

دراسة خصائص الامتزاز الأيزوثيرمية و التيرموديناميكية و الحركية لأسطح محضرة من نبات الكركديه

محمد سليمان ساسي¹، عبدالفتاح محمد الخراز^{2*}، عائشة حسين مادري²، خالد مفتاح الشريف³¹ قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا² قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا³ الهيئة الليبية للبحث العلمي، طرابلس، ليبيا

*abdoalkherras@sci.misuratau.edu.ly

Electronic publishing data: 28.2.2024

المخلص: تضمن موضوع البحث دراسة أيزوثيرمات وحركية وتيرموديناميكية الامتزاز لصبغة أزرق الميثيلين على سطحين محضرين من مخلفات نبات الكركديه، هما المسحوق الجاف ومسحوق الفحم المنشط بالحرارة. تم استخدام جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتقدير تركيز الصبغة قبل وبعد الامتزاز. درست العوامل المؤثرة على الامتزاز وهي: الزمن، كمية المادة المازة، التركيز الابتدائي للصبغة، الرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة. تم أيضا دراسة أيزوثيرم الامتزاز، وقد أوضحت النتائج ان تفاعل امتزاز الصبغة كان سريع حيث وصل الى الاتزان خلال 20min، وان الامتزاز يزداد بزيادة كمية المادة المازة، اما تأثير الرقم الهيدروجيني على نسبة الامتزاز، فأوضحت النتائج أن أعلى نسبة كانت عند pH=10 لكلا السطحين (الجاف والفحم). كما تم أيضا دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز، حيث أوضحت النتائج أن الامتزاز يقل بزيادة درجة الحرارة عند استخدام سطح الامتزاز المحضر من مخلفات الكركديه الجاف، أي أن التفاعل طارد للحرارة، بينما يزيد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة عند استخدام سطح الامتزاز المحضر من فحم الكركديه، أي ان التفاعل ماص للحرارة. وأوضحت الدوال التيرموديناميكية ان التفاعل كان تلقائي عند استخدام الكركديه الجاف وغير تلقائي عند استخدام فحم الكركديه. وبناء على معامل الارتباط للمعادلات الخطية، أوضحت النتائج أن أيزوثيرمات الامتزاز مشابهة لأيزوثيرمات فريندلش، وغير متفقة مع ايزوثيرم لانجمير، أما حركية الامتزاز فقد بينت النتائج أن عملية الامتزاز من الرتبة الثانية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، صبغة أزرق الميثيلين، الأيزوثيرم، الحركية، التيرموديناميكية

المقدمة

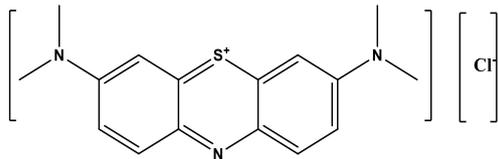
يؤدي تصريف مستويات عالية من المركبات العضوية والناشئة عن الأنشطة البشرية إلى المسطحات المائية بشكل عام إلى ضرر كبير للكائنات الحية، وتشكل الأصباغ النسبة الأكبر من هذه المركبات العضوية، وهي من أخطر المشاكل البيئية، بسبب سميتها العالية وألوانها. تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في صناعات مختلفة مثل المنسوجات 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 تلويث المياه، مما يؤدي بالتالي إلى مشاكل بيئية خطيرة وتدمير للكائنات المائية والإضرار بصحة الإنسان [4]. 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 المستخدمة في الوقت الحالي الامتزاز، والذي يعرف بأنه الأكثر فعالية، وأن تكلفته التشغيلية منخفضة وذو 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 نسبياً، وبالتالي، تميل الدراسات الحديثة إلى الدعوة إلى تطوير مواد مازة منخفضة التكلفة لإزالة الأصباغ، وتشمل هذه النفايات الزراعية، والنفايات الصلبة الصناعية، والكتل الحيوية، والرمل والطين، وموادها المعدلة لتحسين قدرة الامتزاز [6-12]، كما يمكن أيضاً إنتاج الكربون المنشط التجاري الفعال من حيث التكلفة من النفايات الزراعية والصناعية [13-19].

تهدف الدراسة الحالية إلى مقارنة كفاءة الامتزاز بين السطحين الجاف والفحم للكركديه. كما يهدف البحث إلى دراسة أيزوثيرم وتيرموديناميكية وحركية عمليات الامتزاز على السطحين.

الجزء العملي

المواد والمحاليل الكيميائية المستخدمة

تم استخدام صبغة أزرق الميثيلين ذات الصيغة الكيميائية $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ، والصبغة البنائية الموضحة بالشكل (1). تم تحضير محلول بتركيز 500ppm بإذابة 0.25g في 500ml من الماء المقطر. تم تحضير جميع محاليل الدراسة عن طريق تخفيف هذا المحلول بالماء المقطر إلى التركيزات المرغوبة. تم ضبط الرقم الهيدروجيني للمحاليل باستخدام محلول 0.1M من حمض الهيدروكلوريك و 0.1M من هيدروكسيد الصوديوم.



شكل (1) الصيغة التركيبية للأزرق الميثيلين [20]

تحضير المادة المازة

تم جمع أوراق الكركديه التي تم استخدامها في المنزل وتم غلبها في الماء العادي عدة مرات، ثم غسلت بالماء المقطر، بعد ذلك تم تخفيفها عند درجة حرارة 85°C لمدة ساعة في الفرن. بالنسبة للمسحوق الجاف، تم طحنه ونخلت باستخدام غربيل قياسية للحصول على حجم حبيبات تراوح ما بين 200µm-75µm. أما فحم الكركديه فتم تحضيره عن طريق حرق المادة الجافة في فرن عند درجة حرارة 400°C لمدة 40min ثم نخله للحصول على حجم الحبيبات المطلوب.

تقدير تركيز الصبغة

تم تقدير تركيز الصبغة قبل وبعد الامتزاز باستخدام جهاز قياس طيف امتصاص الأشعة المرئية من شركة JENWAY (6305) عند الطول الموجي (660nm). وتراوحت التراكيز المستخدم لتحضير منحني التعيير القياسي للصبغة ما بين 1ppm و 10ppm، وتم قياسه الرقم الهيدروجيني للمحاليل باستخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (3505 من JENWAY).

تجارب الامتزاز

تم دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على السطحين (الكركديه الجاف وفحم الكركديه) باستخدام طريقة الامتزاز بالدفع. فمثلاً عند دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني، تم استخدام 30ml من محلول الصبغة بتركيز 40ppm و رقم هيدروجيني معلوم، ووضعت في تماس مع 0.1g من المادة المازة، ووضعت العينة في حمام مائي مزود بهزاز، وترك لمدة 10min عند استخدام الكركديه الجاف و 20min فحم الكركديه، تم رشحت المحاليل وقيس امتصاص الصبغة المتبقي عند الطول الموجي 660nm، وحول الامتصاص الى تركيز (C_e) باستخدام منحني التعيير القياسي، وحسبت سعة الامتزاز (Q_e) والنسبة المئوية للامتزاز (%R). تم تكرار الخطوات السابقة مع تغيير الرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغة في المدى pH=3 الى pH=10. ولتحديد تأثير الرقم الهيدروجيني تم رسم العلاقة بين سعة الامتزاز مقابل لمحلول الصبغة.

حيث أن (C_0): تمثل التركيز الابتدائي المستخدم للصبغة، (C_e): تركيز الصبغة المتبقي بعد الامتزاز، (V): تمثل حجم المحلول بالتر، (M): كتلة المادة المازة بالجرام.

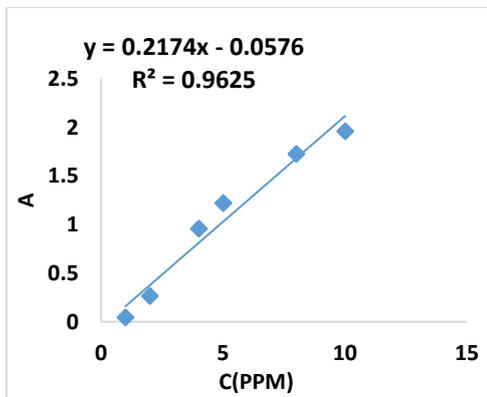
النتائج والمناقشة

تم تحديد الطول الموجي (λ_{max}) باستخدام جهاز (Spectrophotometer)، احادي الحزمة، برسم علاقة ما بين الطول الموجي (λ) والامتصاص (A) الموضح في الشكل (2)، ومن الشكل تبين أن الطول الموجي ذو الامتصاص الأعظم للصبغة هو 660nm. ولتحديد منحني التعيير القياسي، تم رسم العلاقة بين قيمة التركيز للسلسلة من المحاليل القياسية ضد امتصاصها عند الطول الموجي 660 نانومتر، فتم الحصول على خط مستقيم الموضح في الشكل (3)، وتم الحصول على معادلة هذا خط المستقيم، والتي من منها تم حساب تركيز الصبغة المتبقي في جميع تجارب الدراسة، حيث يمثل ميل الخط المستقيم الامتصاصية لكل وحدت تركيز.

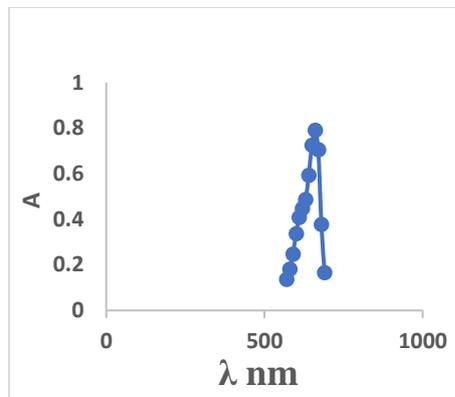
وفي حالة دراسة تأثير العوامل الأخرى تم تثبيت جميع المتغيرات عدا العامل المدروس، وعند الرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغة الأساسي ($pH=7$)، فعند دراسة تأثير زمن التلامس وتحديد زمن الاتزان ودراسة حركية تفاعل الامتزاز الذي حدث، استخدمت الفترة الزمنية ما بين 0 و 30min، أما عند دراسة تأثير التركيز على عملية الامتزاز وتحديد ايزوثيرم الامتزاز، فقد تم باستخدام مدى تراكيز من 5ppm إلى 200ppm، وعند دراسة تأثير كمية المادة المازة، كان المدى المستخدم من 0.1g إلى 1.0g من المادة المازة، أخيرا في دراسة تأثير درجة الحرارة، كان المدى المستخدم من درجات من 25°C إلى 50°C. وفي جميع التجارب التي تم اجرائها تم حساب سعة الامتزاز (Q_e) والنسبة المئوية للامتزاز (R) من المعادلات التالية [21]:

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (2)$$



شكل (3) منحني التعيير القياسي لصبغة أزرق الميثيلين

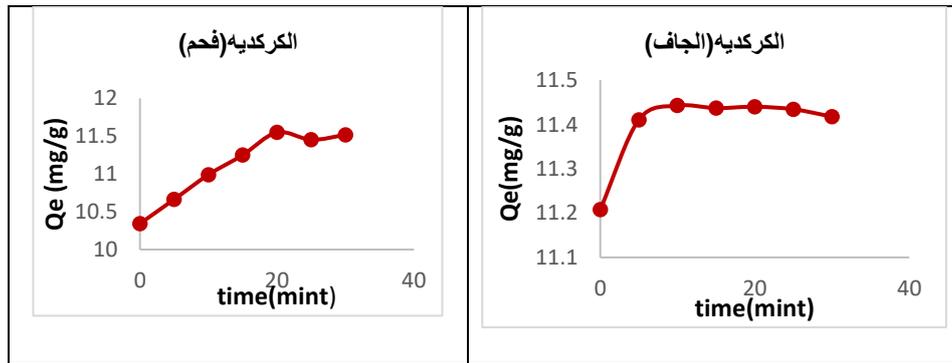


شكل (2) أعظم امتصاص لصبغة أزرق الميثيلين

زمن 10min للكرديه جاف و 20min فحم الكركديه، حيث تثبت تقريبا ولا تتغير، مما يدل على وصول هذه الأنظمة إلى حالة الاتزان عند زمن 10min للجاف و 20min للحم. لذا فإن هذا الزمن تم تثبيته عند دراسة باقي العوامل الأخرى لكلا السطحين.

تأثير الزمن على الامتزاز

يعتبر عامل الزمن من المتغيرات المهمة في تجارب الامتزاز بالدفعه، ولهذا تمت دراسته في عملية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطحي الجاف والحم للكرديه. الشكل 4 يوضح أن سعة امتزاز أزرق الميثيلين على الأسطح المدروسة تزداد بشكل ملحوظ مع الزمن حتى

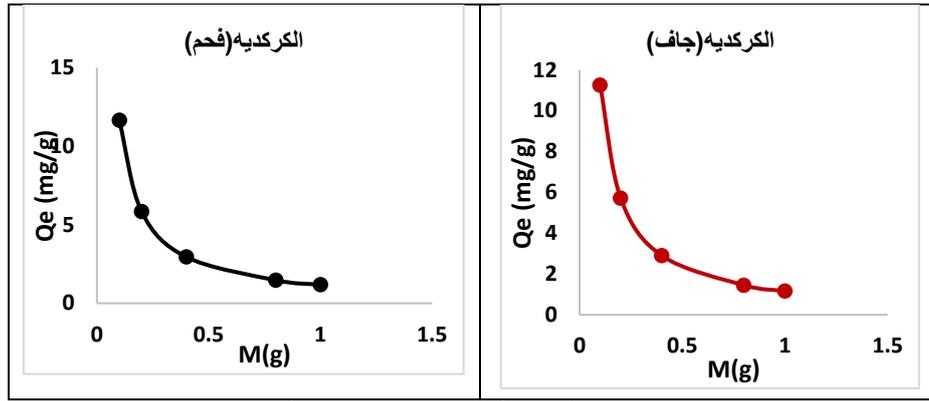


شكل 4. تأثير الزمن على عملية الامتزاز

تفسير هذه النتيجة بحقيقة أن مواقع الامتزاز على الأسطح المازة لا تزال غير مشبعة أثناء عملية الامتزاز، في حين تزداد عدد المواقع المتاحة للامتزاز عن طريق زيادة كمية المادة المازة. في التجارب اللاحقة، وعليه فقد تم استخدام 0.1g من الاسطح المازة باعتبارها هي الكمية المثالية لتحقيق سعة الامتزاز الأقصى للصبغة.

تأثير كمية المادة المازة

تعد كمية المادة المازة من المتغيرات المهمة لأنه يحدد السعة القصوى لامتزاز الصبغة. تم دراسة سعة الامتزاز لجزيئات أزرق الميثيلين كدالة لكمية الأسطح المدروسة، حيث يلاحظ من الشكل 5 أن سعة امتزاز الصبغة انخفض مع زيادة كمية المادة المازة، كما يلاحظ الحصول على أقصى سعة باستخدام 0.1g من المادة المازة. يمكن

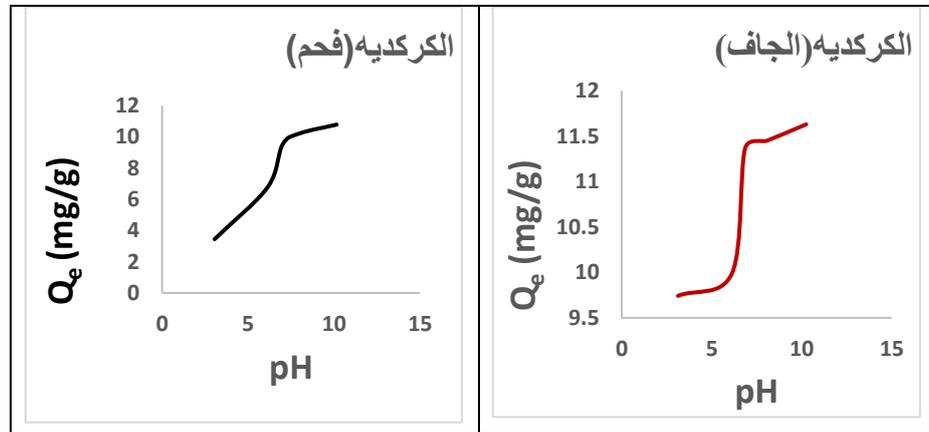


الشكل (5) يوضح تأثير كمية المادة المازة على عملية الامتزاز

واضح لسعة الامتزاز عند قيم pH الحامضية (أقل من 4.0) في حالة المسحوق الجاف والفحم المنشط بالحرارة، ووصلت كفاءة إزالة أزرق الميثيلين إلى القيم القصوى 96.9% عند الرقم الهيدروجيني 10.0 في حالة استخدام المسحوق الجاف للكردييه كسطح ماز و 89.8% عند الرقم الهيدروجيني 10.0 في حالة مسحوق فحم الكركديه.

تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)

يتأثر امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محلولها المائي بالرقم الهيدروجيني، حيث يعتبر الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل التي تتحكم في عملية امتزاز المواد العضوية. تمت مراقبة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على الأسطح المازة في المدى من الرقم الهيدروجيني 3.0 إلى 10.0 كما هو موضح في الشكل 6. حيث يلاحظ انخفاض



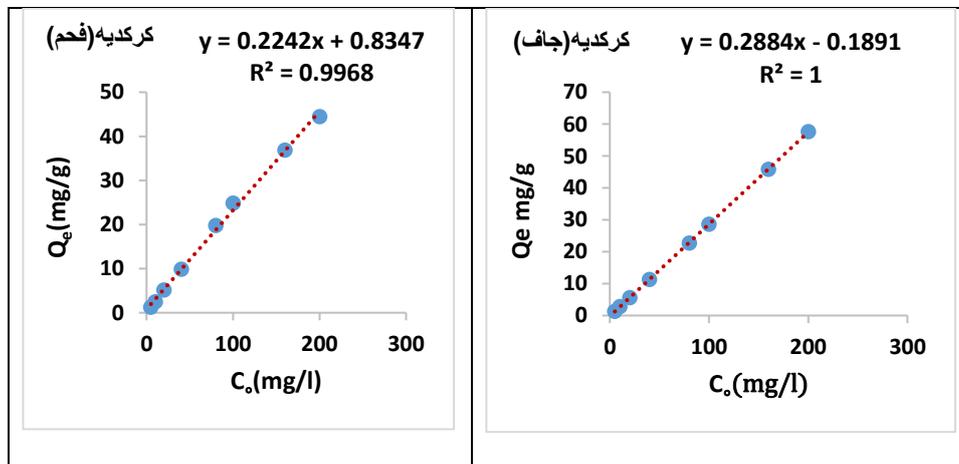
الشكل (6) يوضح تأثير pH على عملية الامتزاز

التركيز، كما أن التفاعل بين أيونات أزرق الميثيلين الموجبة ومواقع الامتزاز يزداد مع زيادة التركيز.

يصف أيزوثيرم الامتزاز نسبة الجزيئات الممتزة والتي سوف تتوزع بين الطورين السائل والصلب عند الاتزان. امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على السطحان الجاف والفحم للكردييه، تمت مطابقتها مع نموذجي فريندليش ولانجمير للامتزاز.

تأثير التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز

تم دراسة تأثير التركيز على السطحان الجاف والفحم على سعة الامتزاز باستخدام تراكيز مختلفة، وكانت التراكيز في المدى (200-5) ppm، كما هو موضح بالشكل 7. يلاحظ من الشكل ازدياد سعة الامتزاز مع زيادة التركيز، ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن عملية الامتزاز تكون ممكنة عند التراكيز المنخفضة ولكن مع زيادة التركيز فإن القوة الدافعة لعملية الامتزاز تزداد أيضاً، مما يؤدي إلى تفضيل عملية الامتزاز مع زيادة



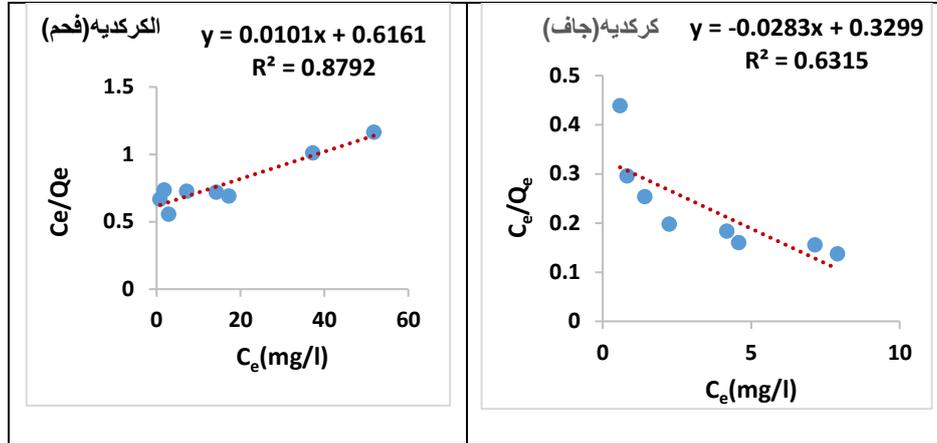
شكل (7) تأثير التركيز على سعة الامتزاز

حيث b ثابت لانجمير وهو مرتبط بطاقة الامتزاز $(L \cdot mg^{-1})$ ، Q_m سعة الامتزاز القصوى (mg/g) ، و C_e تركيز الصبغة المتبقي في المحلول عند الاتزان. قيم C_e و Q_m يمكن حسابها من خلال الميل و نقطة التقاطع للعلاقة الخطية بين كل من C_e/Q_e و C_e ، كما هو موضح بالشكل 8. قيم كل من Q_m و b و معاملات الارتباط R^2 المتحصل عليها موضحة بالجدول 1. من خلال قيم معاملات الارتباط المتحصل عليها يتضح أن نموذج لانجمير للامتزاز غير ملائم للأنظمة المدروسة.

نموذج لانجمير

يفترض لانجمير حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس يحتوي عدد محدود من مواقع الامتزاز. وحيث أنه باحتلال هذا الموقع لن يحدث امتزاز اضافي عليه، سوف يحدث تشبع للسطح ويصل عندها إلى أقصى امتزاز ممكن حدوثه على هذا السطح. الشكل الخطي لنموذج لانجمير يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية [22]:

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



الشكل (8) يوضح مطابقة نموذج لانجمير

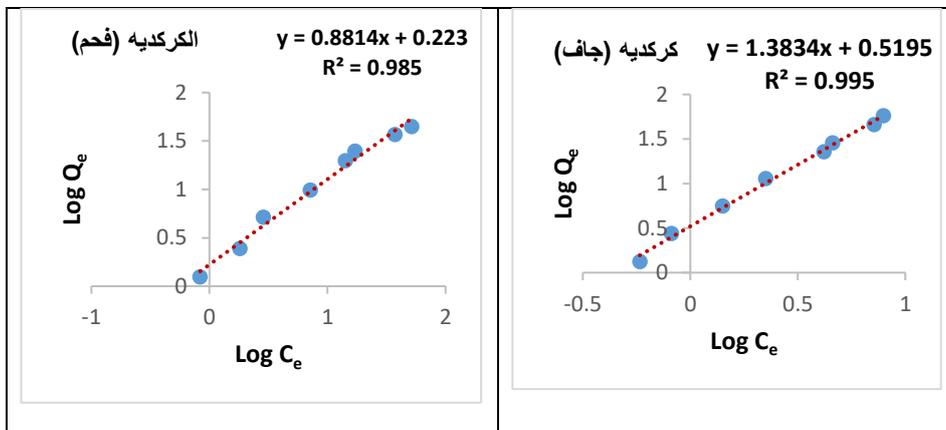
البيانية بين $\log Q_e$ ضد $\log C_e$ كما هو موضح بالشكل 9. حيث أن n تمثل درجة الانحراف عن الخطية بين تركيز المحلول والامتزاز، فإذا كانت $n = 1$ فإن الامتزاز يكون خطياً، وإذا كانت $n < 1$ فإن الامتزاز يكون عملية كيميائية، وإذا كانت $n > 1$ فإن الامتزاز يكون عملية فيزيائية. قيمة n في معادلة فرويندليش وجد أنها أقل من 1.0 (0.72) (جدول 1) للكركيه الجاف بينما كانت أكبر من 1.0 في حالة الكركيه فحم (1.13)، مما يدل على أن امتزاز أزرق الميثيلين على سطح الكركيه (جاف) هو عملية كيميائية كما أنه عملية مفضلة، بينما على سطح الكركيه (فحم) كانت عملية فيزيائية. وحيث قيم معاملات الارتباط للمعادلات الخطية لأزرق الميثيلين على السطحين الجاف والفحم للكركيه كانت أكبر من 0.9، مما يدل على ملائمة نموذج فرويندليش لوصف الامتزاز لكلا السطحين. قيم ثابت فرويندليش في المعادلة الخطية موضحة بالجدول (1).

نموذج فرويندليش

وهو من العلاقات القديمة والمعروفة والتي تستخدم لوصف عملية الامتزاز. هذا النموذج يطبق على عمليات الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة. أيضا يقترح النموذج أن طاقة الامتزاز تتناقص حتى اكتمال عملية الامتزاز. هذا النموذج يعطي معادلة تجريبية يمكن تطبيقها على الأنظمة غير المتجانسة، والمعادلة الخطية لفرويندليش تأخذ الشكل التالي [22]:

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

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 ثابت فرويندليش من خلال الميل ونقطة تقاطع العلاقة



الشكل (9) يوضح مطابقة الامتزاز لنموذج فرويندليش

جدول 1. ثوابت لانجمير و فرويندليش لامتزاز أزرق الميثيلين على السطحين قيد الدراسة

Langmuir	Q _m (mg/g)	b (L.mg ⁻¹)	R ²
الكركديه (جاف)	35.34	0.086	0.632
الكركديه (فحم)	99.01	0.016	0.879
Freundlich	K _f (L.mg ⁻¹)	n (g/L)	R ²
الكركديه (جاف)	3.30	0.72	0.995
الكركديه (فحم)	1.67	1.13	0.985

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (6)$$

يمكن حساب التغير في الإنتروبي والانتالبي من المعادلة التالية:

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (7)$$

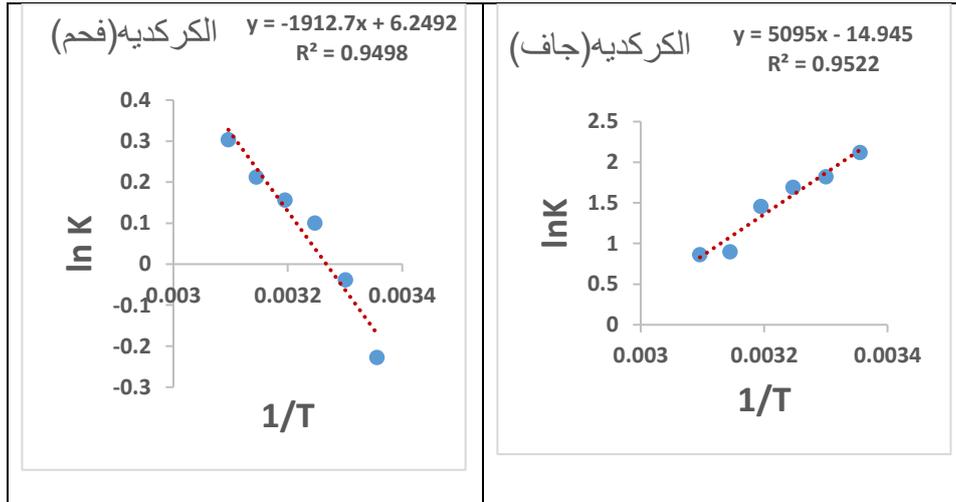
حيث تحسب قيم التغير في المحتوى الحراري (ΔH°) والتغير في الإنتروبي (ΔS°) من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة البيانية بين $\ln K_D$ ضد $1/T$ (شكل 10). الدوال التيرموديناميكية تم حسابها لعملية امتزاز أزرق الميثيلين على السطحين الجاف والفحم للكركديه (الجدول 2). قيمة (ΔH°) كانت موجبة استخدام فحم الكركديه أي أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة، وقيمتها سالبة عند استخدام الكركديه الجافة، وهذا يدل على أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة. كما أن قيم (ΔS°) السالبة للكركديه (جاف) تدل على نقص العشوائية، بينما القيمة الموجبة للكركديه (فحم) تدل على زيادة عشوائية النظام في عملية الامتزاز.

تأثير درجة الحرارة و تيرموديناميكية الامتزاز

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز الصبغة المدروسة على السطحان الجاف والفحم للكركديه. حيث تم تقدير سعة الامتزاز عند ست درجات حرارة مختلفة وهي (298, 303, 308, 313, 318) and 323 K). يلاحظ أن سعة الامتزاز تقل مع زيادة درجة الحرارة للكركديه(جاف)، وتزيد سعة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة للكركديه (فحم). من أجل وصف تيرموديناميكية عملية الامتزاز تم حساب الثوابت التيرموديناميكية و المتضمنة لكل من: التغير في الطاقة الحرة (ΔG°)، التغير في المحتوى الحراري (ΔH°)، التغير في الإنتروبي (ΔS°)، باستخدام المعادلات التالية [21، 23]:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (5)$$

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 [23]:



شكل 10. تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على السطحان الجاف والفحم للكركديه

جدول (2) الدوال التيرموديناميكية لعملية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على السطحان الجاف والفحم للكركديه

السطح الماز	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹)	R ²
الكركديه(جاف)	-5.41	- 42.360	- 124	0.9522
الكركديه (فحم)	0.404	15.900	52	0.9498

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

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

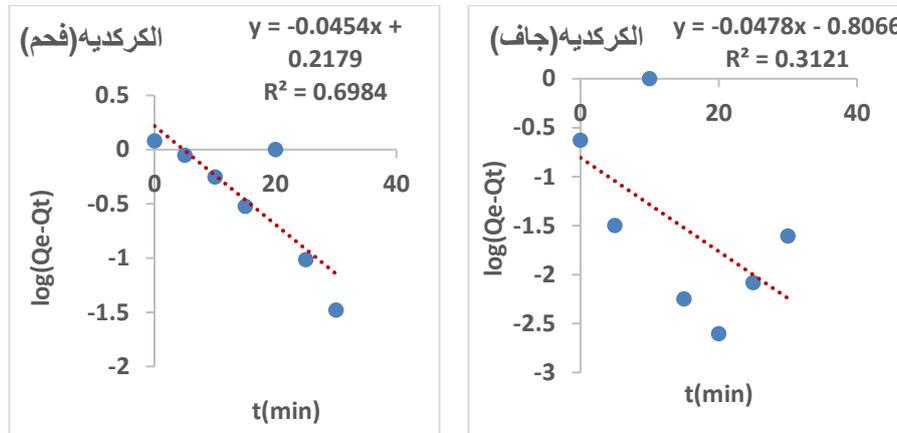
دراسة حركية الامتزاز

من أجل التعرف على حركية أنظمة الامتزاز تحت الدراسة، تم اختيار اثنتان من النماذج الحركية، الرتبة الأولى والرتبة الثانية، من أجل دراسة وملاءمتها للأنظمة المدروسة. معادلة الرتبة الأولى المقترحة من Lagergren [24] يمكن التعبير عنها كالتالي:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (8)$$

ملائمة هذا النموذج لأنظمة الامتزاز المدروسة و ذلك من خلال قيم معاملات الارتباط المنخفضة (0.3121 – 0.6984) للركديه الجاف والفحم على التوالي.

إذا كان نموذج الرتبة الأولى ملائم 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



شكل 10. نموذج الرتبة الأولى لأنظمة الامتزاز المدروسة

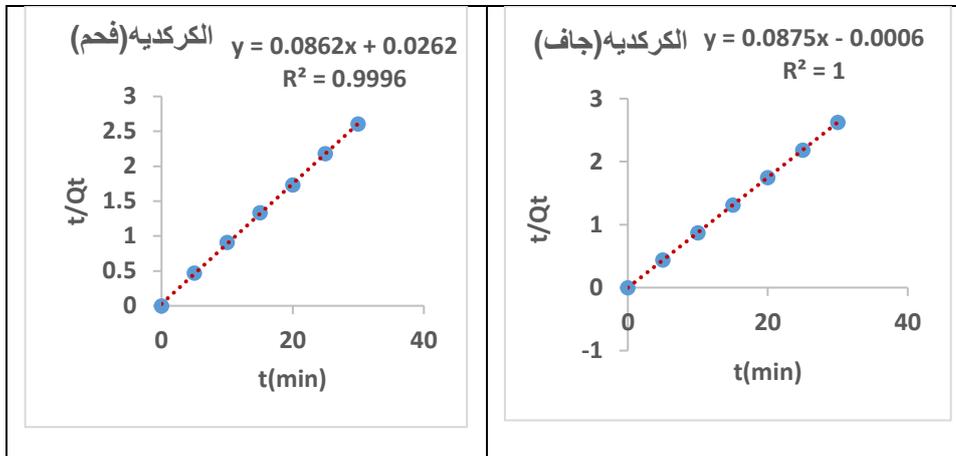
حيث k_2 ثابت معدل الرتبة الثانية للامتزاز (g/mg.min). وإذا نموذج الرتبة الثانية ملائماً لأنظمة المدروسة، فإن العلاقة البيانية بين t/Q_t ضد الزمن t يجب أن تكون علاقة خطية، والذي يمكن من خلاله حساب الثوابت Q_e و k_2 عن طريق ميل الخط المستقيم و نقطة التقاطع. من الشكل 11 نلاحظ أن هذا النموذج يتطابق بدرجة كبيرة مع النتائج العملية المتحصل عليها لنظامي الامتزاز تحت الدراسة، حيث معاملات الارتباط R^2 للركديه (جاف) يساوي 1.00، بينما للركديه (فحم) كانت قريبة جداً من 1.00 أكبر من 0.999.

بالنسبة لمعادلة الرتبة الثانية والتي استخدمت لتحليل حركية الامتزاز لأنظمة المدروسة يمكن التعبير عنها كالتالي [24]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t) \quad (10)$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (11)$$



شكل 11. نموذج الرتبة الثانية لأنظمة الامتزاز المدروسة

لانجمير. دراسة تأثير درجة الحرارة بينت أن امتزاز الصبغة على السطح الجاف للركديه هو تفاعل طارد للحرارة، وهو عملية تلقائية، وعلى النقيض كان السطح المحضر من فحم الكركديه ماص للحرارة والتفاعل غير تلقائي أخيراً دراسة الزمن أوضحت ان حركية الامتزاز تتبع تفاعلات الرتبة الثانية.

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

الاستنتاج

بناء على نتائج هذا البحث تبين أن نبات الكركديه يمكن استخدامه كمادة رخيصة الثمن في التخلص بفاعلية من صبغة أزرق الميثيلين من محاليلها المائية، ونسبة الاستخلاص تتأثر بكل من قيمة pH للمحلول، كمية المادة المازة، التركيز الابتدائي. لوحظ أيضاً أن أيزوتيرم الامتزاز يتبع معادلة فريندلش وغير متلائم مع نموذج

المراجع

1) Alkheraz, A. M., Elsherif, K. M., Blayblo, N. A. (2023). Safranin adsorption onto Acacia plant derived activated carbon: Isotherms, thermodynamics and kinetic studies. Chemistry International, 9 (4), 134-145.

- 14) 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.
- 15) 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.
- 16) Alkheraz, A. M., Ali, A. K., 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
- 17) Janos, P., Coskun S., Pilarová V., Rejnek J. (2009). Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology*, 100(3): p. 1450-1453.
- 18) Al-Ghouti, M. A., Sweleh A.O. (2019). Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100488.
- 19) Gülen, J., Zorbay F. (2017). Methylene Blue Adsorption on a Low Cost Adsorbent—Carbonized Peanut Shell: Gülen and Zorbay. *Water Environment Research*, 89(9), 805-816.
- 20) Hameed, B., Ahmad A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 870-875.
- 21) Alkheraz A. M., Elsherif K. M., El-Dali A., Blayblo N. A. Sasi M. (2022). Thermodynamic, equilibrium, and kinetic studies of safranin adsorption onto carpobrotus edulis. *Asian Journal of Nanoscience and Materials*, 5, 118- 131
- 22) Elsherif, K. M., Ewlad-Ahmed, A. M. 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
- 23) 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.
- 24) 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
- 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) Elsherif, K. M., El-Dali, A., Alkarewi, A. A., Ewlad-Ahmed, A. M. Treban, A. (2021). Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies, *Chemistry International* 7(2), 79-89
- 8) Chandarana, H., Kumar P. S., Seenivasan M. Kumar M. A. (2021). Kinetics, equilibrium and thermodynamic investigations of methylene blue dye removal using *Casuarina equisetifolia* pines. *Chemosphere*, 285, 131480.
- 9) Fatiha, M., Belkacem, B. (2016). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(1), 285-292.
- 10) Elsherif, K. M., El-Dali, A., Ewlad-Ahmed, A. M., Treban, A. A., Alqadhi, H., Alkarewi, S. (2022). Kinetics and Isotherms Studies of Safranin Adsorption onto Two Surfaces Prepared from Orange Peels. *Moroccan Journal of Chemistry*, 10(40), 639-651
- 11) Doğan, M., Abak H., Alkan M., (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 172-181.
- 12) Gouamid, M., Ouahrani M., Bensaci, M. (2013). Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. *Energy procedia*, 36, 898-907.
- 13) Alkheraz, 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

Study of the isotherm, thermodynamic and kinetic adsorption characteristics of surfaces prepared from hibiscus plant

Muhammad Suleiman Sassi¹, Abdulfattah Mohamed Alkheraz^{2*}, Aisha Hussein Madri², Khaled Muftah Elsherif³

¹Department of Chemistry, Faculty of Education, Misurata University, Misurata Libya

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Misurata University, Misurata, Libya

³Libyan Authority for Scientific Research, Tripoli, Libya

*abdoalkherraz@sci.misuratau.edu.ly

Abstract:

The research topic included the study of isotherms, kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue dye on two surfaces prepared from hibiscus plant residues, namely dry powder and heat-activated charcoal powder. A UV-Vis spectrophotometer was used to estimate the dye concentration before and after adsorption. The factors affecting adsorption were studied, namely: time, amount of adsorbent, initial dye concentration, pH, and temperature. The adsorption isotherm was also studied, and the results showed that the dye adsorption reaction was fast and reached equilibrium within 20 min, and that adsorption increased with increasing amount of adsorbent. As for the effect of pH on the adsorption efficiency, the results showed that the highest percentage was at pH 10 for both surfaces (dry and charcoal). The effect of temperature on adsorption was also studied, where the results showed that adsorption decreased with increasing temperature when using the adsorption surface prepared from dry hibiscus residues, i.e. the reaction was exothermic, while adsorption increased with increasing temperature when using the adsorption surface prepared from hibiscus charcoal, i.e. the reaction was endothermic. The thermodynamic functions showed that the reaction was spontaneous when using dry hibiscus and non-spontaneous when using hibiscus charcoal. Based on the correlation coefficient of the linear equations, the results showed that the adsorption isotherms were similar to Freundlich isotherms, and not consistent with Langmuir isotherm. As for the kinetics of adsorption, the results showed that the adsorption process was of second order.

Keywords: Adsorption, Methylene blue dye, Isotherms, Kinetics, Thermodynamics