

امتزاز الرودامين-B على بعض الفحوم الفعالة المحضرة

من نوى الدراق

عليه عليه*، محمد نصوح عليا**

*طالبة دراسات عليا (ماجستير)، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

**أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص

تم في هذا البحث اختبار قدرة الفحم الفعال المحضر من نوى الدراق والمنشط كيميائياً عند درجات حرارة مختلفة $400-600^{\circ}\text{C}$ على امتزاز صباغ الرودامين-B (RhB) من المحاليل المائية، تم تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نموذجي لانغموير وفريندليش عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C ووجد أنها تتوافق بشكل أفضل مع نموذج لانغموير أي أن الامتزاز يحصل بتشكيل طبقة أحادية، وكانت سعة الامتزاز العظمى 28.32 mg/g ، وبيّنت قيم التوابع الترموديناميكية إلى أن عملية الامتزاز عملية ماصة للحرارة وتحصل بصورة تلقائية وهناك عشوائية لحركة جزيئات الصباغ على سطح الفحم الفعال، بيّنت نتائج دراسة الحركية لعملية الامتزاز بأنها تتبع لحركية التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية.

الكلمات المفتاحية: الفحم الفعال، الرودامين-B، ترموديناميكية الامتزاز، حركية الامتزاز.

ورد البحث للمجلة بتاريخ 2022/9/7

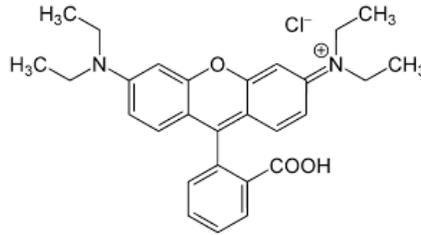
قبل للنشر بتاريخ 2022/11/24

1- المقدمة:

تعاني كل المجتمعات اليوم من مشكلة تلوث الماء الناتجة عن طرح كميات من الماء الحاوية على أصبغة سامة بسبب استخدامها في العديد من الصناعات كالمنسوجات، والصناعات الدوائية، والأغذية، والطباعة، والورق وغيرها.. [1]. يستخدم حوالي 700000 نوع مختلف من الأصبغة ويُطرح 15% منها في المخلفات المائية مسببةً تأثيرات سلبية على البيئة بسبب احتوائها على بنية عطرية معقدة [2]، مما يجعلها مواد غير قابلة للتحلل الحيوي والكيميائي والتفكك الضوئي حتى لو كانت عند تراكيز منخفضة [3]، لذلك كرس الباحثون جهودهم لإيجاد الحلول المناسبة للتخلص من هذه المواد وذلك بطرائق مختلفة كالتفكك الحفزي الضوئي [4]، والتعويم، والأكسدة، والعمليات الفيزيوكيميائية، والتبادل الشاردي [5]، والأوزونة والامتزاز [6].

صباغ RhB ثنائي الشحنة له الصيغة الجزيئية $(C_{28}H_{31}N_2O_3Cl)$ وينحل بالماء بشكل جيد (50 g/L)، وكتلته الجزيئية تبلغ 479.02 g/mol، ودرجة غليانه $210-211$ °C [7,8-11]، يستخدم في صناعات الحرير، والبلاستيك، والصوف والخيوط الصناعية، ويحتوي على حلقات عطرية تجعله غير قابل للتحلل الحيوي ومقاوم للأكسدة، وهو مادة سامة مسرطنة ويسبب تهيجات للجلد وآلام في الحنجرة والصدر واحمرار العينين ويمكن أن يؤدي إلى العمى عند التعرض لتراكيز عالية منه [10, 11]، ويملك البنية الكيميائية الممثلة في الشكل (1) [8-10,12].

أنجزت أبحاث عديدة لإزالة صباغ RhB من المحاليل المائية باستخدام فحوم فعالة محضرة من مخلفات زراعية متنوعة ومتجددة، ومنشطة بحمض الفسفور، نذكر منها ما قام به لاتا ورفاقه [13] باستخدام نبات الاقحوان (*Parthenium*) حيث



الشكل (1) يبين البنية الكيميائية لصباغ RhB.

وجدوا أنّ الإزالة تبلغ 100% عند pH=3-10 وزمن قدره 60 min وأنّ سعة الامتزاز تساوي $q_m = 59.17 \text{ mg/g}$. استخدم جاد ورفاقه [14] ألياف قصب السكر، وبيّنت نتائجهم أنّ الفحم الفعال الناتج ذو بنية مسامية متنوعة ومساحة سطحية نوعية $522.7 \text{ m}^2/\text{g}$ وأنّ $q_m = \sim 200 \text{ mg/g}$ خلال 5 hrs عند pH=2، وأنّ q_m تتناقص بازياد pH المحلول. حصل وانغ ورفاقه [15] على AC من نبات الفصيلة الزنبقية (*Polygonum orientale Linn*) ذو بنية ميزو مسامية ($r_a = 2.2 \text{ nm}$) وبمساحة سطحية $1398 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ويتطلب بلوغ التوازن 240 min وتكون الإزالة ثابتة تقريباً (80%) عند pH=2-8 وبعدها تتناقص، وتزداد q_m من 330 mg/g إلى 490 عند ازدياد التركيز البدائي للصبغ من 150 إلى 250 mg/L. بيّن جياراج ورفاقه [16] أنّ الفحم الفعال المنتج من أغصان البونسياتا الصفراء (*Pterocarpum*) يكون ميزومسامي ويزيل 97% من الصبغ خلال 100-120 min، وتزداد الكمية الممتزة بارتفاع درجة حرارة الامتزاز لتبلغ $4.344 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ عند الدرجة 325 K. تمكّن دينغ ورفاقه [17] عند استخدام قشور الرز من الحصول على فحم فعال ميزومسامي مساحته السطحية $1323 \text{ m}^2/\text{g}$ وفعال جداً في إزالة RhB خلال 3 hrs لتبلغ سعة الامتزاز 232.4-217.7 mg/g عند pH=10.2-13.56. بينما استخدم شريفزاد ورفاقه [18] قشور الليمون لتحضير AC فعال جداً في إزالة الصبغ ($q_m = 254 \text{ mg/g}$) خلال 21 min عند pH=4. أما الفحوم الفعالة المحضرة من نبات الصنوبر وقشور اللوزيات وأغصان كوبرنيف الشمعية [19] فكانت فعاليتها العظمى عند pH=8 لتكون $\sim 32 \text{ mg/g}$. أما الفحم الفعال المحضر من قشر الموز [20] فأعطى إزالة عظمى عند pH = 2 وسريعة 60 min و $q_m = 9.522 \text{ mg/g}$. استخدم زاموشي ورفاقه [21] مخروط الأرز (*cedare cone*) لتحضير فحوم فعالة باستخدام منشطات مختلفة حمضية وأساسية وبيّنوا أنّ التنشيط بالحموض أفضل من الأسس، ويمكن أن تصل الإزالة إلى 98.72% وتعتمد الكمية الممتزة العظمى على تركيز الحمض. حصل موسافي ورفاقه [2] عند استخدام ألياف الذرة أنّ إزالة RhB سريعة 30 min عند pH=8-11. أما جايرامان ورفاقه [22] فاستخدموا قشور الكينا لتحضير AC تزيل

RhB بسرعة وخلال 110 min وعند pH=8-10، وتزداد الإزالة (70-80%) بارتفاع درجة حرارة الامتزاز من 298K إلى 328 لتصل سعة الامتزاز إلى القيمة 200 mg/g. درس عليا وسعدون [23] تأثير نسبة التنشيط ودرجة حرارة التفحيم للفحوم الناتجة من قشور اللوزيات على امتزاز RhB فوجدوا أنّ نسبة التنشيط 50wt% ودرجة التفحيم 450° C تعطي الامتزاز الأعظمي 113.64 mg/g.

بيّنت الدراسات السابقة على أنّ حركية امتزاز RhB من المحاليل المائية على الفحوم الفعالة المحضرة من المخلفات الزراعية تكون المرتبة الثانية الظاهرية وأنّ آلية الامتزاز تتبع علاقة بيير-موريس [15] للانتشار داخل الجسيمات وبحيث يتم على الأقل بخطوتين مستقيمتين مما يدل على أنّ الانتشار داخل الجسيمات ليس لوحده الخطوة المحددة لعملية الامتزاز وإنما يلعب انتقال الطبقة الحدودية دوراً في آلية الامتزاز، وأنّ البيانات الامتزازية تتبع علاقة لانغموير بشكل أفضل من علاقة فريندلش والعلاقات الأخرى، وأنّ عملية امتزاز RhB تلقائية وماصة للحرارة وتكون ΔS° موجبة.

2- أهمية البحث وأهدافه:

اعتمد إنتاج الفحم الفعال في بعض البلدان على الفحم الحجري بأنواعه المختلفة ونظراً لعدم توفر هذه الخامة في كثير منها فقد اتجهت الأنظار إلى إنتاجه من خامات أولية ذات أصل كربوني حيوي متجدد مثل الخشب والمخلفات الزراعية المتوفرة فيها، ودراسة خواصها الامتزازية لكونها من أهم المواد المازة ذات الاستخدام الآمن في كثير من التطبيقات الواسعة كتقنية المياه وإزالة الملوثات العضوية والشوارد المعدنية الثقيلة من المحاليل المائية فضلاً عن استخدامها كحفازات وحاملات للحفازات.

يسهم هذا البحث في اختبار قدرة الفحوم الفعالة المحضرة من نوى الدراق والمنشطة بحمض الفوسفور بنسبة 50 wt.% والمفحمة عند درجات الحرارة 400 °C, 450, 500, 600، وكذلك المنشطة بكلوريد الزنك ZnCl₂ بنسبة 50 wt.% والمفحمة عند الدرجة 600° C على امتزاز صباغ الرودامين-B، ويمكن تلخيص النقاط الأساسية التي يتضمنها القسم العملي لهذا البحث كما يلي:

- دراسة قدرة الفحوم الفعّالة المستخدمة على امتزاز صباغ RhB.
- دراسة حركية امتزاز صباغ RhB على عينات الفحم الفعّال المستخدمة.
- دراسة ترموديناميكية امتزاز الصباغ عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C .

3- العمل التجريبي:

3-1: عيّنات الفحم الفعّال المُستخدمة:

- أُستخدمت في هذه الدراسة عينات من AC المحضرة مسبقاً في مختبر بحوث الكيمياء الفيزيائية، ويلخّص الجدول (1) خواص البنية النسيجية للفحوم المستخدمة والمدرّوسة سابقاً في عملية امتزاز صباغ الايروكروم الأسود-T- [24,25].

- صباغ الرودامين B- (RhB) النقي جداً إنتاج (BDH).

3-2: الأجهزة المستخدمة:

- هزازة كهربائية، ميزان كهربائي حساس بدقة 0.1mg.
- جهاز طيفي UV/V Spectrophotometer من نوع (Jasco V-530)، وقد استخدم هذا الجهاز في تتبع امتزاز الرودامين-B من المحاليل المائية.

3-3: امتزاز الرودامين-B من المحاليل المائية:

- 3-3-1: تحضير محلول RhB: وُزن 1 g من الرودامين-B الصلب بدقة 0.1 mg، وحُل في 250 mL من الماء ثنائي التقطير في حوِلة عيارية سعة 1L حتى تمام الانحلال التام، ثم كمل الحجم إلى 1L بالماء ثنائي التقطير، ورُجت الحوِلة جيداً حتى أصبح المحلول الناتج متجانساً، وأُعتبر هذا المحلول بمثابة المحلول الأم للرودامين-B وحُضّر منه محاليل مختلفة التراكيز لتغطي مجالاً واسعاً.

- 3-3-2: تحديد المنحنى القياسي: حُضرت عدّة محاليل مائية من صباغ RhB مختلفة التركيز (1-10 mg/L)، وحُدّد طيف امتصاصها عند الدرجة العادية في المجال 190-600 nm باستخدام جهاز طيفي من نوع Jasco وباستخدام خلايا من الكوارتز.

وجد أنّ الامتصاصية العظمى تظهر عند طول الموجة 552 nm، وكانت العلاقة الخطية بين الامتصاصية والتركيز هي: $A = 0.1381C$.

3-3-3: منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة: طُحنت كميات مناسبة من عينات الفحوم الفعّالة المُحضرة، ثم نُخلت وأُخذ الجزء من الحبيبات ذات الأبعاد الأقل من 90 nm لإجراء الامتزاز من المحاليل المائية لصبغ RhB عند الدرجة $25^\circ C$. وُزنت عدة وزنات من الفحم الفعّال كلٍ منها 0.1 g، ووُضعت في أرنمايرات مصنفة سعة 100 mL وأضيف إليه 25 mL من محاليل الصبغ المختلفة التركيز والتي تتراوح تراكيزها بين 10-100 mg/L، ثم تُركت العينات لمدة 72 ساعة عند الدرجة $25^\circ C$ في هزاز كهربائي لبلوغ التوازن، وبعد ذلك رُشح المحلول وقيست الامتصاصية عند طول موجة 552 nm، وتحسب الكمية الممتزة q (mg/g) أو x من العلاقة التالية:

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

حيث تمثل V : حجم محلول RhB المضاف بالليتر (0.025 L)، و m كتلة الفحم الفعّال المستخدمة بالغرام (0.1 g)، و C_o تركيز الصبغ عند بلوغ التوازن بوحدة (mg/L)، و C_e التركيز الابتدائي لصبغ RhB بوحدة (mg/L)، ويرسم العلاقة بين الكمية الممتزة q والتركيز التوازني C_e للصبغة نحصل على منحنيات امتزاز RhB على عينات الفحم الفعّال المُستخدمة، ولتحليل البيانات الامتزازية قمنا بتطبيق علاقتي لانغموير (2) وفريندليش (3) بالشكل الخطي التالي:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

حيث تمثل q_m سعة الامتزاز الأعظمي (mg/g) و B ثابت لانغموير ويعبر عن الالفة بين الماز والممتز (L/mg)، و n و k_f ثابتي فريندليش ويتعلقان بدرجة حرارة الامتزاز، يتعلق k_f بطاقة الارتباط ويُعد قياساً لسعة الامتزاز و $1/n$ يُعد قياساً لشدة الامتزاز.

3-3-4 : دراسة حركية امتزاز RhB: تمت دراسة حركية امتزاز RhB على عينة الفحم الفعّال (ACZ-600N)، حيث أخذ 1g من الفحم الفعّال وأضيف إليه 250 mL من محلول الصباغ ذي التركيز 100 mg/mL، وسُجل الزمن عند بدء الإضافة ثم هُزّت العينات بشكل جيد ووضعت المحاليل في منظم حراري عند الدرجة 25°C، أُخذت عينة من المزيج عند فواصل زمنية معيّنة وحُدّد التركيز بالطريقة الطيفية عند طول موجي 552 nm، وفي كل مرة تم تحديد الكمية الممتزة (mg/g) عند الزمن t ، وكررت الخطوات ذاتها عند الدرجة 45 °C، ومن ثم دراسة المعطيات الناتجة لمعرفة علاقة الحركية المناسبة. تكتب علاقة المرتبة الأولى الظاهرية [25, 26] بالشكل:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

تبيّن هذه العلاقة، والمعروفة بعلاقة لاجيرجرين (Lagergren)، أنّه إذا كانت عملية الامتزاز تخضع حركياً إلى المرتبة الأولى فإنّ رسم $\log(q_e - q_t)$ بدلالة الزمن يجب أن يكون خطاً مستقيماً ميله يساوي $-k_1/2.303$. ويُلاحظ أنّه يجب معرفة q_e الكميّة الحدية للمادة الممتزة والتي تؤخذ من علاقة لانغموير (q_m).

تكتب علاقة المرتبة الثانية الظاهرية [26,27] بالشكل التالي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

حيث يُمثّل k_2 ثابت السرعة من المرتبة الثانية وواحدته (g/mg.min) أو (g/mg.h). توضح هذه العلاقة أنّه إذا كانت عملية الامتزاز تخضع لحركية المرتبة الثانية الظاهرية فإنّ رسم t/q_t بدلالة t تعطي خطاً مستقيماً ميله $1/q_e$ وتقاطعته $1/k_2 q_e^2$ ومنهما يحسب q_e و k_2 ، وفي هذه الحالة يجب أن تكون قيمة q_e قريبة لقيمة q_m المحسوبة من علاقة لانغموير. يدعى المقدار $v_o = k_2 q_e^2$ بسرعة الامتزاز الابتدائية وواحدته (mg/g.min).

تكتب علاقة الانتشار داخل الجسيمات (علاقة Weber & Morris) [15]

بالشكل التالي:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (6)$$

حيث يُمثّل k_{id} ثابت سرعة الانتشار داخل الجسيمات، وتبعاً لهذه العلاقة فإنّ رسم q_t بدلالة $t^{1/2}$ سوف يعطي خطاً مستقيماً ميله k_{id} ونقاطه C عندما تتبع آلية الامتزاز عملية الانتشار داخل الجسيمات. تُعطي قيمة التقاطع C فكرة عن سماكة الطبقة الحدودية، فكلما كان C كبيراً فإنّ تأثير الطبقة الحدودية سيكون أكبر، أما إذا كانت العلاقة غير خطية (أي رسم q_t بدلالة $t^{1/2}$) فهذا يشير إلى أنّ آلية الامتزاز معقدة وأنّ انتشار الجزيئات داخل الجسيمات ليست لوحدها الخطوة المحددة للسرعة [28, 29].

3-3-5: دراسة ترموديناميكية عملية الامتزاز: وُزنت عدة وزنات من الفحم الفعّال (ACP-500, ACZN-600) كل منها 0.1 g، ووضعت في أرنمايرات مصنفة سعة 100 mL وأضيف إليه 25 mL من محاليل الصباغ مختلفة التركيز والتي تتراوح تراكيزها بين 10-100 mg/L، ثم تُركت العينات لمدة 72 ساعة عند الدرجة $45^\circ C$ في هزاز كهربائي لبلوغ التوازن، وبعد ذلك رُشح المحلول وقيست الامتصاصية عند طول موجة 552 nm، وتم حساب الكمية الممتزة x وتطبيق علاقة لانغموير (2) لحساب قيمة الثابت B و x_m ، يحدد تغيّر الطاقة الحرة للامتزاز من العلاقة التالية:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln B \quad (7)$$

تُمثّل B ثابت لانغموير بوحدة (L/g)، و R ثابت الغازات العام (8.314 J/K.mol)، و T درجة حرارة الامتزاز (K).

تُحسب ΔH° و ΔS° عند الدرجة T بتطبيق العلاقتين:

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{B_2}{B_1} \quad (8)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (9)$$

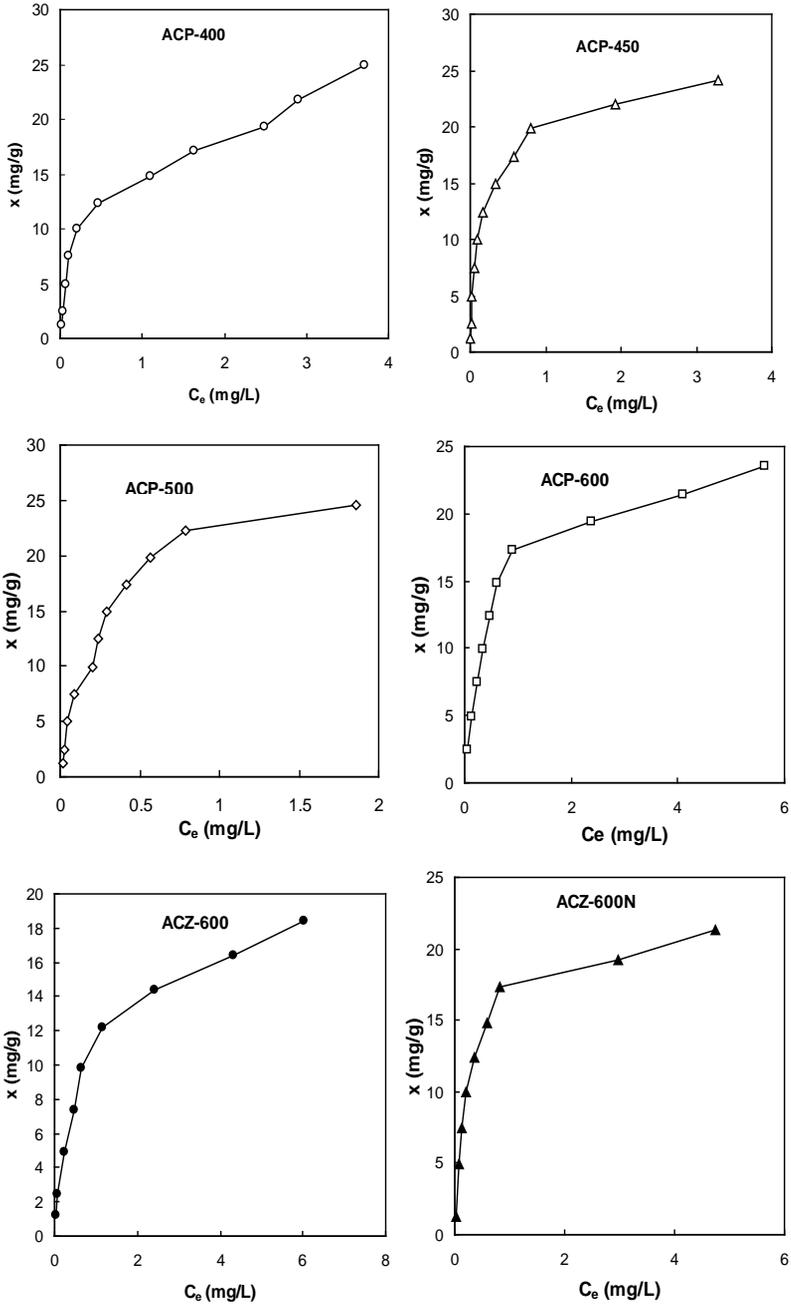
4- النتائج والمناقشة:

4-1: منحنيات امتزاز RhB من المحاليل المائية: تم تحديد التركيز التوازني من المنحني القياسي بوحدة mg/L. تُحسب الكمية الممتزة من RhB بوحدة mg/g من

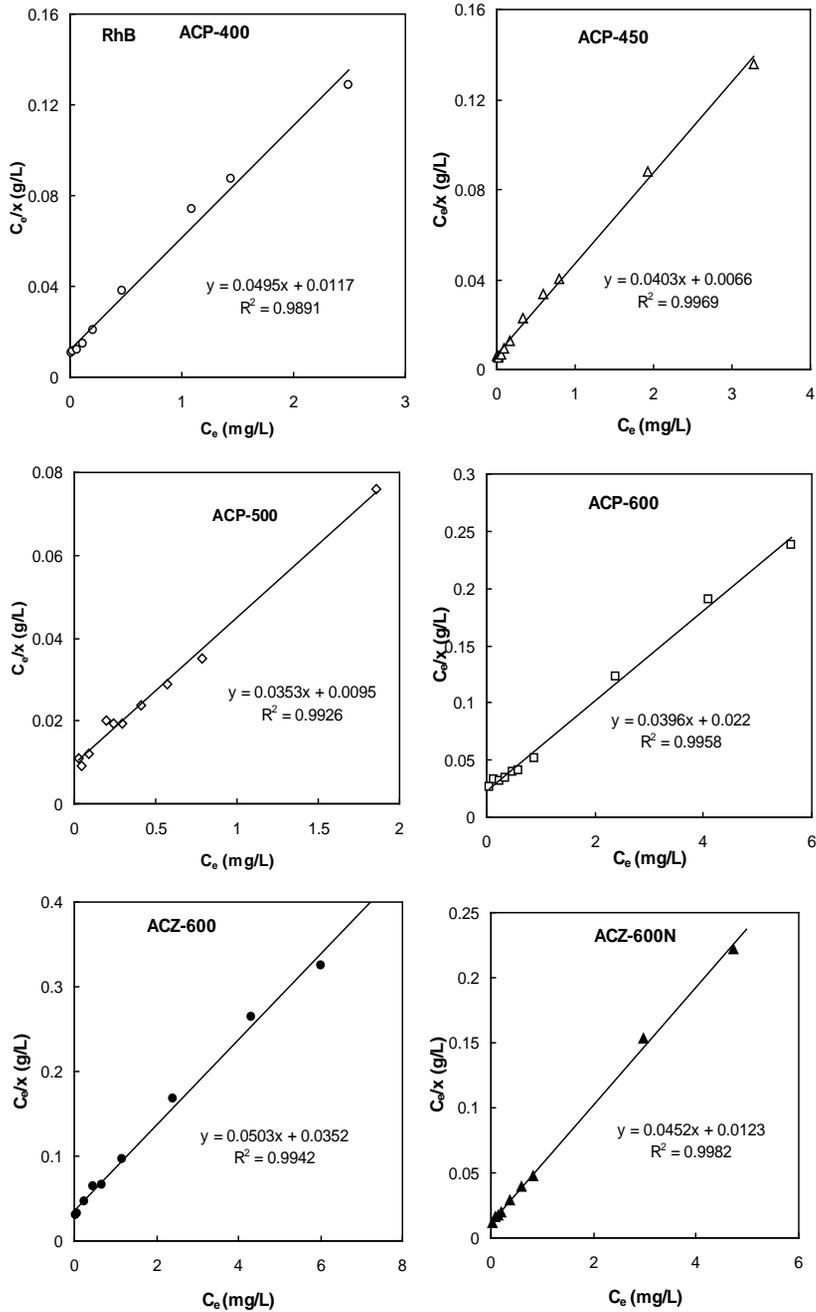
العلاقة (1)، يرسم العلاقة بين الكمية الممتزة x والتركيز C_e نحصل على منحنى امتزاز RhB على الفحم الفعال، ويبين الشكل (2) منحنيات امتزاز RhB على الفحم الفعالة المستخدمة عند الدرجة 298K. يُلاحظ من الأشكال (1) أنّ منحنيات الامتزاز تنتمي إلى الصنف H (المميز للإلفة العالية بين الماز والممتز) [27]، تمتاز هذه المنحنيات بالامتزاز الكيميائي أحادي الطبقة. نلاحظ من هذه المنحنيات أنّه عند التراكيز التوازنية المنخفضة تكون الكمية الممتزة معتبرة وتزداد بشكل تدريجي مع ازدياد التركيز التوازني لتشكل هضبة ذات انحناء صغير مما يدل على التأثيرات المتبادلة بين جزيئات الصباغ والفحوم المستخدمة، أما عند التراكيز العالية فتزداد الكمية الممتزة بشكل طفيف حتى الوصول للتوازن.

تم تحليل البيانات الامتزازية باستخدام علاقتي لانغموير (2) و فريندليش (3)، ويبين الشكل (3) رسومات لانغموير الخطية، أي رسم C_e/x بدلالة C_e ، ويلاحظ من هذه الرسومات أنّ النقاط التجريبية تقع على الخط المستقيم دون تبعثر وبمعامل ارتباط $R^2 \geq 0.9891$. حسب قيم الثابت B وسعة الطبقة الأحادية x_m من ميول الخطوط المستقيمة والتقاطع مع المحور C_e/x ويبين الجدول (2) قيمها من أجل العينات المختارة. في حين يبين الشكل (4) رسومات فريندليش الخطية، أي رسم $\log x$ بدلالة $\log C$ ، ونلاحظ أنّ تم الحصول على رسومات خطية، وحسبت قيم ثابتي فريندليش من ميول الخطوط المستقيمة والتقاطع مع المحور $\log x$ ، ويُعرض الجدول (1) قيمها من أجل العينات المدروسة.

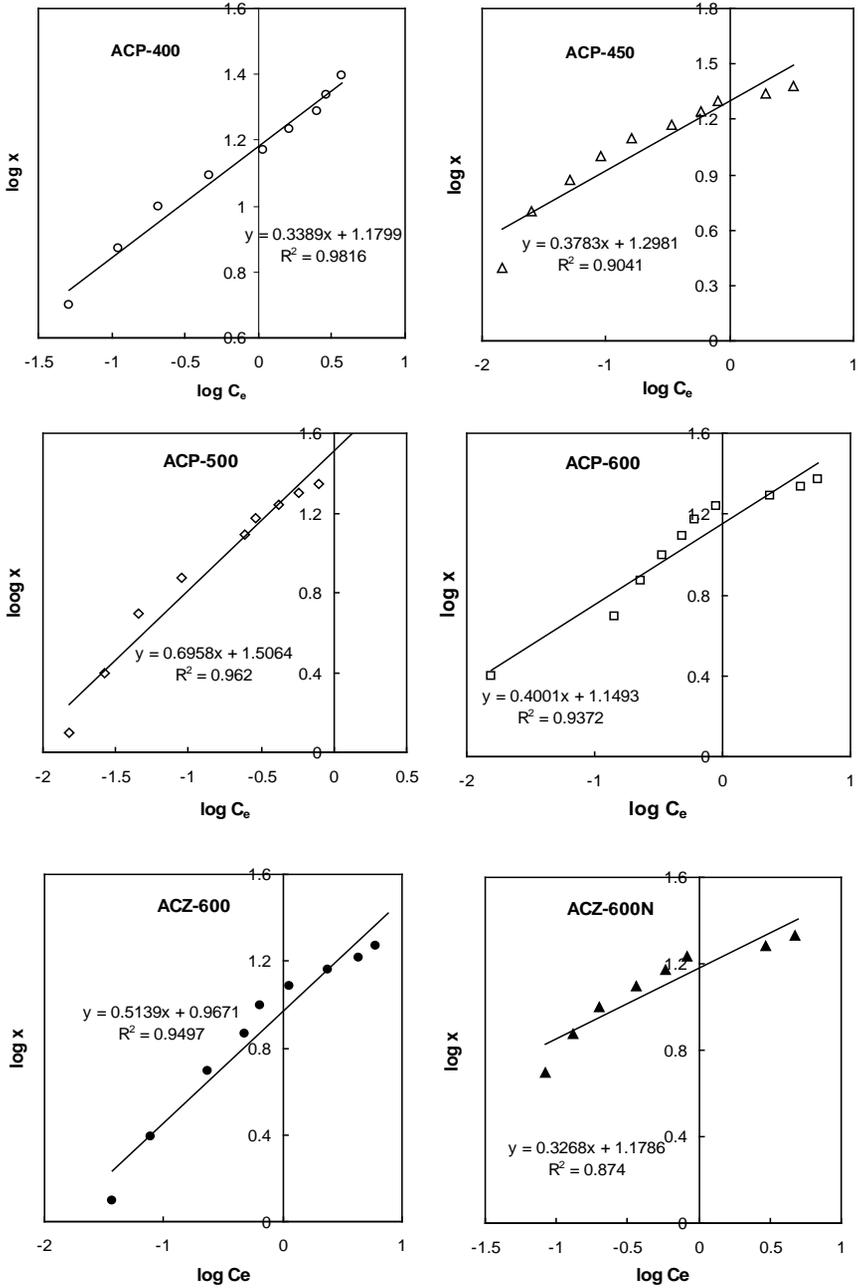
يعد تلوث المياه بالأصبغة العضوية من أهم المشاكل البيئية بسبب تطوّر الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية والدوائية والغذائية وصناعة الورق والجلود.. وغيرها والتي تؤدي إلى طرح كميات كبيرة من الأصبغة العضوية في مياه الصرف الصناعي مما أدى إلى تزايد القلق العام للانتشار الواسع لتلوث البيئة وخاصة المياه فكان من الأولويات الملحة سرعة تلافي تأثير التلوث الذي يهدد البيئة والصحة العامة كونها مواد مسرطنة وخطرة على الصحة العامة.



الشكل (2) يُبين نموذجاً لمنحنيات امتزاز RhB من المحاليل المائية عند الدرجة 25°C .



الشكل (3) رسومات لانغموير الخطية لامتماز RhB على العينات المدروسة.



الشكل (4) يبين رسومات فريندليش الخطية لامتماز RhB على العينات المدروسة

الجدول (1) يبين قيم ثوابت لانغموير وفريندلش لعينات الفحوم عند الدرجة 298K

Carbon	لانغموير			فريندلش		
	x_m (mg/g)	B (L/g)	R^2	n	k_f	R^2
ACP-400	20.202	4230.8	0.9891	2.95	15.132	0.9816
ACP-450	24.814	6106.1	0.9969	2.64	15.780	0.9041
ACP-500	28.329	3715.8	0.9926	1.44	32.092	0.9620
ACP-600	25.253	1800.0	0.9958	2.50	14.103	0.9372
ACZ-600	19.881	1429.0	0.9942	1.95	9.270	0.9497
ACZ-600N	22.124	3674.8	0.9982	3.06	15.087	0.8740

يتضح من الجدول (1) النقاط التالية:

1- تدل قيم R^2 أنّ البيانات الامتزازية لصبغ الرودامين-B على عينات الفحوم الفعالة المستخدمة توصف بشكل مُرضٍ بعلاقتي لانغموير وفريندلش، إلا أنّ علاقة لانغموير تكون أفضل ($R^2 \geq 0.9891$).

2- يلاحظ أنّ قيم x_m للفحوم الفعالة المُنشّطة بحمض الفوسفور تكون أعلى منها للفحوم المنشّطة بكلوريد الزنك وهذا يعود إلى تأثير كاشف التنشيط على تشكل البنية المسامية.

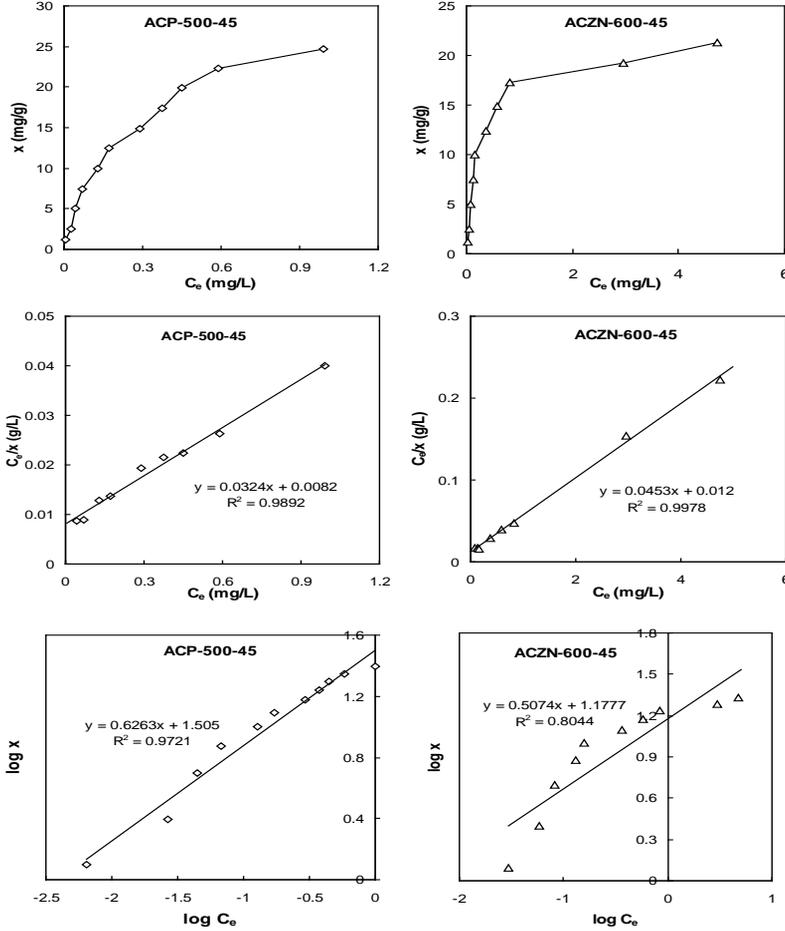
3- يتضح من مقارنة قيم x_m للفحوم الفعالة أنّها تتعلق بدرجة حرارة التحميم، فتزداد مع ازدياد درجة حرارة التحميم لتبلغ قيمة عظمى 28.32 mg/g عند 500°C .

4- يدل نموذج فريندلش على حدوث الامتزاز على سطوح غير متجانسة، بينما يدل نموذج لانغموير على حدوث الامتزاز أحادي الطبقة، وبما أنّ البيانات الامتزازية التوازنية تخضع لعلاقتي لانغموير وفريندلش فإنّ امتزاز RhB على سطوح الفحوم الفعالة المستخدمة يتم بصورة أحادية الطبقة على سطح غير متجانس.

2-4: دراسة ترموديناميكية امتزاز RhB على عينات الفحم الفعّال المستخدمة:

تهدف الدراسة الترموديناميكية إلى فهم طبيعة عملية الامتزاز، وذلك من خلال معرفة التوابع الترموديناميكية ΔG° و ΔH° و ΔS° وذلك بإجراء الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة. درس امتزاز RhB من المحاليل المائية على العينة ACP-500 عند الدرجتين 25°C و 45°C . يبيّن الشكل (5) منحنيات امتزاز RhB عند الدرجة 45°C ،

وكذلك رسومات لانغموير وفريندليش الخطيتين، وقد تم حساب قيم ثوابت لانغموير وفريندليش وعرضت في الجدول (2).



الشكل (5) يبين منحنيات امتزاز RhB على العينة ACP-500 و ACZN-600 عند الدرجة $45^\circ C$ ، ورسومات لانغموير وفريندليش الخطيتين.

حسبت التوابع الترموديناميكية ΔG^0 و ΔH^0 و ΔS^0 ويوضح الجدول (3) قيمها، ويلاحظ أنّ ΔH^0 موجبة و ΔG^0 سالبة مما يدل على أنّ عملية الامتزاز عملية ماصة للحرارة وتحصل بصورة تلقائية، كذلك تدل قيم ΔS^0 الموجبة على تزايد العشوائية على السطح البيئي سائل/صلب أثناء عملية امتزاز الصباغ على العينات المدروسة وهذا يعني أنّ جزيئات الصباغ تكون أكثر عشوائية على سطح الفحم الفعال.

الجدول (2) يبيّن قيم ثوابت لانغموير وفريندليش لعينات الفحم الفعالة المختارة عند الدرجة 318K.

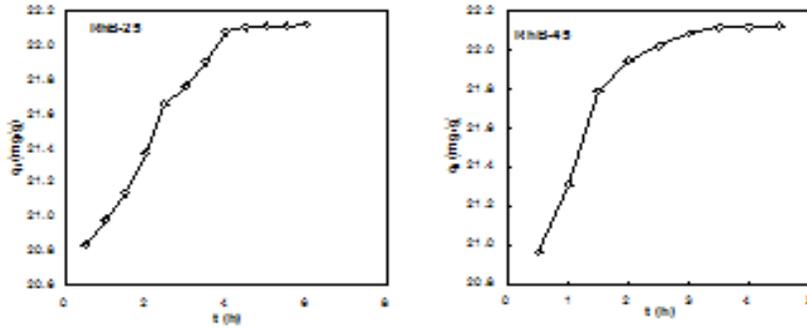
Carbon	لانغموير			فريندليش		
	x_m (mg/g)	B (L/g)	R^2	n	k_f	R^2
ACP-500	30.864	3951.2	0.9892	1.5966	31.989	0.9721
ACZ-600-N	22.075	3775.0	0.9978	1.9708	15.056	0.8044

الجدول (3) يبيّن الثوابت الترموديناميكية لامتماز RhB على العينات المدروسة.

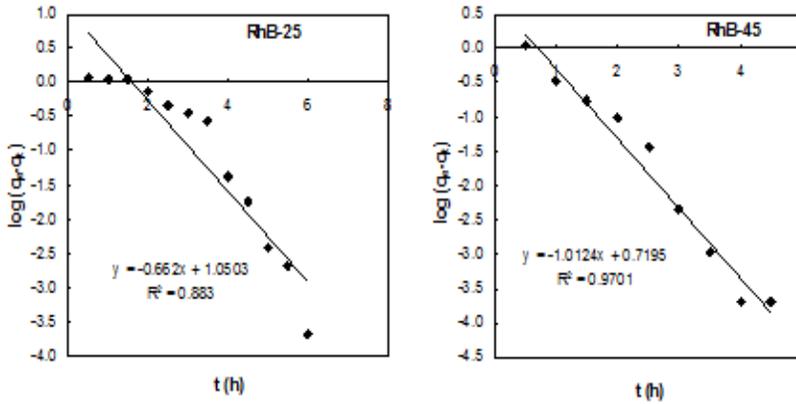
Carbon	$-\Delta G^\circ$; (kJ/mol)		ΔH° ; (kJ/mol)	ΔS° ; (J/K.mol)	
	298K	318K		298K	318K
ACP-400	20.688		2.419	76.459	76.459
ACP-450	21.597				
ACP-500	20.366	21.895			
ACP-600	18.570				
ACZ-600	17.998	-----	1.059	63.950	-----
ACZ-600N	20.339	21.775		71.805	71.805

4-3 : دراسة حركية امتزاز RhB:

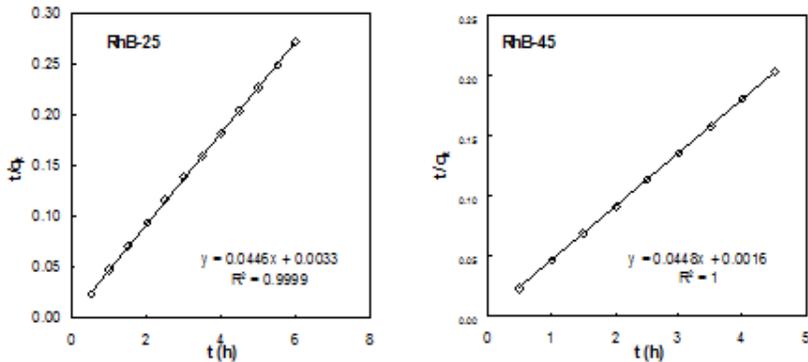
يبيّن الشكل (6) تغيّر الكمية الممتزة من الصباغ باستخدام $C_o = 100 \text{ mg/L}$ على عينة الفحم ACZN- 600 والمحلول معتدل (غير منظم) وذلك عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C . استخدم لدراسة حركية الامتزاز نموذجين حركيين وهما نموذجي المرتبة الأولى الظاهرية والمرتبة الثانية الظاهرية، إذ يُعبر عن الحركية من المرتبة الأولى الظاهرية بالعلاقة (4)، ويرسم العلاقة بين $\log(q_e - q_t)$ بدلالة الزمن t نحصل على الاشكال (7)، ويلاحظ من هذه الرسومات أنّ النقاط لا تقع على خط مستقيم وأنّ قيمة R^2 صغيرة، ومن ثم فإنّ امتزاز RhB لا يخضع لحركية المرتبة الأولى الظاهرية. ويبيّن الشكل (8) رسم t/q_t بدلالة الزمن t ، ويلاحظ أنّ العلاقة خطية بشكل جيد وفقاً لقيم $R^2 \geq 0.99$ ، مما يدل على أنّ امتزاز RhB على عينات الفحم الفعال المدروسة يتبع علاقة حركية المرتبة الثانية الظاهرية، ويبيّن الجدول (4) العوامل الحركية لامتماز RhB الناتجة. يبيّن الشكل (9) تطبيق علاقة الانتشار لامتماز RhB على عينة الفحم ACZN- 600 وذلك عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C . وذلك عند رسم q_t بدلالة $t^{1/2}$ وفقاً للعلاقة (6)، نلاحظ أنّ الرسومات تبدي خطوتين خطيتين ومنهما تحسب ثوابت علاقة الانتشار، ويبيّن الجدول (5) ثوابت علاقة الانتشار.



الشكل (6) يبيّن تغيير الكمية الممتزة من RhB على العينة ACZN-600 بدلالة الزمن عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C .

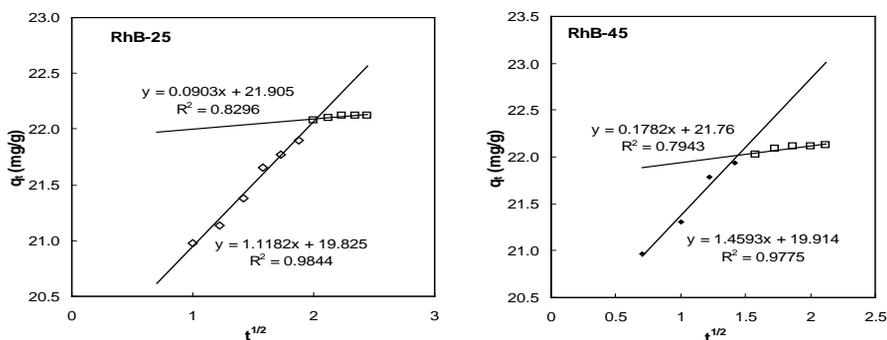


الشكل (7) يبيّن تطبيق حركية التفاعل من المرتبة الأولى الظاهرية لامتماز RhB على العينة ACZN-600 عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C .



الشكل (8) يبيّن تطبيق حركية التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية لامتماز RhB على العينة ACZN-600 عند درجتي الحرارة 25°C و 45°C .

يستخدم نموذج الانتشار داخل الجسيمات لمعرفة تأثير مقاومة انتشار الجزيئات على الامتزاز [29]، ويُلاحظ أنّ الرسومات تحوي على خطين مستقيمين، يُمثل الخط الأول انتقال جزيئات الصبغة من عمق المحلول إلى سطح الماز الخارجي، ويُمثل الجزء الثاني انتشار جزيئات الصبغة إلى داخل المسام وارتباطها بالمراكز الامتزازية على سطح الفحم وحدث التوازن، ويُلاحظ من الجدول (6) أنّ معاملات الارتباط للخط الأول تكون عالية $R^2 > 0.977$ وأنّ قيم $k_{id,2}$ أقل من قيم $k_{id,1}$ ، ممّا يشير إلى أنّ الجزء الثاني من الخط المنكسر يتوافق مع تدرج مرحلة الامتزاز وبلوغ التوازن، ويُلاحظ أيضاً أنّ قيم الثابت C عالية نسبياً مما يعني تأثيراً أكبر لحدود الطبقة الممتزة أي للانتشار، ويُلاحظ أنّ قيم كلٍ من $k_{id,1}$ و $k_{id,2}$ و C تتعلق بدرجة حرارة الامتزاز وجو عملية التنشيط. تدل هذه النتائج على أنّ امتزاز صباغ الرودامين-B على الفحم الفعالة المستخدمة يمكن تتبعها بالانتشار داخل الجسيمات، وبما أنّ الخط الأول لا يمر من المبدأ فإنّ الانتشار داخل الجسيمات ليس لوحده الخطوة المحددة لآلية الامتزاز وإنما انتقال الطبقة الحدودية الخارجية يمكن أن تلعب أيضاً دوراً في آلية الامتزاز.



الشكل (9) يبين تطبيق علاقة الانتشار لامتزاز RhB على العينة ACZ-600-N عند درجتي الحرارة 25°C و 45.

الجدول (4) يبين بيانات حركية التفاعل من المرتبة الأولى و الثانية الظاهرية لامتنزاز RhB على العينة ACZ-600-N عند درجتى الحرارة 25° C و 45.

Carbon	المرتبة الأولى		المرتبة الثانية			
	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	v _o (mg/g.h)	q _e (mg/g)	k ₂ (mg/g.h)	R ²
ACZN-600-25	1.5245	0.883	303.03	22.42	0.6028	0.9999
ACZN-600-45	2.3315	0.9701	625	22.32	1.2545	1.0000

الجدول (5) يبين ثوابت علاقة الانتشار لامتنزاز RhB على العينة ACZ-600-N عند درجتى الحرارة 25° C و 45.

Carbon	k _{id,1}	C ₁ (mg/g)	R ²	k _{id,2}	C ₂ (mg/g)	R ²
ACZN-600-25	1.1182	19.825	0.9844	0.0903	21.905	0.8296
ACZN-600-45	1.4593	19.914	0.9774	0.1782	21.76	0.7943

5- الاستنتاجات:

أوضحت دراسة الخواص الامتزازية لصبغ RhB على الفحم الفعالة المختارة والمحضرة النقاط الرئيسة التالية:

- 1- تبدي منحنيات امتزاز RhB من المحاليل المائية عند الدرجتين 25 °C, 45 النموذج من النوع H (المميز للامتزاز الكيميائي).
- 2- وجد أنّ البيانات الامتزازية للصبغ تتطبق على نموذج لانغمير وفريندليش ولكن بشكل أفضل على نموذج لانغمير مما يؤكد على أنّ امتزاز RhB يتم كيميائياً وعلى سطوح غير متجانسة.
- 3- تتعلق سعة الامتنزاز الاعظمية x_m بدرجة حرارة التقهيم وكاشف التنشيط، وكانت أعلى قيمة 28.32 mg/g، وهذه الكمية صغيرة لأنّ الفحم المستخدمة تمتلك مسامية دقيقة بنسبة عالية ولا تستطيع جزيئة الصباغ الكبيرة الدخول فيها.
- 4- تخضع بيانات الامتنزاز إلى نموذج الحركية من المرتبة الثانية الظاهرية.
- 5- دلت دراسة العوامل الترموديناميكية لعملية امتزاز RhB إلى أنّ عملية الامتنزاز ماصة للحرارة وتحدث بصورة تلقائية، وتكون جزيئات الصباغ أكثر عشوائية.
- 6- إنّ الفحم المختارة هي مازات جيدة لصبغ الرودامين-B.

References

- 1- FARHAN, A. M., ZAGHAIR, A. M., ABDULLAH, H. I., 2022- **Adsorption Study of Rhodamine-B Dye on Plant (Citrus Leaves)**. *Baghdad Sci. J.*, 838-847.
- 2- MOUSAVI, S. A., KAMAREHIE, B., ALMASI, A., DARVISHMOTEVALLI, M., SALARI, M., MORADNIA, M., KARAMI, M. A., 2021- **Removal of Rhodamine B from aqueous solution by stalk corn activated carbon: adsorption and kinetic study**. *Biomass Conv. Biorefinery*, 1-10.
- 3- YEN DOAN, T. H., MINH CHU, T. P., DINH, T. D., NGUYEN, T. H., TU VO, T. C., NGUYEN, N. M., PHAM, T. D., 2020- **Adsorptive removal of Rhodamine B using novel adsorbent-based surfactant-modified alpha alumina nanoparticles**. *J. Ana. Methods Chem.*, 1-8.
- 4- MUSA, M. A., XU, D., SUN, F., SHAO, H., DONG, X., AZIS, R. A. S., ARI, H. A., 2022- **Electrospun ZnFe₂O₄/Al: ZnFe₂O₄ nanofibers for degradation of RhB via visible light photocatalysis and photo-Fenton processes**. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 33(5), 2375-2385.
- 5- JINENDRA, U., BILEHAL, D., NAGABHUSHANA, B. M., KUMAR, A. P., 2021- **Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene-based nickel nanocomposite**. *Heliyon*, 7(4), 1-9.
- 6- TOPARE, N. S., SURANGEA, S., CHAUDHARIA, A., RAUT-JADHAV, S., KHEDKARD, S. V., BOKILE, S. A., 2020- **Adsorption of Rhodamine-B by using Citrus peel powder: Influence of operating parameters**. *J. Indian Chem. Soc*, 97(11), 2188-2194.
- 7- DUARTE NETO, J. F., PEREIRA, I. D. S., DA SILVA, V. C., FERREIRA, H. C., NEVES, G. D. A., MENEZES, R. R., 2018- **Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays**. *Ceramica*, 64, 598-607.
- 8- IRYANI, A., NUR, H., SANTOSO, M., HARTANTO, D., 2020- **Adsorption study of Rhodamine B and methylene blue dyes with ZSM-5 directly synthesized from Bangka Kaolin without organic template**. *Indonesian J. Chem.*, 20(1), 130-140.
- 9- GÖREN, M., MURATHAN, H. B., NIHAN, K. A. Y. A., MURATHAN, A. M., 2021- **Removal of Rhodamine B from**

- aqueous solution by using pine cone activated with HNO_3 . *J. Intern. Env. Appl. Sci.*, 6(3), 123-132.
- 10- IMAM, S. S., BABAMALE, H. F., 2020- A short review on the removal of rhodamine B dye using agricultural waste-based adsorbents. *Asian J. Chem. Sci.*, 7(1), 25-37.
- 11- SAIGL, Z. M., 2021- Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. *Indonesian J. Chem.*, 21(4), 1039-1056.
- 12- ALI KHAN, M., SIDDIQUI, M. R., OTERO, M., ALSHAREEF, S. A., RAFATULLAH, M., 2020- Removal of Rhodamine B from water using a solvent impregnated polymeric dowex 5wx8 resin: Statistical optimization and batch adsorption studies. *Polymers*, 500, 1-12.
- 13- LATA H.; MOR S.; GARG V. K.; GUPTA R. K., 2008 – Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated *parthenium* biomass. *J. Haz. Mater.*, 153, 213-220.
- 14- GAD H. M. H.; EL-SAYED A. A., 2009- Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *J. Haz. Mater.*, 168, 1070-181.
- 15- WANG I.; ZHANG J.; ZHAO R.; LI C.; LI Y.; ZHANG C., 2010- Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254, 68-74.
- 16- JAYARAI B.; SUBBAREDDY Y.; JAYAKUMAR C.; NAGARAJA K. S.; VALLIAMMAI S., 2014- Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of adsorption of Rhodamine B from aqueous solution by activated carbon from *Pelltophrum Pterocarpum* leaf. *Eng. Conf. Int.* 23p.
- 17- DING L.; ZOU B.; GAO W.; LIU Q.; WANG Z.; GUO Y.; WANG X.; LIU Y., 2014- Adsorption of Rhodamine B from aqueous solution using rice husk-based activated carbon. *Colloids Surf. A*, 446, 1-7.
- 18- SHARIFZADE G.; ASGHARI A.; RAJABI M., 2017-Highly effective adsorption of xanthene dyes (Rhodamine B and erythrosine B) from aqueous solutions onto lemon citrus pell active carbon: characterization, resolving analysis, optimization and mechanistic studies. *RSC Adv.*, 7, 5362-5371.
- 19- LACERDA V. da S.; LOPEZ-SOTELO J.; CREA-GUIMARAES A.; HEMANDEZ-NAVARRO S.; SANCHEZ-BASCONES M.; NAVAS-GRACIA L.; MARTIN-RAMOS P.; MARTIN-GIL J.,

- 2015- **Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste.** *J. Env. Manag.*, 155, 67-76.
- 20- OYEKANM A. A.; AHMAD A.; HOSSAIN K.; RAFATULLAH M., 2019- **Adsorption of Rhodamine B from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetic and isotherm studies.** *PLOS One*, May 15, 20p.
- 21- ZAMOUCHE M.; ARRIS S.; LEHOCINE M. R., 2014- **Removal of Rhodamine B from water by cedar cone: Effect of calcinations and chemical activation.** *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 1523-1531.
- 22- JAYARAMAN S.; THIRUVENKADAM V., 2021- **Experimental and optimization studies for the adsorption of cationic dyes from synthetic waste water on biomass of orthophosphoric acid activated barks of *Prosopis Cineraria*.** *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 40(4), 1067-1082.
- 23- ALAYA M. N.; SADOON R., 2013- **Adsorption of Rhodamine B from aqueous solution onto activated carbon obtained from almond shells activated by H_3PO_4 .** *Res. J. Aleppo Univ.*, 89,1-21.
- 24- HOURIEH M. A., ALAYA M. N., YOUSSEF A. M., EL-SEJARIAH F., 1999- **Analysis of nitrogen sorption data of chemically activated carbon by the application models based on surface coverage and volume filling of micropores.** *Adsorp. Sci. Technol.*, 17(8), 675-688.
- 25- العلييه عليه، علايا محمد نصوح، 2022- امتزاز صباغ الايروكروم الأسود على بعض الفحوم المحضرة من نوى الدراق. مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الأساسية، العدد 158.
- 26- MATIAS, C. A., OLIVEIRA, L. J. G. G. D., GEREMIAS, R., STOLBERG, J., 2020- **Biosorption of Rhodamine b from aqueous solution using *Araucaria Angustifolia* sterile bracts.** *Revista Inter. Contaminación Ambiental*, 36(1), 97-104.
- 27- LU, Y., CHEN, J., ZHAO, L., ZHOU, Z., QIU, C., LI, Q., 2020- **Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution by Goat Manure Biochar: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Studies.** *Polish J. Envir. Studies*, 29(4), 2721-2730.
- 28- ABDEL-KHALEK A. A., ABDEL-HAFEEZ M. M., MOHAMED R. A., GABRAIL E. H., 2022- **Insights into removal of Eriochrome black-T dye from aqueous solution by Doum fruit as a natural adsorbent.** *Egypt. J. Chem.*, 65, 189-199.

- 29- MALL I.D., SRIVASTAVA V.C., AGARWALL N.K., MISHRA I.M., 2007- **Removal of Congo red on coal-based mesoporous activated carbon**, *Dyes and Pigment*, 74, 34-40.