

استخدام مفاهيم الاتزان والديناميكا الحرارية لامتماز النحاس في بعض الترب الكلسية

محمد مالك ياسين و سلوى جمعة فاخر

قسم علوم التربة والموارد المائية /كلية الزراعة /جامعة البصرة -البصرة-العراق

Received on: 11/ 1/2017

Accepted for publication on: 23/2/2017

الخلاصة

استخدمت عشر عينات ترب مختلفة الخصائص من محافظتي البصرة وميسان جنوبي العراق لدراسة ميكانيكية امتزاز النحاس. حيث أضيف ايونات النحاس بالمستويات (0, 4, 8, 16, 32 mg Cu kg⁻¹ soil) في وجود ملحين هما 0.01 M NaCl و 0.01 M CaCl₂ وتحت درجتي الحرارة 25±1 C° و 45±1 C°. اختبرت مفاهيم التماثل الحراري لمعادلات الامتماز (Langmuir و Freundlich و D-R) ومفاهيم الديناميكا الحرارية (معامل الاتزان (K) و التغير في الطاقة (ΔG°) والتغير في الانتالبي (ΔH°) والتغير في الانتروبي (ΔS°) على امتزاز النحاس. أظهرت النتائج أن معادلات امتزاز التماثل الحراري ترتبت بالتسلسل التالي في إعطاء أفضل وصف لامتماز النحاس على مواقع الامتماز (Langmuir > D-R > Freundlich) وذلك تبعا لقيم معامل التحديد (R²) وأظهرت قيم طاقة التنشيط (E) التي تراوحت بين (8.006 – 15.823 kJ mol⁻¹) أن امتزاز النحاس يعتبر تفاعل تبادل أيوني. وأشارت قيم ΔG° لامتماز النحاس في الترب المدروسة الى أن تفاعل الامتماز للنحاس تلقائي وتزداد مع زيادة درجة الحرارة ومن خلال قيم ΔH° تبين ان التفاعل ذات طبيعة ماصة للحرارة وكانت قيم ΔS° موجبة إشارة الى حالة العشوائية في التداخل بين الطورين السائل والصلب. لم يظهر هناك تأثير واضح لخصائص الترب بصورة منفردة على المفردات المحسوبة بل كان هناك تأثير عام للخصائص مجتمعة. وأظهرت النتائج انخفاض كمية النحاس الممتزة عند وجود ملح 0.01 M CaCl₂ على مواقع الامتماز قياسا بوجود ملح 0.01 M NaCl.

الكلمات المفتاحية: الامتماز - الاتزان - الديناميكا الحرارية - النحاس.

المقدمة

يدخل النحاس النظام الزراعي من الاضافات للمبيدات الفطرية ومن مخلفات المصانع مثل مصانع الصفائح و الطلاء ومصانع الاسمدة وعمليات التعدين ومعامل النسيج (Li et al, 2006; Srivastava et al, 2007). تتراوح التركيزات التجميعية للنحاس في الاراضي الزراعية من 110 – 1500 mg kg⁻¹ قياسا بالمستويات الاولية 20 – 30 (Backer,1990) mg kg⁻¹ وتعتبر حالة نقص النحاس في الترب الكلسية حالة شائعة إذ من المعتقد ان ذلك نتيجة حدوث تفاعلات بين النحاس الذائب و الطور الصلب في الترب مما يؤدي الى انخفاض جاهزيته للنبات حيث ان تفاعلات الامتماز أو الترسيب على سطح الطور الصلب هي التي تخفض من تركيزه في محلول التربة و للخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل pH ووجود الغرويات العضوية و/أو غير العضوية لها دور في زيادة ترسيب النحاس و تكوين معقدات قليلة الذائبية (Lopez et al ,1998).

يوجد ثلاثة انواع من الامتماز هي الفيزيائي والكيميائي والتبادلي (Sawyer and Mc Carty, 1978) حيث أن الامتماز الفيزيائي هو امتزاز غير نوعي يعمل بسبب قوى تجاذب ضعيفة (قوى فاندروال) بين الجزيئات و تمتاز هذه الجزيئات بحرية الحركة فوق سطح الامتماز

وقد تتكثف هذه الجزيئات بشكل طبقات على سطح الامتزاز ويكون الامتزاز الفيزيائي عكسياً تماماً. أما الامتزاز الكيميائي فهو ناتج عن ارتباط قوى مساوية لتلك القوى الناتجة من تكوين المركبات الكيميائية. وتكون سعة الامتزاز على شكل طبقة واحدة على السطح و بسمك جزيء واحد و هذه الجزيئات لا تكون حرة الحركة على السطح من موقع لآخر والامتزاز الكيميائي نادراً ما يكون عكسي. (Chen *et al*, 2001).

تعتبر نماذج التماثل الحراري Isotherm models مثل معادلات فرندليش Freundlich ولانجموير Langmuir ودوبينن-رادوشيكيفش Dubinin-Radushkevich (D-R) من بين النماذج المستخدمة لوصف سلوك التداخل بين الممتز ووسط الامتزاز. ويفترض نموذج فرندليش توزيع متغاير للطاقة على المواقع النشطة في سطح الامتزاز مع تداخل بين الجزيئات الممتزة و لعدة طبقات وهو تعبير تجريبي أما نموذج لانجموير فهو تعبير نظري مبسط لامتزاز طبقة واحدة على سطح يحتوي على عدد محدد من مواقع الامتزاز ذات طاقات متماثلة مع عدم وجود حركة للممتز على مستوى السطح (Kamari and WanNagh, 2009; Jain *et al*, 2004). يقدم نموذج (D- R) الحراري وصف للامتزاز بشكل نموذج مفرد من المسامات المتماثلة، وهو لا يفترض سطح متجانس أو جهد امتصاص ثابت حيث يعطي معنى للجهد من خلال حساب جهد بولاني (Polanyi potential) وهو نموذج مقترح للامتزاز يمكن حسابه من خلال الاتزان للجهد الكيميائي للأيون قرب السطح و جهدة الكيميائي عند مسافة معينة بعيدة عن السطح (Kilisioglu and Bilgin, 2003).

يمكن من خلال تطبيق المؤشرات الترموديناميكية من التنبؤ للحالة النهائية للعنصر في نظام التربة من الحالة الأولية قبل الاتزان (Sposito, 1984). وقد طبقت المفاهيم الترموديناميكية سابقاً عند دراسة تأثير درجة الحرارة في عمليات الامتزاز للمبيدات على عدد من مواد الامتزاز (Mills and Bigger, 1969 a,b,c).

تمثل العناصر الثقيلة مثل الرصاص و النحاس و الكاديوم تهديداً بيئياً و صحياً و ذات سمية عالية يجب الحذر منها حتى عند التركيزات القليلة جداً (Mansour *et al*, 2007) وهذه العناصر لا تتحلل في البيئة وهي مؤذية لأنواع مختلفة من الاحياء ولهذا فإن أضرارها من البيئة يعد امر مهم لحماية الصحة المدنية و البيئية (Sari *et al*, 2017). تعد المعلومات المتوفرة حول تفاعلات النحاس واستخدام مفردات الامتزاز و المؤشرات الترموديناميكية لعدد من ترب محافظتي البصرة و ميسان في جنوب العراق قليلة و لهذا جاءت هذه الدراسة للاطلاع على تأثير خصائص الترب المدروسة واستخدام المفاهيم الحرارية للتنبؤ والتعرف على تفاعلات عنصر النحاس.

المواد و طرائق العمل

جمعت عينات الترب قيد الدراسة من عشرة مناطق موزعة في محافظتي البصرة وميسان جنوبي العراق ذات خصائص مختلفة من الطبقة السطحية للتربة (0-30 cm). جففت العينات و طحنت ومررت من منخل قطر فتحاته 2mm. قدرت بعض الخصائص الأولية للترب مثل مفسولات التربة و pH والايصالية الكهربائية (EC) والسعة التبادلية للأيونات الموجبة (CEC) و المادة العضوية (O.M) و كاربونات الكالسيوم الصلبة (CaCO₃) و النحاس الجاهز (Cu-DTPA) حسب طرق التحليل القياسية المذكورة في Page *et al* (1982) و Black (1965) وكما موضح في جدول (١).

جدول ١. بعض الخصائص الأولية للتربة تحت الدراسة

Cu-DTPA	CaCO ₃	Sand	Silt	Clay	O.M	EC	CEC	pH 1:1	تسلسل التربة
mg Kg ⁻¹	g Kg ⁻¹	g Kg ⁻¹	g Kg ⁻¹	g Kg ⁻¹	g Kg ⁻¹	dS. m ⁻¹	cmol _c Kg ⁻¹		
16.60	302.30	59.98	530.00	410.02	9.24	7.50	38.50	8.30	1
20.40	321.30	72.90	460.40	466.70	20.00	7.00	13.60	8.30	2
14.50	283.60	85.70	453.70	460.60	8.48	9.20	14.20	8.00	3
14.20	405.00	74.70	452.90	472.40	11.60	9.10	16.00	7.95	4
17.50	364.70	59.98	520.00	420.02	5.92	7.50	18.60	8.50	5
5.40	200.90	898.10	39.30	62.60	4.68	2.60	4.70	8.19	6
15.10	410.00	48.40	566.00	385.60	2.12	4.10	16.18	7.50	7
15.30	345.00	68.80	491.00	440.20	1.70	22.0	16.30	7.60	8
16.90	396.00	54.19	495.20	450.61	3.10	16.50	15.89	7.60	9
18.10	354.00	111.00	363.00	526.00	27.60	8.70	18.35	7.35	10

نفذت تجربة امتزاز النحاس (Cu⁺²) بأخذ 0.5g من كل عينة تربة ووضعت في دورق بلاستيكي حجمه 100ml ، اضيف النحاس بمستويات 0, 4, 8, 16, 32 µgCu⁺² ml⁻¹ على صورة CuSO₄.5H₂O بحجم 25ml والذي يحوي 0.01M CaCl₂ كمحلول أولي. رجت المحاليل لفترة 30min ، ثم تركت لفترة 24h وصولاً الى حالة الاتزان على درجة حرارة 25±1 C° و 45±1 C°. تم ترشح المعلق مع جمع الراشح وقدر تركيز النحاس الذائب في محلول الاتزان بواسطة جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) وكان عدد الوحدات التجريبية 200 وحدة (2*5*10) تمثل التربة * تركيزات النحاس * درجة حرارة * المكررات على التتابع). حسبت الكمية الممتزة من النحاس من المعادلة التالية:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W}$$

حيث:

q = كمية ايون النحاس الممتزة على وحدة السطح (µg g⁻¹) ، C₀ = تركيز النحاس الابتدائي (µg ml⁻¹)
C = تركيز النحاس في محلول الاتزان (µg ml⁻¹) ، V = حجم محلول الاستخلاص الكلي (ml, W) = وزن التربة (g).

طبق نموذج معادلة لانجموير للامتزاز المتماثل حرارياً Langmuir isotherm على بيانات ايون النحاس واستخدمت المعادلة الخطية بصيغتها التالية لأنها أعطت أفضل ارتباط مع بيانات النحاس في التجربة.

$$\frac{qe}{Ce} = b k_L - k_L q_e$$

حيث : b = اقصى امتزاز (mg l⁻¹)
k_L = طاقة الربط (l g⁻¹)

طبقت بيانات الامتزاز ايضا على معادلة التماثل الحراري Dubinin- Radushkevich
 $\ln q = \ln q_m - k \square^2$ (D-R isotherm) لتقدير نوع الامتزاز (فيزيائي أو كيميائي) والصيغة العامة لها هي

حيث \square تمثل جهد بولاني Polanyi potential والذي يساوي $\square = RT \ln(1+1/C_e)$
 q = كمية الايون الممتز لكل وحدة وزن من مادة الامتزاز (mol g^{-1})
 q_m = السعة الامتزازية (mol g^{-1})
 k = ثابت يرتبط بطاقة الامتزاز ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)
 R = الثابت العام للغازات ($8.314 * 10^{-3} \text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
 T = درجة الحرارة المطلقة (K) absolute temperature

يمكن حساب معدل الطاقة الحرة للامتزاز (E) من قيم K المحسوبة والتي تفيد في تقدير نوع عملية الامتزاز من المعادلة التالية:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K}}$$

لتطبيق مفاهيم الديناميكا الحرارية للامتزاز (Adsorption thermodynamics) يتطلب معرفة ثابت الاتزان الترموديناميكي (K) كما في $\frac{C_s}{C_e} = K$ (Jain and Sharma,2001)
 C_s = تركيز أيون العنصر الممتز عند الاتزان (mg l^{-1}) = تركيز أيون العنصر في محلول الاتزان (mg l^{-1})

ومن خلال تقاطع قيم (C_s/C_e) مع C_s تحسب K عندما تصل C_s الى الصفر. ثم يحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) من المعادلة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

أما التغير في الانثالبي القياسي (ΔH°) فيحسب من تكامل معادلة Van't Hoff
 $\ln K_2/K_1 = - \Delta H^\circ/R [1/T_2 - 1/T_1]$

و يحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T$
النتائج والمناقشة

لتقييم دراسة وامتزاز النحاس في بعض ترب جنوبي العراق (محافظة البصرة وميسان) فقد اختبرت المعادلات الأكثر استخداماً وشمولاً لدراسة تفاعلات الامتزاز (D-R, Freundlich, Langmuir) وقد حصلت هذه المعادلات على قيم تحديد (R^2) مرتفعة في وصف طبيعة امتزاز النحاس في ترب قيد الدراسة من خلال حساب ثوابت تلك المعادلات (جدولي ٢، ٣) وقد تميزت معادلة (Langmuir) بأن جميع قيم (R^2) ذات معنوية عالية ($P \geq 0.01$) وأكبر من ($R^2 \geq 0.90$) في حين تراوحت قيم معامل التحديد (R^2) للمعادلتين الأخيرتين بواقع يتراوح بين معنوي ($P \geq 0.05$) وعالي المعنوية ($P \geq 0.01$) وكانتا متقاربة بعض الشيء مع تفوق بسيط لمعادلة D-R قياساً بمعادلة Freundlich في إعطاء وصف لطبيعة وامتزاز هذا العنصر وتحت كلا النوعين من الاملاح CaCl_2 و NaCl (جدولي ٢ و ٣). وبذلك يمكن ترتيب معادلات الامتزاز قيد الدراسة في تفوقها لإعطاء وصف أدق لعملية امتزاز النحاس على أسطح غرويات الترب المدروسة لما يلي:

جدول ٢. ثوابت معادلات Langmuir و Freundlich و D-R للامتزاز الحراري للنحاس في ترب
الدراسة في وجود ملح كلوريد الكالسيوم (0.01M CaCl₂)

R ²	D-R ثوابت			Freundlich ثوابت			Langmuir ثوابت			تسلسل الترب	
	E KJ mol ⁻¹	q _m mol g ⁻¹	k mol ² KJ ⁻²	R ²	b Kg l ⁻¹	a mg kg ⁻¹	R ²	MBC l Kg ⁻¹	K _L l mg ⁻¹		b mg kg ⁻¹
0.90**	12.315	1.200	-0.0033	0.84*	3.399	29.648	0.95**	2329.10	1.43	1629.37	1
0.83*	11.350	2.230	-0.0039	0.81*	3.646	187.025	0.90**	698.63	1.30	537.41	2
0.85**	13.870	1.193	-0.0026	0.83*	2.583	42.678	0.90**	1650.01	1.89	873.02	3
0.93**	12.500	1.390	-0.0032	0.92**	2.876	10.165	0.90**	779.29	1.29	604.10	4
0.79*	14.085	1.050	-0.0025	0.80*	2.333	16.788	0.85**	1610.01	1.82	884.62	5
0.88**	10.870	2.032	-0.0043	0.78*	3.548	111.558	0.95**	950.77	1.25	760.62	6
0.80*	15.823	1.553	-0.0020	0.87**	2.855	70.729	0.94**	1410.00	1.41	1000.00	7
0.85**	11.186	1.883	-0.0024	0.82*	2.856	98.724	0.90**	814.01	1.18	689.84	8
0.90**	8.772	4.109	-0.0065	0.84*	4.178	1048.093	0.95**	350.84	1.31	267.82	9
0.88**	11.628	1.300	-0.0037	0.87**	3.109	59.772	0.95**	242.89	1.33	182.60	10

* مستوى احتمال ٠,٠٥ ** مستوى احتمال ٠,٠١

جدول ٣. ثوابت معادلات Langmuir و Freundlich و D-R للامتزاز الحراري للنحاس في ترب
الدراسة في وجود ملح كلوريد الصوديوم (0.01M NaCl)

R ²	D-R ثوابت			Freundlich ثوابت			Langmuir ثوابت			تسلسل الترب	
	E KJ mol ⁻¹	q _m mol g ⁻¹	k mol ² KJ ⁻²	R ²	b Kg l ⁻¹	a mg kg ⁻¹	R ²	MBC l Kg ⁻¹	K _L l mg ⁻¹		b mg kg ⁻¹
0.97**	8.703	3.163	-0.0066	0.99**	4.088	419.856	0.96**	6220.28	2.68	2321.68	1
0.99**	11.627	1.530	-0.0037	0.82*	2.744	11.663	0.85**	667.01	1.06	629.25	2
0.84*	8.278	4.150	-0.0073	0.88**	4.315	1206.980	0.90**	1805.56	1.75	1031.75	3
0.81*	11.186	1.230	-0.0040	0.83*	2.819	11.202	0.95**	116.90	1.75	638.23	4
0.91**	10.917	2.700	-0.0042	0.90**	2.771	84.120	0.98**	2476.70	2.36	1049.45	5
0.93**	10.204	2.300	-0.0048	0.83*	3.185	103.944	0.85**	929.69	1.21	768.34	6
0.88**	12.903	1.880	-0.0030	0.86**	3.114	13.684	0.90**	2475.62	2.17	1140.84	7
0.92**	10.000	2.550	-0.0050	0.76*	3.624	195.344	0.90**	1155.35	1.45	796.79	8
0.94**	8.006	4.980	-0.0078	0.84*	4.036	1308.278	0.95**	369.08	1.17	315.45	9
0.84*	8.842	3.685	-0.0064	0.82*	3.577	765.420	0.90**	273.45	1.03	265.49	10

* مستوى احتمال ٠,٠٥ ** مستوى احتمال ٠,٠١

Langmuir equation > D-R equation > Freundlich. اختلفت ترب الدراسة في قيمها للسعة الامتزازية (أقصى امتزاز b) الذي يمثل احد ثوابت معادلة Langmuir من (182.60 – 2321.68) mg kg⁻¹ الى (265.49 – 2321.68) mg kg⁻¹ للملحين 0.01 M CaCl₂ و 0.01 M NaCl على التتابع (جدولي ٢ و ٣) والذي يعطي فكرة عن كمية العنصر الجاهز للامتصاص من قبل النبات و كذلك صورة عن تلوث البيئة حيث انخفاض قيمة (b) هو أشاره الى زيادة الكمية الذائبة من العنصر في محلول التربة بمعنى انه أكثر جاهزية للانتقال والامتصاص والعمليات الكيميائية, بينما ارتفاع قيمته هي أشاره لانخفاض حركة العنصر وزيادة

حجزة في التربة. أن وجود علاقة ارتباط بين أقصى امتزاز (b) مع السعة التبادلية للأيونات الموجبة (CEC) والطين والغرين بصورة رئيسية يدل على أن امتزاز النحاس هي عملية الكترولستاتيكية وفي بعض الاحيان قد يكون هناك دور للامتزاز على سطح الكربونات النشطة وكذلك دور لـ pH المحلول و EC (جدول ٤). وجد (Reyhanitabar et al, 2007) علاقة ارتباط معنوية بين محتوى الطين و (CEC) مع ثابت Langmuir (b) لعشرين تربة كلسية عند دراسته لعنصر الزنك، كما حصل (Dandanmozed and Hosseinpur 2010) على علاقة ارتباط مع كاربونات الكالسيوم وكذلك حصل (Karimian and Moafpourian 2010) على علاقة تأثيرية للـ pH مع أقصى امتزاز (b). أبدت ترب الدراسة قابلية في امتزاز النحاس (ألفة عالية) إذ أظهرت طاقة الارتباط (K_L) قيما تراوحت بين ($1.18 - 1.89 \text{ L mg}^{-1}$) تحت ظروف CaCl_2 و ($1.03 - 2.68 \text{ L mg}^{-1}$) تحت ظروف NaCl (جدولي ٢ و ٣) على التتابع و أن هناك ارتباط معنوي ($P \geq 0.05$) لطاقة الارتباط (K_L) على موقع الامتزاز وكل من محتوى الطين والغرين و CEC بصورة رئيسية بالإضافة الى pH و كاربونات الكالسيوم ومما يجدر الإشارة اليه ملاحظة عدم وجود اتجاه خطي في التأثير لخصائص الترب على ثوابت نموذج Langmuir (b و K_L) إذ من المعتقد ان هناك تأثير تداخلي لمعظم هذه الخصائص على امتزاز النحاس بحيث تفاوتت نسب التأثير لهذه الخصائص باختلاف الترب مما يعني عدم انفراد خاصية أو اكثر في التأثير بحيث يعزى اليها الدور الرئيسي في عملية الامتزاز على الرغم من وجود معامل ارتباط معنوي لبعض الخصائص. ومن خلال ثوابت نموذج maximum buffering capacity Langmuir (b, K_L) يمكن حساب أقصى سعة تنظيمية (MBC) وقد تراوحت قيمتها في الترب المدروسة بين ($22.89 - 2329.10 \text{ l kg}^{-1}$) عند وجود CaCl_2 و ($273.45 - 6220.28 \text{ l kg}^{-1}$) عند وجود NaCl (جدولي ٢ و ٣) على التتابع. في دراسة لـ (Karimian and Moafpourian 1999) سجلت الترب الكلسية قيماً لـ MBC تراوحت بين $309 - 3509 \text{ l kg}^{-1}$ في حين سجلت ترب الدراسة الكلسية قيماً بين ($588.2 - 14258.70 \text{ L kg}^{-1}$) لعنصر الزنك (Dandanmozel and Hosseinpum, 2010) وقد أظهرت قيم الـ MBC علاقة إحصائية تحت مستوى $P > 0.05$ أو $P \geq 0.01$ مع بعض خصائص التربة مثل محتوى الطين و CEC بالدرجة الرئيسية وكذلك مع كاربونات الكالسيوم و pH بدرجة ثانية. الى ارتباط النحاس بمواقع الامتزاز وبالتالي فإن حركة النحاس في أغلبه مقيدة وغير حرة و هذا يعني أن الكمية الذائبة منه في مثل هذه الترب منخفضة وغير جاهزة للنبات أو بمعنى أن الكمية الملوثة للبيئة في المحلول محدودة. ويمكن إرجاع ذلك الى اختلاف الخصائص الأولية للترب ولكن لم يحصل على وجود علاقة ارتباط (correlation) بين خصائص الترب وثوابت معادلة Freundlich مما يشير الى عدم اشتراك الترب في خاصية أو خصائص معينة من خصائصها الأولية بالتأثير على عملية الامتزاز مما يعني الى وجود تأثير متداخل لهذه الخصائص على عملية الامتزاز، أو قد يكون عدم وجود تأثير لهذه الخصائص على عملية الامتزاز. وعند استطلاع قيم الثابت (b) لنموذج Freundlich والذي يشير الى كثافة الامتزاز adsorption intensity فقد تبين أن جميع قيم هذا الثابت هي أكبر من واحد ($b > 1$) (جدولي ٢ و ٣) مما يعني حسب فرضية حالات الامتزاز بأن هذا النوع من التفاعل هو المفضل (favorable) (Kamari and Wan Ngah, 2009) وقد يعزى ذلك الى توزيع المواقع السطحية أو أي عامل قد يخفف التداخل للمتمز مع مادة الامتزاز عند زيادة الكثافة السطحية (Unlu and Ersoz, 2006).

جدول ٤. معامل الارتباط (Correlation) بين خصائص التربة و ثوابت معادلة Langmuir في وجود الملحين كلوريد الكالسيوم وكلوريد الصوديوم (0.01 M NaCl و 0.01 M CaCl₂)

0.01 M NaCl			0.01 M CaCl ₂			خصائص التربة
MBC	K _L	b	MBC	K _L	B	
0.765*	0.672*	0.582*	-0.297	-0.190	-0.261	CaCO ₃
0.926**	0.909*	0.680*	0.716*	0.596*	0.511*	Clay
0.362	0.500*	0.680*	0.480	0.565*	0.524*	Silt
-0.235	-0.391	-0.354	-0.323	0.019	-0.389	O.M
0.832**	0.672*	0.740*	0.598*	0.710*	0.619*	CEC
0.422	0.397	-0.386	0.616*	0.505*	0.505*	pH
0.507*	0.506*	0.549*	-0.297	-0.124	-0.312	EC

*مستوى احتمال ٠,٠٥ ** مستوى احتمال ٠,٠١

بعد تطبيق نموذج Freundlich للامتزاز الحراري على نتائج امتزاز النحاس في تربة الدراسة فقد أعطى وصفاً لعملية الامتزاز أذ تراوحت قيم معامل التحديد (R^2) بين 0.76^* - 0.99^{**} تحت ظروف النوعين من الاملاح (جدولي ٢ و ٣) وكانت قيم ثابت المعادلة (a) الذي يشير الى ألفة امتزاز العنصر للارتباط بمواقع الامتزاز كما يعطي تصوراً لحالة حركة أو تقييد العنصر حيث تراوحت هذه القيم للترب بين $10.165 - 1048.093 \text{ mg kg}^{-1}$ تحت ظروف ملح CaCl_2 (جدول ٢) وبين $11.202 - 1308.278 \text{ mg kg}^{-1}$ عند وجود ملح NaCl (جدول ٣) مما يظهر أن الترب اختلفت في قدرتها لامتزاز النحاس حيث تميزت الترب ذات القيم المنخفضة للثابت (a) بأن أغلب كمية النحاس متواجدة بصورة حرة وذائبة في المحلول وأن الكمية الممتزة فيها منخفضة. تشير القيم بعد إخضاع البيانات الخاصة بامتزاز النحاس الى نموذج الامتزاز الحراري (D - R) isotherm والذي تشابه مع نموذج Langmuir الى أنها أكثر شمولية لعدم افتراضها السطح متجانس الخواص homogeneous surface أو جهد الامتزاز الثابت في عملية وصف الامتزاز (Killisloglu and Bilign, 2003). تم حساب جهد بولاني (\square) Polanyi potential ومنه حسب السعة الامتزازية (q_m) لعنصر النحاس في الترب قيد الدراسة والتي تراوحت بين $1.050 - 4.109 \text{ mol g}^{-1}$ في وجود ملح CaCl_2 (جدول ٢) وبين $1.230 - 4.980 \text{ mol g}^{-1}$ في وجود ملح NaCl (جدول ٣). وبعد حساب قيم ثابت k لنموذج (D - R) والتي ترتبط مع طاقة الامتزاز فقد تراوحت بقيم $(-0.0020 - 0.0065)$ ($\text{mol}^2 \text{ KJ}^{-2}$) بوجود ملح CaCl_2 (جدول ٢) وبين -0.003 الي $-0.0078 \text{ mol}^2 \text{ KJ}^{-2}$ في وجود ملح NaCl (جدول ٣). وهي مقارنة للنتائج التي تم الحصول عليها من امتزاز النحاس في بعض الترب الكلسية ($0.0036 - 0.0094 \text{ mol}^2 \text{ KJ}^{-2}$) (Hosseinpur and Dandanmozd, 2010).

تعبر قيم (E) عن معدل الطاقة الحرة للتفاعل وتفيد في تقدير نوع عملية الامتزاز فاذا كانت قيمها $8 - 16 \text{ KJ mol}^{-1}$ فإن عملية الامتزاز تخضع لمفهوم التبادل الايوني أو ضمن مدى طاقة التبادل الايوني وإذا كانت E أقل من 8 KJ mol^{-1} فإن الامتزاز فيزيائي في طبيعته (Romero - Gonzalez *et al*, 2005) ولما كانت قيم امتزاز النحاس في الترب المدروسة ضمن المدى ($8.006 - 15.823 \text{ KJ mol}^{-1}$) عند كلا الملحيتين (جدولي ٢ و ٣) فهذا يشير الى أن عملية الامتزاز ربما تخضع لميكانيكية التبادل الايوني الكيميائي وهذه النتائج قد تكون مقارنة لما حصل عليه (Sari *et al*, 2007) في امتزاز الرصاص على سطح معدن الكاؤولنيت ($E =$

والرصاص على سطح أحد أنواع البولييمرات الطبيعية ($12.34 - 9.39$ KJ mol⁻¹). ومثلما أشرنا سابقا كذلك لا توجد علاقة ارتباط واضحة (معنوية) لأي من خصائص الترب بصورة منفردة مع ثوابت نموذج (D – R) الحرارية.

تعد مؤشرات الديناميكا الحرارية (ΔS° , ΔH° , ΔG°) في العديد من التطبيقات أمراً مهماً وحاسماً ويجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار لتقدير تلقائية العمليات وللتزود بفهم ميكانيكية امتزاز العنصر في التربة وهي طريقة دقيقة لمعرفة حالة التداخل بين السطحين للطورين الصلب والسائل (Zubieta *et al*, 2008) فقد أشارت البيانات (جدولي 5 و 6) أن معامل الاتزان الترموديناميكي (K) قد ازداد مع زيادة درجة الحرارة لجميع ترب الدراسة وللملحين 0.01M CaCl₂ و 0.01M NaCl وربما يرجع ذلك بصورة رئيسية الى زيادة عدد المواقع النشطة بسبب تكسر بعض الاواصر مع ارتفاع درجة الحرارة، إذ ان تعزيز السعة الامتزازية لمادة الامتزاز عند درجات الحرارة العالية من شأنه ان ينشط سطح الامتزاز (Jain *et al*, 2004).

جدول 5. المؤشرات الترموديناميكية لامتزاز النحاس في ترب الدراسة في وجود ملح كلوريد الكالسيوم 0.01 M CaCl₂

ΔS° J mol ⁻¹		ΔH° KJ mol ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹		K		الترب
45	25		45	25	45	25	
55.378	55.403	1.199	-16.42	-15.32	496.12	481.47	1
58.065	58.069	1.944	-16.53	-15.37	517.70	493.14	2
64.750	64.767	4.121	-16.48	-15.19	507.46	457.78	3
65.524	65.525	4.407	-16.44	-15.13	499.80	447.66	4
70.062	70.066	5.861	-16.43	-15.03	497.86	430.00	5
52.612	52.619	0.299	-16.44	-15.39	500.09	496.37	6
52.166	52.177	0.147	-16.45	-15.41	501.23	499.39	7
52.615	52.757	0.320	-16.42	-15.41	500.13	496.15	8
51.927	51.922	0.081	-16.44	-15.40	499.47	498.46	9
60.136	60.749	2.873	-16.26	-15.24	501.02	466.30	10

جدول 6. المؤشرات الترموديناميكية لامتزاز النحاس في ترب الدراسة في وجود ملح كلوريد الصوديوم (0.01 M NaCl)

ΔS° J mol ⁻¹		ΔH° KJ mol ⁻¹	ΔG° KJ mol ⁻¹		K		الترب
45	25		45	25	45	25	
75.110	75.151	6.997	-16.90	-15.41	595.48	499.92	1
71.272	71.291	6.226	-16.45	-15.03	501.09	428.86	2
53.049	53.220	0.438	-16.44	-15.43	504.96	499.46	3
77.646	77.656	8.004	-16.70	-15.15	550.27	450.48	4
66.316	66.337	4.659	-16.44	-15.12	499.42	444.51	5
52.826	52.847	0.367	-16.44	-15.39	500.19	495.62	6
52.210	52.190	0.151	-16.46	-15.41	502.67	500.78	7
63.195	63.208	3.436	-16.67	-15.41	545.50	500.60	8
51.770	51.754	0.031	-16.44	-15.40	498.62	498.23	9
87.968	87.999	10.728	-17.26	-15.51	680.54	520.45	10

تشير القيمة السالبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) الى أن امتزاز النحاس على مواقع الامتزاز عملية ملائمة وذات طبيعة تلقائية (Spontaneous) أي لا تحتاج الى طاقة من خارج النظام. وكان هناك انخفاض في قيم (ΔG°) (زيادة في السالبية) لامتزاز النحاس مع ارتفاع درجة الحرارة بمعنى أن هناك زيادة في تلقائية التفاعل مع زيادة درجة الحرارة. كما تشير القيمة الموجبة للإنتالبي (ΔH°) (جدولي ٥ و ٦) الى أن امتزاز النحاس على سطح الامتزاز ذات طبيعة ماصة للحرارة (Endothermic) وقد تراوحت قيمها بين $(0.081 - 5.861 \text{ KJ mol}^{-1})$ لترب الدراسة عند 0.01M CaCl_2 وبين $(0.031 - 10.728 \text{ KJ mol}^{-1})$ للترب عند 0.01M NaCl وتتفق هذه النتائج بالاتجاه العام مع (Dali - youcef et al, 2006). على الرغم من عدم توفر مقياس أكيد يتعلق بقيم الإنتالبي (ΔH°) للتعرف منها على نوع الامتزاز ولكن كثيراً ما يفترض حرارة التفاعلات الكيميائية ($20.9 - 418.4 \text{ KJ mol}^{-1}$) كقيم مقارنة لعمليات الامتزاز. ولما كانت قيم ΔH° للنحاس في هذه الدراسة كما تم الإشارة إليها أعلاه أقل من حرارة التفاعلات الكيميائية المذكورة كما أنه تم تحديد تفاعل امتزاز النحاس في ترب الدراسة من نوع التبادل الأيوني حسب قيم (E) المحسوبة من نموذج الامتزاز الحراري (D - R) من ذلك يتضح أن تفاعل الامتزاز لأيون النحاس في ترب الدراسة هو تبادل أيوني بالدرجة الرئيسية ويمكن ان يكون هناك امتزاز فيزيائي مصاحب لهذه العملية وقد حصل (unlu and Erosoz, 2006) على نتائج مقارنة في قيم ΔH° لامتزاز النحاس على مادة بوليميرية بينما حصل على قيم ΔH° لامتزاز الرصاص ($31.97 \text{ KJ mol}^{-1}$) والتي فيها أشار الى مشاركة الامتزاز الكيميائي chemisorption (وهو نوع من الامتزاز يتضمن تفاعل كيميائي بين السطح والممتز تولد أوامر كيميائية جديدة على سطح الامتزاز ويمكن أن تشجع أيضا في عملية الامتزاز مع وجود تأثيرات مخيلية (chelating effects) على تكوين أنواع جديدة من الأوامر الالكترونية للمجاميع الفعالة الجاهزة على سطح المادة البوليميرية. تظهر القيمة الموجبة للإنتروبي (ΔS°) (جدولي ٥ و ٦) زيادة حالة العشوائية في التداخل السطحي للطور الصلب والسائل خلال عملية الامتزاز وأيضا تعكس ألفة السطح لامتزاز أيون النحاس. القيمة الموجبة للإنتروبي (ΔS°) هي بسبب تبادل أيونات عنصر النحاس مع الايونات الاكثر حركة الموجودة على سطح التبادل والتي تسبب زيادة في الإنتروبي خلال عملية الامتزاز وكذلك وجود حالة الامتزاز الفيزيائي physisorption ضمن عملية الامتزاز الكلي يمكن أن تزيد من الإنتروبي نتيجة تحرر جزيئات الماء من الأيونات المتأدرة أو جزيئات الماء الموجودة على السطح أثناء عملية الامتزاز حيث يكتسب النظام طاقة منقولة أكثر من المفقودة بواسطة الأيونات الممتزة. لقد اختلفت ترب الدراسة في قيم المؤشرات الترموديناميكية لامتزاز النحاس ولم يلاحظ هنا كوجود علاقة ارتباط واضحة بين خصائص ترب الدراسة والمؤشرات الترموديناميكية عند كلا الملحين ماعدا محتوى الترب من المادة العضوية مع جميع المفردات الترموديناميكية عند وجود 0.01M NaCl بقيم ($0.793 - 0.65$) تحت مستوى $P \geq 0.05$ (جدول ٧) مما يدعم الكلام السابق فيتداخل خصائص الترب مع بعضها وبنسب متفاوتة في الحالة التأثيرية على عملية امتزاز النحاس في مواقع الامتزاز.

من خلال استعراض نتائج الدراسة لتوضيح أثر اختلاف نوعا لملح على الكمية الممتزة من أيون النحاس على مواقع الامتزاز للترب المدروسة يتضح من المفردات التي تمثل الكمية الممتزة من النحاس لمعادلات الامتزاز الحراري (D - R, Freundlich, Langmuir) والنموذج الترموديناميكي (جداول ٢ و ٣ و ٥ و ٦) أنها أكبر (الكمية الممتزة من النحاس) عند وجود ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) في محلول التربة الاولي قياساً بالملح كلوريد الكالسيوم

(CaCl₂) وربما يكون ذلك لوجود حالة من التنافس ابتداءً بين كل من Na⁺ و Ca²⁺ مع Cu²⁺ على مواقع الامتزاز ويعد أيون الكالسيوم أكثر قدرة على الارتباط والتنافس قياساً بأيون الصوديوم لكونه أيون ثنائي التكافؤ وكذلك حاصل مجموع شحناته أكبر من أيون الصوديوم بسبب أن التركيز المستخدم ٠,٠١ مولاري وليس عياري مضافاً إلى أن تركيز الكلورايد في ملح CaCl₂ أيضاً أعلى في المحلول قياساً بالملح NaCl والذي من شأنه أن يثبط امتزاز النحاس بسبب ميله للارتباط مع أيون النحاس (Kamari and Wang Ngah, 2009). كذلك أن الامتزاز يكون حساساً عند زيادة التركيز خاصة إذا كانت الميكانيكية الرئيسية المسؤولة عن الارتباط هي التجاذب الالكتروستاتيكي (Song Wang *et al*, 2007) وكما أظهرت نتائج الدراسة الحالية أن التجاذب الالكتروستاتيكي يلعب دوراً رئيسياً في ميكانيكية انجذاب النحاس لذلك فإن زيادة تركيز الكالسيوم قياساً بالصوديوم قد تكون لها أثراً واضحاً في السيطرة على مواقع الامتزاز. من جانب آخر فإن إضافة الاملاح يمكن أن تغمر سطح مادة الامتزاز والتي تخفض من اقتراب أيون النحاس إلى مواقع الامتزاز، حيث عندما يكون سطح الطور الصلب باتصال مع الأنواع من أيونات الامتزاز في المحلول والتي ترتبط لتحيط به عن طريق طبقة الانتشار الكهربائية المزدوجة والتي يكون سمكها في هذه الحالة ممتد بسبب وجود هذه الالكتروليتات وهذا التمدد يثبط من اقتراب أيونات النحاس ودقائق الامتزاز (السطح) من بعضها البعض مما يخفض من التجاذب الالكتروستاتيكي وبالتالي ينعكس على امتزاز أيونات النحاس (Krishnan and Anirudhan, 2003).

جدول ٧. معامل الارتباط (Correlation) بين خصائص التربة والمؤشرات الثرموديناميكية في وجود ملح كلوريد الصوديوم (0.01 M NaCl)

خصائص التربة	K 25	K 45	ΔG° 25	ΔG° 45	ΔH°	ΔS° 25	ΔS° 45
CaCO ₃	-0.149	0.082	0.169	-0.103	0.193	0.188	0.190
Clay	-0.113	0.376	0.118	-0.377	0.490	0.489	0.489
Silt	-0.164	-0.013	0.167	-0.003	0.112	0.105	0.106
O.M	-0.116	0.668*	0.130	-0.650*	0.792*	0.794*	0.793*
CEC	0.139	0.465	-0.132	-0.484	0.431	0.440	0.440
pH	-0.661	-0.392	0.641*	0.641*	0.033	0.005	0.004
EC	0.190	0.070	-0.185	-0.085	-0.039	-0.031	-0.031

* مستوى احتمال ٠,٠٥

المصادر

- Baker, D. E. (1990). Heavy metals in soils. Copper.,B.J. Alloway (Ed.). Blackie and Sons Ltd., London.151-176.
- Black, C.A. (1965). Methods of soil analysis. Part1. Physical properties. Wisconsin, Madison, American society, Agronomy, Inc. Publisher.
- Chen, J.C.; M. Y. Wey and Z. S. Liu (2001). Adsorption mechanism of heavy metal on sorbent during incineration. Journal of Environmental Engineering, 127: 63-69.

- Dali – Yousef, N.; B. Oddane and Z. Drriche (2006). Adsorption of zinc on natural sediment of Tacna River. *Journal of Hazardous Materials*, 137:1263-1270.
- Dandanmozd, F. and A.R. Hossinpur (2010). Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils. *Journal of American Science*, 6 (7):298-304.
- Hossinpur, A.R. and F. Dandanmozd (2010). Sorption characteristics of Copper in some calcareous soils of western Iran. *Journal of American Science*, 6 (11):103-108.
- Jain, C.K. and M.K. Sharma (2002). Adsorption of Cadmium on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics. *Water, Air and Soil Pollution*, 137:1-19.
- Jain, C.K.; D.C. Singhal and M.K. Sharma (2004). Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindan: adsorption models and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 114:231-239.
- Kamari, A. and W.S. Wan Ngah (2009). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H₂SO₄ modified chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73:257-266.
- Karimian, N. and G.R. Moafpouryan (1999). Zinc adsorption characteristics of selected soil of Iran and their relationship with soil properties. *Communication in Soil Science and plant Analysis*, 30:1721-1731.
- Kilislioglu, A. and B. Bilgin (2003). Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 58:155-160.
- Krishnan, K.A and T.S. Anirudhan (2003). Removal of cadmium(II) from aqueous solution by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugarcane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA* 29:147-156.
- Li, Q.; J. Zhai; W.zhang; M.Wang and J.zhou (2007). Kinetics studies of adsorption of pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *Journal of Hazardous Materials*, 141:163-167.
- Lopez; E., B. soto; M. Arias; D.Rubinos and M.T. Barral (1998). Adsorption properties of red mud and its use for waste water treatment. *Water Research*, 10:1-155.
- Mansour, M.S.; M.E. Ossman and H.A. Farag (2011). Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust. *Desalination*, 272: 301-305.
- Mills, A.C. and G.W.Biggar (1969a). Adsorption of gamma BHC from solution on several selected adsorbent. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 17: 604-608.
- Mills, A.C. and G.W.Biggar (1969b). Adsorption of Hexachloro cyclohexane from solutions. The differential heat of adsorption applied to adsorption from dilute solutions on organic and inorganic surfaces. *Journal of Colloid Science*, 29: 720-731.

- Mills, A.C. and G.W. Biggar (1969c). Solubility temperature effect on the adsorption of gamma and beta BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. Soil Science Society of America Proceeding, 33: 210-216.
- Page, A.L., R.H. Miller and D.R. Keeney (1982). Methods of soil analysis, part(2) 2nd ed. Agronomy 9-Wisconsin, Madison. American Society Agronomy. Inc. Publisher.
- Reyhaniabar, A.; N. Karimian; M. Ardalan, G. Savaghebi and M. Ghannadha (2007). Comparison of five adsorption isotherms for prediction of zinc retention in calcareous soils and the relationship of their coefficient with soil characteristics. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 38: 147-158.
- Romero-Gonzalez, J.; J.R. Peralta-veida; E. Rodriguez; S.L. Ramirez and J.L. Gardea-Torresdey (2005). Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. Journal Chemistry Thermodynamics, 37:343-347.
- Sari, A.; M. Tuzen; D. Citak and M. Soylak (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials, 149: 283-291.
- Sawyer, C.N. and P.L. McCarty (1978). Chemistry for environmental engineering. 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore, 58-90.
- Song Wang, X.; J. Huang; H. Qing Hu; J. Wang and Y. Qin (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameter of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Na-mordenite. Journal of Hazardous Materials, 142: 468-476.
- Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- Srivastava, V. C.; I.D. Mall and L.M. Mishra (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. Journal of Hazardous Materials, 134: 257-267.
- Unlu, N. and M. Ersoz (2006). Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 136: 272-280.
- Zubieta, C.E.; P. V. Messina; C.L. Luengo; M. Dennehy; O. Pieroni and P.C. Schulz (2008). Reactive dyes removal by porous TiO₂-chitosan materials. Journal of Hazardous Materials, 152: 765-777.

Using the Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Copper Adsorption in some Calcareous Soils

Mohammed M. Yassen and Salwa J. Fakher

Department of Soil Sciences and Water Resources / Agriculture College / University of Basrah - Iraq

Abstract

Ten different soil samples from Basrah and Messan governorates of southern Iraqi were used to study the mechanism of copper (Cu) adsorption. Copper was added at 0, 4, 8, 16 and 32 mg Cu kg⁻¹ soil and two salts (0.01 M CaCl₂ and 0.01 M NaCl) with two temperature (25±1 C° and 45±1 C°). Copper adsorption was tested using isothermal equation parameters of Langmuir, Freundlich and D-R as well as thermodynamic parameters (K°, ΔG°, ΔH° and ΔS°). The results showed that the isotherm equations that give the best description of copper adsorption were in the following order: Langmuir > D-R > Freundlich according to their (R²) values. The value of activity energy (E) which ranges from 8.006 – 15.823 kJ mol⁻¹ showed that the copper adsorption is an ionic exchange reaction. The value and sign of ΔG° of copper adsorption in the studied soils exhibit that it is a spontaneous process and increases with increasing the temperature. For the positive ΔH° values, Cu at sorption is considered an endothermic reaction and the positive ΔS° indicates the degree of randomness between the solid and liquid phases. There is not any clear effect of soil properties. But there is a general effect of whole soil properties on the calculated parameters. The results also showed that the amount of adsorbed Cu under using 0.01 M CaCl₂ on adsorption sites was lower compared to 0.01 M NaCl .

Keywords: Adsorption - Equilibrium - Thermodynamic - Copper.