

دراسة ترموديناميكية وحركية لأمتزاز صبغة الكونغو الحمراء من محاليلها المائية على سطح الفحم المنشط النانوي المحضر من أوراق الآس

حسن فيصل محمد*، لقاء حسين علوان
قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء، العراق



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

<https://doi.org/10.54153/sjpas.2025.v7i1.818>

الخلاصة:

معلومات البحث:

درست الخواص الأمتزازية لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) من محاليلها المائية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية من خلال قياس الامتصاصية لمتابعة كفاءة الامتزاز، ثم درست العوامل المؤثرة على كفاءة الامتزاز المتمثلة بدراسة تأثير زمن الاتزان للصبغة قيد الدراسة، وزن السطح الماز ودرجة الحرارة حيث تم دراسة السلوك الحركي لامتزاز صبغة على السطح الماز عند تركيز ثابت للمادة الممتزة $10^{-5} M$ ووزن مناسب (0.05g) عند زمن الاتزان (25min) لصبغة الكونغو الحمراء. وبينت النتائج ان النسبة المئوية لكفاءة امتزاز صبغة (C.R) تزداد بزيادة زمن الاتزان، تم حساب الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز على مدى من الدرجات الحرارية المختلفة C° (15,25,35,45,55) للصبغة قيد الدراسة وتم الحصول عملياً على طاقة كبس الحرة والتغير بالانتالبي والانتروبي واوضحت النتائج ان ΔG° سالبة لكل الأنظمة مما يعني على ان عملية الامتزاز للصبغة على سطح الفحم المنشط تحدث بصورة تلقائية، وقيم (ΔH°) السالبة تدل على ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة وتفضل اتجاه حدوث الامتزاز الفيزيائي لأنها اقل من 40KJ/mol. تم تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز للصبغة قيد الدراسة على السطح الماز لأوراق الآس المنشطة باستخدام ايزوثيرمات لانكماير وفريندليش وتميكن، وظهرت النتائج ان ايزوثيرم فريندليش ولانكماير وتميكن مناسبة لتمثيل عملية الامتزاز وبمعاملات ارتباط جيدة، تم متابعة نظام الامتزاز المدروس حركياً باستخدام معادلات الحركية وهي: معادلة الدرجة الأولى الكاذبة ومعادلة الدرجة الثانية الكاذبة، وبينت النتائج الى أن عملية الامتزاز تخضع لمعادلة الدرجة الثانية الكاذبة وفقاً لمعامل الارتباط (R^2) الذي اعطى افضل قيمة مقارنة بمعادلة الدرجة الأولى.

تأريخ الاستلام: 2024/02/15

تاريخ التعديل: 2024/04/05

تأريخ القبول: 2024/05/15

تاريخ النشر: 2025/03/30

الكلمات المفتاحية:

الفحم المنشط، الامتزاز، صبغة الكونغو الحمراء، الدوال الترموديناميكية، ايزوثيرم لانكماير

معلومات المؤلف

الايمل:

hassan.fis.mu@uosamarra.edu.iq

الموبايل: 07713367400

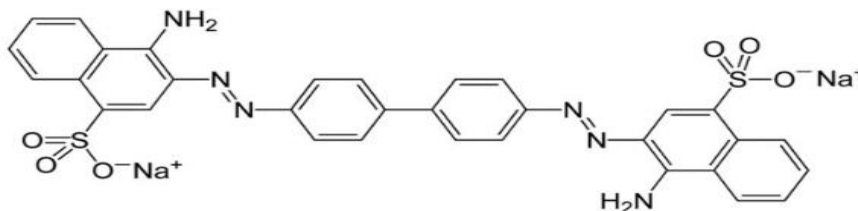
المقدمة:

يعد استخدام الفحم المنشط في عمليات الامتزاز ذا أهمية صناعية كبيرة نظراً لمساميته العالية لأنه يعتبر مادة مازة متعددة الاستخدامات، حيث تسمح مساحة سطحه الكبيرة بقدرة عالية على إزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي، ونظراً لارتفاع تكلفة الفحم المنشط التجاري وصعوبة الحصول عليه نشأت الحاجة إلى إيجاد أسطح مازة من مواد طبيعية [1]، لذلك حصل العاملون في هذا المجال على الفحم المنشط بتكلفة منخفضة بناء على ما هو متاح في منطقتهم من استخدام المخلفات الزراعية مثل نشارة الخشب وبعض قشور الفواكه و أوراق النخيل وأوراق الأشجار وفي نفس الوقت الحصول على بيئة نظيفة حيث تتعرض هذه المواد العضوية للعديد من طرق التنشيط الكيميائية والفيزيائية، لذلك بدأوا في البحث عن بدائل مازة عالية الكفاءة وأفضل من الفحم المنشط التجاري [2]، الفحم المنشط هو مادة كربونية سوداء لا طعم لها ذات مسامية مختلفة اعتماداً على المادة الاولية وطريقة التحضير، ان اسم الفحم المنشط يرجع الى عائلة كبيرة من المواد الكربونية والتي لا تمتلك تركيب كيميائي ثابت ويمكن معرفة نوع الفحم المنشط من خلال الخصائص السطحية او الامتزازية والمسامية والتي تعود الى الاختلاف البلوري بين الحلقات المكونة للفحم الذي يتم تحضيره بعدة طرائق وباستخدام مواد مختلفة [3]، الامتزاز هو ظاهرة التصاق الجزيئات أو الأيونات أو الذرات بسطح صلب أو سائل، حيث تتراكم الجزيئات على السطح فقط ولا تدخل إلى حجم المادة

الممتزة Adsorbing Material ، تسمى المادة التي تُمتز جزئياتها على السطح مادة مازة Adsorbate ، والمادة التي تحدث عملية امتزازها على السطح تسمى مادة ممتزة Adsorbent [4]، و تعتبر عملية الامتزاز ظاهرة سطحية على عكس الامتصاص [5] ، كيميائية مع مواقع نشطة على السطح ، أو بواسطة قوى فاندرفالز الضعيفة (Van der Waals forces) [6] . تعتبر عملية الامتزاز عملية تلقائية (Automatic process) يصاحبها نقصان في الطاقة الحرة لنظام (Free energy System) السطح الماز وكذلك يصاحبها انخفاض في الانتروبي (Entropy) [7] وبما ان هناك عملية تناقص في الطاقة الحرة القياسية والانتروبي في ان واحد لذلك سيكون هناك نقصان في المحتوى الحراري المسمى بالانثالي (Heat Content) . والعلاقة ادناه توضح تلقائية الامتزاز ، واستناداً الى هذه العلاقة تكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة عندما تكون قيمة الأنتالي سالبة (Exothermic process) وتكون بعض عمليات الامتزاز ماصة للحرارة عندما تكون قيمة الأنتالي موجبة [8] (Endothermic process). بمعنى آخر، هو ارتباط كيميائي أو فيزيائي لجزيئات مادة ما بالمواقع النشطة على السطح عن طريق تكوين روابط .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

صبغة الكونغو الحمراء وهي عبارة عن املاح الصوديوم لحمض البنزيدين ديازو الاسم العلمي لها هو sodium salt of benzidine-diazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonic acid ولها الوزن الجزيئي 696.66gm/mol والصيغ التركيبية له $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ وتعتبر هذه الصبغة من أولى الأصباغ الصناعية التي تعتبر من النوع المباشر أي أنه يمكن استخدامها على الانسجة مباشرة دون الحاجة إلى مادة أخرى مثبتة للون (مادة مثل التانين أو الشب) والتي تستخدم لتثبيت اللون على ألياف القطن ، و ينتمي أحمر الكونغو إلى مجموعة من أصباغ الأزو المشتقة من البنزيدين [9] تم تصنيعه لأول مرة في عام 1883 من قبل الألماني بول بوتيجير حيث كان يبحث عن أصباغ النسيج التي لا تتطلب خطوة تثبيت اللون، و قد كان في السابق يستخدم لون الأحمر الكونغو لصبغ القطن ولكن تم استبداله من قبل أصباغ أخرى أكثر مقاومة للضوء والغسيل وبسبب أن الدراسات الحديثة أثبتت أن هذه المادة مسرطنة [10]، و لا يزال أحمر الكونغو يستخدم في دراسة الانسجة الحيوية للفحص المجهرى حيث يتم توليها بأحمر الكونغو ، كما يستخدم كدليل في معايرة الحامض و القاعدة لأنه في الوسط الحامضي يكون لونه أحمر و في الوسط القاعدي أزرق [11]، الشكل 1 يوضح الصيغة التركيبية لصبغة الكونغو الحمراء.



الشكل 1: الصيغة التركيبية لصبغة الكونغو الحمراء

في هذه الدراسة تم تحضير الفحم المنشط على مقياس نانوي من أوراق أشجار الأس المتساقطة (Fallen myrtle leaves) وتهدف الدراسة الى حساب ثرموديناميكية الامتزاز وحساب ثابت الاتزان والدوال الثرمودانميكية الاخرى (ΔH° ، ΔG° ، ΔS°) وكذلك دراسة ايزوثيرمات الامتزاز مثل (ايزوثيرم فرنديش ولانكماير وتيمكن) بالاضافة الى دراسة حركية الامتزاز للفحم المنشط على صبغة الكونغو الحمراء وحساب ثابت السرعة وزمن عمر النصف .

المواد وطرائق العمل

تحديد الطول الموجي الأعظم

من أجل تعيين الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) تم تحضير تركيز معين للصبغة قيد الدراسة لمحلول صبغة الكونغو الحمراء (C.R) الذي يحصل عنده أعلى امتصاص باستخدام جهاز مطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-Vis) ضمن مدى من الأطوال الموجية (190-800nm) ، وباستخدام خلية من الكوارتز بسلك (1cm). تم معرفة الطول الموجي الأعظم لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) يساوي (508nm) .

محلول صبغة الكونغو الحمراء

تم تحضير محلول صبغة الكونغو الحمراء القياسي بتركيز ($3 \times 10^{-3} M$) بإذابة (0.522g) من صبغة الكونغو الحمراء في قنينة حجمية سعة (250 ml) واكمل الحجم بالمذيب (الماء المقطر) واستخدم التسخين الخفيف و جهاز الموجات فوق الصوتية لغرض الاذابة الجيدة ، ومنها جرى تحضير المحاليل المخففة وبتراكيز مختلفة ضمن المدى :
 $(2 \times 10^{-5} M - 9 \times 10^{-5} M)$.

تحديد منحنى المعايرة لصبغة الكونغو الحمراء

حضرت سبعة محاليل مائية مخففة من المحلول القياسي ($3 \times 10^{-3} M$) للصبغة ضمن المدى ($10^{-7} - 9 \times 10^{-5} M$) في قنينة حجمية سعة 100ml من المحلول القياسي للصبغة ، ثم قيست قيم الامتصاصية لكل المحاليل المخففة لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) بعد تصفير الجهاز باستخدام المذيب (الماء) مرجعاً (Blank) عند الطول الموجي الأعظم لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) والذي تم رسمه بالاعتماد على قانون بير-لاميرت [12] .

الامتزاز

درس الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) التي تستخدم في المجال الطبي والصناعي على سطح الفحم المنشط المحضر من مسحوق أوراق الأس ، من خلال دراسة تأثير وزن الفحم المنشط المحضر، درجة الحرارة، التركيز وذلك بعد تحديد زمن الاتزان للمحاليل المخففة المحضرة من المحاليل القياسية للصبغة قيد الدراسة.

تحديد زمن الاتزان

تم تحديد زمن الاتزان وفق الخطوات الآتية:

1. حضر محلول مخفف بتركيز ($5 \times 10^{-5} M$) من المحلول القياسي لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) في قنينة حجمية سعة (100ml)
2. أضيف (0.05 g) من الفحم المنشط المحضر (المادة المازة) الى المحلول المخفف للصبغة قيد الدراسة.
3. وضع المحلول المخفف للصبغة قيد الدراسة في جهاز الهزاز عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ بسرعة مقدارها (50rpm).
4. رشح المحلول عند أزمان مختلفة (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60) min على التوالي .
5. سجلت قيم الامتصاصية للراشح عند كل من هذه الأزمنة المحددة بواسطة جهاز مطيافية الأشعة المرئية - فوق البنفسجية.

تأثير وزن الفحم المنشط المحضر

لمعرفة تأثير الأوزان المختلفة على عملية الامتزاز أجريت التجربة الآتية:

- 1- حضرت ثلاث قناني حجمية سعة 100ml للصبغة قيد الدراسة تحتوي على محاليل مخففة بتركيز ($5 \times 10^{-5} M$) من المحلول القياسي لصبغة (الكونغو الحمراء)
- 2- وضعت أوزان مختلفة من الفحم المنشط المحضر وهي (0.05, 0.03, 0.01) غرام في المحاليل المخففة للصبغة قيد الدراسة.
- 3- تم وضع المحاليل المختلفة الأوزان لصبغة (الكونغو الاحمر) في حمام مائي مزود بهزاز سرعته 60rpm عند درجة حرارة ($25^{\circ}C$) .
- 4- بعد الوصول إلى حالة الاتزان عند 25min لصبغة الكونغو الاحمر رشحت المحاليل الثلاثة وقيست الامتصاصية للراشح بواسطة جهاز مطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-Vis).

حساب النسبة المئوية للامتزاز

تم تقدير كمية المادة الممتزة من خلال النسبة المئوية للامتزاز والتي تمثل كفاءة الامتزاز (adsorption efficient) للفحم المنشط المحضر من أوراق الأس كسطح ماز (adsorbent) على إزالة الصبغة قيد الدراسة مسبقاً كمادة ممتزة (adsorbate) من محاليلها المائية بتطبيق المعادلة الآتية (1) و بالاعتماد على أعلى نسبة إزالة كخطوة مكملة لمراحل العمل اللاحقة.

$$\% \text{Adsorption} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \text{ --- (1)}$$

أما سعة امتزاز الفحم المنشط المحضر تعبر عن كمية المادة الممتزة والتي يمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية:-

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{M} \times V \dots \dots \dots (2)$$

Adsorption %: النسبة المئوية للإزالة التي تمثل كفاءة الامتزاز

C_o: التركيز الابتدائي للصبغة قبل الامتزاز بوحدة M .

C_e: التركيز المتبقي من الصبغة في محلول الامتزاز بوحدة M.

تأثير درجة الحرارة

يمكن معرفة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز كما يلي :

- 1- وضع محلول مخفف ($5 \times 10^{-5} M$) من المحلول القياسي لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) في قنينة حجمية سعة 100ml.
- 2- تم إضافة (0.05g) من الفحم المنشط المحضر إلى المحلول المخفف للصبغة قيد الدراسة.
- 3- وضعت المحاليل المخففة للصبغة قيد الدراسة في الحمام المائي المزود بهزاز سرعته 60ppm حتى الوصول الى زمن الاتزان عند 25min لصبغة الكونغو الاحمر وعند درجات حرارية مختلفة (15,25,35,45,55) C، ويتم السيطرة على درجة الحرارة بمتابعتها بوجود المحرار.
4. تحسب النسبة المئوية للامتزاز بعد ترشيح المحاليل عند كل درجة حرارية ومعرفة قيم الامتصاصية للصبغة قيد الدراسة.

حساب الدوال الثرموديناميكية للامتزاز^[13]

تم حساب قيم ثابت الأتزان لعملية الامتزاز (K_{eq}) من خلال تطبيق المعادلة (2) التي ذكرناها سابقا و تمثل النسبة بين تراكيز المادة الممتزة إلى المتبقية في المحلول عند درجات حرارية ومن رسم العلاقة $\ln K_{eq}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة تم حساب قيمة ΔH° استناداً الى معادلة فانن هوف (Vant-Hoff Equation) رقم (3)، فنحصل على ΔH° حيث تم الحصول على خط مستقيم ذي ميل يساوي ($-\Delta H^\circ / R$) ومنه نحصل على قيم ΔG° و ΔS° حسب المعادلة (4) و (5) على التوالي وكما يلي:

1- حسبت قيمة (ΔH°) من رسم $\log K$ مقابل مقلوب درجة الحرارة واستناداً لمعادلة (Vant-Hoff-Arrhenius Equation)^[14] رقم (3) :

$$\text{Log } K = (-\Delta H^\circ / 2.303RT) + C \dots \dots \dots (3)$$

2 – حسبت قيم (ΔG°) من المعادلة رقم (4)

$$\Delta G^\circ = -R T \text{Ln}(Q_e/C_e) \dots \dots \dots (4)$$

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

ومن خلال المعادلات اعلاه يمكن معرفة تلقائية التفاعل وقيم الدوال الثرموديناميكية

أيزوثيرمات الامتزاز

حُضرت خمسة تراكيز مختلفة للصبغة قيد الدراسة ضمن المدى ($3 \times 10^{-5} M - 9 \times 10^{-5} M$) في قناني حجمية سعة (100ml) ومن ثم حولت الى دوارق مخروطية واضيف اليها (0.05 g) من المادة المازة (الفحم المنشط المحضر) لكل محلول داخل الحمام المائي الهزاز (water both shaker) عند درجة حرارة (25 C°) وعند الوصول الى زمن الاتزان المحدد مسبقا (25min) لصبغة الكونغو، ولحساب ايزوثيرمات الامتزاز للصبغة قيد الدراسة تم قياس الامتصاصية للمحاليل بواسطة جهاز (U.V-Visb.) عند λ_{max} للصبغة قيد الدراسة ، حيث عُينت التراكيز عند الاتزان Ce بوحدة (mg\L) بواسطة منحنى المعايرة، وكذلك حسبت كمية المادة الممتزة Qe بوحدة (mg\g) وفق.

المعادلة (2) حيث تم تطبيق نماذج (فريدنلش ولانكماير وتيمكن) أذ نحصل على قيم ثوابت فريدنلش k_f و n حسب المعادلة (6) ، من رسم العلاقة بين قيم $\ln Q_e$ مقابل $\ln C_e$.

معادلة فرندليش :

يمكن كتابة معادلة فريندلش كما يلي :

$$\text{Log } Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \dots (6)$$

وحسبت ثوابت فريندلش من خلال الرسم البياني ما بين $\log Q_e$ مقابل $\log C_e$ اذ نحصل على خط مستقيم ميله $1/n$ والذي يكون مقياساً لشدة الامتزاز اما التقاطع $\log K_f$ فهو يعتبر مقياساً لسعة الامتزاز.

معادلة لانكماير :

تمثلت معادلة لانكماير بالمعادلات التالية :

$$Q_e = aC_e / (1+bC_e) \dots (7)$$

$$C_e/Q_e = (1/a) + (b/a) C_e \dots (8)$$

ان المعادلات اعلاه تمثل الصيغة الخطية لمعادلة لانكماير حيث ان a , b ثوابت لانكماير والتي يمكن الحصول عليها برسم C_e / Q_e مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله b/a وتقاطع $1/a$.

معادلة تيمكن:

يمكن حساب ايزوثيرم تيمكن من خلال المعادلة التالية:

$$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e \dots (9)$$

ويمكن حساب قيمة B_T من خلال المعادلة التالية :

$$B_T = RT/b \dots (10)$$

قيم B_T , k_T يمكن ايجادها من خلال رسم العلاقة ما بين q_e مقابل $\ln C_e$ ومن الميل نستخرج قيمة B_T ومن التقاطع نستخرج قيمة k_T .

التجارب الحركية لعملية الامتزاز:

درست التجارب الحركية لامتزاز للصبغة قيد الدراسة وتم تقدير كمية المادة الممتزة (q_t) بتطبيق معادلة لارجرين من الدرجة الأولى ومعادلة الدرجة الثانية الكاذبة والموضحة ادناه (11-12) وذلك لمعرفة مدى توافق هذه المراتب مع عملية الامتزاز وعند أزمان مختلفة و باستخدام التركيز المناسب للمواد الممتزة (الصبغة قيد الدراسة) والوزن المناسب للسطح الماز (الفحم المنشط المحضر) وصولاً إلى حالة الاتزان المتمثل بزمن الاتزان والتي تمثل سعة الامتزاز العملية التي يمكن حسابها باستخدام المعادلة(2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 + k_{-1})t \dots (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots (12)$$

q_t = يمثل كمية المادة الممتزة عند ازمان مختلفة (mg/g).

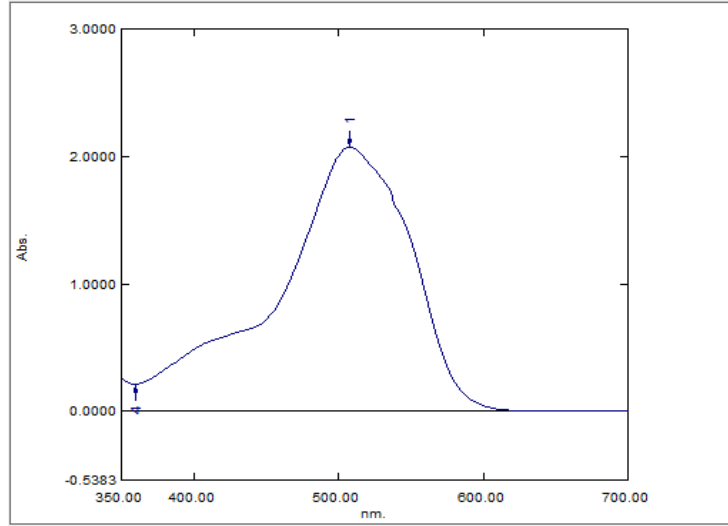
q_e = يمثل كمية المادة الممتزة عند زمن الاتزان (mg/g).

t = يمثل الزمن (min).

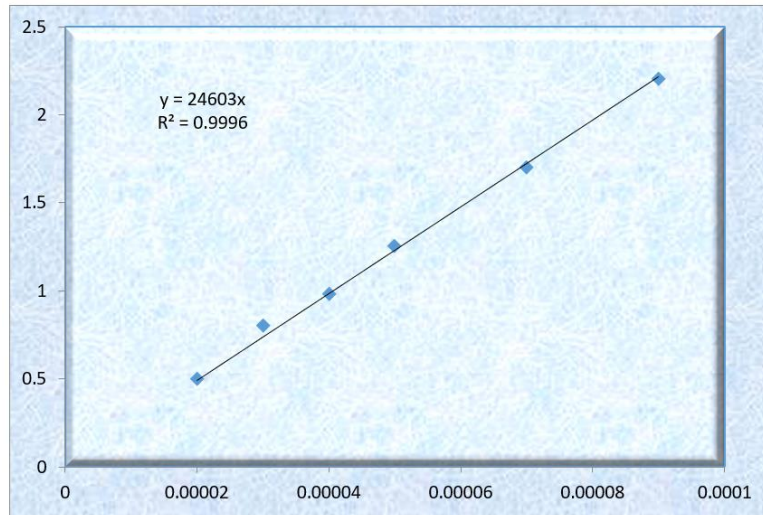
النتائج والمناقشة

تحديد (λ_{max}) وبناء منحنى معايرة لصبغة الكونغو الحمراء

تم تعيين الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للصبغتين قيد الدراسة حيث تم تحضير تركيز معين لكل من محلول صبغة الكونغو الحمراء (C.R) الذي يحصل عنده أعلى امتصاص باستخدام جهاز مطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-Vis) ضمن مدى من الأطوال الموجية (190-800nm) ، وباستخدام خلية من الكوارتز بسلك (1cm). تم معرفة الطول الموجي الأعظم لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) يساوي (508nm) موضحة في الشكل 2 ، وتم بناء منحنى المعايرة للصبغات قيد الدراسة عند مدى من التراكيز ($2 \times 10^{-5} M - 9 \times 10^{-5} M$) في المحلول وباستخدام الطريقة الطيفية واعطي علاقة خطية مما يؤكد خضوع محلول الصبغة قيد الدراسة لقانون (لامبرت - بيرت) والذي يعطي العلاقة بين قيم الامتصاصية مع التراكيز المذكورة وكما موضح في الشكل 3 حيث تم تحديد كمية المادة المتبقية والممتزة للصبغة في المحلول.



الشكل 2: الطول الموجي الأعظم لصبغة الكونغو الحمراء (C.R)



شكل 3: يبين منحنى المعايرة لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) .

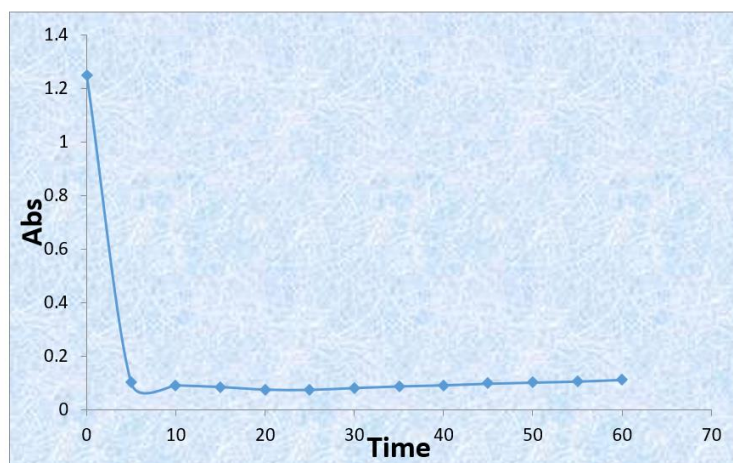
تحديد زمن الاتزان

من أجل تحديد الزمن اللازم للوصول لنظام الامتزاز الى حالة الاتزان تم متابعة تغير تركيز المادة الممتزة (الصبغة قيد الدراسة) معبرا عنها بـ (Q_t) مع زمن التماس (t) ما بين محلول الصبغة والسطح الماز طيفياً ، لحين الوصول الى حالة الاتزان ، وقد جرت الدراسة باستخدام تراكيز ثابتة من صبغة الكونغو الحمراء (C.R) بمقدار $(5 \times 10^{-5} M)$ ، والوزن المناسب للسطح الماز (الفحم المنشط المحضر) (0.05g) عند درجة الحرارة $25^\circ C$ وبطول موجي لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) مقداره (nm) (508) و كما في الجدول 1 والذي يوضح النتائج التي تم الحصول عليها:

جدول 1: تحديد زمن الاتزان و كفاءة الامتزاز للوصول الى حالة الاتزان لصبغة الكونغو الحمراء (C.R)

Time (min.)	Absorption	C _e (M×10 ⁻⁶)	C _o (M×10 ⁻⁵)	Adsorption%
0	1.25			
5	0.101	40	5	92
10	0.093	37	5	92.6
15	0.087	35	5	93
20	0.077	31	5	93.8
25	0.076	30	5	94
30	0.83	33	5	93.4
35	0.089	36	5	92.8
40	0.093	37	5	92.4
45	0.099	40	5	92
50	0.103	41	5	91.8
55	0.107	43	5	91.4
60	0.113	44	5	91

عند مقارنة قيم الامتصاصيات للصبغة قيد الدراسة قبل عملية الامتزاز وبعدها باستعمال الفحم المنشط النانوي المحضر لوحظ ان هناك تناقصا سريعا في قيم الامتصاصيات عند بداية الامتزاز ويعود السبب في ذلك الى الكفاءة العالية للسطح الماز(الفحم المنشط المحضر) نتيجة وجود عدد كبير من المواقع الفعالة النشطة على السطح الماز المحضر ، ثم تبدأ عملية الامتزاز بالتناقص التدريجي بمرور الزمن وذلك لأن ازدياد تركيز المادة المازة (الصبغة قيد الدراسة) يؤدي الى تشبع المواقع الفعالة النشطة الموجودة على سطح المادة المازة (الفحم المنشط المحضر) والغير مشغولة بالمادة الممتزة ، وهذا يتفق مع النظرية الحركية للامتزاز [15] وكما مبين بالشكل 4 و من خلال النتائج التي تم الحصول عليها بأن عملية الامتزاز تصل الى حالة التوازن خلال مده زمنيه تتراوح بين(20-25min) والتي أعطت اعلى كفاءة امتزاز لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) ، والتي أعطت اعلى كفاءة امتزاز للصبغة ، و نلاحظ عند حالة التوازن ان الزيادة الاضافية لزمن الاتزان لم يعزز عملية امتزاز الصبغة نظراً لقلة المواقع الشاغرة (المسامات) للامتزاز مما يؤدي الى عودتها الى المحلول بسبب حصول عملية الابتزاز بعد تشبع جميع المواقع الشاغرة على سطح الفحم المنشط المحضر ، حيث لوحظ زيادة طفيفة في قيم الامتصاصية مما يؤدي الى تناقص كفاءة الامتزاز، وهذا يتفق بشكل كبير جداً مع الدراسات السابقة في مجال الأمتزاز [16].



الشكل 4: تغير قيم الامتصاص مع الزمن لصبغة الكونغو الحمراء (C.R)

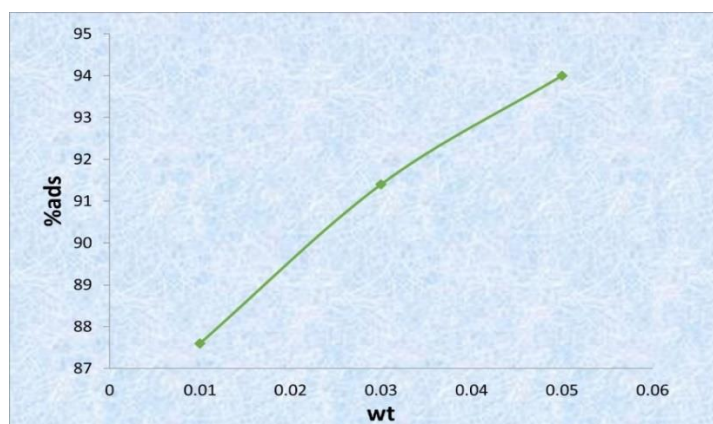
تأثير وزن المادة المازة

دُرُس تأثير وزن السطح الماز(الفحم المنشط النانوي المحضر) على كفاءة الامتزاز للصبغة قيد الدراسة حيث استخدمت ثلاثة اوزان من الفحم المنشط المحضر (0.05,0.03,0.01) غرام ، وتم الحفاظ على كافة الظروف الاخرى من درجة الحرارة

(25 C°) وسرعة الهزاز (60rpm) وزمن اتزان قدره (25 دقيقة) لصبغة الكونغو الحمراء (C.R) وباستخدام افضل تركيز وهو ($5 \times 10^{-5} M$)، وتم متابعة عملية الامتزاز طيفياً ، حيث بينت النتائج التي تم الحصول عليها ان زيادة وزن المادة المازة يزيد من كفاءة الامتزاز (النسبة المئوية للامتزاز) [17]، وهذا بسبب انه عند زيادة وزن المادة المازة (الفحم المنشط النانوي المحضر) يعمل على توفير مواقع اضافية لامتزاز الصبغة قيد الدراسة من محاليلها المائية، وقد تبين ان افضل وزن للمادة المازة هو (0.05غم) ، حيث يعطي اعلى نسبة لكفاءة الامتزاز [18]، وكما موضح في الجدول 2 والشكل 5 .

جدول 2 : تأثير وزن الفحم المنشط المحضر على كفاءة الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء.

Weight of A.C. (g)	Abs.	C _o (M×10 ⁻⁵)	C _e (M×10 ⁻⁶)	Adsorption%
0.01	0.153	5	62	87.6
0.03	0.108	5	43	91.4
0.05	0.076	5	30	94



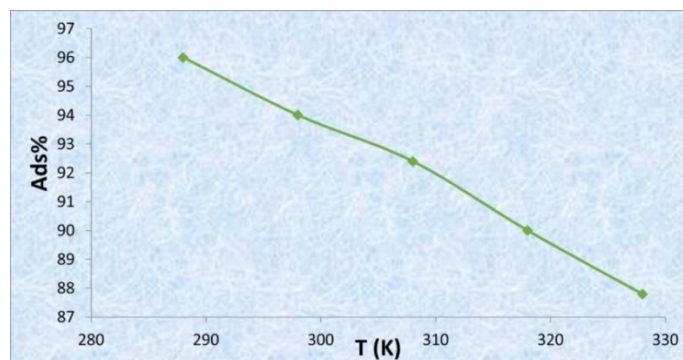
الشكل 5 : كفاءة الامتزاز بزيادة وزن الفحم المنشط لصبغة الكونغو الحمراء

تأثير درجة الحرارة

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز للصبغة قيد الدراسة على سطح الفحم المنشط المحضر عند درجات حرارية مختلفة وباستخدام افضل تركيز من الصبغة هو ($5 \times 10^{-5} M$) وباستخدام افضل وزن من الفحم المنشط المحضر (0.05غم) وسرعة الهزاز (60rpm) ، حيث تم متابعة عملية الامتزاز طيفياً عند زمن اتزان قدره (25 دقيقة) لصبغة الكونغو الحمراء (C.R). والنتائج موضحة في الجدول 3 والشكل 6 .

جدول 3: تأثير درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء.

T(K)	Absorption	Q _e (mg/g)	Adsorption%
288.15	0.051	66.87	96
298.15	0.076	65.5	94
308.15	0.094	64.38	92.4
318.15	0.125	62.7	90
328.15	0.151	61.18	87.8

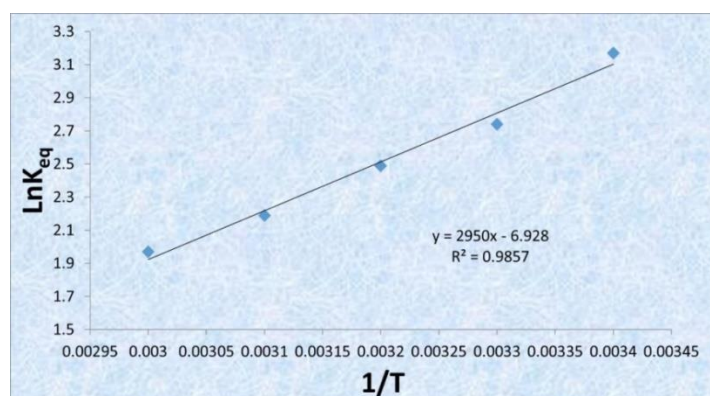


الشكل 6: تأثير درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء على سطح الفحم المنشط المحضر

وتوضح النتائج المثبتة في الجدول 3 والشكل 6 ان كفاءة الامتزاز تنخفض مع زيادة درجة الحرارة وهذا يعني ان عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة Exothermic Process وهذا يتفق مع المتطلبات الترموديناميكية لعملية الامتزاز اي ان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زيادة الطاقة الحركية Kinetic energy للجزيئات الموجودة في المحلول (صبغة الكونغو الحمراء) الممتزة على سطح الفحم المنشط المحضر، لذلك يحدث تحطم لأواصر فاندرفالز Vander-waals bonding بين جزيئات الصبغة الممتزة وسطح الفحم المنشط المحضر ، وبالتالي يؤدي الى زيادة انفصالها عن السطح الماز وتعود الى المحلول . [19] .

حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز

ان دراسة تأثير درجة الحرارة تعتبر من الدراسات المهمة لحساب الدوال الترموديناميكية وذلك لمعرفة طبيعة نظام الامتزاز وفي أي اتجاه يسير وكذلك طبيعة القوى المسيطرة عليه عند حالة الاتزان، حيث تم حساب قيم ثوابت الاتزان (K_{eq}) المعتمدة في حساب الدوال الترموديناميكية من خلال النسبة ما بين التركيز الممتز للصبغة قيد الدراسة والمتبقي في المحلول وكما موضح في الجدول 4 حيث رسمت العلاقة ما بين قيم $\ln K_{eq}$ ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) وكما موضح في الشكل 7. حيث تم حساب حرارة الامتزاز (ΔH°) من ميل المعادلة الخطية حسب معادلة فانت هوف (vant Hoff Equation).



الشكل 7: امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح الفحم المنشط باستخدام معادلة فانت-هوف.

جدول 4: تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان لنظام الامتزاز قيد الدراسة لصبغة الكونغو الحمراء

T (K)	A	1/T (K ⁻¹)	C _e (mg/L)	C _o (mg/L)	Ads %	K _{eq}	lnK _{eq}
288	0.051	0.0034	1.393	34.83	96	24	3.17
298	0.076	0.0033	2.08	34.83	94	15.6	2.74
308	0.094	0.0032	2.64	34.83	92.4	12.15	2.49
318	0.125	0.0031	3.48	34.83	90	9	2.19
328	0.151	0.0030	4.24	34.83	87.8	7.19	1.97

حيث نلاحظ (من الجدول رقم 4) ان قيمة الـ (ΔH°) تكون سالبة وهذا يعني ان عملية الامتزاز للصبغة قيد الدراسة على سطح الفحم المنشط المحضر هي عملية باعثة للحرارة (Exothermic process) وكذلك ايضا تدل على ان الامتزاز فيزيائي لان القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز للصبغة تكون ضعيفة ، كما نلاحظ ايضا ان عملية الامتزاز تحدث بصورة تلقائية ويكمن رؤية ذلك جلياً من خلال حساب قيم التغيير في الطاقة الحرة (ΔG°) والتي تمتلك اشارة سالبة و يتم الحصول عليها عن خلال المعادلة رقم (4)، ومن خلال قيم الـ (ΔG°) السالبة يمكن أن نحصل حسابيا على قيم التغيير في الانتروبي ΔS° وذلك من خلال معادلة جيبس من المعادلة رقم (5) إذ نلاحظ ان قيم الـ ΔS° السالبة تقلل من عشوائية النظام المدروس بسبب فقدان الجزيئات بعد الامتزاز، وهذا يتفق كثيراً مع الدراسات السابقة [20]، وتمت دراسة الدوال الترموديناميكية عند الظروف المثلى للامتزاز كما موضح في الجدول 5.

جدول 5: قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء على سطح الفحم المنشط المحضر عند درجات حرارية مختلفة.

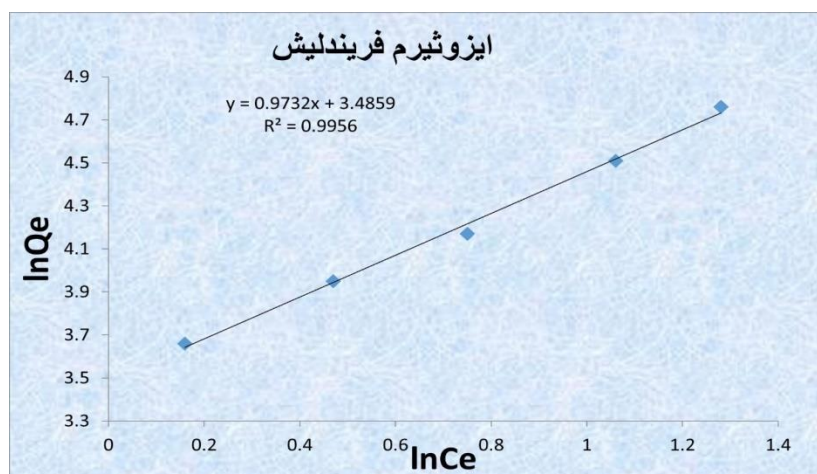
T (K)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
288	-24526.3	-7590.34	-111.51
298		-6788.54	-105.08
308		-6376.17	-100.33
318		-5790.03	-95.33
328		-5372.17	-91.15

أيزوثيرمات الامتزاز

تم استخدام ايزوثيرمات الامتزاز لوصف العلاقة بين السطح الماز (الفحم المنشط المحضر) والمواد الممتزة (الصبغة قيد الدراسة) ودراسة كفاءة الامتزاز، وعند وصول الامتزاز حالة الأتزان تعطي تصورا عن كيفية توزيع الجزيئات بين الطور الصلب والطور السائل، ويوجد العديد من نماذج الايزوثيرمات، وفي هذه الدراسة تم استخدام ثلاثة نماذج من معادلات الايزوثيرم وهي:

أيزوثيرم فريندليش

تم الحصول على النتائج العملية لامتزاز صبغة الكونغو الحمراء (C.R) على السطح الماز وهو الفحم المنشط المحضر عند درجة حرارة (298 K) وبتركيز ابتدائية مختلفة $10^{-5} M$ (3, 4, 5, 7, 9) وباستخدام معادلة فريندليش الخطية للامتزاز [21] وحسب المعادلة (6)، حيث تمثل K_f و n ثوابت الامتزاز إذ ان K_f يعتبر مقياسا لسعة الامتزاز وقيمة n تعتبر مقياسا لشدة الامتزاز وتم الحصول على قيم كل من هذه الثوابت للصبغة قيد الدراسة من خلال تقاطع معادلة الخط المستقيم كما موضح في الشكل 8.



شكل 8: أيزوثيرم فريندليش لنظام الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء قيد الدراسة.

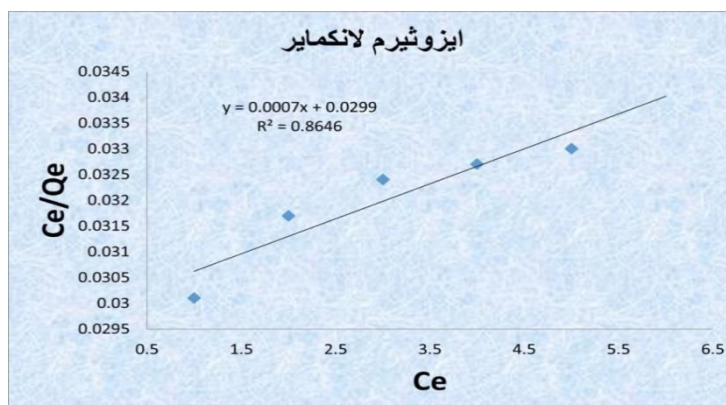
ومن خلال القيم المثبتة في الجدول 6 نلاحظ ان ثابت فريدليش K_f (المتمثلة بسعة الامتزاز النظرية) جيدة وتبلغ قيمتها (32.65mg/g) بالنسبة لصبغة الكونغو الحمراء وتكون اصغر من قيمة سعة الامتزاز العملية عند الاتزان وبالباغة (65.36mg/g) وذلك لان سعة الامتزاز العملية تتأثر بحجم المسامات وطبيعة المادة الممتازة وكذلك نوع المجاميع الفعالة للصبغات قيد الدراسة وتداخلها مع السطح الماز وبالتالي تقلل من كفاءة الامتزاز وسعته ، اما قيمة معامل الارتباط فهي جيدة جدا للصبغة حيث تبلغ قيمتها 0.9956 وهذا يعني ملائمة معادلة فريدليش للنتائج التي تم الحصول عليها من امتزاز الصبغة قيد الدراسة على سطح الفحم المنشط ، اما قيمة n فتدل قيمتها والواقعة ضمن المدى $(1-10)$ اي انها اكبر من الواحد وهذا يدل على ان الامتزاز جيد ونوع الامتزاز فيزيائي [22] أو كما موضح في الجدول 6 .

جدول 6 : قيم $\ln C_e$ و $\ln Q_e$ للامتزاز عند تراكيز ابتدائية مختلفة وفق معادلة فريدلش لصبغة الكونغو الحمراء.

$C_o \times 10^{-5} M$	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln Q_e$ (mg/g)	k_f (mg/g)	n (L/mg)	R^2
3	0.16	3.66	32.65	1.027	0.9956
4	0.47	3.95			
5	0.75	4.17			
7	1.06	4.51			
9	1.28	4.76			

آيزوثيرم لانكماير

استخدمت معادلة آيزوثيرم لانكماير على النتائج العملية التي تم الحصول عليها من امتزاز صبغة الكونغو الحمراء (C.R) وصبغة المثيل البرتقالي (M.O) قيد الدراسة على سطح الفحم المنشط المحضر عند درجة حرارة (298 K) وعند دالة حامضية متعادلة في المحيط المائي وبتراكيز ابتدائية مختلفة $(3, 4, 5, 7, 9) \times 10^{-5} M$ وبتثبيت الظروف الاخرى ، ثم بعدها تم استخراج قيم ثوابت لانكماير a, b لكلا الصبغتين قيد الدراسة من ميل وتقاطع المعادلة (8) وكما مبين في الشكل 9 وكذلك القيم المثبتة في الجدول 7 .



شكل 9 : آيزوثيرم لانكماير لنظام الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء قيد الدراسة

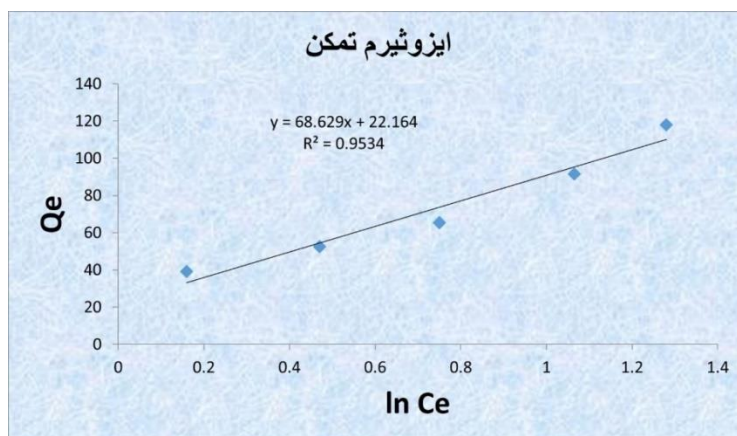
جدول 7: قيم C_e و C_e/Q_e للامتزاز عند تراكيز ابتدائية مختلفة لصبغة الكونغو الحمراء وفق معادلة لانكماير

$C_0 \times 10^{-5} M$	C_e (mg/L)	C_e/Q_e (g/L)	a (mg/g)	b (L/mg)	R^2
3	1.18	0.0330			
4	1.61	0.0327			
5	2.12	0.0324	33.44	0.023	0.8646
7	2.91	0.0317			
9	3.62	0.0301			

من النتائج المثبتة في الجدول 7 لصبغة الكونغو الحمراء لوحظ أن هناك تطابق النتائج العملية مع النموذج ، حيث ان قيمة معامل الارتباط R^2 لتطبيق ايزوثيرم لانكماير جيدة وتبلغ قيمتها 0.8646 ، كما ونلاحظ ايضا ان قيمة a (القيمة العظمى لسعة الامتزاز) المتمثلة بسعة الامتزاز النظرية وقيمتها 33.44(mg/g) انها اصغر من سعة الامتزاز العملية والبالغة قيمتها (mg/g) 65.36 وذلك لان قيمة سعة الامتزاز العملية تتأثر بعدة عوامل منها طبيعة المادة المازة من حيث المساحة السطحية وحجم الفجوات او المسامات او قد يعود الى طبيعة المادة الممتزة (الصبغة قيد الدراسة) ونوع المجاميع الفعالة وحجمها الفراغي (الشكل الهندسي) وطريقة تداخلها مع سطح الفحم المنشط المحضر وان هذه العوامل مجتمعة تعمل على تقليل كفاءة وسعة الامتزاز ، اما قيمة ثابت لانكماير b قيمته 0.023 والذي يمثل (قوة ترابط جزيئات الصبغة قيد الدراسة بسطح الفحم المنشط المحضر) قليلة جدا ، وهذا يعني ان القوى الرابطة ضعيفة مما يدل على ان الامتزاز يكون فيزيائي وهذا ما أكدته دراسة الدوال الترموداينميكية التي اوضحت ان الامتزاز فيزيائي [23].

ايزوثيرم تمكين

تم تطبيق معادلة تمكين (9) على البيانات الخاصة لامتزاز الصبغة قيد الدراسة على سطح الفحم المنشط المحضر عند درجة حرارة (298 K) وبتراكيز ابتدائية مختلفة $(3, 4, 5, 7, 9) \times 10^{-5} M$ ولقد دونت النتائج في الجدول 8 وتم رسمها بيانياً كما موضح في الشكل 10.



شكل 10 : ايزوثيرم تمكين لنظام الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء قيد الدراسة

جدول 8 : قيم ثوابت تمكين ومعامل الارتباط R^2 لصبغة الكونغو الحمراء عند تراكيز ابتدائية مختلفة

$C_0 \times 10^{-5} M$	$\ln C_e$ (mg/L)	Q_e (mg/g)	B_T	b(J/mol)	K_T (L/g)	R^2
3	0.16	39.24				
4	0.47	52.38				
5	0.75	65.36	68.629	36.10	1.379	0.9534
7	1.068	91.58				
9	1.28	117.9				

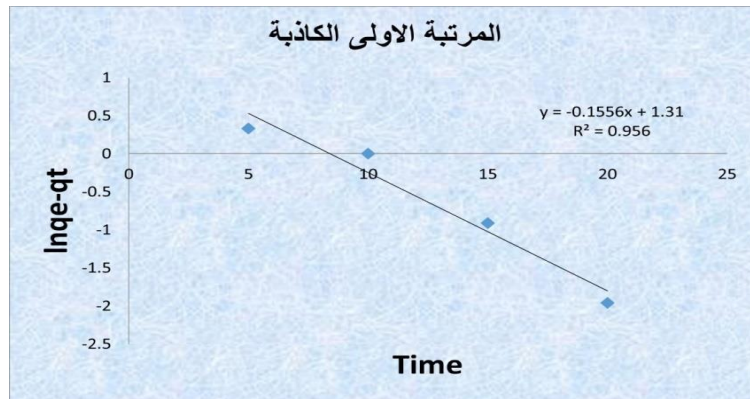
من خلال القيم المثبتة في الجدول اعلاه نلاحظ ان قيم معامل الارتباط R^2 عالية جدا حيث بلغت قيمتها 0.9534 لصبغة الكونغو الحمراء ، وهذا يؤكد انطباق ايزوثيرم تيمكين على امتزاز الصبغة قيد الدراسة، اما بالنسبة لحرارة الامتزاز b نلاحظ ان حرارة الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء والتي قيمتها 36.10 والتي تؤكد ان ارتباط الصبغة قيد الدراسة بالسطح الماز تكون قوية جدا [24]، وهذا يؤكد ان الامتزاز فيزيائي للصبغة قيد الدراسة ، اما بالنسبة لقيمة K_T فنلاحظ ان قيمة ثابت تيمكين لصبغة الكونغو الحمراء تكون قيمته 1.379 و هي ضمن الحد المسموح به والتي اشارت اليه اغلب الدراسات [25].

دراسة حركية الامتزاز

تعتبر دراسة حركية الامتزاز واحدة من أهم الخصائص التي يمكننا من خلالها تقدير كفاءة الامتزاز بمرور الزمن وصولاً الى حالة الاتزان لامتزاز الصبغة قيد الدراسة (C.R) من محاليلها المائية على السطح الماز المحضر (الفحم المنشط المحضر) عند التركيز ($5 \times 10^{-5} M$) للصبغة الممتزة ولمعرفة المعادلة الحركية (مرتبة التفاعل) التي تتبعها عملية الامتزاز. حيث وجد أن معدل سرعة الامتزاز يزداد خلال أول خمسة عشر دقيقة الاولى وذلك بسبب وفرة المواقع الفعالة النشطة غير المرتبطة على السطح الماز، وعندما ترتبط المواقع الفعالة للصبغة قيد الدراسة على السطح الماز يقل معدل سرعة الامتزاز، وبهذا يمكننا تتبع التغير في تركيز المادة الممتزة مع التغير في الزمن حتى الوصول الى حالة الاتزان، وذلك لعدم وجود تأثير لزمان الاتزان و لمعرفة حركية الامتزاز للنظام المدروس يتم استخدام معادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة :

معادلة لارجركرين للمرتبة الاولى الكاذبة

تم تطبيق معادلة لارجركرين ذات المرتبة الاولى الكاذبة بتطبيق المعادلة رقم (11) وذلك من خلال رسم $\ln(q_e - q_t)$ مقابل الزمن (t) كما في الشكل 11، ولكي يتم انطباق احدى المراتب على نظام الامتزاز لا بد أن نحصل على علاقة خطية و بمعامل ارتباط R^2 جيد وقريب من الواحد وكذلك يجب تطابق قيمة سعة الامتزاز العملية التي تم حسابها عند وصول نظام الامتزاز الى حالة الاتزان مع سعة الامتزاز النظرية (q_e) التي تم حسابها بيانيا ، و أي خلل بأحد هذين الشرطين يكون من غير الممكن اعتبار النظام المدروس من المرتبة الاولى الكاذبة ، وتم حساب قيمة سعة الامتزاز النظرية (q_e) من تقاطع معادلة الخط المستقيم أما الميل يمثل $-(K_1 + K_{-1})$ ، والنتائج التي تم حسابها من معادلة الخط المستقيم موضحة في الجدول 9 .



الشكل 11 : معادلة لارجركرين للمرتبة الاولى الكاذبة على نظام الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء.

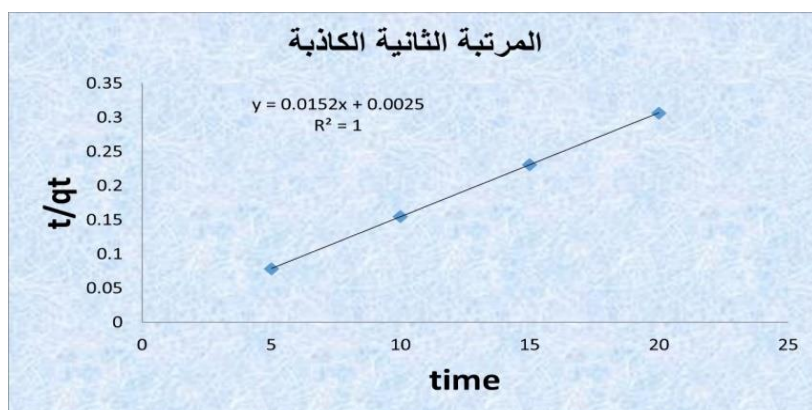
جدول 9: متغيرات المرتبة الاولى الكاذبة لنظام الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء.

Experimental(q_e) (mg/g)	Theoretical(q_e) (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	k_{-1} (min ⁻¹)	R^2
65.44	3.70	0.146	0.0093	0.956

ومن خلال النتائج اعلاه التي تم حسابها بيانيا فقد تبين عدم تطابق سعة الامتزاز العملية مع سعة الامتزاز النظرية للصبغة قيد الدراسة وهذا أكبر دليل على ان نظام الامتزاز ليس من المرتبة الاولى الكاذبة على الرغم من قيمة معامل الارتباط R^2 جيدة

معادلة المرتبة الثانية الكاذبة

تم تطبيق نموذج المرتبة الثانية الكاذبة على النتائج العملية لنظام الامتزاز المدروس للصبغة قيد الدراسة كما في المعادلة (12) حيث تم حساب قيمة سعة الامتزاز النظرية (q_e) من تقاطع معادلة الخط المستقيم ومن قيمة الميل حسب قيمة K_2 وذلك برسم قيم t/q_t مقابل t كما في الشكل 12 ، والنتائج التي تم حسابها من هذا النموذج موضحة في الجدول 10 .



الشكل 12: تطبيق المرتبة الثانية على نظام الامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء.

جدول 10: قيم المتغيرات للمرتبة الثانية الكاذبة للامتزاز لصبغة الكونغو الحمراء.

Experimental(q_e) (mg/g)	Theoretical(q_e) (mg/g)	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2
65.44	65.78	0.092	1

من خلال النتائج أعلاه نلاحظ تطابق كبير جدا بين قيمة q_e سعة الامتزاز العملية مع q_e القيمة النظرية المحسوبة ببيانها للصبغة كما ان القيمة لمعامل الارتباط R^2 جيدة جدا حيث بلغت قيمتها 1 لصبغة الكونغو الحمراء وهذا يدل على ان نظام الامتزاز للصبغة قيد الدراسة يتبع معادلة المرتبة الثانية الكاذبة [26] .

الاستنتاجات

اثبتت الدراسة ان الفحم المنشط النانوي المحضر من أوراق الأس المجففة قابليته العالية لأزاله الصبغة قيد الدراسة (الكونغو الحمراء) من محاليلها المائية حيث بينت هذه الدراسة معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغة ، حيث نجد ان إزالة الصبغة بواسطة الفحم المنشط المحضر له كفاءة امتزاز عالية ، وصول حالة الاتزان خلال فترة زمنية مقدارها 25min لامتزاز صبغة (C.R) عند تركيز مناسب قدره ($5 \times 10^{-5} M$) ، كما وتبين نتائج دراسة تأثير وزن السطح الماز إن زيادة وزن المادة المازة تزيد من كمية المادة الممتزة فنلاحظ افضل وزن هو 0.05g للامتزاز للصبغة قيد الدراسة.

اثبتت النتائج التجريبية ان كفاءة الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة مع الصبغة قيد الدراسة مما يدل على ان نظام الامتزاز من النوع الباعث للحرارة وهذه النتائج تتفق مع قيم انثالبيات الامتزاز (ΔH°) للسطح الماز، وبينت القيم المحسوبة للدوال الترموداينمكية ان قيم انثالبيات الأمتزاز (ΔH°) سالبة مما يعني ان عملية الامتزاز للصبغة قيد الدراسة باعثة للحرارة. بينت قيم (ΔS°) السالبة ان حصول الامتزاز يقلل من عشوائية النظام وبالتالي يزيد من انتظام الصبغة الممتزة على السطح الماز، اثبتت قيمة (ΔG°) السالبة على تلقائية نظام الامتزاز للصبغة على السطح الماز، وأوضحت ايزوثيرمات الامتزاز فريندلش ولانكماير وتميكن نتائج خطية مقبولة وبمعاملات ارتباط جيدة للصبغة قيد الدراسة ، و بينت الدراسات الحركية انطباق النتائج العملية لبيانات حركية نظام الامتزاز للصبغة على السطح الماز على النموذج الحركي لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة.

البريد الإلكتروني:

1- حسن فيصل محمد ، قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة سامراء ، العراق hassan.fis.mu@uosamarra.edu.iq

2- لقاء حسين علوان ، قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة سامراء ، العراق ، liqaa.h@uosamarra.edu.iq

References:

1. Kubra KT, Hasan MM, Hasan MN, Salman MS, Khaleque MA, Sheikh MC, et al. The heavy lanthanide of Thulium (III) separation and recovery using specific ligand-based facial composite adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;667:131415.
2. Salman MS, Sheikh MC, Hasan MM, Hasan MN, Kubra KT, Rehan AI, et al. Chitosan-coated cotton fiber composite for efficient toxic dye encapsulation from aqueous media. *Applied Surface Science*. 2023;622:157008.
3. Al-Rashdi MHH, Al-hyali EA. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of methylene blue using a new type of activated carbon prepared from Eucalyptus trees. *sjpas* [Internet]. 2023 Sep. 30 [cited 2024 Feb. 15];5(3):82-96. Available from: <https://www.sjpas.com/index.php/sjpas/article/view/571>.
4. Saeed Mohammed Taib A. Comparison of kinetic study of the adsorption of bromothymol blue on activated Attapulgitic clay and commercial activated carbon. *sjpas* [Internet]. 2023 Jun. 30 [cited 2024 Feb. 15];5(2):15-32. Available from: <https://www.sjpas.com/index.php/sjpas/article/view/453>
5. Chen Y, Fu H, Ma D, Duan Z, Zhang Y, Yang F, et al. Differences of the pore structure and methane adsorption/desorption between vitrain and durain of low-rank coals: case study in the Huanglong Coalfield, southern Ordos Basin, China. *Journal of Energy Engineering*. 2021;147(5):04021038.
6. Neil KA. *Physical Chemistry*: Clarendon Press; 1962. 658 p.
7. Ho Y-S. Affinity adsorption of lysozyme with Reactive Red 120-modified magnetic chitosan microspheres. *Food chemistry*. 2014(161):323.
8. Atkins PW, De Paula J. *Atkins' physical chemistry*: Oxford university press; 2006. 1085 p.
9. Adam AMA, Saad HA, Atta AA, Alsawat M, Hegab MS, Refat MS, et al. Preparation and characterization of new CrFeO₃-carbon composite using environmentally friendly methods to remove organic dye pollutants from aqueous solutions. *Crystals*. 2021;11(8):960.
10. Gao H, Wang S, Fang L, Sun G, Chen X, Tang S, et al. Nanostructured spinel-type M (M= Mg, Co, Zn) Cr₂O₄ oxides: novel adsorbents for aqueous Congo red removal. *Materials Today Chemistry*. 2021;22:100593.
11. Ghosh S, Sarkar A, Chatterjee S, Nayek HP. Elucidation of selective adsorption study of Congo red using new Cadmium (II) metal-organic frameworks: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;296:121929.
12. Bae J-S, Su S, Yu XX. Enrichment of ventilation air methane (VAM) with carbon fiber composites. *Environmental science & technology*. 2014;48(10):6043-9.
13. Majida HO, Raddia AB, Rajaa AA. Preparation and thermodynamic study of MP2 on the surface of activated charcoal. *Kufa Journal of Chemistry Sciences*. 2013(8).
14. Hulbert BS, Kriven WM. Specimen-displacement correction for powder X-ray diffraction in Debye-Scherrer geometry with a flat area detector. *Journal of applied crystallography*. 2023;56:160-6.
15. Shimojima T, Nakamura A, Ishizaka K. Development of five-dimensional scanning transmission electron microscopy. *Review of Scientific Instruments*. 2023;94(2):023705.
16. Vareda JP. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*. 2023;376:121416.

17. Agarwal S, Tyagi I, Gupta VK, Ghasemi N, Shahivand M, Ghasemi M. Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;218:208-18.
18. Ulfa M, Setiarini I. Effect of weight adsorbents ZnO-silica nanoparticle modified gelatin for methylene blue adsorption. *AIP Conference Proceedings*. 2023;2540:050013.
19. Karadeniz SC, Isik B, Ugraskan V, Cakar F. Agricultural Lolium perenne seeds as a low-cost biosorbent for Safranin T adsorption from wastewater: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2023;129:103338.
20. Scholz M, Martin RJ. Control of bio-regenerated granular activated carbon by spreadsheet modelling. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*. 1998;71(3):253-61.
21. Deivasigamani P, Kumar PS, Sundaraman S, Soosai MR, Renita AA, Karthikeyan M, et al. Deep insights into kinetics, optimization and thermodynamic estimates of methylene blue adsorption from aqueous solution onto coffee husk (Coffee arabica) activated carbon. *Environmental Research*. 2023;236:116735.
22. Ragadhita R, Nandiyanto ABD. Curcumin adsorption on zinc imidazole framework-8 particles: Isotherm adsorption using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich models. *Journal of Engineering Science and Technology*. 2022;17(2):1078-89.
23. Nandiyanto ABD, Nugraha WC, Yustia I, Ragadhita R, Fiandini M, Saleh M, et al. Rice husk for adsorbing dyes in wastewater: literature review of agricultural waste adsorbent, preparation of Rice husk particles, particle size on adsorption characteristics with mechanism and adsorption isotherm. *Journal of Advanced Research in Applied Mechanics*. 2023;106(1):1-13.
24. Atar N, Olgun A, Wang S. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: batch and fixed-bed system studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;192:1-7.
25. Nandiyanto ABD, Ragadhita R, Fiandini M, Maryanti R, Al Husaeni D, Al Husaeni D. Adsorption isotherm characteristics of calcium carbon microparticles prepared from chicken bone waste to support sustainable development goals (SDGS). *Journal of Engineering, Science and Technology*. 2023;18(2):1363-79.
26. Xu H, Li S, Wang J, Deng J, Huang G, Sang Q, et al. Removal of Pyridine from Aqueous Solutions Using Lignite, Coking Coal, and Anthracite: Adsorption Kinetics. *Processes*. 2023;11(11):3118.

Thermodynamic And Kinetic Study Of The Adsorption Of Congo Red Dye From Its Aqueous Solutions On The Surface Of Nano-Activated Charcoal Prepared From Myrtle Leaves.

Hassan Faisal Mohammed*, liqaa Hussein Alwan

Department of Chemistry, College of Education, Samarra University, Iraq

Article Information

Received: 15/02/2024

Revised: 05/04/2024

Accepted: 15/05/2024

Published: 30/03/2025

Keywords:

Activated charcoal, adsorption, Congo red dye, thermodynamic functions, Lankmeier isotherm

Corresponding Author

E-mail:

hassan.fis.mu@uosamarra.edu.iq

Mobile: 07713367400

Abstract

The adsorption properties of Congo Red (C.R.) dye from its aqueous solutions were studied using ultraviolet-visible spectroscopy by measuring the absorbance to monitor the adsorption efficiency. Then, the factors affecting the adsorption efficiency were studied, represented by studying the effect of the equilibrium time of the dye under study, the weight of the adsorbent surface, and the temperature, where the Study of the kinetic behaviour of dye adsorption on the adsorbent surface at and an ($5 \times a$ fixed concentration of the adsorbent $10^{-5}M$) appropriate weight (0.05 g) at the equilibrium time (25 minutes) for Congo Red dye. The results showed that the percentage of dye adsorption efficiency (C.R.) increases with increasing equilibrium time. The thermodynamic functions for the adsorption process were calculated over a range of different temperatures (C° (15, 25, 35, 45, 55) for the dye under study, and the compression free energy, enthalpy change, and entropy were practically obtained. The results showed that ΔG° is negative for all systems, which means that the process Adsorption of the dye onto the surface of activated charcoal occurs spontaneously, and negative (ΔH°) values indicate that the adsorption process is heat-intensive and prefers the direction of physical adsorption because it is less than 40 KJ/mol. Adsorption isotherms for the dye under study were applied to the adsorbent surface of myrtle leaves activated using isotherms. Langmuir, Freundlich, and Temkin. The results showed that the Freundlich, Lankmeyer, and Temkin isotherms are suitable for representing the adsorption process, with good correlation coefficients. The studied adsorption system was followed kinetically using the kinetic equations, which are: the pseudo-first-order equation and the pseudo-second-order equation. The results showed that the adsorption process is subject to the second-order equation. False according to the correlation coefficient (R^2), which gave the best value compared to the first-order equation.