع من شركة Fluka . وصبغة Eriochrome Black T وصيغتها الكيميائية $C_{20}H_{13}N_3O_7S$ بالوزن الجزيئي ٤٦١.٣٩ g/mole المصنع من شركة Fluka لغرض اختبار سبل إمكانية إزالتها من محاليلها المائية[١٢].

٤- النتائج والمناقشة : Results and discussion

درست ظاهرة أمتزاز صبغتي كونكو الاحمر وصبغة أريو كروم تي الاسود على سطح البولي ستايرين بدرجة حرارة 293K وتم حساب الكمية الممتزة المقابلة لكل من قيم تراكيز الاتزان شكل (١) بهدف إعطاء الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز، إذ تبين أنها من النوع S_2 و S_3 وفق تصنيف جيلز. يلاحظ من هذه الايزوثيرمات أن الامتزاز يزداد بزيادة تركيز الاتزان وهذا يدلل بأن الامتزاز يتبع معادلتي لانكماير و فرندلش. وللتاكد من صحة هذا الاستنتاج تم تعويض قيم

Qe و Ce في العلاقة الخطية لمعادلتي فرندلش ولانكماير والأشكال (3,2) تؤكد صحة الاستنتاج، إذ تم حساب ثوابت المعادلتين كما في الجدول (٢) ، وقد وجد أن كمية أمتزاز الصبغات على سطح البوليمر يتبع الترتيب الآتي :

Congo Red > Eriochrome Black T

إن سبب ارتفاع كمية الامتزاز هذه يعود الى وجود مجموعة ساحبة للالكترونات(SO_3^-) التي تزيد من تقلب غيوم الشحنة الالكترونية للحلقة وقد يرجع ذلك الى التأثير المثير لمجموعة (SO_3^-) التي تعمل على تقليل الكثافة الالكترونية مما يؤدي الى زيادة الألفة الالكترونية للحلقة الاروماتية المرتبطة بها [١٣]، بالإضافة الى الوزن الجزيئي العالي مقارنة مع E.B.T الذي يلعب دورا في خفض قطبيته والى نقصان درجة التأين في المحلول لذلك نجد ارتباطه عالي، بينما أمتزاز صبغة E.B.T يكون اقل امتزازاً ويعود لتكوينه أواصر هيدروجينية مع الماء التي تزيد من قابلية ارتباطه بالماء أكثر من السطح وكذلك لتوجه الجزيئة بصورة مائلة واحتلالها مساحة سطحية كبيرة وزيادة التنافرات الالكتروستاتيكية بين المادة الممتزة ومواقع السطح[١٣,١٤] .

الشكلين (4 , ٥) تظهران تأثير عامل درجة الحرارة في أمتزاز كل من صبغتي C.R و E.B.T على سطح البوليمر في المدى الحراري K (293-323) . تشير النتائج الى أن العملية باعثة للحرارة (Exothermic process) اذ ان قيم ΔH سالبة ، وهذا دليل على وجود عملية الامتصاص فضلا عن عملية الامتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة تنتشر الجزيئات الممتزة على السطح داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها [١٥]. وان القيم السالبة ΔG تشير الى تلقائية الامتزاز(Non Spontaneous) ،أما القيم السالبة لـ ΔS تشير الى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح الماز نتيجة ارتباطها به أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل إذ تترتب على السطح في مواقع وقنوات محددة وتأخذ نسقاً محدداً [١٦,١٧]. والجدول (٣) يوضح القيم الثرموديناميكية سالفة الذكر لامتزاز الصبغات عند ٢٩٣K.

الشكلين (٦ و ٧) تظهران تأثير الدالة الحامضية في أمتزاز كل من صبغتي C.R و E.B.T على سطح البولي ستايرين عند قيم مختلفة من PH(10,7,3). أوضحت النتائج أن امتزاز الصبغات يزداد مع تغير الدالة الحامضية حسب الترتيب الآتي 7 < 3 < PH 10 . إن سبب ذلك يعود الى أن قيمة الدالة الحامضية تؤثر في مواقع الامتزاز الفعالة على السطح الماز ففي زيادة الامتزاز للوسط القاعدي يدل على زيادة فعالية المجاميع الحامضية بينما تقل فعالية المجاميع القاعدية بالإضافة الى ذلك حدوث التأثيرات من قوى فاندرفالز وقوى تجاذب الكتروستاتيكي بين المادة الممتزة ومواقع الامتزاز على السطح ، إما زيادة الامتزاز للوسط ألحامضي يعود لزيادة عدد الايونات الموجبة التي تتوجه الى المجاميع المعوضة بالحلقة[١٨].

جرى تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاصية (λ_{max}) للمحاليل المائية للصبغات Congo Red, Eriochrome Black T التي شملتها الدراسة عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستعمال مطياف الاشعة المرئية / فوق البنفسجية-UV-visible recording spectrophotometer type shimadzu(U.V.,100 (20 وضمن المدى (200-800nm) . والجدول (٤) يبين قيم λ_{max} للاصباغ قيد الدراسة.

٦-١ الاستنتاجات Conclusion

١- إن شكل الايزوثيرمات التي تم التوصل إليها من امتزاز الصبغات قيد الدراسة على سطح البولي ستايرين يتبع معادلتي فرندلش ولانكماير وهي من النوع (S_2,S_3) حسب تصنيف جيلز.

٢ – لقد وجد إن قابلية سطح البولي ستايرين على أمتزاز الصبغات يتبع الترتيب الآتي :

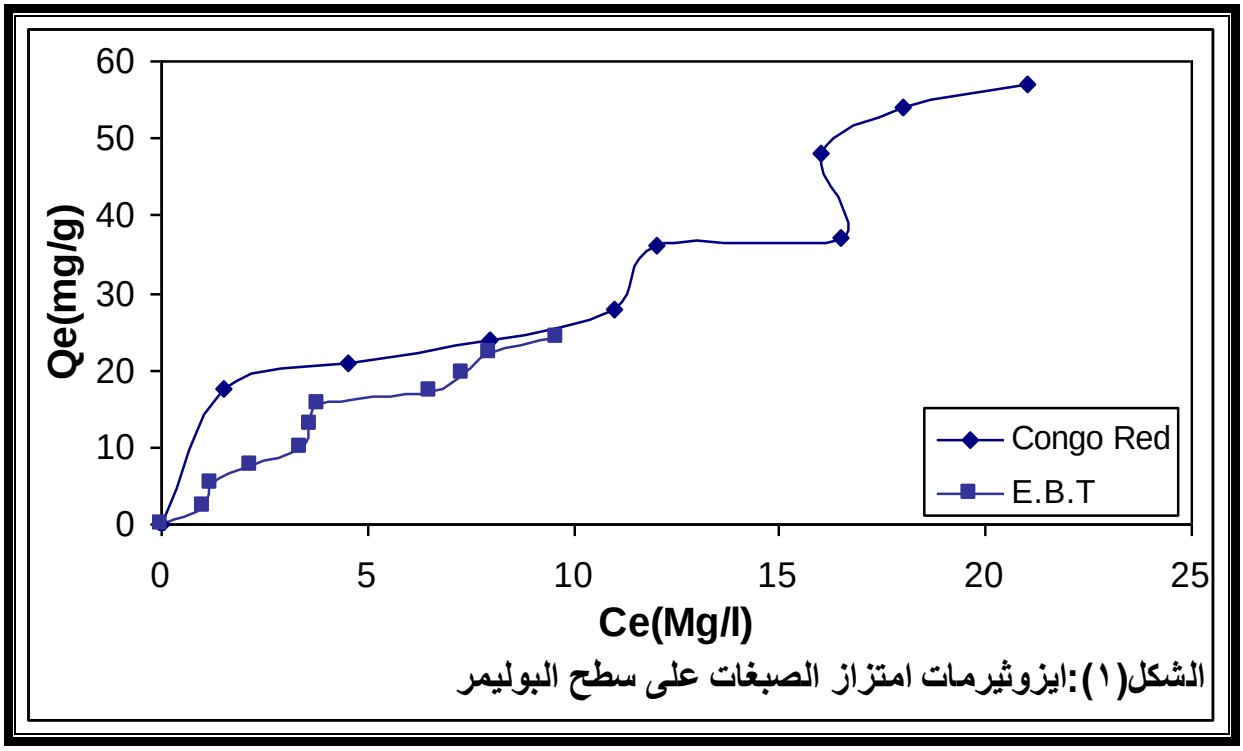
Congo Red > Eriochrome Black T

وان هذا الترتيب في فعالية السطوح لا يتغير بتغير ظروف الأمتزاز .

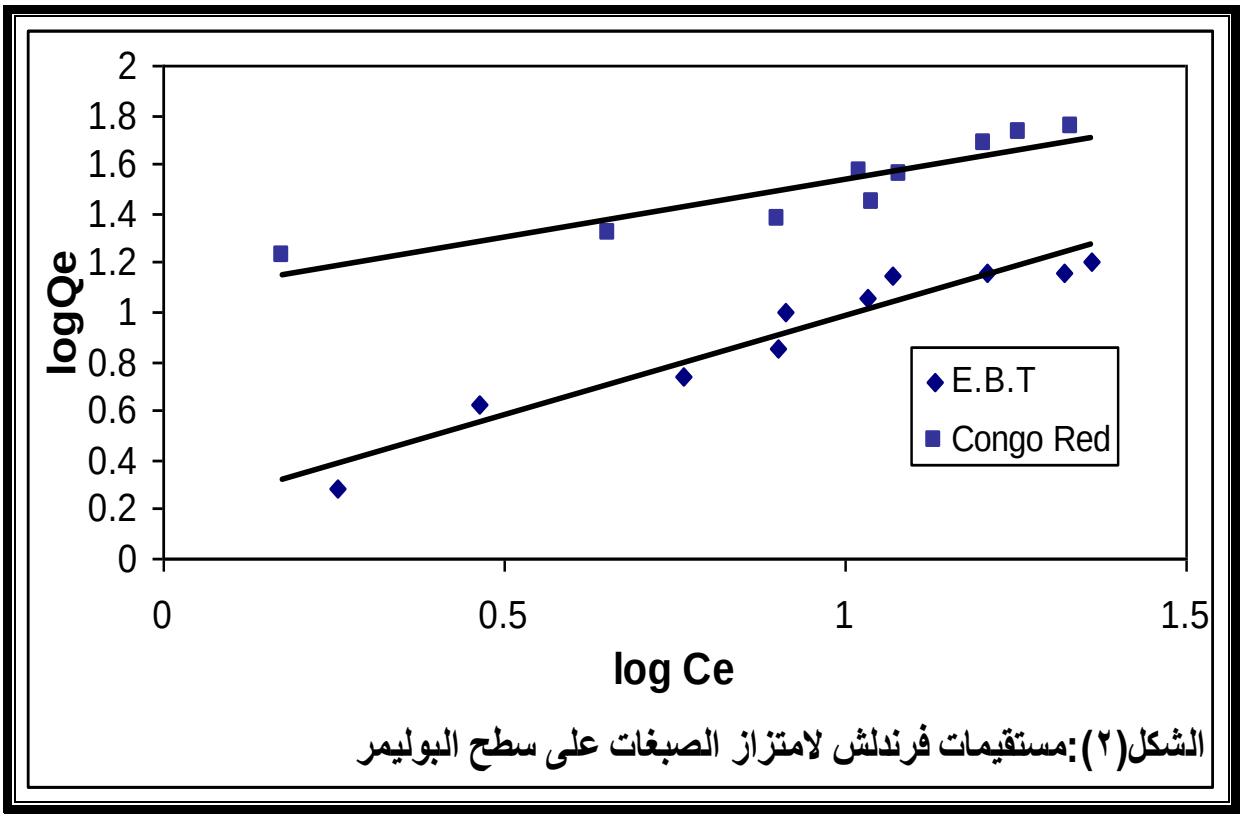
٣- بينت النتائج تأثير درجة الحرارة في الامتزاز حيث وجد أنها باعثة للحرارة ،تلقائية ،وان الجزيئات الممتزة أكثر أستقرارا على السطح من المحلول.

٤- أوضحت النتائج أن امتزاز الصبغات يزداد مع تغير الدالة الحامضية حسب الترتيب الآتي

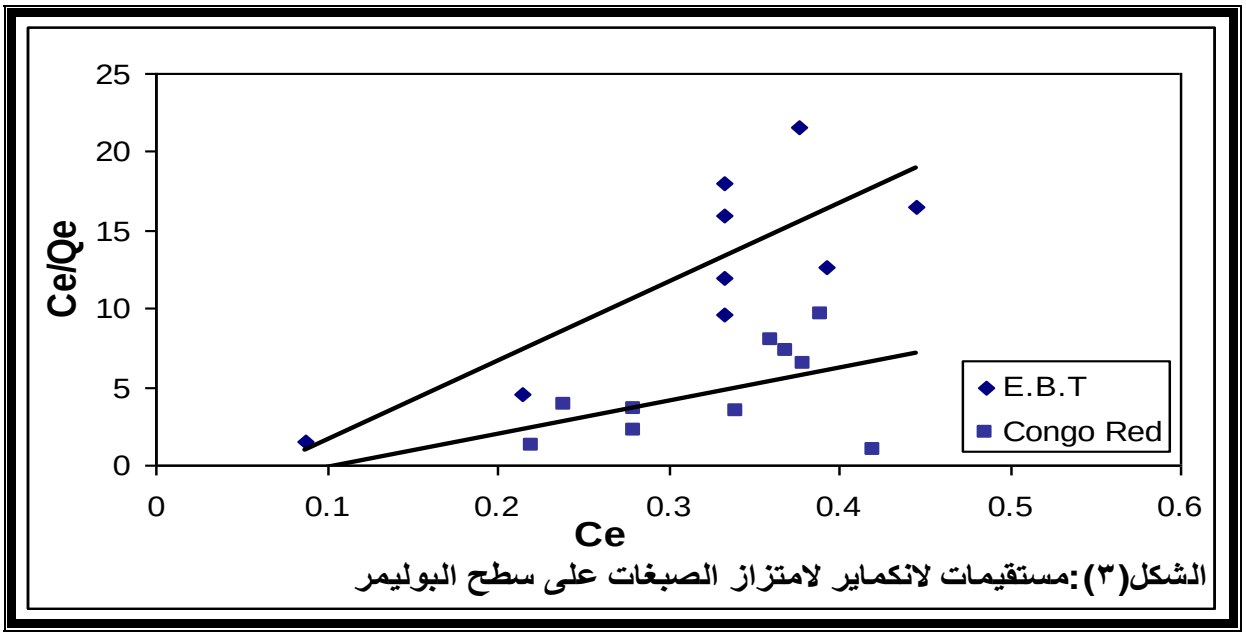
PH 10 > 3 > 7 .



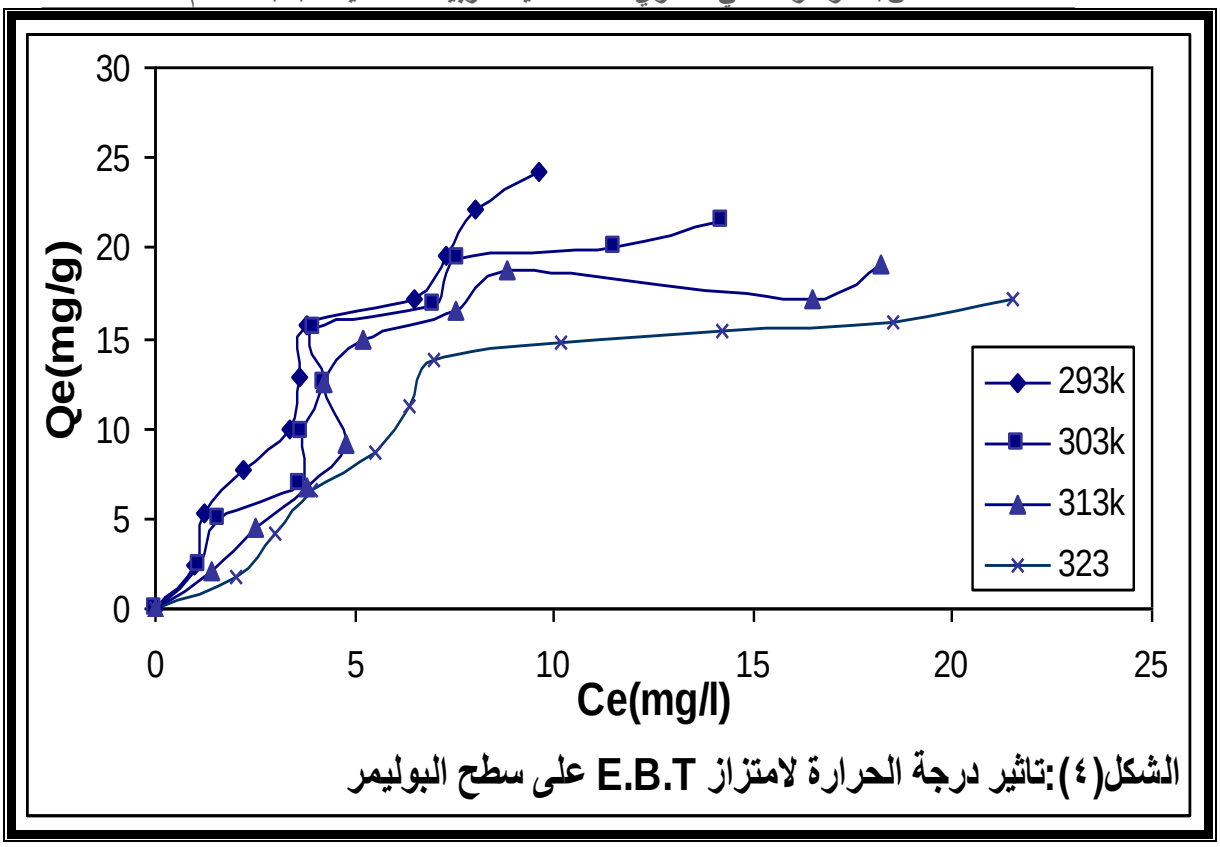
الشكل(١):ايزوثيرمات امتزاز الصبغات على سطح البوليمر



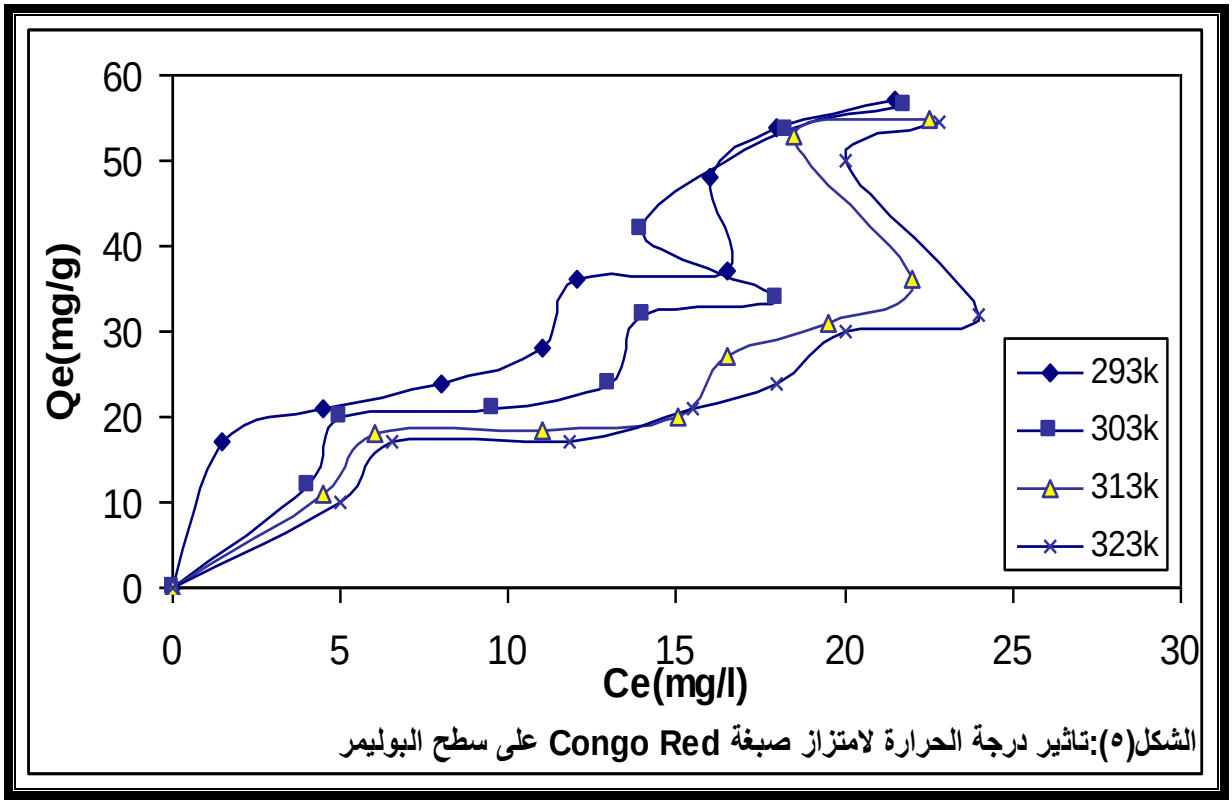
الشكل(٢):مستقيمات فرندلش لامتزاز الصبغات على سطح البوليمر



الشكل(٣):مستقيمات لانكماير لامتزاز الصبغات على سطح البوليمر



الشكل(٤):تاثير درجة الحرارة لامتزاز E.B.T على سطح البوليمر



الشكل(٥):تاثير درجة الحرارة لامتزاز صبغة Congo Red على سطح البوليمر

الجدول (٢) يوضح قيم ثوابت فرندلش ولانكماير للصبغات قيد الدراسة

Dye	n	Log K_f	a	K
C. R	1.31	0.72	-9.598	-0.454
E.B.T	0.8602	0.63	-14.750	-0.294

الجدول (3) يوضح قيم (ΔH),(ΔG),(ΔS) بدرجة حرارة 289kللصبغات

Dyes	ΔH(KJ.mol)	ΔG(KJ.mol)	ΔS(J.mol)
C. R	-9.850	-2.375	-0.02
E.B.T.	-7.658	-2.225	-18.79

جدول (٤) قيم λ_{max} للاصباغ قيد الدراسة

Dyes	λ_{max}	
	Literature	Obsorv.
E.B.T	505	515
Congo Red	498	500

المصادر Refrences

١.مولود ،بهرام خضير ،حسين علي السعدي ،و حسين احمد شريف الاعظمي ((علم البيئةوالثلوث)) جامعة بغداد، (١٩٩١).

٢.مياده عيسى، التخلص من الاصبغة الملوثة للمياه الصناعية بواسطة ازالتها بالحفز الضوئي لثنائي اكسيد التيتانيوم في محلول معلق ،رساله ماجستير ،كليه العلوم ،جامعة دمشق (٢٠٠٥).

3.Annadurai G.,Sivakumar T. and Rajesh Babu S.,J.Chem.Eng.India Vol.(23),N(2), pp 167-173,(2000).

٤- صالح ،جلال محمد ، كيمياء السطح، الطبعة الثانية ،جامعة بغداد ، كلية العلوم،ص٢٦-٢٢،(١٩٩٢).

٥- ال آدم ، كوركيس عبد و كاشف الغطاء، حسين. "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، جامعة البصرة- كلية العلوم، (1983).

٦- البيريادي ، ذنون محمد عزيز ، " الكيمياء العضوية للدائن وتشخيصها " ، جامعة بغداد / كلية العلوم ، (١٩٩٠) .

٧- ا.د كوركيس عبد ال ادم "الكيمياء الصناعية " جامعة الموصل ، الطبعة الاولى (١٩٨٦) .

٨- الجبوري،زينب نايف محمد،دراسة امتزاز بعض المركبات العضوية على سطح الصخورالسليسية ، اطروحة ماجستير، كلية التربية للبنات ،جامعة الكوفة ،(٢٠٠١).

9-Iqbal M.J.and Ashiq M.N.,J.of Research, Vol(18)No (2), 91-99.(2007).

10- Al-Banis T,A.,Hela D.G,Sakellaride T,M and Danis T.G.,J.Chem., Vol(2) , No. 3, pp.237-244(2002).

١١- بيريادي، ذنون محمد عزيز وال آدم ، كوركيس عبد. "كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث"، جامعة بغداد- كلية العلوم، ص: 171-23. (1989)

12-Guiza S.,M.Bagame, A.H,Al-Soudani, Benhamore. Sci, Tech.Vol(22), pp245-255,(2004).

13-Rovi.V.P.Jasra.R.V.and Bhat J.S.G.Chem.Technol, Biotechnol;71,173-179, (1998).

14- Grimos S.,Gangnlib and Choud Harg ., J.Chem.Tech & Biotech, Vol(77), pp. 767-770, (2002).

15- Markovskal.,V.Meshko,V.Noveski and M.Marinkovski; J.Serb.Chem. Soc ., 66(7)pp463-475,(2001).

16-Shaobin W..Boyjoo Y.,Dhoueib A.and Z.H.Zhu,Dep.of Chem.Engineeing water Reaearch ,39,pp.129-138(2005).

17-Janos,P., Buchtova , H., Ryznarova, M.Sorption of Dyes From aqueous solution onto Fly Ash. Water Res.37,pp(4938-4944),(2003).

18-Al-Banis T,A.,Hela D.G,Sakellaride T,M and Danis T.G.,J.Chem., Vol(2) , No.(3), pp.237-244(2002).