دراسة حركية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنتج من بذور الزيتون والمنشط بحمض الفوسفوريك

صابر السيد منصورالمسماري[1] حسين عبد الفتاح خلف[1]

و إبراهيم على الصرصور[1]

DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v25i1.785

الملخـــــص

فى هذا البحث تم دراسة حركية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية علـى سـطح الفحم المنشط كيميائيا والمنتج من بذور الزيتون طبقا لعلاقات التفاعلات أحادية وثنائيـة الرتبـة وعنـد درجات حرارة مختلفة (293 ، 303 و 313 كلفن). أظهرت النتائج أن كمية الصبغة الممتـزة علـى سطح الفحم تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، وقد ظهر من إرتفاع قيم معامل الإرتباط أن إمتـزاز صـبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنشط يتبع معادلة الرتبة الثانية الظاهرية والتى أظهرت أقل حيود بـين القيم النظرية والعملية والتى لا تزيد عن 6%. وكانت ثوابت معدل التفاعل للرتبة الثانية الظاهرية 1.24 ×10^{-4} ، 1.25 ×10^{-4} و 1.04 ×10^{-4} جم مجم$^{-1}$ دقيقة$^{-1}$، ومن خلال قيم ثابت الإتزان للرتبـة الثانية الظاهرية تم حساب طاقة التنشيط لعملية الإمتزاز فكانت 0.7557 كيلو جول /مول ، وبقيـاس فترة نصف العمر وجد أنها تتراوح بين 17 و 21 دقيقة خلال درجات الحرارة تحت الدراسة. عـلاوة على ذلك فإن عملية الإمتزاز تشارك فيها مساحة السطح الخارجية والمسام الداخلية كما ظهر من نتـائج نموذج الإنتشار.

[1] قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة عمر المختار.

©. المؤلف (المؤلفون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)

المقدمـــــة

هناك الكثير من الصناعات التى تستخدم صبغات عضوية فى مراحلها الصناعية المختلفة مثل صناعة الورق ، المنسوجات ، أحبار الطباعة و الصناعات الغذائية .. إلخ. وبالتالى تعتبر هذه الصبغات أحد أهم المخلفات الرئيسة لهذه الصناعات ، ويعتبر التخلص منها من العمليات المعقدة (Garg et al, 2004 and Crini, 2006) ويعتبر التخلص من هذه الصبغات من المحاليل المائية من العمليات المعقدة عند استخدام الطرق الفيزيائية والكيميائية التقليدية مثل التجميع والتعويم والترسيب، نظرا لثبات هذه الصبغات تجاه الضوء والتحلل والعوامل المؤكسدة (McKay and Sweeney 1980) لذلك لا يعود الأثر السيئ للصبغات على الصحة العامة فحسب وإنما على الطبيعة وتوازنها كذلك هناك طرق عديدة تستخدم للتخلص من هذه الصبغات ، لكن معظم هذه الطرق غير مناسب من الناحية الإقتصادية ، لذلك كان الأهتمام بعملية الإمتزاز للتخلص من كثير من الملوثات عن طريق إستخدام بعض المواد رخيصة الثمن مثل الفحم المنشط (Malik, 2002). لذلك كان الجزء الأول من هذه الدراسة (Khalaf and El-Sarsour, in press) يهدف إلى تحضير فحم من بذور الزيتون وتنشيطه عن طريق معاملته بحمض الفوسفوريك 40% ثم حرقه عند 673 كلفن لمدة ساعتين ، وتم دراسة أيزوثرمات الإمتزاز طبقا لأيزوثرم لانجمير وفرندلك وكانت النتائج تشير إلى إتباع هذا النظام لأيزوثرم لانجمير ، كما وجد أن هذا الفحم المحضر من بذور الزيتون يملك مساحة سطح مرتفعة تصل إلى 628 $م^2$ جم $^{-1}$.لذلك كانت هذه الدراسة والتى تهدف إلى دراسة حركية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنتج من بذور الزيتون والمنشط كيميائيا بحمض الفوسفوريك عن طريق تطبيق نماذج الرتب الأولى والثانية وكذلك حساب ثوابت الإتزان عند درجات الحرارة المختلفة (293 ، 303 و 313 كلفن) بهدف معرفة إلى أى نموذج تنطبق عملية الإمتزاز تحت الدراسة بالإضافة إلى حساب طاقة التنشيط.

المواد وطرق البحث

تم أخذ بذور الزيتون بعد تجفيفها والتخلص مـــن الزيـــوت العضـــوية بهـــا وتنشـــيطها بحمـــض الفوسفوريك وحرقها عند 673 كلفن.

2-1 تحضير الفحم المنشط :

طريقة تحضـــير الفحـــم تم ذكرهـــا بالتفصيل فى الجزء الأول مـــن هـــذه الدراســـة (Khalaf and El-Sarsour, in press) وبإيجاز

2-2 إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق:

طريقة قياس الكمية الممتزة من الصبغة على سطح الفحم المنشط تم ذكرها بالتفصيل فى الجزء الأول من هذه الدراسة. وفى جميع القياسات يتم قياس تركيز الصبغة قبل وبعد الإمتزاز عند 664 نانومتر بإستخدام جهاز JENWAY, 6305 Uv/Vis. Spectrophotometer، حيث توضع كمية معلومة الوزن من الفحم (0.1 جم) فى محلول معلوم التركيز من الصبغة وتؤخذ قراءات الإمتصاص عند أزمنة مختلفة (من 0- 240 دقيقة)، ويتم حساب سعة الإمتزاز عند كل زمن (q_t (mg g^{-1}) من العلاقة:

$$q_t = V(C_o - C_t)/1000m \quad (1)$$

حيث C_t هو تركيز الصبغة عند أزمنة مختلفة بعد عملية الإمتزاز (mg L^{-1}) و V حجم العينة بالمللى.

2-3 تأثير درجة الحرارة:

مع أن هناك العديد من العوامل التى تؤثر على حركية الإمتزاز مثل الرقم الهيدروجيني ، تركيز الصبغة ، تركيز المادة المازة وطبيعتها ، إلا أن من بين تلك العوامل نجد تأثير درجة الحرارة الذى يعتبر من أهم العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز وعلى ثوابت معدل الإمتزاز (Ho and McKay, 2000)، لذا تم إختيار ثلاث درجات حرارة لإجراء عملية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الفحم المحضر وهى 293 ، 303 و 313 كلفن مع المحافظة على باقى العوامل ثابتة (التركيز وزمن الإمتزاز وكمية الفحم والرقم الهيدروجيني) ، ثم يتم حساب كمية الصبغة المتزة لكل جرام من الفحم.

2-4 ثوابت الإتزان وحركية الإمتزاز:

تم دراسة حركية الإمتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنشط المحضر من بذور الزيتون بهدف معرفة ميكانيكية عملية الإمتزاز والتى لها أهمية كبرى فى معرفة كفاءة المادة المازة ، وهناك العديد من النماذج المستخدمة فى دراسة حركية الإمتزاز ، من بين تلك النماذج سيتم دراسة الرتبة الأولى (Akhtar and Qadeer, 1997) والثانية الظاهرية (Ho and McKay, 1999) والثانية (Babel and Kurniawan, 2003) طبقا للمعادلات التالية :

$$\log (q_{ref} - q_t) = \log q_{ref} - K_1 t/2.303 \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/K^*_2 q_{ref}^2 + t/q_{ref} \quad (3)$$

$$1/(q_{ref} - q_t) = 1/q_{ref} + K_2 t \quad (4)$$

بالإضافة إلى دراسة نظام الإنتشار للجزيئات الممتزة على سطح الفحم والذى يفيد فى التعرف على المراحل المشاركة فى عملية الإمتزاز طبقا للمعادلة التالية:

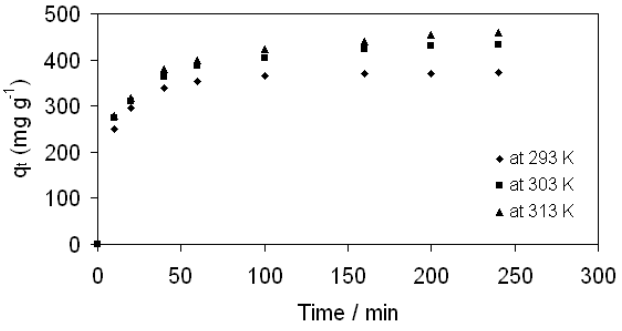
$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (5)$$

ومنها تم حساب ثوابت الإتزان عند درجات الحرارة المختلفة. كما يتم حساب طاقة التنشيط لعملية الإمتزاز من معادلة أرهينيوس.

النتائج والمناقشة

3-1 تأثير درجة الحرارة:

لدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الإمتزاز تم إختيار ثلاث درجات مختلفة (293 ، 303 و 313 كلفن) وتم إجراء الإمتزاز عند كل درجة من الدرجات الثلاث ، ويوضح الشكل (1) العلاقة بين كمية الصبغة الممتزة (مجم/جم) على سطح الفحم خلال أزمنة مختلفة مع درجة الحرارة ، ويلاحظ من الشكل أن الإتزان يحدث عند أول 40 دقيقة وبعدها تثبت كمية المادة الممتزة ، كما يلاحظ أن كمية الصبغة الممتزة تزداد مع زيادة درجة الحرارة حيث كانت سعة الإمتزاز القصوى 370 ، 430 و 450 مجم/جم عند درجات الحرارة 293، 303 و 313 كلفن على التوالى. ويمكن تفسير ظاهرة زيادة السعة القصوى للإمتزاز مع رفع درجة الحرارة بإعتبار أن عملية الإمتزاز تتم فى مرحلتين، الأولى: ماصة للحرارة نتيجة طرد جزيئات الماء والتى إمتزت تلقائيا على سطح الفحم لصغر حجم جزيئ الماء ، الثانية: طاردة للحرارة نتيجة التفاعل الذى قد يحدث بين سطح الفحم الماز مع المجموعات الفعالة الموجودة بالصبغة (Annadurai, 2002) (تكوين روابط مع سطح الفحم وهى عملية تلقائية) ، ومن ثم تكون المحصلة عبارة عن عملية ماصة للحرارة ظاهريا، بالإضافة إلى أنه دليلاً على أن عملية الإمتزاز هذه عملية ماصة للحرارة (Huang et al, 2007).



شكل (1): العلاقة بين كمية الصبغة الممتزة مع الزمن عند درجات حرارة مختلفة.

3-2 حركية الإمتزاز:

تعتبر دراسة حركية الإمتزاز والتى تفسر معدل التغير فى ازالة الصبغة من المحلول المائي من العوامل المحددة لكفاءة السطح الماز ولعملية الامتزاز وإمكانية تطبيقها على المستوى الصناعى عموما ، ومن خلال الشكل (1) يتضح أن معدل الإمتزاز يزداد بسرعة عالية خلال أول 40 دقيقة بعدها تكون الزيادة بطيئة جداً. بتطبيق نماذج الرتب المختلفة (الأولى والثانية الظاهرية والثانية) فى المعادلات (2-4) يمكن معرفة إلى أى الرتب تنتمى هذه الدراسة ، برسم العلاقات بين log $(q_{ref}-q_t)$ مع الزمن t و t/q مع t و $(1/q_{ref}-q_t)$ مع t كما بالأشكال (2-4).

من هذه الأشكال يتضح أن إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنشط بحمض الفوسفوريك والمحضر من بذور الزيتون يتبع

الرتبة الثانية الظاهرية (شكل 3) ، حيث أنها أظهرت أقل حيوداً عن النتائج العملية. كما أن قيم معامل الإرتباط بين هذه القيم أظهرت أعلى قيماً (0.99) كما يتضح من جدول (1). بالإضافة إلى أن الحيود منخفض جدا بين قيم سعة الإمتزاز القصوى q_{ref} المحسوب نظريا من هذه المعادلة مع القيم العملية. حيث كانت نسبة الحيود بين النتائج العملية والنظرية 3.8 ، 5.6 و 5.8% عند درجات الحرارة 293 ، 303 و 313 على التوالى. وعليه فإن تفاعل الرتبة الثانية الظاهرية هو التفاعل المناسب لتوضيح نتائج حركية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم تحت الدراسة. ومن ثم تكون ثوابت الإمتزاز لهذه العملية هى 1.24×10^{-4} ، 1.25×10^{-4} و 1.04×10^{-4} جم مجم$^{-1}$ دقيقة$^{-1}$ عند درجات الحرارة 293 ، 303 و 313 كلفن على التوالى.

يمكن حساب فترة نصف العمر لهذه العملية تحت الدراسة بإستخدام المعادلة التالية:

$$t_{1/2} = 1/K^*_2 \, q_{ref} \qquad (6)$$

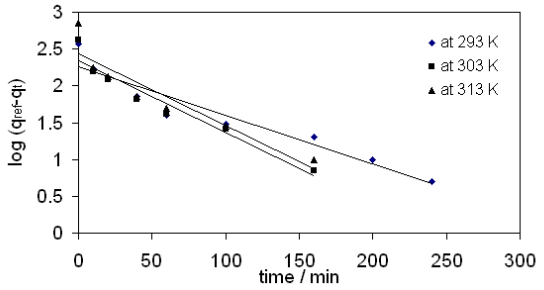
وكانت قيم فترة نصف العمر طبقا للمعادلة السابقة عند درجات الحرارة المختلفة 21 ، 17.6 و 20.2 دقيقة على التوالى.

بإستخدام ثابت معدل التفاعل للرتبة الثانية الظاهرية والمدرج فى جدول (1) يمكن حساب طاقة التنشيط E_a لعملية الإمتزاز من معادلة أرهينيوس التالية:

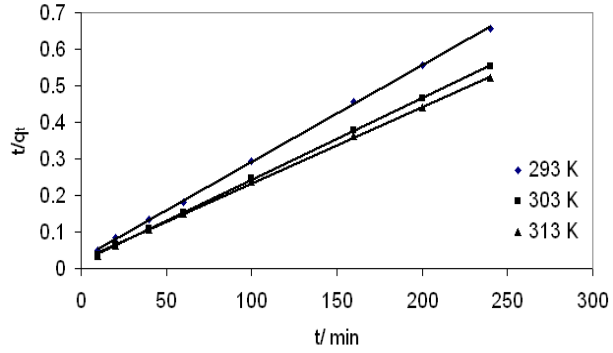
$$\text{Ln } K^*_2 = \ln A - E_a/RT \qquad (7)$$

حيث A ثابت أرهينيوس (جم مجم$^{-1}$ دقيقة$^{-1}$). وبرسم العلاقة بين $\ln K^*_2$ مع 1/T ينتج خط مستقيم ، من ميل الخط المستقيم يتم حساب طاقة التنشيط ، والشكل (5) يوضح التمثيل البيانى لمعادلة أرهينيوس حيث كانت قيمة طاقة التنشيط 0.7557 كيلو جول /مول.

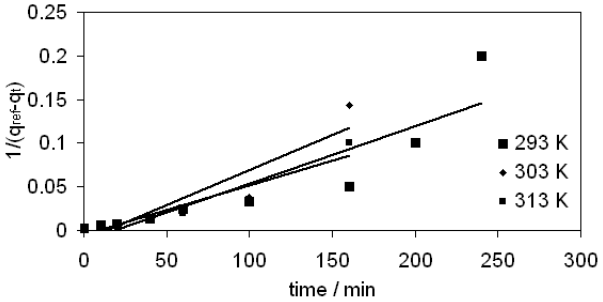
ويمثل الشكل (6) التمثيل البيانى لمعادلة الإنتشار (معادلة 5) ، ويلاحظ من الشكل أن هناك صنفين يشاركان فى عملية الإنتشار (كما هو واضح من إنقسام المنحنى إلى خطين مستقيمين) دليلاً على أن عملية الإمتزاز تتم من خلال مرحلتين ، الأولى عن طريق الإمتزاز السطحى والثانية عن طريق إنتشار الصبغة داخل مسام الفحم المنشط . بسبب إمتزاز جزيئات الصبغة على السطح يظهر الجزء الأول من المنحنى ، أما الجزء الثانى فينتج بسبب إنتشار جزيئات الصبغة داخل المسام (Monash et al, 2008) ، ويوضح جدول (2) قيم ثابت الإمتزاز لعملية الإنتشار.



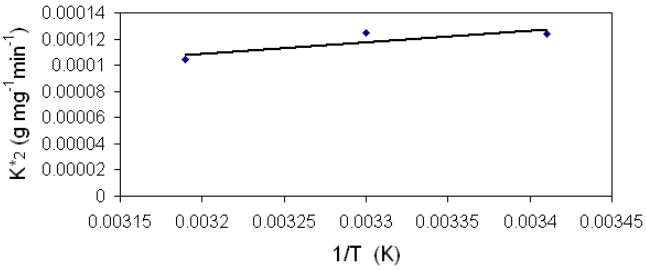
شكل (2): معادلة لاجرجرين Lagergren للرتبة الأولى لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الفحم المنشط.



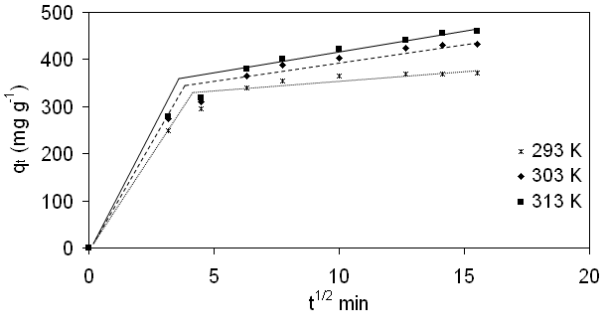
شكل (3): معادلة الرتبة الثانية الظاهرية لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الفحم المنشط.



شكل (4): معادلة الرتبة الثانية لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الفحم المنشط.



شكل (5): التمثيل البيانى لمعادلة أرهينيوس لحساب طاقة التنشيط



شكل (6): التمثيل البيانى لمعادلة الإنتشار لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الفحم المنشط.

شكل (6):.

جدول (1): نتائج حركية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنشط.

Temp.K		1st Order			Pseudo 2nd order				2nd order		
	$q_{ref(exp)}$	$K_1 min^{-1}$	$q_{ref(cal)}$	R^2	$K^*_2 gmg^{-1} min^{-1}$	$t_{1/2}$min	$q_{ref(cal)}$	R^2	$K_2 gmg^{-1} min^{-1}$	$q_{ref(cal)}$	R^2
293	370	0.015	180	0.93	$1.24x10^{-4}$	21.0	384	0.99	0.0007	82	0.82
303	430	0.022	224	0.93	$1.25x10^{-4}$	17.6	454	0.99	0.0008	91	0.86
313	450	0.021	268	0.87	$1.04x10^{-4}$	20.2	476	0.99	0.0006	185	0.91

جدول (2): نتائج نموذج الإنتشار Diffusion model

Temp. K	K_d	R^2
293	17.99	0.62
303	21.90	0.70
313	23.57	0.73

الإستنتاجات:

أظهرت النتائج أن عملية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنشط كيميائيا بحمض الفوسفوريك تتأثر بدرجة الحرارة حيث تزداد كمية الصبغة الممتزة لكل جرام فحم مع رفع درجة الحرارة وقد يعود السبب فى ذلك لزيادة حركة جزيئات الصبغة ودخولها إلى مسام الفحم مع رفع درجة الحرارة ، كما أن هذه العملية تتبع تفاعلات الرتبة الثانية الظاهرية حيث أظهرت أقل حيودا عن النتائج العملية (نسبة الحيود لاتزيد عن 6%) وكان ثابت معدل تفاعل الرتبة الثانية الظاهرية لهذه العملية 1.24×10^{-4}، 1.25×10^{-4} و 1.04×10^{-4} جم/مجم دقيقة. وبتطبيق معادلة أرهينيوس كانت طاقة التنشيط 0.7557 كيلو جول/مول. كما أظهرت النتائج صغر فترة نصف العمر حيث كانت 21 ، 17.6 و 20.2 دقيقة عند درجات الحرارة 293 ، 303 و 313 كلفن على التوالى. بالإضافة إلى أن هناك مرحلتين تشاركان فى عملية الإمتزاز ، الأولى عن طريق السطح الخارجى للفحم والثانية عن طريق المسام

الداخلية للفحم والذى يمكل مساحة سطح مرتفعة نسبيا.

الإختصارات الواردة:

a_L ثابت لانجمير($L\ mg^{-1}$)

C_o التركيز الإبتدائي للصبغة ($mg\ L^{-1}$)

C_e تركيز الإتزان ($mg.L^{-1}$)

C_{ref} السعة القصوى لتركيز الصبغة ($mg.L^{-1}$)

q_e الكمية الممتزة من الصبغة لكل جرام من الفحم ($mg.g^{-1}$)

q_{ref} سعة الإمتزاز القصوى لكل جرام من الفحم ($mg.g^{-1}$)

q_t كمية الصبغة الممتزة لكل جرام فحم عند زمن t ($mg.g^{-1}$)

K_1 ثابت معدل تفاعل الرتبة الأولى (min^{-1})

K^*_2 ثابت معدل الرتبة الثانية الظاهرية ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

K_2 ثابت معدل الرتبة الثانية ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

K_d ثابت الإنتشار.

R^2 معامل الإرتباط.

Adsorption Kinetic study of methylene blue onto carbon from olive stones activated by phosphoric acid

Saber E. Mansour El-Mesmari[1] **Hussein A. Khalaf [1]**
and Ibraheim A. El-Sarsour[1]

Abstract

In this paper, batch kinetics data such as models proposed by first, second and pseudo-second order for methylene blue adsorption onto chemically activated carbon prepared from olive stones were calculated at three different temperatures (293, 303 and 313 K). The obtained results show that the adsorption was found to increase on increasing temperature. The data clearly indicate that the pseudo-second-order rate equation yields the best fit and the correlation coefficients of the pseudo second-order rate model for the linear plots are very close to 1 at various temperatures, suggesting that kinetic adsorption can be described by the pseudo-second-order rate equation. The rate constants for pseudo-second order are $1.24x10^{-4}$, $1.25x10^{-4}$ and $1.04x10^{-4}$ g mg^{-1} min^{-1}, and the activation energy for this process is 0.7557 KJ mol^{-1}. The half live times were determined and found to be ranging from 17 to 21 min at different temperatures. Moreover, the diffusion model involves two phases, which suggests that the adsorption process proceeds by surface sorption and intraparticle diffusion.

[1]Chemistry Department, Faculty of Science, Omer –Almoukhtar Univristy

المراجـــــع

Akhtar S and Qadeer R (1997), Adsorpt. Sci. Technol. 15, 815.

Annadurai G, (2002), Iranian Polymer Journal, 11 (4), 237.

Babel S, Kurniawan, T A, (2003), J. Hazard. Mater. 97, 219.

Crini G, (2006), Bioresource Technology, 97(16), 1061.

Garg VK, Amita M, Kumar R, Gupta R, (2004), Dyes and Pigments , 63(3), 243.

Ho Y S and McKay G, (1999), Process Biochem. 34, 451.

Ho YS, McKay G (2000), Water Res 34(3):735–42.

Huang Y, Hsueh C, Cheng H, Su L and Chen C, (2007), J Hazard Mater., 144, 406.

Khalaf H A and El-Sarsour I A, (2009), J Al-Moukhtar for Sci., in press.

Malik PK, (2002), Dyes Pigments. 56, 239.

McKay G, Sweeney A (1980), Water, Air, Soil Pollut. 14, 3.

Monash P, Majhi A and Pugazhenthi G, (2008), 12th Inter. Conf. (IACMAG), Goa, India, 2440.