

## دراسة أيزوثيرم وثيرموديناميكية وحركية الامتزاز على أسطح محضرة من نبات الطلح

عبدالفاح مجد الخراز<sup>1</sup>، خالد مفتاح الشريف<sup>2</sup>، نجاح علي بلبيلو<sup>1</sup>

<sup>1</sup> قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا

<sup>2</sup> قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة بنغازي، بنغازي، ليبيا

[abdoalkherraz@sci.misuratau.edu.ly](mailto:abdoalkherraz@sci.misuratau.edu.ly)

[elsheri27@yahoo.com](mailto:elsheri27@yahoo.com)

تاريخ النشر: 01-10-2021

تاريخ القبول: 15-06-2021

تاريخ الاستلام: 8-6-2021

### الملخص

تضمن موضوع البحث دراسة أيزوثيرمات وحركية وثيرموديناميكية الامتزاز لصبغة الصفرايين على ثلاث أسطح محضرة من نبات الطلح وهي المسحوق الجاف ومسحوق الفحم المنشط بالحرارة والمنشط بالمحضر. تم استخدام جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتقدير تركيز الصبغة قبل وبعد الامتزاز. تم دراسة العوامل التي تؤثر على الامتزاز وهي: الزمن، الرقم الهيدروجيني، كمية المادة المازة، التركيز الابتدائي، ودرجة الحرارة. تم أيضا دراسة أيزوثيرم الامتزاز حيث أوضحت النتائج أن أيزوثيرمات الامتزاز مشابهة لأيزوثيرمات فرويندلش، وغير متفقة مع معادلة لانجمير، بناء على معامل الارتباط للمعادلات الخطية. أيضا تم دراسة تأثير الزمن على الامتزاز وحركية الامتزاز حيث بينت النتائج أن عملية الامتزاز من الرتبة الثانية. كما تم أيضا دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز، وأوضحت النتائج أن الامتزاز يقل بزيادة درجة الحرارة أي أن التفاعل طاردا للحرارة (Exothermic). بينت نتائج تأثير الرقم الهيدروجيني على نسبة الاستخلاص أن أعلى نسبة كانت بين pH=4 و pH=9.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، صبغة الصفرايين، الأيزوثيرم، الحركية، الدوال الثيرموديناميكية.

### المقدمة

يؤدي تصريف مستويات عالية من المركبات العضوية الناشئة عن الأنشطة البشرية إلى المسطحات المائية بشكل عام إلى ضرر كبير للكائنات الحية. تشكل الأصباغ النسبة الأكبر من هذه المركبات العضوية وهي من أخطر المشاكل البيئية بسبب سميتها العالية وألوانها. تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في صناعات مختلفة مثل المنسوجات والمطاط والسجاد والورق والطباعة وصناعة المواد البلاستيكية [1، 2]. يؤدي تصريف الأصباغ إلى مصادر المياه إلى العديد من المشاكل البيئية والصحية الخطيرة [3]. تتسبب التركيزات المنخفضة جدا من الأصباغ في تلويين المياه مما يؤدي بالتالي إلى مشاكل بيئية خطيرة وتدمير للكائنات المائية والإضرار بصحة الإنسان [4]. في العقود الماضية، ومن أجل معالجة المياه العادمة الملوثة بالأصباغ، تم تطبيق العديد من تقنيات المعالجة التقليدية بما في ذلك الترسيب والأكسدة والاختزال والأكسدة الكهروكيميائية والمعالجة البيولوجية والتخثر والامتزاز [5]. من بين هذه التقنيات الحالية الامتزاز، والذي يعرف بأنه الأكثر فعالية، حيث أن تكلفته التشغيلية غير عالية كما أنه ذو كفاءة عالية في إزالة التراكيز المنخفضة من المركبات العضوية من مياه الصرف الصحي. يمكن استخدام الكربون المنشط التجاري عالي الجودة (AC) لإزالة الأصباغ من النفايات السائلة بسبب قدرته العالية على الامتزاز، إلا أنه لم يتم استخدامه على نطاق واسع بسبب تكلفته العالية نسبيا، وبالتالي، تميل الدراسات الحديثة إلى الدعوة إلى تطوير مواد مازة منخفضة التكلفة لإزالة الأصباغ، وتشمل هذه المواد النفايات الزراعية، والنفايات الصلبة الصناعية، والكتل الحيوية، والمعادن الطينية والزيوليت، وموادها المعدلة لتحسين قدرة الامتزاز [6-8]، كما يمكن أيضا إنتاج الكربون المنشط التجاري الفعال من حيث التكلفة من النفايات الزراعية مثل قشور جوز الهند [9-11]. كما أنه يمكن أيضا تحسين قدرة امتزاز الكربون المنشط التجاري باستخدام مواد كيميائية مختلفة، مثل حمض الفوسفوريك [12]، حمض الكبريتيك [13]، وحمض النيتريك [14] وهيدروكسيد الصوديوم [6].

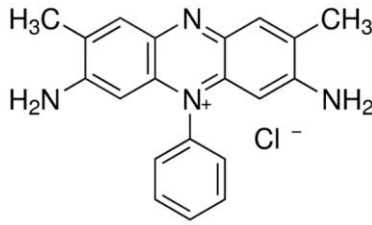
تهدف الدراسة الحالية إلى مقارنة كفاءة الامتزاز للأسطح المحضرة من الطلح الجاف وفحم الطلح المنشط بالحرارة وفحم الطلح المنشط بحمض الفوسفوريك. كما يهدف البحث إلى دراسة أيزوثيرم وثيرموديناميكية وحركية عمليات الامتزاز على الأسطح المستخدمة.

### الجزء العملي

#### الكواشف المستخدمة

تم استخدام صبغة الصفرايين ذات الصيغة الكيميائية  $C_{20}H_{19}ClN_4$  من Merck (محتوى الصبغة  $\leq 85\%$ ). الصيغة التركيبية لصبغة الصفرايين موضحة بالشكل 1. تم تحضير محلول بتركيز 1000 مجم/لتر بإذابة 1.00 جم في 1000 مل من الماء المقطر. تم تحضير جميع محاليل الدراسة عن طريق تخفيف هذا المحلول بالماء

المقتر إلى التركيزات المرغوبة. تم ضبط الرقم الهيدروجيني للمحاليل باستخدام محلول 0.1 مولاري من حمض الهيدروكلوريك و 0.1 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم.



شكل 1. الصبغة التركيبية للصفرايين

### تقدير تركيز الصبغة

تم تقدير تركيز الصبغة قبل وبعد الاتزان باستخدام جهاز قياس طيف امتصاص الأشعة المرئية عند الطول الموجي (518 نانومتر) من شركة JENWAY (6305 Spectrophotometer from JENWAY). مدى التراكيز المستخدم لتحضير منحنى التعيير القياسي للصبغة كان 2-16 ملجم/لتر. الرقم الهيدروجيني للمحاليل تم قياسه باستخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (3505) من JENWAY.

### تحضير المادة المازة

تم جمع أعصان نبات الطلح من مدينة مصراتة في أكياس البولي إيثيلين وبعد ذلك تم تنظيفها وغسلها بالماء المقطر وتجفيفها في الشمس، ثم عند درجة حرارة 70 درجة مئوية لمدة 24 ساعة في الفرن. بالنسبة للمسحوق الجاف، تم طحن الأجزاء المجففة ونخلها باستخدام غربيل قياسية ( American Society for Testing and Materials ASTM) للحصول على حجم حبيبات أكبر من 125 ميكرون. أما فحم الطلح فتم تحضيره عن طريق حرق المادة الجافة في فرن عند درجة حرارة 550 درجة مئوية لمدة ساعتين ثم نخلها للحصول على حجم الحبيبات المطلوب. تم التنشيط بالحمض باستخدام مسحوق الطلح المتفحم حيث تمت إضافة حمض الفوسفوريك بتركيز 1 مولاري مع التقليب المستمر لمدة ساعة واحدة كما هو موصوف في أبحاث سابقة [15]. تم غسل الخليط بالماء المقطر عدة مرات حتى يعطي رشيح الخليط الرقم الهيدروجيني 7. تم بعد ذلك تجفيف الفحم المنشط بالحمض في فرن عند 110 درجة مئوية.

### تجارب الامتزاز

تم دراسة امتزاز صبغة الصفرايين على أسطح الطلح الجاف وفحم الطلح المنشط بالحرارة وفحم الطلح المنشط بالحمض باستخدام طريقة الامتزاز بالدفع. في دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني تم استخدام 0.1 جم من المادة المازة (في حالة المسحوق الجاف) و 1.0 جم (في حالة الفحم المنشط)، في 50 مل من محلول الصبغة بتركيز 50 ملجم/لتر، وكان زمن الرج 30 دقيقة بسرعة 150 دورة/دقيقة. تم دراسة مدى الرقم الهيدروجيني من 3.0 – 13.

في حالة دراسة تأثير الزمن تم استخدام نفس الكمية من المادة المازة والتركيز وحجم المحلول كما في حالة دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني، كما تم ضبط الرقم الهيدروجيني بناء على التجربة السابقة. كانت الفترة الزمنية المدروسة في هذه الدراسة من 0 – 60 دقيقة.

من أجل دراسة تأثير التركيز على عملية الامتزاز، تم استخدام مدى تراكيز من 0.05 – 1.00 جم من المادة المازة، بينما حجم كمية المادة المازة و حجم المحلول كما في حالة التجربة السابقة، وتم ضبط الرقم الهيدروجيني و زمن الرج بناء على ما سبق.

عند دراسة تأثير كمية المادة المازة، كان المدى المستخدم من 0.05 – 1.00 جم من المادة المازة، بينما حجم المحلول و التركيز و الزمن و الرقم الهيدروجيني كان بناء على ما تم الحصول عليه فيما سبق أخيراً في دراسة تأثير درجة الحرارة، كان المدى المستخدم من 25 – 60 درجة مئوية، بينما المتغيرات الأخرى فكانت بناء على أفضل النتائج السابقة.

في جميع التجارب التي تم إجراؤها يتم ترشيح المحاليل بعد اكتمال الامتزاز باستخدام ورق ترشيح، ثم يتم قياس امتصاص المحلول عند الطول الموجي 518 نانومتر، ومن قيمة الامتصاص يتم حساب تركيز الصبغة المتبقي في المحلول (C<sub>0</sub>). من أجل دراسة تأثير العوامل المدروسة على عملية الامتزاز تم حساب نسبة الامتزاز (%R) من المعادلة [16]:

$$\% R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

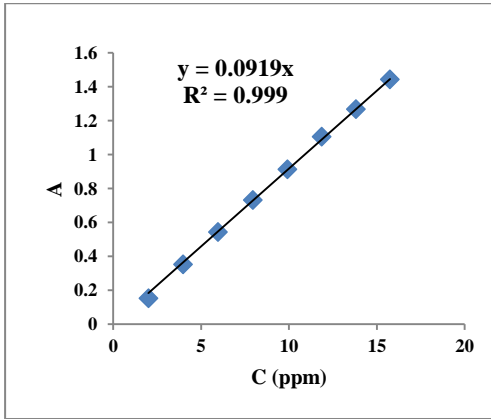
حيث أن  $(C_o)$ : تمثل التركيز الابتدائي المستخدم للصبغة.  
كما تم أيضا حساب سعة الامتزاز  $(Q_e)$  من المعادلة التالية [16]:

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

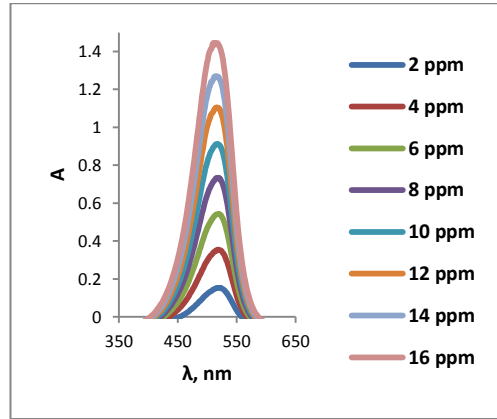
حيث  $(V)$ : تمثل حجم المحلول باللتر ،  $(M)$ : كتلة المادة المازة بالجرام.

### النتائج و المناقشة

الشكل 2 يمثل طيف امتصاص صبغة الصفرانين بتركيز مختلفة من 2.0 ملجم/لتر إلى 16 ملجم/لتر ، حيث نلاحظ أن قمة الامتصاص كانت عند الطول الموجي 518 نانومتر.  
و برسم العلاقة بين قيمة التركيز ضد الامتصاص المقاس عند الطول الموجي 518 نانومتر (منحنى التعبير القياسي) حصلنا على خط مستقيم الموضح في الشكل 3، وبمعامل ارتباط  $(R^2 = 0.999)$ ، و معادلة الخط المستقيم  $y = 0.0919x$  ، والتي منها يمكن حساب التركيز من خلال قيمة امتصاص المحلول.



شكل 3. منحنى التعبير القياسي لصبغة الصفرانين



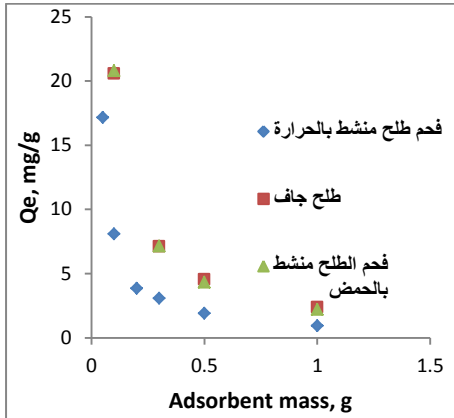
شكل 2. طيف امتصاص صبغة الصفرانين عند تراكيز مختلفة

### تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)

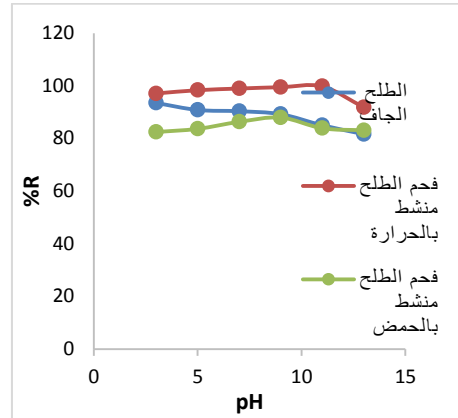
يتأثر امتزاز صبغة الصفرانين من محلولها المائي بالرقم الهيدروجيني، حيث يعتبر الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل التي تتحكم في عملية امتزاز المواد العضوية. تمت مراقبة امتزاز صبغة الصفرانين على الأسطح المازة عند المدى من الرقم الهيدروجيني من 3.0 إلى 13.0 كما هو موضح في الشكل 4. لوحظ انخفاض طفيف لنسبة الامتزاز عند قيم pH الحامضية (أقل من 4.0) في حالة الفحم المنشط بالحرارة والحمض، بينما انخفضت مع زيادة الرقم الهيدروجيني في حالة المسحوق الجاف. وصلت كفاءة إزالة الصفرانين إلى القيم القصوى 99.5% و 88.0% عند الرقم الهيدروجين 9.0 في حالة الفحم المنشط و 93.5% عند الرقم الهيدروجيني 4.0 في حالة المسحوق الجاف. عند مدى الرقم الهيدروجيني بين 4.0 و 10.0، ظلت كفاءة إزالة صبغة الصفرانين ثابتة تقريباً. إذا كان التجاذب الكهربائي هو الآلية الوحيدة المسؤولة عن امتزاز الصبغة، فإن كفاءة الإزالة تكون في حدودها القصوى في الوسط الحمضي و القاعدي الضعيف نسبياً (4 - 9). عند هذه القيم يكون سطح المادة المازة مشحوناً بشحنة سالبة بينما تكون الصبغة مشحونة بشحنة موجبة. في الوسط الحمضي القوي (أقل من 3.0) من المتوقع أن تتخفض كفاءة الإزالة، بسبب المنافسة بين أيونات الهيدروجين وأيونات الصبغة المشحونة على مواقع الامتزاز الشاغرة، مما يؤدي إلى انخفاض في امتزاز الصبغة [17]. في الوسط القاعدي (أكبر من 10) تقل شحنة الصبغة الموجبة بسبب زيادة تركيز أيونات الهيدروكسيد السالبة مما يؤدي إلى نقص التجاذب بينها وبين الأسطح المازة مما يؤدي إلى نقص كفاءة الامتزاز.

### تأثير كمية المادة المازة

تعد كمية المادة المازة من المتغيرات المهمة لأنه يحدد السعة القصوى لامتماز الصبغة. تم دراسة سعة الامتماز لجزيئات الصفرانين كدالة لسعة الامتماز على الأسطح المدروسة كما موضح بالشكل 5، حيث يلاحظ أن سعة امتماز الصبغة انخفض مع زيادة كمية المادة المازة وتم الحصول على أقصى سعة باستخدام 0.1 جم من المادة المازة. يمكن تفسير هذه النتيجة بحقيقة أن مواقع الامتماز على الأسطح المازة لا تزال غير مشبعة أثناء عملية الامتماز، في حين تزداد عدد المواقع المتاحة للامتزاز عن طريق زيادة كمية المادة المازة. في التجارب اللاحقة، تم اعتبار أن 0.1 جم هي الكمية المثالية لتحقيق سعة الامتماز القصوى للصبغة.



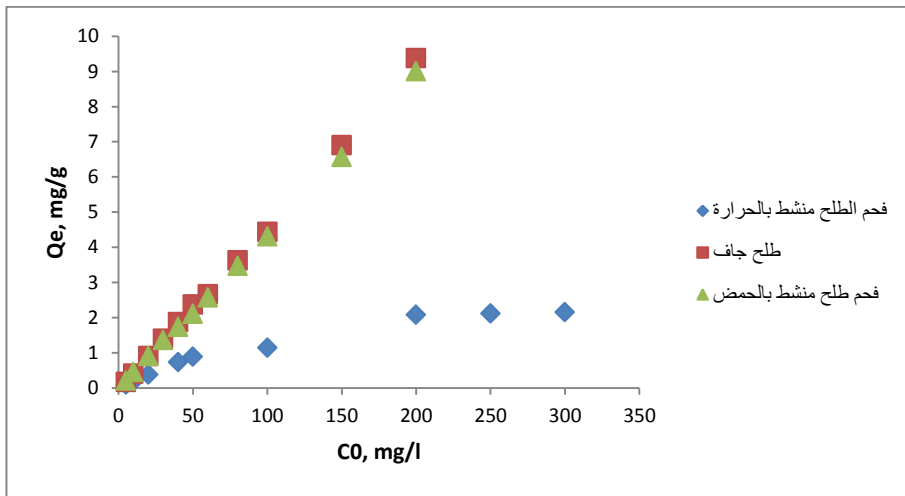
شكل 5. تأثير كمية المادة المازة على عملية الامتماز



شكل 4. تأثير الرقم الهيدروجيني على عملية الامتماز

### تأثير التركيز الابتدائي على عملية الامتماز

تم دراسة تأثير التركيز على الأسطح المدروسة على سعة الامتماز باستخدام مدى تراكيز من 5.0 – 300 ملجم/لتر، كما هو موضح بالشكل 6. يلاحظ من الشكل ازدياد سعة الامتماز مع زيادة التركيز. يمكن أن يعزى ذلك إلى أن عملية الامتماز تكون ممكنة عند التراكيز المنخفضة و لكن مع زيادة التركيز فإن القوة الدافعة لعملية الامتماز تزداد أيضا، مما يؤدي إلى تفضيل عملية الامتماز مع زيادة التركيز، كما أن التفاعل بين أيونات الصفرانين الموجبة ومواقع الامتماز يزداد مع زيادة التركيز.



شكل 6. تأثير التركيز على سعة الامتماز على السطح المدروسة آيزوثيرم الامتماز

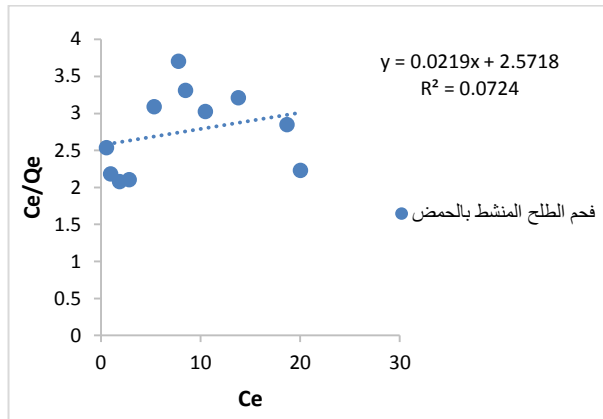
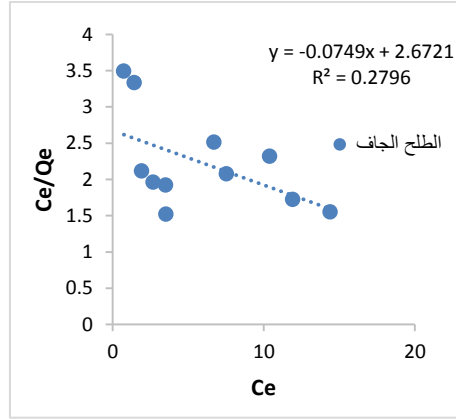
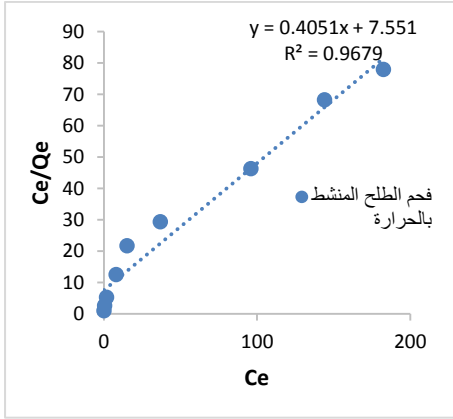
يصف أيزوثيرم الامتزاز نسبة الجزيئات الممتازة التي سوف تتوزع بيت الطورين السائل والصلب عند الاتزان. امتزاز صبغة الصفرانين على أسطح الطلح الجاف وفحم الطلح المنشط بالحرارة والحمض تمت مطابقتها مع نموذجي فرويندليش و لانجمير للامتزاز.

### نموذج لانجمير

حيث يفترض حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس يحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز. وحيث أنه باحتلال هذا الموقع لن يحدث امتزازا إضافيا عليه، سوف يحدث تشبع للسطح ويكون عندها أقصى امتزاز يمكن حدوثه على هذا السطح. الشكل الخطي لنموذج لانجمير يمكن التعبير عنه بالمعادلة 3 التالية [18]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

حيث  $b$  ثابت لانجمير وهو مرتبط بطاقة الامتزاز  $(L \cdot mg^{-1})$ ،  $Q_m$  سعة الامتزاز القصوى  $(mg/g)$ ،  $Q_e$  سعة الامتزاز عند الاتزان  $(mg/g)$ ، و  $C_e$  تركيز الصبغة المتبقي في المحلول عند الاتزان. قيم كل من  $Q_m$  و  $b$  يمكن حسابها من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة الخطية بين كل من  $C_e/Q_e$  و  $C_e$ ، كما هو موضح بالشكل 7. قيم كل من  $Q_m$  و  $b$  ومعامل الارتباط  $R^2$  المتحصل عليها موضحة بالجدول 1. من خلال قيم معامل الارتباط المتحصل عليها يتضح أن نموذج لانجمير للامتزاز غير ملائم للأنظمة المدروسة عدا حالة امتزاز صبغة الصفرانين على سطح فحم الطلح المنشط بالحرارة حيث كانت قيمته أكبر من 0.9، مما يدل على ملائمة لهذا النظام.



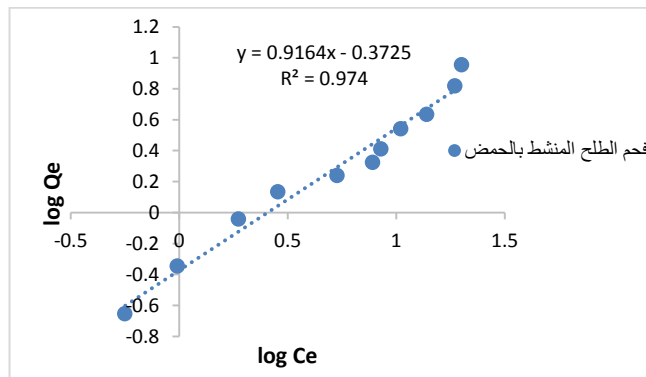
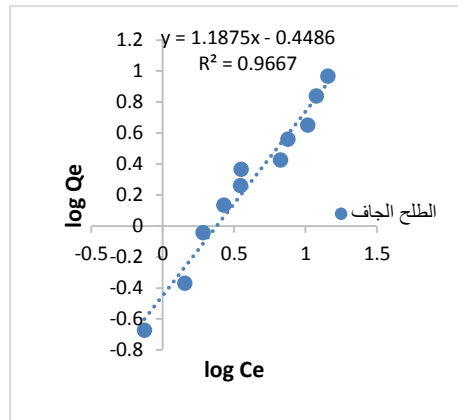
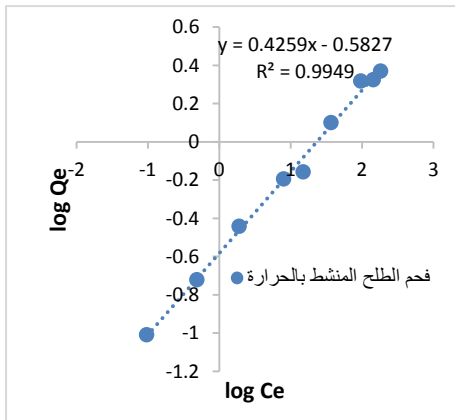
شكل 7. نموذج لانجمير الخطي لأنظمة الامتزاز المدروسة

## نموذج فرويندليش

وهو من العلاقات المشهورة التي تستخدم لوصف عملية الامتزاز. هذا النموذج يطبق على عمليات الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة. أيضا يقترح النموذج أن طاقة الامتزاز تتناقص أسيا حتى اكتمال عملية الامتزاز. هذا النموذج يعطي معادلة تجريبية يمكن تطبيقها على الأنظمة غير المتجانسة، والمعادلة الخطية لفرويندليش تأخذ الشكل التالي [18، 19]:

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4)$$

حيث أن  $K_f$  هي ثابت فرويندليش وهو مرتبط بطاقة الترابط  $1/n$  معامل عدم التجانس و  $n$  (g/L) هي مقياس للانحراف عن خطية الامتزاز. يمكن حساب ثوابت فرويندليش من خلال الميل ونقطة تقاطع العلاقة البيانية بين  $\log Q_e$  ضد  $\log C_e$  كما هو موضح بالشكل 8. حيث أن  $n$  تمثل درجة الانحراف عن الخطية بين تركيز المحلول والامتزاز ، فإذا كانت  $n = 1$  فإن الامتزاز يكون خطيا، وإذا كانت  $n < 1$  فإن الامتزاز يكون عملية كيميائية، وإذا كانت  $n > 1$  فإن الامتزاز يكون عملية فيزيائية. قيمة  $n$  في معادلة فرويندليش وجد أنها أقل من 1.0 (0.842) (جدول 1) للطح الجاف بينما كانت أكبر من 1.0 في حالة فحم الطح المنشط بالحرارة والحمض (2.348، 1.091) ، مما يدل على أن امتزاز الصفرانين على أسطح الطح الجاف هو عملية فيزيائية كما أنه عملية مفضلة، بينما على أسطح فحم الطح المنشط كانت عملية كيميائية. وحيث قيم معاملات الارتباط للمعادلات الخطية الثلاث (امتزاز الصفرانين على الأسطح الثلاث) كانت أكبر من 0.9 ، مما يدل على ملاءمة نموذج فرويندليش لوصف أنظمة الامتزاز الثلاث. قيم ثوابت فرويندليش في المعادلة الخطية موضحة بالجدول 1.



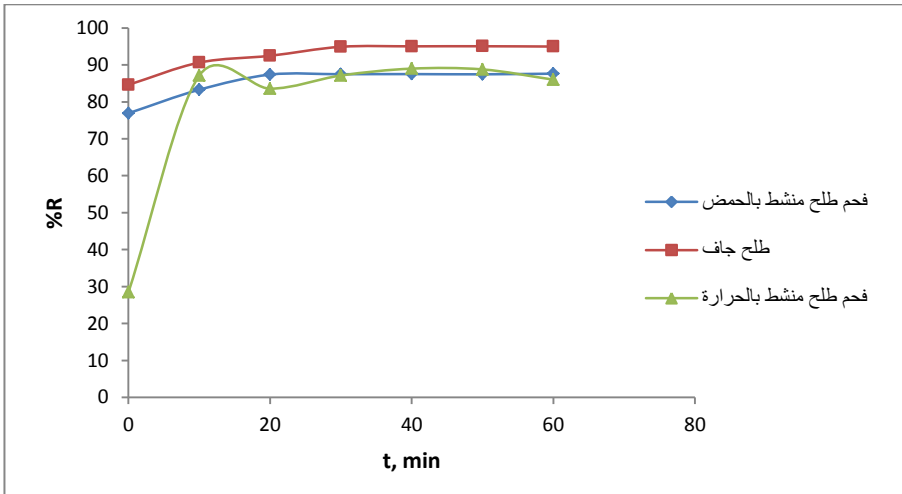
شكل 8. نموذج فرويندليش لأنظمة الامتزاز المدروسة

جدول 1. ثوابت لانجمير و فرويندليش لامتماز الصفرائين على الأسطح المدروسة

Langmuir	$Q_m$ (mg/g)	b (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
الطح الجاف	13.35	0.028	0.2796
فحم الطح المنشط بالحرارة	2.47	0.054	0.9679
فحم الطح المنشط بالحمض	45.66	0.009	0.0724
Freundlich	$K_f$ (L.mg <sup>-1</sup> )	n (g/L)	$R^2$
الطح الجاف	0.356	0.842	0.9667
فحم الطح المنشط بالحرارة	0.261	2.348	0.9949
فحم الطح المنشط بالحمض	0.424	1.091	0.9740

### تأثير الزمن و حركية الامتماز

يعتبر عامل الزمن من المتغيرات المهمة في تجارب الامتماز بالدفع، ولهذا تمت دراسته في عملية امتماز صبغة الصفرائين على أسطح الطح الجاف و فحم الطح المنشط بالحمض وبالحرارة. الشكل 9 يوضح أن نسبة امتماز الصفرائين على الأسطح المدروسة تزداد بشكل ملحوظ مع الزمن إلى زمن 30 دقيقة حيث تثبت النسبة ولا تتغير، مما يدل على وصول هذه الأنظمة إلى حالة الاتزان. لذا فإن هذا الزمن تم اختياره عند دراسة باقي العوامل الأخرى.



شكل 9. تأثير الزمن على عملية الامتماز

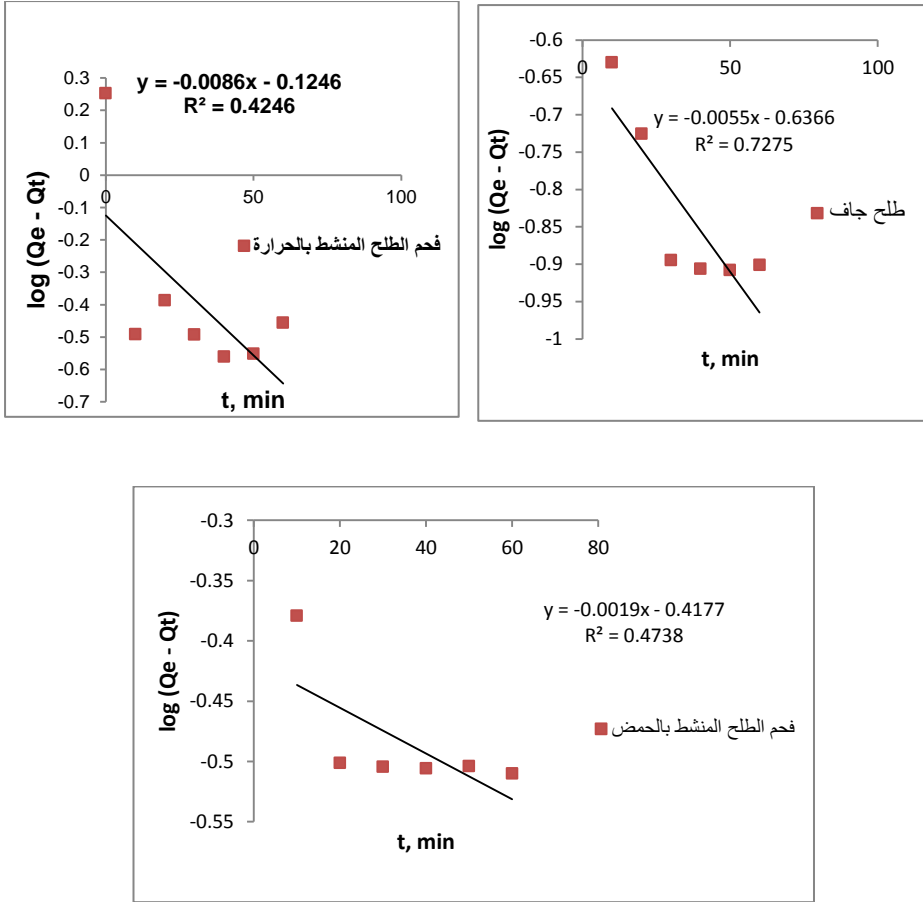
### دراسة حركية الامتماز

من أجل دراسة حركية أنظمة الامتماز تحت الدراسة، تم اختيار اثنان من النماذج الحركية، الرتبة الأولى والرتبة الثانية، من أجل دراسة ملاءمتها للأنظمة المدروسة. معادلة الرتبة الأولى المقترحة من لاجرجرين Lagergren [20] يمكن التعبير عنها كالتالي:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (5)$$

حيث  $Q_e$  و  $Q_t$  هما سعة الامتماز عند الاتزان وعند الزمن  $t$  على التوالي.  $k_1$  ثابت معدل السرعة للرتبة الأولى لعملية الامتماز. الشكل النهائي للمعادلة (5) عند الحدود من  $Q_t = 0$  إلى  $Q_t$ ، وعند  $t = 0$  إلى  $t$  يصبح كالتالي:

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$



شكل 10. نموذج الرتبة الأولى لأنظمة الامتزاز المدروسة

فإذا كان نموذج الرتبة الأولى ملائماً للنتائج العملية المتحصل عليها، فإن رسم العلاقة البيانية بين  $\log(Q_e - Q_t)$  ضد الزمن  $t$  يعطي علاقة خطية. وبمطابقة النتائج العملية المتحصل عليها مع الشكل النهائي لمعادلة الرتبة الأولى (6)، كما هو موضح بالشكل 10، نلاحظ عدم ملائمة هذا النموذج لأنظمة الامتزاز المدروسة وذلك من خلال قيم معامل الارتباط المنخفضة (0.72 - 0.42 - 0.47)، الموضحة بالجدول 2. بالنسبة لمعادلة الرتبة الثانية التي استخدمت لتحليل حركية الامتزاز لأنظمة المدروسة يمكن التعبير عنها كالتالي [20]:

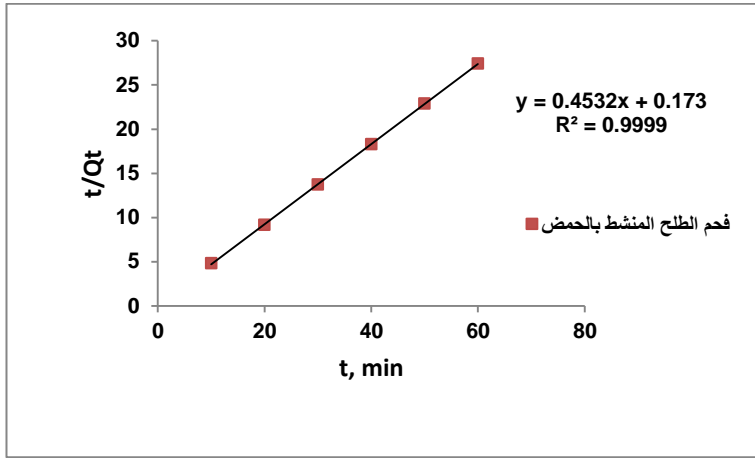
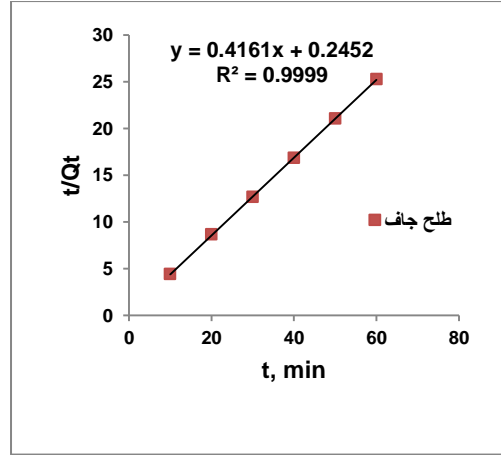
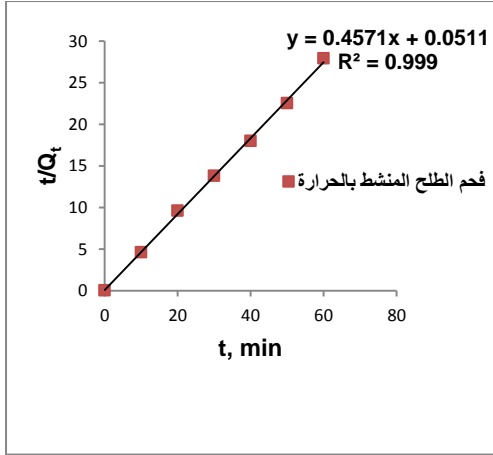
$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t) \quad (7)$$

عند الحدود من  $Q_t = 0$  إلى  $Q_t$ ، و عند  $t = 0$  إلى  $t$  يصبح الشكل النهائي للمعادلة كالتالي:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (8)$$

حيث  $k_2$  ثابت معدل سرعة الرتبة الثانية للامتزاز (g/mg.min).





شكل 11. نموذج الرتبة الثانية لأنظمة الامتزاز المدروسة

وإذا كان نموذج الرتبة الثانية ملائماً للأنظمة المدروسة، فإن العلاقة البيانية بين  $t/Q_t$  ضد الزمن  $t$  يجب أن تكون علاقة خطية، و الذي يمكن من خلاله حساب الثوابت  $Q_e$  و  $k_2$  عن طريق ميل الخط المستقيم و نقطة التقاطع. من الشكل 11 نلاحظ أن هذا النموذج يتطابق بدرجة كبيرة مع النتائج العملية المتحصل عليها لأنظمة الامتزاز تحت الدراسة، حيث معاملات الارتباط  $R^2$  للعلاقات الثلاثة كانت قريبة من 1.00 (أكبر من 0.999) للأنظمة الثلاث. قيم سعة الامتزاز عند الاتزان  $Q_e$  و ثوابت المعدل للرتبة الثانية  $k_2$  موضحة بالجدول 2.

جدول 2. المعاملات الحركية للرتبة الأولى والثانية لأنظمة الامتزاز المدروسة

الرتبة الأولى	$Q_e$	$k_1(1/min)$	$R^2$
الطلح الجاف	0.231	0.0055	0.7275
فحم الطلح المنشط بالحرارة	0.751	0.0086	0.4246
فحم الطلح المنشط بالحمض	0.382	0.0019	0.4738
الرتبة الثانية	$Q_e$	$k_2(g/mg\ min)$	$R^2$
الطلح الجاف	2.40	0.708	0.9999
فحم الطلح المنشط بالحرارة	2.19	4.080	0.9990
فحم الطلح المنشط بالحمض	2.21	1.184	0.9999

### تأثير درجة الحرارة وثيرموديناميكية الامتزاز

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز الصبغات المدروسة على أسطح الطلح الجاف وفحم الطلح المنشط بالحرارة والمنشط بالحمض. حيث تم تقدير سعة الامتزاز عند خمس درجات حرارة مختلفة وهي: 298 – 303 – 313 – 313 – 323 K. يلاحظ أن سعة الامتزاز تقل مع زيادة درجة الحرارة. من أجل وصف ثيرموديناميكية عملية الامتزاز يتم حساب الثوابت الثيرموديناميكية المتضمنة لكل من: التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ )، التغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H^\circ$ )، التغير في الإنتروبي ( $\Delta S^\circ$ )، باستخدام المعادلات التالية [21]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (9)$$

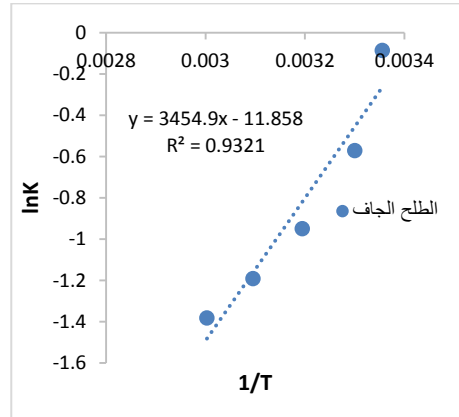
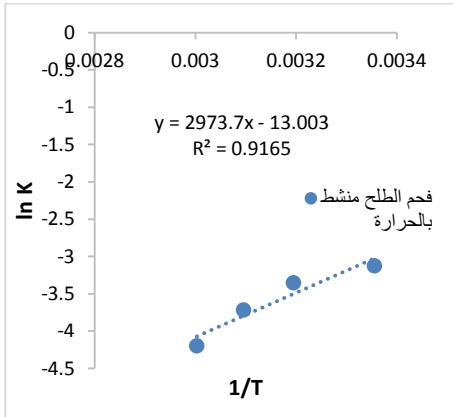
حيث R ثابت الغازات العام (8.314 J/mol K)، T درجة الحرارة المطلقة،  $K_D$  ثابت التوزيع. يمكن ربط التغير في الطاقة الحرة مع التغير في المحتوى الحراري والتغير في الإنتروبي عند درجة حرارة ثابتة باستخدام معادلة فانن هوف [21]:

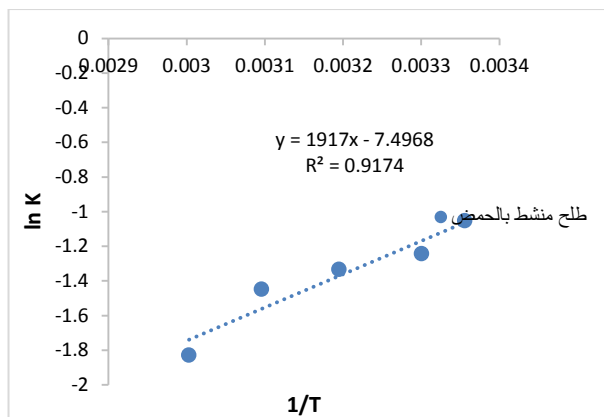
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (10)$$

يمكن دمج المعادلتين (9) و (10) في المعادلة التالية:

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

يمكن حساب قيم التغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H^\circ$ ) والتغير في الإنتروبي ( $\Delta S^\circ$ ) من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة البيانية بين  $\ln K_D$  ضد  $1/T$  (شكل 12). تم حساب الدوال الثيرموديناميكية لعملية امتزاز الصفرانين على أسطح الطلح الجاف وفحم الطلح المنشط بالحرارة والمنشط بالحمض وأدرجت في الجدول 3. قيم التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) تم حسابها عند درجة الحرارة 298 K. قيم ( $\Delta H^\circ$ ) السالبة تدل على أن عملية الامتزاز طارد للحرارة، كما أن قيم ( $\Delta S^\circ$ ) السالبة تدل على نقص العشوائية في عملية الامتزاز، بينما يلاحظ أن قيم  $\Delta G^\circ$  كانت موجبة وهذا يدل على أن عملية الامتزاز تكون تلقائية عند درجات الحرارة المنخفضة.





شكل 12. تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الصفرانين على الأسطح المدروسة

جدول 3 الدوال الثيرموديناميكية لعملية امتزاز صبغة الصفرانين على الأسطح المدروسة

السطح الماز	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
الطلح الجاف	0.78	-28.72	-0.099	0.9321
فحم الطلح المنشط بالحرارة	7.46	-24.72	-0.108	0.9165
فحم الطلح المنشط بالحمض	2.54	-15.94	-0.062	0.9174

### الاستنتاج

بناء على نتائج هذا البحث تبين أن نبات الطلح يمكن استخدامه كمادة رخيصة الثمن في التخلص بفاعلية من صبغة الصفرانين من محاليلها المائية، ونسبة الاستخلاص تتأثر بكل من قيمة الـ pH للمحلول، كمية المادة المازة، التركيز الابتدائي. لوحظ أيضاً أن أيزوثيرم الامتزاز يتبع معادلة فريندلش وغير متلائم مع نموذج لانجمير. دراسة تأثير درجة الحرارة بينت أن امتزاز الصبغة على هذه الأسطح هو عملية طاردة للحرارة، وهو عملية تلقائية عند درجات الحرارة المنخفضة. أخيراً دراسة حركية الامتزاز أوضحت أنها تتبع تفاعلات الرتبة الثانية.

### المراجع

- 1) Shu, J., Wang, Z., Huang, Y., Huang, N., Ren, C., & Zhang, W. (2015) Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 338–346.
- 2) Tap Van, H., Nguyen, T. M. P., & Thao, V. T., Vu, X. H., Nguyen, T. V., Nguyen, L. H. (2018). Applying Activated Carbon Derived from Coconut Shell Loaded by Silver Nanoparticles to Remove Methylene Blue in Aqueous Solution, *Water Air Soil Pollut.* 229 (12), 393
- 3) Hamadi, A. A., Uraz, G., Ö, H.K.a, & Osmanağaoğlu. (2017). Adsorption of Azo Dyes from Textile Wastewater by Spirulina Platensis. *Eurasian Journal of Environmental Research*, 1, 19–27.
- 4) Chen, Y., Lin, Y.-C., Ho, S.-H., Zhou, Y. & Ren, N.-q. (2018). Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature, *Bioresource Technology*, 259, 104-110.
- 5) De Castro, M.L.F.A., Abad, M.L.B., Sumalinog, D.A.G., Abarca, R.R.M., Paoprasert, P. & de Luna, M.D.G. (2018). Adsorption of methylene blue dye and Cu (II) ions on EDTA-modified bentonite: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Sustainable Environment Research, Sustainable Environment Research*, 28 (5), 197-205.
- 6) Vu, T. M., Trinh, V. T., Doan, D. P., Van, H. T., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., & Ngo, H. H. (2017). Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, 579, 612–619.

- 7) Alkherraz, A. M., Ali, A. K., Elsherif, K. M., (2020). Equilibrium and thermodynamic studies of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) adsorption onto mesembryanthemum activated carbon, *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*, 3, 1-10
- 8) Elsherif, K. M., El-Dali, A., Alkarewi, A. A., Ewlad-Ahmed, A. M., and Treban, A. (2021). Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies, *Chemistry International* 7(2), 79-89
- 9) Benaouda, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Mostefa, B & . Addou, A. (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresource Technology*, 99 (17), 8441–8444.
- 10) Raposo, F., De La Rubia, M. A., & Borja, R. (2009). Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291–299.
- 11) Alkherraz, A. M., Ali, A. K., and Elsherif, K. M., (2020). Removal of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by adsorption onto olive branches activated carbon: Equilibrium and thermodynamic studies, *Chemistry International*, 6(1), 11-20
- 12) Fierro, V., Torné-Fernández, V., & Celzard, A. (2006). Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 243–250.
- 13) Singh, C. K., Sahu, J. N., Mahalik, K. K., Mohanty, C. R., Mohan, B. R., & Meikap, B. C. (2008). Studies on the removal of Pb (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 221–228.
- 14) Lopes, A. S.d. C., Carvalho, S. M. L.o.d., Brasil, D.d. S. B., Mendes, R.d. A., & Lima, M. O. (2015). Surface modification of commercial activated carbon (CAG) for the adsorption of benzene and toluene. *American Journal of Analytical Chemistry*, 528–538.
- 15) Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72 (2), 243-248
- 16) Elsherif, K. M., El-Hashani, A., Haider, I., (2018). Equilibrium and Kinetic Studies of Cu (II) Biosorption Onto Waste Tea and Coffee Powder (WTCP), *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 5 (2), 31-38
- 17) Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445–S1451.
- 18) Elsherif, K. M., Ewlad-Ahmed, A. M., and Treban, A. (2017). Removal Of Fe (III), Cu (II), And Co(II) From Aqueous Solutions By Orange Peels Powder: Equilibrium Study, *World Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 2 (6), 46-51
- 19) Elsherif, K. M., Ewlad-Ahmed, A. M., and Treban, A. (2017). Biosorption Studies Of Fe (III), Cu (II), And Co (II) From Aqueous Solutions By Olive Leaves Powder, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3 (4), 341-352
- 20) Elsherif, K. M., El-Hashani, A., Haider, I., (2019). Biosorption of Co (II) ions from aqueous solution onto coffee and tea powder: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 11 (1), 65-81
- 21) Farhan, A.M., Salem, N.M., Ahmad, A.L., Awwad, A.M. (2012). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of heavy metals by Ceratonia Siliqua Bark, *American Journal of Analytical Chemistry* 2(6), 335-342.



## Study of Isotherms, Thermodynamics, and Kinetics of Safranin Adsorption onto Surfaces prepared from Acacia Plant

Abdulfattah M. Alkherraz<sup>1</sup>, Khaled M. Elsharif<sup>2</sup>, Najah A. Bleeblu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chemistry Department, Faculty of Sciences, Misurata University, Misurata, Libya

<sup>2</sup>Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Benghazi, Benghazi, Libya

[abdoalkherraz@sci.misuratau.edu.ly](mailto:abdoalkherraz@sci.misuratau.edu.ly)

[elsheri27@yahoo.com](mailto:elsheri27@yahoo.com)

---

### Abstract:

The subject of the present study included the study of isotherms, kinetics and thermodynamics of adsorption of safranin dye onto three surfaces prepared from the acacia plant, which are dry powder and heat and acid activated charcoal powder. UV-Vis spectrophotometer was used to estimate the dye concentration before and after adsorption. Factors affecting adsorption were studied: time, pH, amount of adsorbent, dye initial concentration, and temperature. The adsorption isotherm was also studied where the results indicated that the adsorption isotherms are similar to the Freundlich isotherms, and are inconsistent with the Langmuir equation, based on the correlation coefficient of the linear equations. Also, the effect of time on adsorption and adsorption kinetics was studied, where the results indicated that the adsorption process is of the second order. The effect of temperature on adsorption was also studied, as the results indicated that the adsorption decreases with increasing temperature, meaning that the process is exothermic. The results of the effect of the pH on the extraction percentage showed that the highest percentage was between pH = 4 and pH = 9.

**Keywords:** Adsorption, Safranin dye, Isotherms, Kinetics, Thermodynamic Parameters.

---