

إزالة بعض الأصباغ من محاليلها المائية باستعمال مسحوق قشور البيض

بشائر جواد كاظم
قسم علوم الأغذية – كلية الزراعة – جامعة الكوفة

الخلاصة:

تضمن موضوع البحث دراسة إيزوثيرمات الإمتزاز لصبغات (Fuchsin basic) و (Birlliant Green)، باستعمال مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية – وكانت إيزوثيرمات الصبغات مشابهة لإيزوثيرمات فرندلش ولانكمير من نوع (S₃, L₃) وفق تصنيف جيلز (Giles). وأجرى دراسة تأثير درجة الحرارة ضمن المدى الحراري التجريبي (298-328k) في عملية إمتزاز الأصباغ على سطح قشور البيض، فقد أوضحت النتائج أن إمتزاز صبغة (Fuchsin basic) تزداد بزيادة درجة الحرارة أي ان التفاعل ماص للحرارة (endothermic) (أي حدوث إمتزاز وامتصاص)، بينما إمتزاز صبغة (Birlliant Green) تقل بزيادة درجة الحرارة أي أن التفاعل باعث للحرارة (Exothermic). كما تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية على سعة الإمتزاز، إذ وجد أنها تتبع الترتيب الآتي: بالنسبة لصبغة (Fuchsin basic) $3 > 10 > 7$ pH، أما صبغة (Birlliant Green) فتتبع الترتيب الآتي $7 > 10 > 3$ pH.

المقدمة:

يواجه الإنسان في العصر الحالي مشكلة كبيرة تحتاج إلى تظافر الجهود في الحد منها ومعالجتها ألا وهي تلوث البيئة ويزيد المشكلة خطورة الإنسان الذي له الدور الواضح في زيادة هذه المخاطر من خلال نشاطاته المختلفة التي أصبحت تهدد الحياة البشرية، كما إن تلوث البيئة له علاقة وطيدة بالتوسع السكاني في العالم^[20]. إن اللون الكدر والطعم والرائحة هي نواتج أو ظواهر لمواد موجودة في الحياة والإنسان يرغب في الحصول على حياة تخلو من هذه الصفات أو على الأقل تقدير تكون ضمن الحدود المقبولة من الناحية النفسية والصحية، ولكن هل حققت عملية تصفية المياه هذا الطلب، لقد شهدت مصادر المياه العذبة تدهوراً كبيراً في الأونة الأخيرة ربما كان قبل ظهور أنواع جديدة من الملوثات بسبب التقدم التكنولوجي، وتسرب بعض المعادن إلى المياه العذبة منها الحديد والمنغنيز إلى جانب المبيدات الحشرية المستخدمة في الأراضي الزراعية والتي تؤدي إلى الإصابة بأمراض معدية مختلفة^[30]. ويمكن ملاحظة أنواع عدة لتلوث المياه منها التلوث الكيميائي والتلوث العضوي والتلوث الحراري والتلوث الإشعاعي^[31]. وتشير تقارير منظمة الصحة العالمية إلى أن معظم الأمراض المنتشرة في الدول النامية ناتجة عن تلوث مياه الشرب لذا قام عدد من الباحثين باستخدام طرق معالجة المياه الصناعية^[23]،^[14] ومنها التركيز sedimentation والتخثير coagulation والترشيح Filtration والتعقيم sterilization. تعد طريقة الإمتزاز على السطوح الصلبة المسامية من الطرائق الشائعة في تنقية المياه الملوثة، فقد أجريت طرائق بحثية عديدة على السطوح السامية منها الرماد المتطاير^[8] والخشب والسليولوز^[22]،^[16] والكاربون المنشط^[5]،^[13]،^[17] وغللاف النخلة مع الكاربون المنشط^[18] والسليكا^[10] وعلى مخلفات القمح^[21] وقشور الجوز وقشور المشمش^[1] وعلى مخلفات الذرة الصفراء^[9] و^[19] ففي هذا البحث تم إستعمال قشور البيض وكمادة مازة ومستقرة حرارياً في إمتزاز الاصباغ المستعملة في الدراسة.

الجزء العملي Experimental part

الأجهزة المستعملة والمواد الكيميائية:
1- سجلت أطيايف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV- visible) باستعمال الأجهزة الآتية:

a- APEL- PD – 303 UV . visible, Japan .

b- UV – visible spectrophotometer shimadzu (U.V, 700), Japan).

2- فرن تجفيف: Laboratory oven Memmert / w. Germany.

3- ميزان كهربائي حساس نوع: Electronic balance Sartorius / w. Germany .

4- جهاز طرد مركزي نوع: centrifuge, Magafuge 1.0, Herouse sepatetch .

HANNA, PH-meter, Instrument, Portugal.

5- جهاز قياس الأس الهيدروجيني من نوع :

6- حمام مائي مزود بجهاز رج من نوع :

Shaking inductor. GCA/ precision scientific Chicago, USA.

جميع المواد الكيميائية المستعملة كانت على درجة عالية من النقاوة .
المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة :

1-Birlliant Green

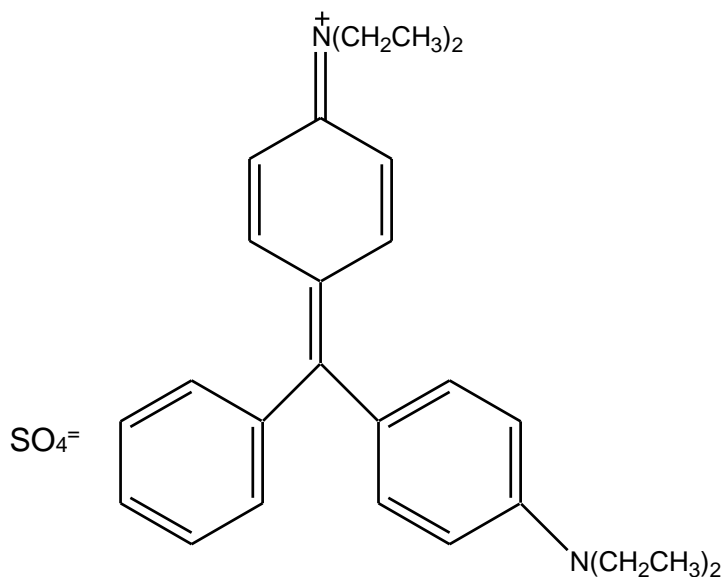
Empirical formula : $C_{27}H_{34}N_2O_4S$

Molar mass 482.65

Source : Merck

Class : T. A. M.

Solubility : water



2 Fuchsin basic :

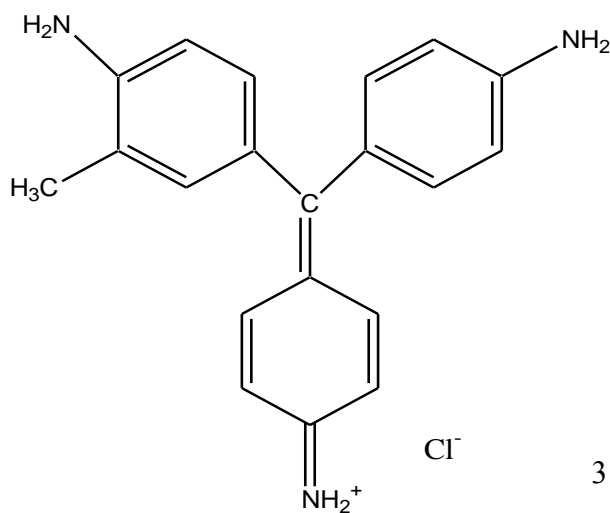
Empirical formula : $C_{20}H_{20}N_3Cl$

Molar mass : 337.86

Source : B. D. H.

Class : T. A. M

Solubility : water + Alcohol



3

- قشور البيض :

تم غسل القشور بالماء المقطر بعد ذلك خضعت إلى التجفيف لمدة ساعتان بواسطة فرن بدرجة (105C°) لتصبح ذات مساحة سطحية عالية. ووضعت في قناني لأغراض الإستعمال بدون أي إضافة كيميائية أو فيزيائية^[2].

تحضير المحاليل : preparation of solutions

حضرت محاليل الصبغات المدروسة وذلك بإذابة (0.1) gm من كل صبغة في (1) لتر ماء مقطر وذلك لتحضير المحاليل بتركيز 100 ppm ومن هذه المحاليل تم تحضير المحاليل المخففة حسب نوع الصبغة وبتراكيز تراوحت من (3-21) ppm كم تم تحضير محاليل لتغيير الأوساط من pH = 3 إلى pH = 10 عن طريق تحضير المحاليل الآتية :
تم تغيير المحاليل الدائنة بتركيز (0.01) مولاري من إذابة (0.53) غرام من كلوريد الأمونيوم في (1) لتر من الماء الأيوني المقطر لمرتين وتم الحصول على الأس الهيدروجيني المطلوب وقد حضرت المحاليل على مدى (3-10) .
تعيين λ_{max} ومنحنى المعايرة لكل صبغة :

لأجل تعيين الطول الموجي لكل صبغة من خلال إجراء المسح الطيفي الإلكتروني باستخدام التركيز المناسب لكل صبغة ومقارنته مع الأدبيات^[3] ، وفق الجدول (1) تم المسح باستعمال جهاز مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية وضمن المدى (200 - 800 nm) كما مبين في الشكلين (1) و(2) أن الطول الموجي الأعظم لصبغة Birlliant Green هي (620) نانوميتر وصبغة Fuchsi basic هي (535) نانوميتر وتم إعداد منحنى المعايرة كما في الأشكال (3) و(4) و(5) وذلك عن طريق تحضير عشرة تراكيز متقاربة ضمن المدى (30 - 3) ppm وحسب نوع الصبغة ثم سجل الإمتصاص لكل تركيز تم تحضيره وبعدها رسم المنحنى القياسي بين Absorbance والتركيز concentration ومن ثم أجريت عملية التصحيح من رسم المنحنيات باستعمال طريقة المربعات الصغرى (Least square method)^[4].
تعيين أيزوثيرمات الإمتزاز :

ولغرض إيجاد أيزوثيرم الإمتزاز تم تحضير عشرة محاليل من كل صبغة بتركيز (30-3) ppm في قناني حجمية سعة (100) ml ثم أخذ منها (25) ml ووضعت في تماس مع (0.1) gm من قشور البيض في ورق مخروطي سعة (50) ml مجهز بسداد محكم ووضعت في حمام مائي مزود بجهاز رج مسيطر على درجة حرارته لمدة نصف ساعة وبدرجة حرارة (298k) ثم تركت المادة لتركد وبعدها أخذ الرائق ووضع في أنابيب إختبار وبعدها وضعت في جهاز الطرد المركزي لمدة نصف ساعة وبسرعة (3000 rpm) وقيست إمتصاصية النماذج بجهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لحساب كمية المادة المتزة وكما يأتي^[12]

$$Q_c = \frac{(C_o - C_e) V_{sol}}{M}$$

إذن :

Q_e = كمية المادة الممتزة (mg/g)

C_o = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L) .

C_e = التركيز عند الإمتزاز لمحلول المادة الممتزة (mg/L) .

V_{sol} = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L) .

M = وزن المادة المازة (g) .

النتائج والمناقشة : -

يتبين من الشكل (6) أيزوثيرمات امتزاز الصبغتين من محاليلها المائية على سطح قشور البيض وبدرجة حرارة (298 K) ودالة حامضية 10, 3, 7 = pH وبحسب تصنيف جيلز ومقارنة الشكل العام لأيزوثيرمات الامتزاز وجدرانها من الصنف (S, H) ، فالنسبة لصبغة Brilliant Green تتبع الصنف (S₃) ، وصبغة Fuchsin basic تتبع الصنف (L₃) وهذا يطابق أساسيات لانكماير بالنسبة للصنف (L) وأساسيات فرنديلش بالنسبة للصنف (S) ، كما يمكن الإستدلال من هذه الأيزوثيرمات إلى تداخل المادة الممتازة بالسطح الماز عبر أنواع من القوى [15] فالصبغات بطبيعتها مركبات عضوية تحتوي على مجاميع ساحية ودافعة للألكترونات التي لها تأثير في كمية الامتزاز، والسطح الماز المستخدم هو قشور البيض يحتوي على نسبة حوالي 55% كاربونات الكالسيوم و(3-15)% لكنين والبقايا الأخرى تتكون من مواد بروتينية والتي تكون غالبيتها نايتروجين وفوسفور وبوتاسيوم وكبريت إضافة إلى مركبات أخرى لا تذاب في الماء مثل السكريات والأحماض الأمينية [6] ، حيث إن الشحنات السالبة والموجبة موزعة على السطح إذ تنشأ عن هذا السطح قوى فيزيائية مختلفة منها التأصر الهيدروجيني الذي يحدث بين المجاميع الوظيفية الفعالة في المركبات الممتازة (الأصبغ) ومجاميع الهيدروكسيل الموجودة على السطح فضلاً عن قوى التجاذب الألكتروستاتيكية وقوى الحدث ثنائية القطب [11] وجرت معالجة بيانات امتزاز الصبغات في ضوء معادلاتي فرنديلش ولانكماير اللوغارتمية [15].

$$\text{Log } Q_c = \log K_f + 1/n \log C_e \dots\dots\dots (1)$$

وعند رسم Q_c مقابل $\log C_e$ نحصل على خط مستقيم له ميل $1/n$ الذي يكون مقياساً لشدة الامتزاز، أما التقاطع $\log K_f$ يعتبر مقياساً لسعة الامتزاز كما في الجدول (3) والشكل (7) أما معادلة لانكماير فهي :

$$C_e / Q_c = 1/k + (a/k) \cdot C_e \dots\dots\dots (2)$$

وهي الصيغة الخطية لمعادلة لانكماير حيث a , k ثوابت لانكماير والتي يمكن الحصول عليها برسم C_e / Q_c مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله a/k وتقاطعته $1/k$ كما في الشكل (8) . كما بين الجدول (3) قيم الثوابت المدروسة من معادلة لانكماير .

تم حساب قيم ثوابت فرنديلش وفق الجدول(3) حيث تمثل (adsorption capacity)kf وكانت قيمة k_f لصبغة Brilliant Green أكثر من قيمة k_f لصبغة Fuchsin basic وهذا يعني سعة امتزاز صبغة البرلنت الاخضر على سطح قشور البيض أكثر من الصبغة الأخرى ، كما تم حساب قيم n (adsorption coefficient) حيث كانت الفة صبغة Fuchsin basic على البقاء في المذيب افضل ما تمتز على السطح اذا ماقورنت قيمتها بصبغة البرلنت الاخضر . كما تم حساب قيم ثوابت لانكماير kl (adsorption capacity) وكانت قيمة kl لصبغة البرلنت الاخضر Brilliant Green أكثر من قيمة kl لصبغة Fuchsin basic وهذا يدل على زيادة امتزاز الصبغة على السطح . بالإضافة الى ايجاد قيم (a) (anergy of adsorption) كما تم حساب قيم R^2 (Correlation coefficients) والتي تعطي اي المعادلتين افضل في وصف ايزوثيرم الامتزاز وكانت قيم R^2 لمعادلة لانكماير أكثر من قيم R^2 لمعادلة فرنديلش . لذلك كانت معادلة لانكماير ملائمة لوصف ايزوثيرم الامتزاز [24].

وقد لوحظ من الجدول (2) والشكل (6) أن كمية امتزاز صبغة Brilliant Green اعلى من كمية امتزاز صبغة Fuchsin basic والسبب يرجع إلى الوزن الجزيئي العالي لصبغة البرلنت الأخضر والذي يعمل على خفض قطبيته ودرجة تأينه واطنة [23] ويمكن الإستدلال عليه من شكل ايزوثيرم الامتزاز من نوع (S₃) حسب تصنيف جيلز (Giles) والذي يكون توجه الجزيئة بشكل عمودي Perpendicular orientation على السطح إذ هناك إحتمال من أنها ترتبط من طرف واحد . بالسطح لذلك سوف يحتل مساحة سطحية أقل لذلك امتزاز عالي [25] ومن ناحية أخرى أن صبغة البرلنت الأخضر تحتوي على مجموعة ساحبة للألكترونات (C₆H₅) الفينيل تزيد من الألفة الألكترونية للحلقات الأروماتية وبالتالي يزيد من الامتزازية المعقد المتكون مع السطح وهذا يؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز بينما تعويض مجموعة (N⁺(C₂H₅)₂) في هذه الصبغة في موقع البارامما يجبر الجزيئة الامتزاز بالسطح عمودي وبالتالي إحتلالها مساحة سطحية صغيرة على السطح مما يزيد من امتزازها [29] ، بينما نلاحظ إنخفاض في سعة امتزاز صبغة Fuchsin basic يعود السبب في ذلك لوجود مجاميع دافعة للألكترونات (NH₃-CH₃) التي تعمل على تقليل الألفة الألكترونية للحلقات الأروماتية وبالتالي سوف تقلل من إستقرارية المعقد المتكون مع السطح (22) بالإضافة إلى الإعاقة الفراغية لمجاميع (CH₃ - NH₂ -) في موقع الأورثو الميتا والبارا والتي تؤدي إلى إرتباط الجزيئة بوضع مائل مع السطح وبذلك تحتل مساحة سطحية كبيرة مما يؤدي إلى نقصان في كمية الامتزاز .

تأثير درجة الحرارة في الامتزاز : Effect of temperature on adsorbent

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز صبغة Brilliant Green على سطح قشور البيض egg shell في المدى الحراري التجريبي (298-328K) وبيين الجدول (4) والشكل (9) أن صبغة Fuchsin basic تزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن العملية ماصة للحرارة Endothermic process وهذا دليل على وجود عملية إمتصاص Adsorption بالإضافة إلى

عملية إمتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة الممتازة على السطح تنتشر إلى داخل المسام وتزداد سرعة إنتشارها [7] وتسمى هذه الظاهرة بالإندماج (Incoreporaltion) ويبين الشكل (9) أيزوثيرم الإمتزاز وتشير النتائج التجريبية إلى أن إمتزاز صبغة Birlliant Green تقل بزيادة درجة الحرارة كما مين في الجدول (5) والشكل (10) وهذا يتطابق مع الخواص الثرموديناميكية ونلاحظ أن قيمة (ΔH) السالبة أن العملية باعثة للحرارة (Exothermic process) [17] وهذا يدل على أن العملية هي عملية إمتزاز فق ويدل على أن الجزيئات الممتازة المنتشرة على السطح تقل سرعة إنتشارها مما يؤدي إلى انخفاض الفعل المتبادل بين السطح والجزيئة الممتازة ومع زيادة درجة الحرارة سوف تنفصل الروابط فيما بينها [5] وتم حساب (ΔH) من رسم لوغاريتم أعظم كمية ممتزة $\log x_m$ مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ باستخدام القيمة المدونة في الجدول (6) وفق المعادلة التالية [28].

$$\text{Log } x_m = - \Delta H / (2.303 RT) + \text{conc} \dots\dots\dots (3)$$

إذ تم الحصول على علاقة خطية كما في الأشكال (12) و(13) كذلك تم الحصول على قيمة (ΔG) من المعادلة التالية [26].

$$\Delta G = -RT \ln [Q_e / C_e] \dots\dots\dots (4)$$

وتم الحصول على قيم الانتروبي من خلال المعادلة الآتية [5]

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

والجدول (7) يبين قيم ΔH و ΔG و ΔS بدرجة حرارة مختلفة .

Effect of pH

تأثير الدالة الحامضية :

بينت الدراسة تأثير الدالة الحامضية في إمتزاز صبغتي Fuchsin basic و Birlliant Green عند قيم مختلفة (3 , 7 , 10 pH) ، حيث أظهرت النتائج أن الدالة الحامضية تأثير مختلف من الأصباغ كما يتضح من الجدول (8) والشكل (13) فكانت كمية الإمتزاز لصبغة Fuchsin basic تزداد عندما يكون المحلول متعادلاً (pH = 7) وتقل عندما يكون المحلول قاعدي (pH= 10) وتقل أكثر عندما يكون المحلول حامضي (pH=3). ويمكن تفسير ذلك كون السطح المستخدم ذات شحنات متعادلة والصبغة في الوسط المتعادل تحمل شحنة موجبة، فضلاً عن ان المجاميع النشطة فيها وهي مجموعة الألكيل - CH_3 أو الأمين NH_2 هذه المجاميع مع السطح في الوسط المتعادل كلها تشترك في حدوث التأثيرات من قوى فاندرفالز وقوى التجاذب الألكتروستاتيكي الأمر الذي يجعل الصبغة يمثل للإرتباط بالسطح أكثر من بقائها في محلولها المائي، أما في المحلول المنتظم ذات pH = 3 فإن السطح تزداد فيه الشحنات الموجبة والصبغة تكتسب بروتوناً يزيد من تركيز الشحنة الموجبة فيها ولكن من دون تغيير في خواصها مما يجعل مواقع التأثير تقل بين الصبغة والسطح الماز وتزداد قوى التنافر الألكتروستاتيكي بين الشحنات المتماثلة في الصبغة والسطح الحال التي تجعل كمية الإمتزاز تقل عن الوسط المتعادل .

وكذلك أظهرت النتائج المبينة في الجدول (9) والشكل (14) أن كمية إمتزاز صبغة Birlliant Green تزداد عندما يكون المحلول حامضي (pH=3) بينما تقل كمية الإمتزاز في الوسط القاعدي (pH= 10) وتقل عندما يكون الوسط متعادلاً (pH= 7) وتفسير ذلك بأن زيادة الإمتزاز في الوسط الحامضي يعود إلى ميل الصبغة للإرتباط مع السطح أكثر من ميلها للإرتباط مع جزيئات المذيب وبذلك تزداد ألفة السطح وهذا يؤدي إلى زيادة إمتزاز الصبغة مع السطح. أما في الوسط القاعدي نلاحظ أنه سوف تعمل على إختفاء الشحنات السالبة لجزيئات الصبغة أي أن قابلية السطح على إمتزاز أيونات الصبغة يكون ضعيفاً بسبب زيادة قوة التنافر بين شحنات الأيونات المتماثلة اي حدوث تنافر أكثر الكترولستاتيكي للصبغة مع السطح .

Effect of the adsorbant

تأثير وزن السطح الماز :

تم في هذا البحث دراسة تأثير وزن السطح الماز على سعة إمتزاز صبغة Birlliant Green و Fuchsin basic على سطح قشور البيض حيث يتم تجريب أوزان مختلفة من السطح الماز

(0.02 , 0.04 , 0.06 , 0.08 , 0.1 , 0.12 , 0.14 , 0.16 gm) حيث لوحظ أن سعة إمتزاز الصبغتين تتأثر بوزن السطح

الماز مثلما تتأثر الدالة الحامضية ودرجة الحرارة. فعند الوزن (0.1gm) من وزن السطح الماز نجد أعلى سعة إمتزاز

للصبغتين وعند الوزن (0.12gm) تبدأ بالنقصان ثم عند الوزن (0.14gm) فما فوق تبدأ بالثبات .

contact time

زمن الإتران :

أن لزمن الإتران تأثير على قابلية إمتزاز الصبغتين و Birlliant Green و Fuchsin basic على سطح قشور البيض للوصول إلى حالة الإتران حيث يتم إختيار تركيز من كل صبغة في تماس مع (0.1gm) من السطح وذلك بأخذ عشرة دوارق بتركيز واحد هو (6 ppm) ووضعت هذه الدوارق في حمام مائي مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة وثبتت درجة الحرارة عند

298k ثم تم سحب الدورق الأول بعد خمس دقائق ورشح بورق واتمان ووضع في جهاز الطرد المركزي وقيس له الإمتصاصية وهكذا بالنسبة لبقية الدوارق اي تم العمل بعد كل خمس دقائق إلى حد (60 دقيقة) ولوحظ أن الوقت اللازم لحدوث الإلتزان هو (30 دقيقة) ، وتفسر ميكانيكية التفاعل إلى هجرة وانتقال جزيئات الصبغات من المحلول إلى السطح الماز بتأثير قوى التوزيع والتشتت إلى أن تصل إلى حالة الإلتزان عند الزمن المذكور كما مبين في الشكل (15) .

الاستنتاجات Conclusion

- 1- ان ايزوثيرمات امتزاز الاصباغ المستعملة (Birlliant Green و Fuchsin basic) في هذه الدراسة مشابهة لنوع $(L_3 و S_3)$ على سطح قشور البيض وفق تصنيف جيلز (Giles) اذ وجد ان الامتزاز يتبع معادلة لانكماير وفرندليش للامتزاز.
- 2- بينت الدراسة تأثير درجة الحرارة في الصبغات ، ان بعضا منها يكون امتزازها ماصا للحرارة (امتزاز و امتصاص) وبعضا باعث للحرارة اعتمادا على نوعية الصبغة . اما قيمة ΔG السالبة فقد اشارت الدراسة الى كون الامتزاز يحدث تلقائيا على السطح .
- 3- بينت الدراسة تأثير الدالة الحامضية في امتزاز الصبغات على سطح قشور البيض اي ان امتزاز صبغة Fuchsin basic في المحاليل ذات $pH= 7$ اكثر من المحاليل ذات $pH= 10$ واقلها في المحاليل ذات $pH = 3$ وصبغة Birlliant Green في المحاليل ذات $pH = 3$ اكثر في المحاليل ذات $pH= 10$ واقلها في المحاليل ذات $pH= 7$.

التوصيات Recommendation

- 1- القت هذه الدراسة الضوء على استعمال سطوح مازة ذات قدرة وكفاءة عالية في الامتزاز او غير مكلفة اقتصاديا لازالة الاصباغ من محاليلها .
- 2- تم استعمال انواع مختلفة من الاصباغ في تلوين هذه السطوح عن طريق امتزازها عليها لذا يمكن استعمال انواع من الاصباغ الاخرى لهذا الغرض.
- 3- دراسة عملية الابتناز Desorption لمعرفة ثباتية الصبغة على سطح المستعمل .

جدول (1) تعيين قيم λ_{max} للأصباغ المستعملة في الدراسة

Dyes	λ_{Max} (nm)	
	Li terature	Observation
Birlliant Green	625	620
Fuchsin basic	520	535

جدول (2) أمتزاز صبغة Birlliant Green و Fuchsin basic على سطح قشور البيض وبدرجة 298 K°

Birlliant Green						Fuchsin basic					
Co	Ce	Qe	Log Qe	Logce	Ce/Qe	Co	Ce	Qe	Log Qe	Logce	Ce/Qe
mg/L	mg/L	mg/g	mg/g	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/g	mg/g	mg/L	g/L
3	0.22	0.69	0.15-	0.65-	0.31	3	0.1	0.72	0.13-	-1	0.13
6	0.26	1.43	0.15	0.58-	0.18	6	0.15	1.46	0.16	0.82-	0.10
9	0.31	2.17	0.33	0.50-	0.14	9	0.18	2.20	0.34	0.74-	0.08
12	0.35	2.91	0.46	0.45-	0.12	12	0.22	2.94	0.46	0.65-	0.07
15	0.39	3.65	0.56	0.40-	0.10	15	0.25	3.68	0.56	0.60-	0.06
18	0.32	4.42	0.64	0.49-	0.07	18	0.45	3.98	0.64	0.34-	0.10

جدول (3) قيم الثوابت فرنديش ولانكماير للأصباغ المستعملة

Dyes	Freundlich con.			Langmuir con.		
	n	Log Kf	FR^2	a	K.L	LR^2
Birlliant Green	0.46	0.2	0.911	1.65	2.85	0.907
Fuchsin basic	0.84	0.13	0.912	2.71	1.88	0.962

جدول (4) تأثير درجة الحرارة في أمتزاز صبغة Fuchsin basic على سطح قشور البيض في المدى التجريبي K (298 – 328)

298 K			308 K			318 K			328 K		
Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe
3	0.1	0.72	3	0.08	0.73	3	0.06	0.73	3	0.04	0.74
6	0.15	1.46	6	0.13	1.46	6	0.12	1.47	6	0.09	1.47
9	0.18	2.20	9	0.16	2.21	9	0.15	2.21	9	0.12	2.22
12	0.22	2.94	12	0.20	2.95	12	0.19	2.95	12	0.16	2.96
15	0.25	3.68	15	0.23	3.69	15	0.21	3.69	15	0.20	3.7
18	0.45	4.38	18	0.27	4.43	18	0.25	4.43	18	0.22	4.44

جدول (5) تأثير درجة الحرارة في أمتزاز صبغة Birlliant Green على سطح قشور البيض في المدى التجريبي K (298 – 328).

298 K			308 K			318 K			328 K		
Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe
3	0.22	0.69	3	0.25	0.68	3	0.27	0.68	3	0.30	0.67
6	0.26	1.43	6	0.30	1.45	6	0.33	1.41	6	0.35	1.41
9	0.31	2.17	9	0.35	2.16	9	0.38	2.15	9	0.42	2.14
12	0.35	2.91	12	0.40	2.9	12	0.45	2.88	12	0.48	2.88
15	0.39	3.65	15	0.43	3.64	15	0.50	3.62	15	0.56	3.61
18	0.32	4.42	18	0.48	4.38	18	0.54	4.36	18	0.60	4.35

جدول (6) قيم T و $\log x_m$ للأصباغ المستعملة في المدى الحراري التجريبي (298k-328).

Birlliant Green				Fuchsin basic			
C°	Tk	Xm	Log xm	C°	Tk	Xm	Log xm
25	298	4.4	0.64	25	298	3.9	0.59
35	308	4.2	0.62	35	308	4	0.60
45	318	4.3	0.63	45	318	4.3	0.63
55	328	4.4	0.65	55	328	4.5	0.65

جدول (7) قيم ΔH و ΔG و ΔS للأصباغ المستعملة وبدرجة (298 K)

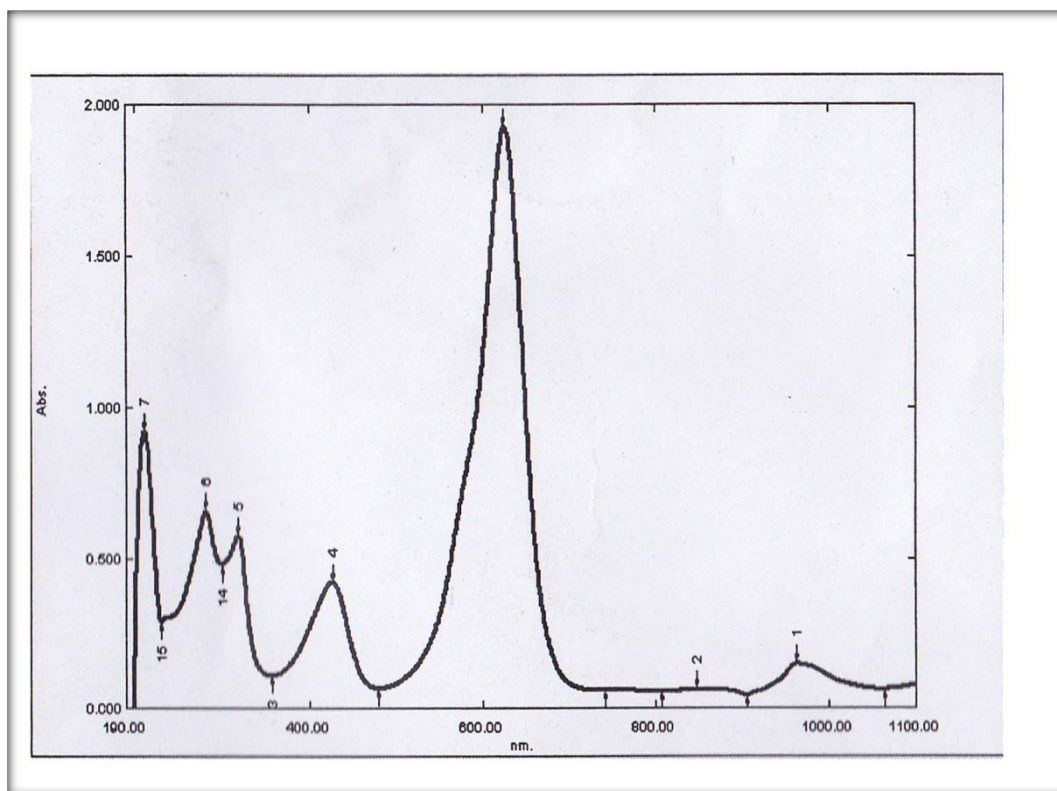
Dyes	$\Delta H(KJ.mol^{-1})$	$\Delta G (KJ.mol^{-1})$	$\Delta S (J.mol^{-1})$
Birlliant Green	2.28-	5.87-	12.03
Fuchsin basic	5.26+	6.66-	40.01

جدول (8) تأثير الدالة الحامضية في أمتزاز صبغة Birlliant Green على سطح قشور البيض بدرجة (298 K)

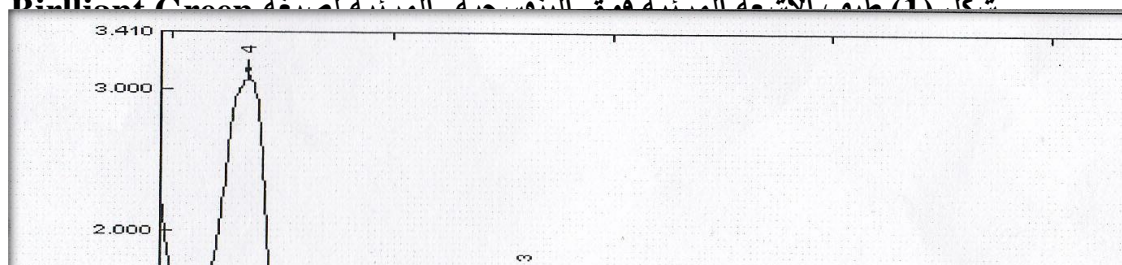
pH=10			pH=7			pH=3		
Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe
mg/l	mg/l	mg/g	mg/l	mg/l	mg/g	mg/l	mg/l	mg/g
3	0.28	0.68	3	0.1	0.72	3	0.22	0.69
6	0.31	1.42	6	0.15	1.46	6	0.25	1.43
9	0.35	2.16	9	0.18	2.20	9	0.29	2.17
12	0.40	2.9	12	0.22	2.94	12	0.32	2.92
15	0.46	3.63	15	0.25	3.68	15	0.45	3.63
18	0.49	4.37	18	0.45	3.98	18	0.6	4.35

جدول (9) تأثير الدالة الحامضية في أمتزاز صبغة Fuchsin basic على سطح قشور البيض بدرجة (298 K)

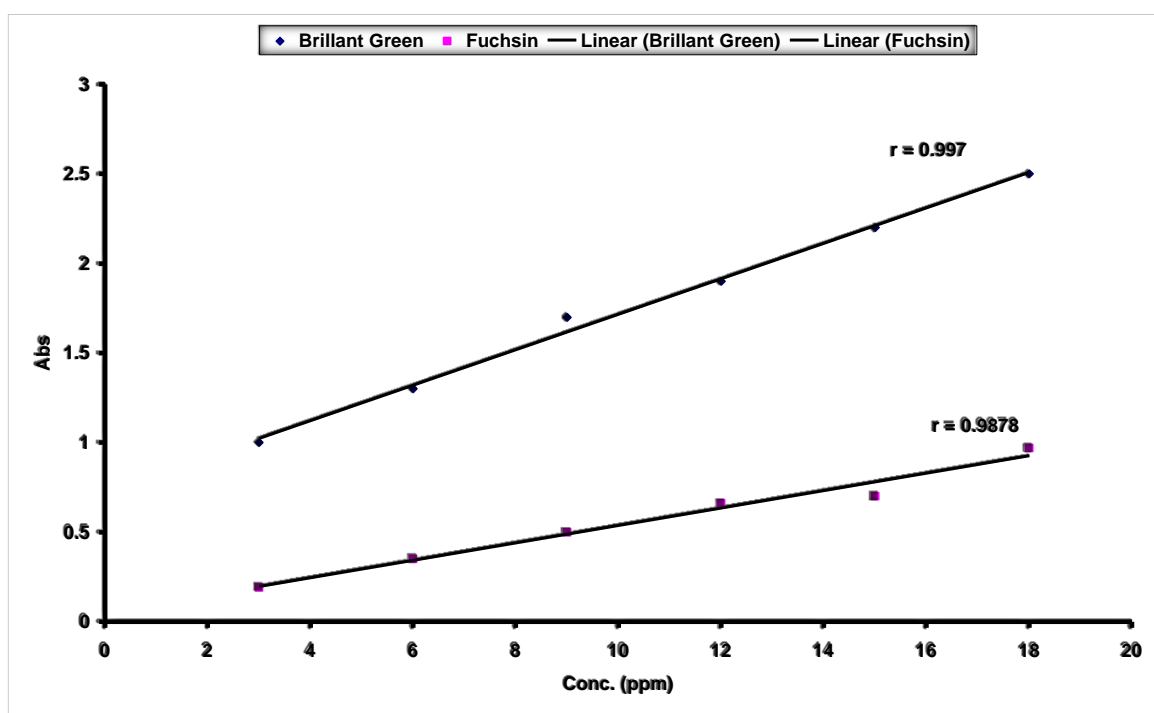
pH=10			pH=7			pH=3		
Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe	Co	Ce	Qe
mg/l	mg/l	mg/g	mg/l	mg/l	mg/g	mg/l	mg/l	mg/g
3	0.2	0.7	3	0.22	0.69	3	0.12	0.72
6	0.24	1.44	6	0.26	1.43	6	0.16	1.46
9	0.19	2.20	9	0.31	2.17	9	0.19	2.20
12	0.28	2.93	12	0.35	2.91	12	0.22	2.94
15	0.33	3.66	15	0.39	3.65	15	0.26	3.68
18	0.37	4.40	18	0.32	4.42	18	0.29	4.42



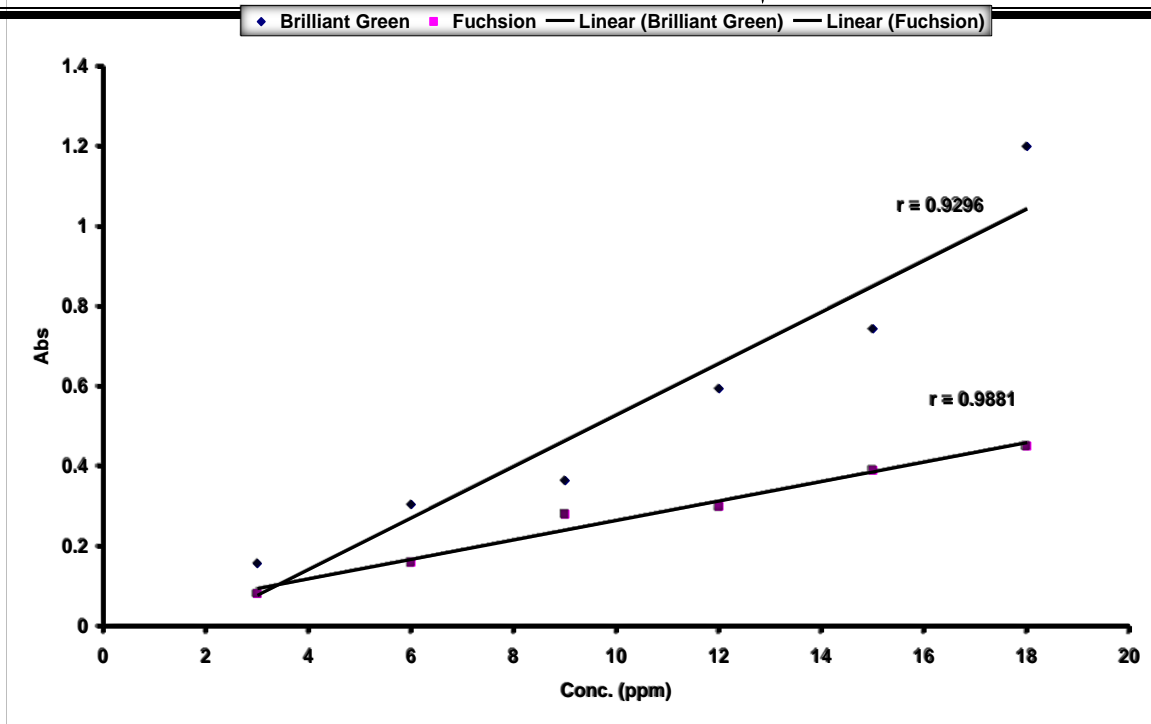
شكل (1) طيف الأشعة البنفسجية المنبثقة من الصبغة Di Brilliant Green



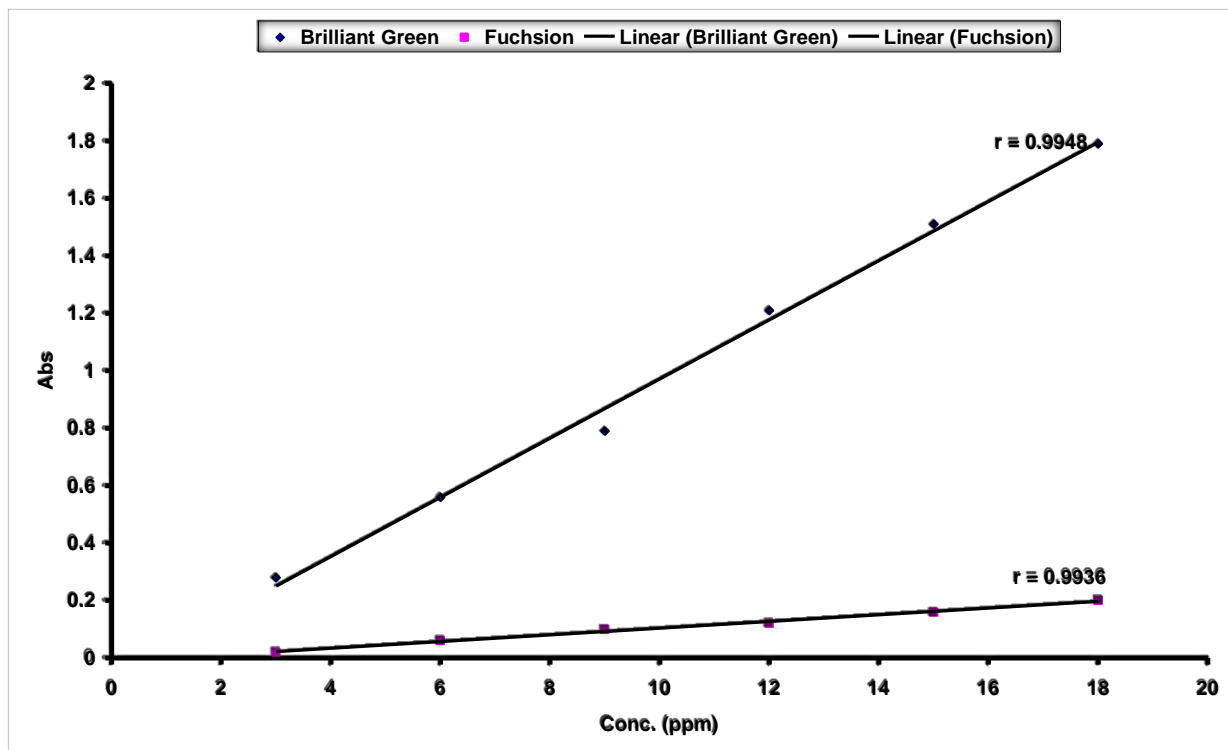
شكل (2) طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية- المرئية لصبغة Fuchsin basic



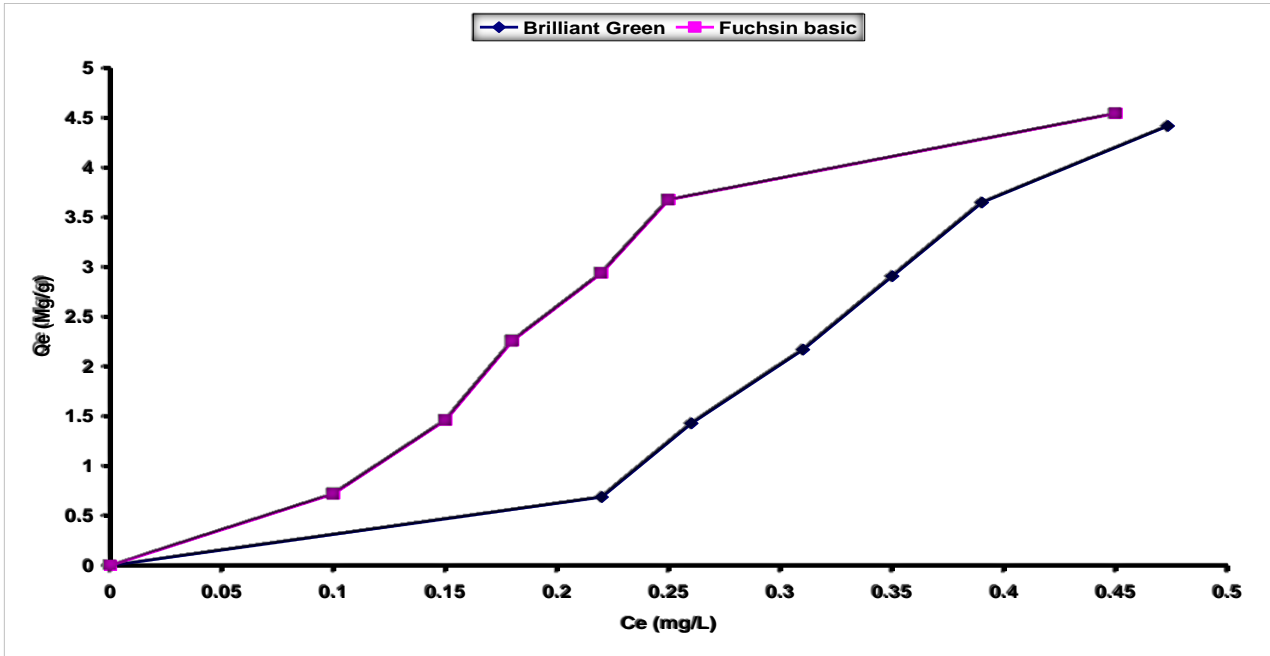
شكل (3) منحنيات المعايرة لصبغة Brilliant Green و Fuchsin في الوسط المتعادل وبدرجة 298 K



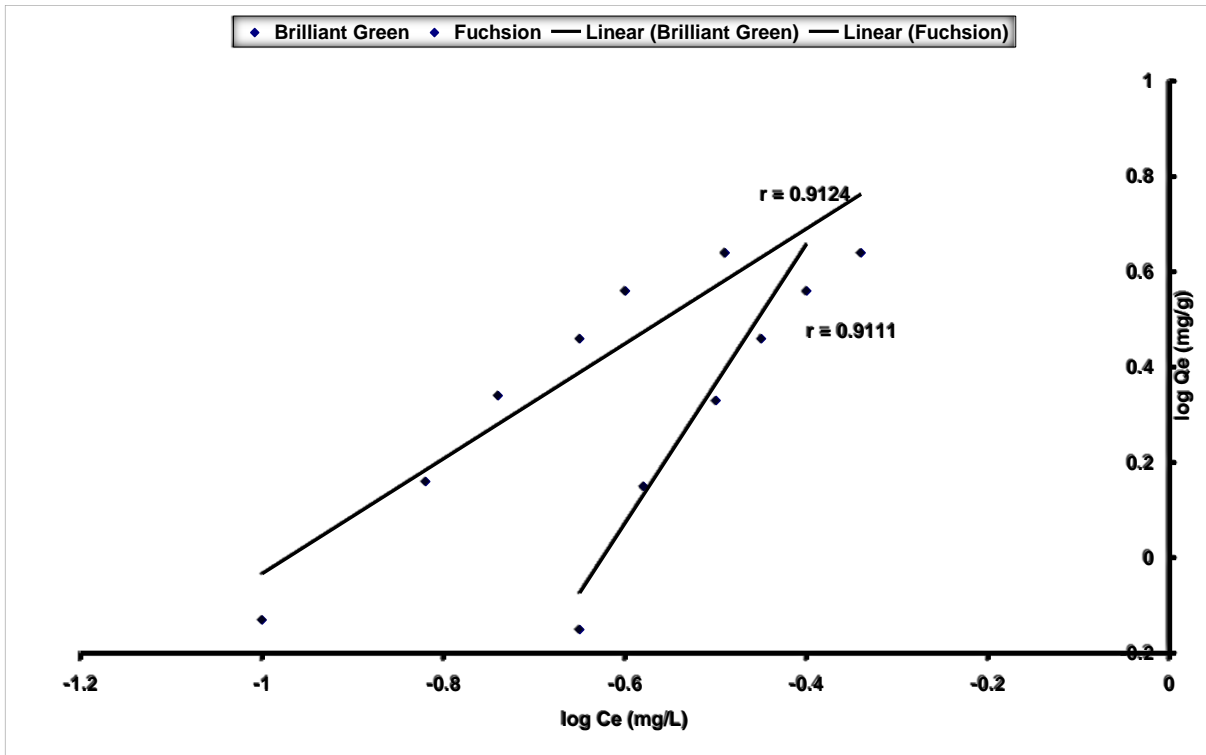
شكل (4) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Brilliant Green و Fuchsiion في الوسط الحامضي وبدرجة 298 K



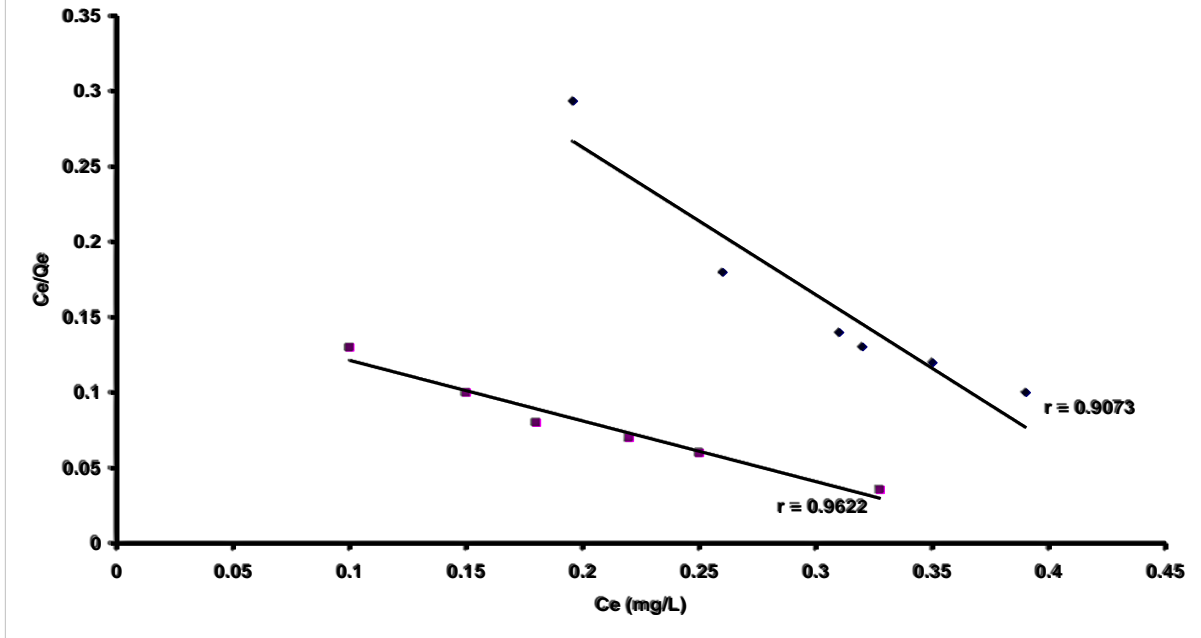
شكل (5) منحنيات المعايرة لصبغة Brilliant Green و Fuchsiion في الوسط القاعدي وبدرجة 298 K



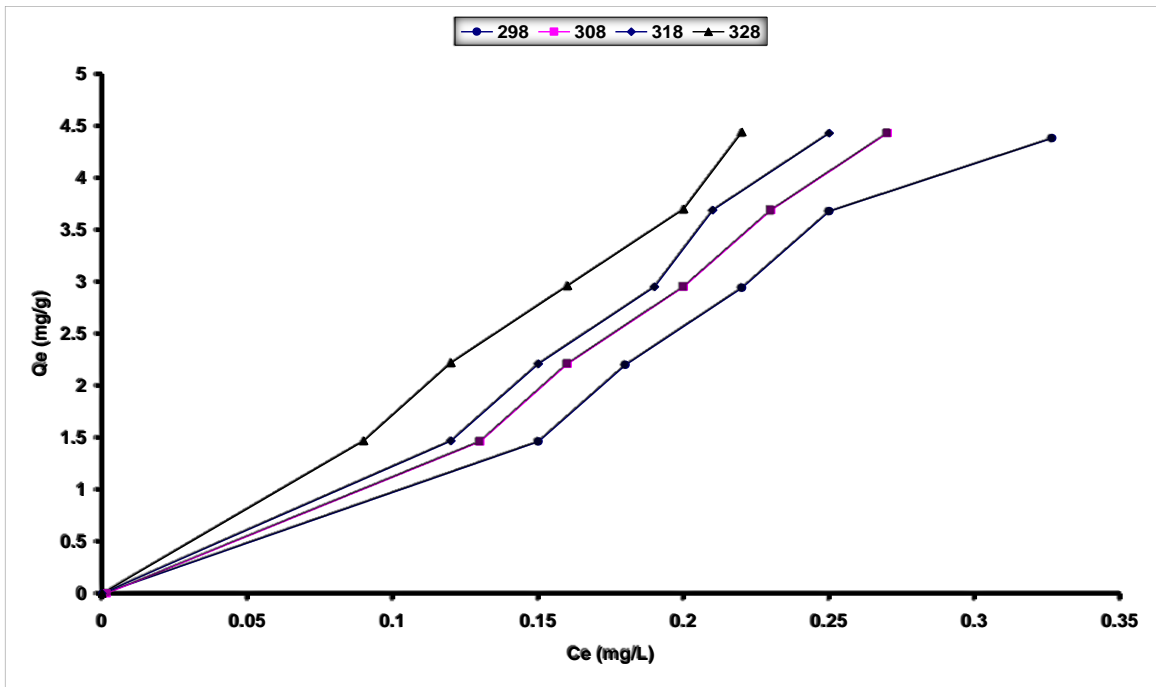
شكل (6) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Brilliant Green و Fuchsin على سطح قشور البيض وبدرجة 298 K



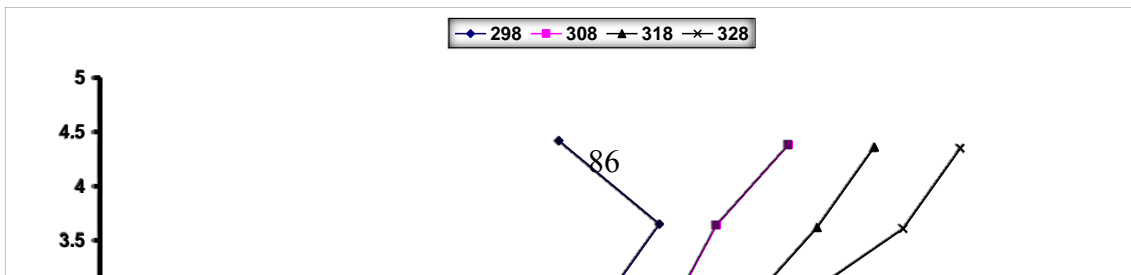
شكل (7) مستقيمات فرندلش لامتزاز Brilliant Green و Fuchsin على سطح قشور البيض



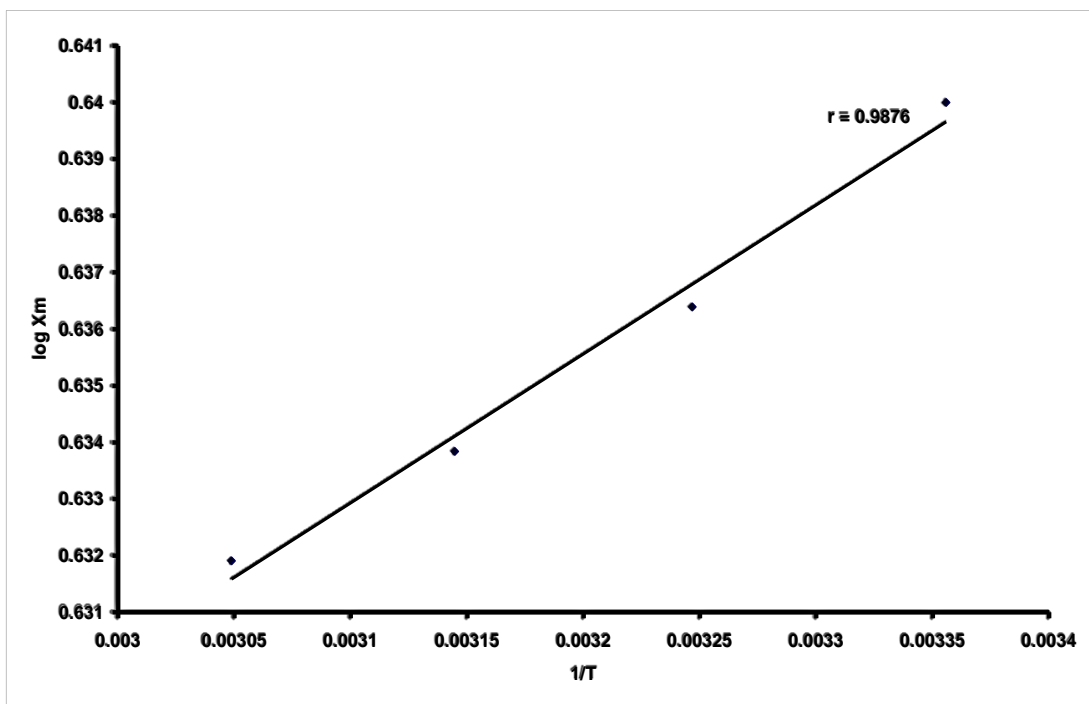
شكل (8) مستقيمات لانكماير لامتزاز Brilliant Green و Fuchsiion على سطح قشور البيض



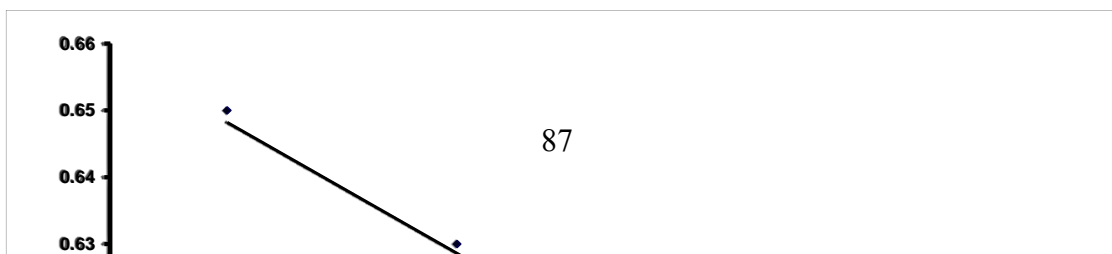
شكل (9) تأثير درجة الحرارة في امتزاز Brilliant Green على سطح قشور البيض في المدى الحراري (298-328 K)



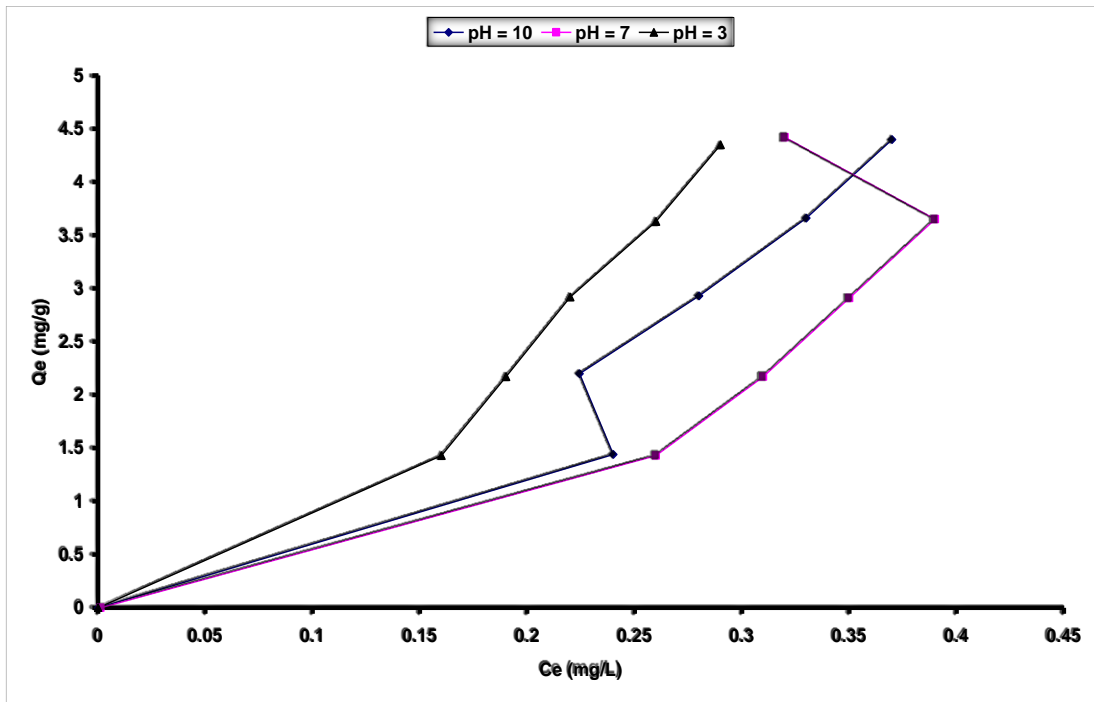
شكل (10) تأثير درجة الحرارة في امتزاز Fuchsiion basic على سطح قشور البيض في المدى الحراري (298-328 K)



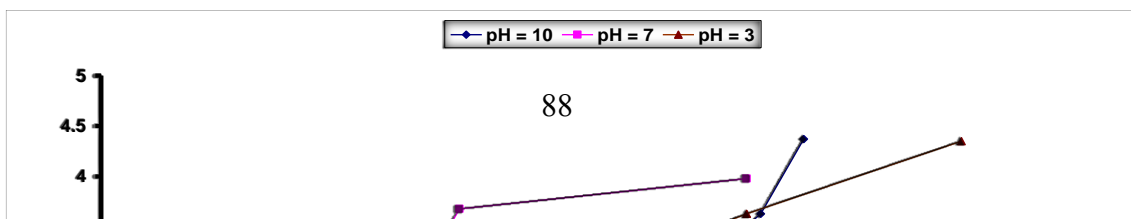
شكل (11) مقلوب درجة الحرارة Log Xm لامنتزاز Brilliant Green على سطح قشور البيض في المدى الحراري (289-328 K)



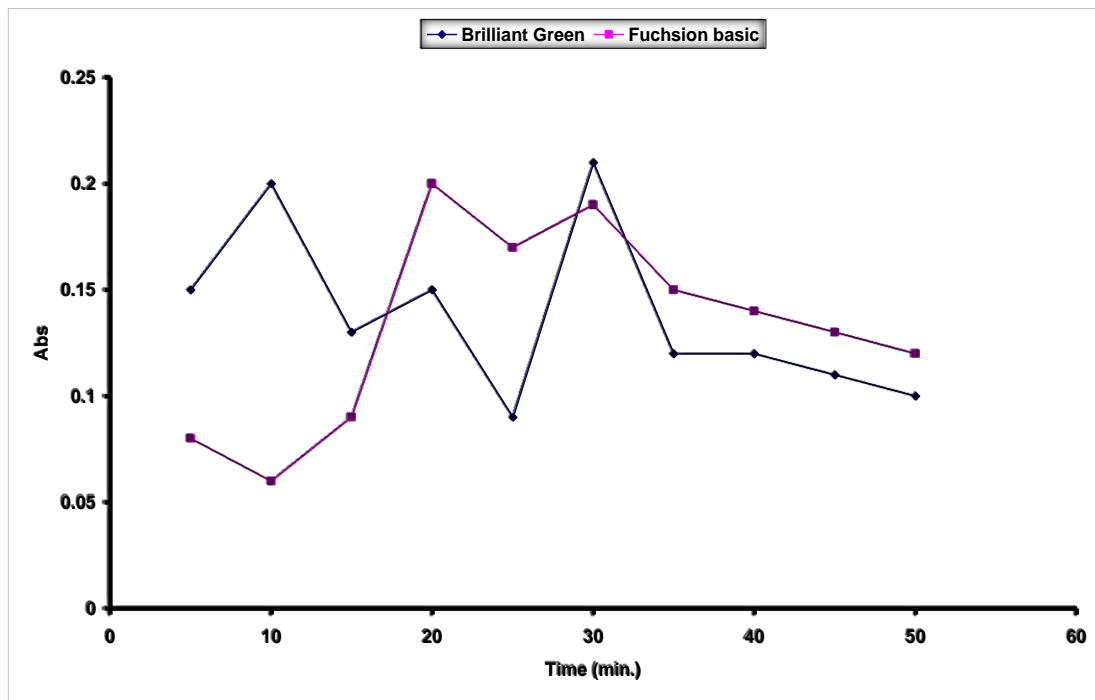
شكل (12) مقلوب درجة الحرارة $\text{Log } X_m$ لامتماز Fuchsiion basic على سطح قشور البيض في المدى الحراري (289-328 K)



شكل (13) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز Brilliant Green على سطوح قشور البيض



شكل (14) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز FuchSION basic على سطوح قشور البيض



شكل (15) زمن الاتزان لصبغتي Brilliant Green و FuchSION على سطح قشور البيض

- 1- Abdelrahman, B.; Fadhil, M.; Deyab, M.; (2007) Conversion of some fruit stones and shells into activated carbons, The Arabian Journal for science and Engineering, volume 33, Number 2A, pp : 175 – 184 .
- 2- Abdul Ghani, A.; and Ibrahim, N.; (2007) Dye removal from aqueous solution using egg shell, Icom, 139, PP : (57 - 66) .
- 3- Ame-Pub, H.A.; Ame Asso, W.W.; (1999) "water Env. Fed . Stan. Met. For the Exu . Of water", 20th Ed , Met. 2120 E , U.S.A .
- 4- Atkines , P. W. (1994) , "Physical chemistry" 4th Ed . , Oxford university . , PP: 190.
- 5- Baskaran , P. k . ; Venkaramen , B. R . and Saivoli , (2011). Adsorption of malachite Green Dye and by acid activated carbon , Kinetic thermodynamic and Equilibrium studies , E. Journal of chemistry 8(1), PP : (9-18) .
- 6- Doberman, A., and Fairhurst, T.H, (2006). Rice straw management .Better Groups international, vol 16, special, supplement .
- 7- Geetha.K.S.; and Belagali, S. L., (2010) , Adsorption studies of potassium permanganate and dyes using egg shell as an adsorbent , The Ekologia, 10. 1-2.pp: 31-40 .
- 8- Gupta , U. k . ; Mohan , D.S. ; and Sharma, H. ; (2000) , Sep. Sci . Technol , 35, PP : 2097-2130 .
- 9- Hasan , S. H . ; Singh , K. K . ; prakash ,H. O.; and Talat, M.; (2008), Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste "maize Bran". Journal of Hazardous materials , 152, PP: 356-365 .
- 10- Kalyani , G . ; Vladimirm , M . ; Gunko , O . ; and Jonathanp, P.; Blitz (2008), Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silicon , Journal colloids and surface A : physicochem. Eng. Aspects , 325-PP : 17-20.
- 11- Kipling , J. J. ; (1965), Adsorption from solution of non-electrolytes. Academic press. London. New York , PP: (152) .
- 12- Murrell , J. N, and Bucher , E.A.; (1982), Properties of liquids and solution John Wiley and sons, New York , 255 .
- 13- Orfao, J. M.; Silva,A .I. M.; Preweira, J. C.; Barata,S.A.; Foneseca, P. C.; Faria,C.C.; and Pereira,M.; (2006), Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of PH, J. Colloid. Interface Sci. 296 , PP: 480-489 .
- 14- Papic , S. N.; Koprivanac, A.L.and Bozic and, A.; (2004), Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined A(III) coagulation carbon adsorption process , Dyes pigm, 62 : 291-298 .
- 15- Pramanpol , N.and Nitayapat,N.; (2009), Adsorption of reactive dye Egg shell and it's membrane, Kasetsart. J. (Nat. sci) , 40, 192-197 .
- 16- Schaffner, L.; Brugger.S.; Nyffenegger, R.; Walter.; (2006), Surfactant mediated adsorption of negatively charged latex particles to a cellulose surface. Colloides and surfaces A : physichem Eng, Aspects : 286, PP : 39-50 .
- 17- Shaobing, W; and Huiting, I; (2007), Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon , Elsevier Dyes and pigments , 72, PP. 308-314 .
- 18- Tan, I. AW.; Ahmad, A.L. and Hameed. B. H.; (2008), Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon, Colloids and surface A : physicochem, Eng . Aspects. 318, PP. 88-96 .
- 19- Tien ,W .; Ruehen,H.; chikuo , K.; and Ying hai,C.; (2009), The adsorption of methylene blue from aqueous solution using waste aqueoustural shell powders, J. Environ, Eng. Manage. 19(3), 165-172 .

- 20- Tsai, W.T.; Yang, J. M; Lai . Y. H.; Cheng, (2006), characterization and adsorption properties of egg shell and egg shell membrane, Bioresour. Technol. 97, PP : 488-493 .
- 21- Wang, Y.; Yu- Gao, B; Wen Yue, W.; and Yan Yueg, Q. ; (2007), Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto. Modified wheat residue colloids and surfaces A : physicochem. Eng, Aspects 308, PP: 1-5 .
- 22- Zahangir, M.A.; (2004), Removal some dyes on charcoal, Biotech - nology , Sci. 3(2) , pp. 200-204 .
- 23- Zheng, Y.M.; Zhao, Q.B.; and Yung, H.i.; (2005), Adsorption of Cationic dye onto aerobic granules, Proc. Biochem, Uo PP : 3777-3782.
- 24- Yang, K.R., Hall, L.C., and Eagleton, A., (2005), Vermeulen, pore- and solid-diffusion kinetics in fixed- bed adsorption under constant pattern condition, Ind .Eng .Fundam.S, pp: 212-223)
- 25- الجبوري، زينب نايف محمد، (2001). دراسة إمتزاز بعض المركبات العضوية على سطح الصخور السيليسية، رسالة ماجستير، كلية التربية للبنات، جامعة الكوفة .
- 26- الحسيني، فلاح حسن، علي عبد الحسين سعيد، وسام أكرم شاکر، (1993). الدينامية الحرارية للسوائل والمحاليل ، جامعة القادسية ، كلية العلوم .
- 27- الدجيلي ، لقاء حسين ، (2005). امتزاز بعض الصبغات علي سطح طين الكاؤولين العراقي الابيض . رسالة ماجستير ، كلية التربية للبنات ، جامعة الكوفة .
- 28- ذياب، رفاه محمد، (2006). دراسة ثرموديناميكية على بعض الأنسجة الصناعية والصوفية، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة الكوفة .
- 29- علوش ، وأحمد فراص وعصام أشقر، (2000). معالجة مياه الصرف الناتجة عن بعض مصانع صباغة النسيج في سوريا ، رسالة ماجستير، جامعة البعث، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية، قسم الكيمياء .
- 30- عدنان ، علي نظام وسيرؤوس محمد ، (2002). تنقية المياه الطبيعية باستعمال مرشحات فلزات الزيولايت السورية ، كلية العلوم ، قسم البيولوجيا، المجلد الخامس، العدد الثاني .
- 31- ميادة عيسى ، (2005). التخلص من الأصبغة الملوثة للمياه الصناعية بواسطة إزالتها بالحفر الضوئي لثنائي أوكسيد التيتانيوم في محلول معلق رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة دمشق .

Dyes removal from aqueous solution using egg shell powder

Beshair j.Kahdim
College of glactular

Abstract :

This study is concerned with the adsorption isotherms of dyes Fuchsin basic and Birlliant Green, by using Ultra-violet-visible spectroscopy technique, the results showed that the dyes isotherms of Fuchsin basic and Birlliant Green were (L_3 , S_3) according to (Freundlich and Langmuir isotherms Giles classification).

Temperature has been investigated at (298-328k), the results obtained indicate that the adsorption of Fuchsin basic dye, increase with increase of temperature, in the other words, the adsorption process is Endothermic and ΔH is positive, while the adsorption of Birlliant Green decreased with the increase of temperature which means that the adsorption process Exothermic and ΔH in negative .

The effect of the acid function was also studied, the results obtained were follows according to the sequence :

in the Fuchsin basic PH $7 > 10 > 2$

the Birlliant Green PH $3 > 10 > 7$.