جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

دراسة اتزان وثرموداينميكية امتزاز عدد من اصباغ الازو على الكاربون المنشط المحضر من اوراق اشجار اليوكالبتوس المتساقط من غابات مدينة الموصل

محمد حسين حنودي الراشدي

رسالة ماجستير

الكيمياء

بأشراف

الاستاذ الدكتور

عماد عبدالاله صالح الحيالي

1445هـ **2023م**

الملخص

تضمن هذا البحث تحضير نوع من الكاربون المنشط من الاوراق المتساقطة من اشجار اليوكالبتوس من غابات مدينة الموصل، والذي تم تشخيصه باستخدام تقنيات (FTIR , BET SEM ,EDX and XRD)، وتم اختبار هذا الكاربون عبر عملية ازالة اللون لصبغة المثيلين الزرقاء (MB)، ثم طبق هذا الكاربون على عملية ازالة اربعة صبغات ثنائية الازو تم تحضيرهم في مختبراتنا من تفاعل بارا وميتا فنيلين ثنائي الامين، بوصفه جزءاً مركزياً للصبغة ثنائية الازو ثم ربط مع الجانبين بجزيئتين (ريزورسينول)، او ميتا امينو فينول .

تهدف هذه الدراسة الى اختبار تأثير التركيب الخطي للصبغة على كفاءة الامتزاز . وقد اختيرت الطريقة الطيفية لتقدير كفاءة الامتزاز عبر عمل منحني معايرة لكل صبغة عند قيمة (λ_{max}) لها لكل صبغة .

درست الظروف المثلى للامتزاز مثل: تأثير كمية المادة المازة (الدوز) وتأثير التركيز الابتدائي للصبغة وزمن التماس بين الصبغة والمادة المازة وتأثير درجة الحرارة . اظهرت الدراسة أن افضل كمية من الفحم المستخدم المحضر هو(0.02g/l) من الفحم المنشط، وفي مدى من التركيز الابتدائي يتراوح بين(35–192mg/l)، وعند مدى من الدرجات الحرارية تتراوح بين (293–333K°)، وقد بينت الدراسة أن افضل زمن للاتزان تراوح بين(70–80) دقيقة ولهذا اختير الزمن (80) دقيقة لاختبار الدراسات اللاحقة.

طبقت ثمان معادلات لايزوثيرمات مختلفة على النتائج العملية للامتزاز هي: (ايزوثيرم فرندلخ Freundlich isotherm , ولانكماير, Langmuir Dubinin- Radushkevich D-R isotherm, و تيمكن Tempkin isotherm, وهيلسي Halsey isotherm , H-J Flory-Huggins F-H isotherm , Harkins – Jura isotherm و فولر كوجنهاين Fowler-Guggenhein F-G). بينت النتائج أن تطبيق الايزوثيرمات الثمان على البيانات العملية للامتزاز ان العلاقات الخطية لايزوثيرمي فرندلخ وهيلسي كانتا اكثر انطباقا على النتائج العملية لنظام الامتزاز قيد الدراسة (R^2 =0.989–0.999)، والذي يؤكد أن الامتزاز على الاغلب يحصل بشكل عدة طبقات، وعلى سطح مسامي غير متجانس الطاقة وهذا يتفق مع تشخيص الكاربون المحضر بتقنية (XRD و SEM) . اشتمل البحث ايضا على دراسة

ثيرموداينميكية . حسبت الدوال الثيرموداينميكية $\Delta S°$ و $\Delta H°$ و $\Delta G°$عند تركيز واحد وعند عدة درجات حرارية. اعيدت التجربة عند عدة تراكيز. بينت النتائج: ان قيم ثابت التوازن (K) تتناقص مع زيادة درجة الحرارة(دلالة على كون التفاعل باعث للحرارة)،هذا يتفق مع الطبيعة الفيزيائية لعملية الامتزاز.

أثبتت قيم الدوال الثيرموداينميكية أن نظام الامتزاز قيد الدراسة تلقائي ، والاواصر المتكونة بين جزيئات الصبغة والمواقع النشطة على سطح الكربون هي فيزيائية بطبيعتها. تؤدي عملية الامتزاز إلى ترتيب أقل عشوائية بتركيز 35 ملغم / لتر ، بينما في التراكيز الأعلى كانت النتائج أكثر عشوائية لجميع الأصباغ (D_1 و D_2 و D_3 و D_4). يمكن أن يعزى ذلك إلى حقيقة أن زيادة التركيز يزيد من عدد الجزيئات المتبقية في محاليل الصبغة ، فضلاً عن زيادة عشوائية النظام ، خاصة بعد التوازن.

في الجزء الثاني من البحث استعمل الفحم المحضر لدراسة كفاءة امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء، وقد اجريت الفحوصات المذكورة سابقا وكانت النتائج بذات الميول واتجاه تغير الصبغات اربع باستثناء كمية الفحم (الدوز) كانت (0.03g/l)، وقد طبقت ايزوثيرمات الامتزاز على مدى من التراكيز من(9-160mg/l) وعند درجة حرارية واحدة هي (293K°).

كان ايزوثيرم فرندلخ افضل انطباقا من ايزوثيرم لانكماير فيما كان ايزوثيرم (F-H)، اكثر انطباقا من(F-G)، وقد تم حساب الطاقة الحرة لنظام صبغة المثلين الزرقاء – كاربون باستخدام ايزوثيرم FH هي ($\Delta G° = -104.54$ J/mol) الذي اثبت أن عملية الامتزاز تلقائية وحسبت طاقات الترابط من ايزوثيرم FG وكانت (8.339)K J/mol.

كما طبق نموذجين حركيين هما: المرتبة الاولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للأنظمة المدروسة. بينت النتائج أنها تنطبق مع نموذج المرتبة الثانية الكاذبة (R^2=0.999)، وحدث تطابق بين قيم qe المحسوبة(90.90)، و العملية (90.49) دلالة على أن التفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة.

Abstract

This research included the preparation of a type of activated carbon from fallen leaves of eucalyptus trees in the forests of the city of Mosul, which was identified using (FTIR, BET, SEM, EDX, XRD) techniques. This carbon was applied to the process of removing four di-azo dyes that were prepared in our laboratories from the reaction of para- and meta-phenylene di-amine as a central part of the di-azo dye, then attached to the two sides with two molecules (resorcinol) or meta-aminophenol.

This study aimed to test the effect of the linearity of the dye structure on the adsorption efficiency. The spectrophotometric method was chosen to estimate the adsorption efficiency by making a calibration curve for each dye at its (λmax) value for each dye.
Optimal conditions for adsorption were studied, such as the effect of the amount of adsorbent (dose), the effect of the initial concentration of the dye, contact time and the effect of temperature. The study showed that the best quantity of prepared carbon used is (20gm/L) in a range of initial concentration that ranged between (35-192mg/l) and at a range of temperatures ranging between (293-333k°). The study showed that The best time for equilibrium ranged between (70-80) minutes, and for this reason, the time (80) minutes was chosen to test the subsequent studies.

Eight different isotherm equations were applied to the practical results of adsorption: Freundlich isotherm, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm, Tempkin isotherm, Halsey isotherm, Harkins-Jura (H-J) isotherm, Flory-Huggins (F-H) isotherm and Fowler-Guggenhein (F-G). The results showed that application of the eight isotherms on the practical data of adsorption gave linear relations when only applied on Freundlich and Helsey isotherms. That means they are applicable to the experimental results of the adsorption system under study (R^2 =0.9999 to 0.959), which confirms that adsorption mostly takes place in the form of several layers and on a porous surface of heterogeneous energy, and this is consistent with Identification of carbon prepared by (SEM, XRD) technology.

The research also included a thermodynamic study. The thermodynamic functions ΔS^o , ΔH , ΔG^o were calculated at one concentration and at several temperatures. The experiment was repeated at several concentrations. Results showed the following :-

The values of equilibrium constant (K) decreases with increasing temperature. This is agree with the physical nature of the adsorption process.
The values of the thermodynamic functions proved that adsorption system under consideration are spontaneous, the forces dominate the connection between the dye molecules and the active sites on the carbon surface are physical in nature. The adsorption process leads to a less random order at a concentration of 35 mg/L, while at higher concentrations the results were more random order for all dyes (D1, D2, D3 and D4). This can be attributed to the fact that increasing the concentration increases the number of remaining molecules in the dye solutions, thus increasing the randomness of the system, especially after equilibrium.

The second part of this research was achieved by using the prepared carbon to study the efficiency of adsorption of methylene blue. All the previously mentioned tests were repeated. The results obtained were of the same trend and the direction of change of the four dyes, except for the amount of carbon (dose) which was (30 gm /L). Adsorption isotherms were applied over a range of concentrations from (9-160mg/l) and at one temperature (293k).

The Freundlich isotherm was a better fit than the Langmuir isotherm to the experimental results of the MB, while the (F-H) isotherm was more applicable than (F-G). The free energy of the methylene blue-carbon system was calculated using the FH isotherm. It is (ΔG°=-104.54) K.J/mol, which proved that the process of Spontaneous adsorption bonding energies were calculated from the FG isotherm was (8.339) .

Two kinetic models were fitted to the experimental data, namely, the pseudo first order and pseudo second order, on the practical data of the studied systems. The results showed that the application of the pseudo second-order model had a value of (R2 = 0.9996), and the calculated value of qe matched (90.90), the practical qe value (90.49).

University of Mosul
College of Education
for Pure Science

Equilibrium and thermodynamic studies of Adsorption for a number of azo dyes on activated carbon prepared from fallen leaves of Eucaly ptus trees in the forests of the City of Mosul

Muhammad H. H. Al-Rashdy

M.Sc. Thesis

Chemistry

Supervised by

Prof.

Prof. Dr. Emad A. S. AL-Hyali

2023 A.D. **1445 A.H.**