جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

دراسة ثرموداينميكية وحركية لامتزاز عدد من الأصباغ على سطح الكاربون المنشط عملياً ونظرياً

مسلم امين حسن عبو

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

المدرس

الدكتور رائد طارق غانم العبادي

1443 هـ

2021 م

الخلاصة :

تضمن هذا البحث عملية إزالة صبغتي الآزو (الامارانث والبونسو) ، وصبغة الإريثروسين التي تعتبر صبغة زانثين (Xanthene) ، إضافة إلى صبغة الإيروكروم سيانين (صبغة ثلاثي فينيل ميثان) من محاليلها المائية ، بتقنية الامتزاز على الكاربون المنشط المحفّز حرارياً ، واشتمل البحث – كخطوة أولى – على تحديد الظروف المثلى لعملية الامتزاز ، من خلال دراسة العوامل المؤثرة على كفاءة الامتزاز ، مثل : كمية المادة المازة ، وزمن التماس ، والدالة الحامضية لمحلول الصبغة ، والتركيز .

طبقت البيانات العملية التي حصلنا عليها من دراسة عملية الامتزاز عند الاتزان على نماذج من الايزوثيرمات المعروفة ، مثل : ايزوثيرمات لانكماير ، وفرندلخ ، وتيمكن ؛ لغرض إعطاء وصف دقيق لطبيعة الأنظمة المختارة، وأنجزت الدراسة هذه في مدى معين من التراكيز (9×10^{-5} - 5×10^{-4}M) ، وعند درجات حرارية معينة ، ثم أُعيدت الدراسة عند درجات حرارية مختلفة (25 – 65 °c) ، وفي المدى نفسه من التراكيز ؛ لغرض استخدامها في حساب الدوال الثرموداينميكية ، وأظهرت الدراسة انطباق نموذج فرندلخ على البيانات العملية للامتزاز أكثر من الايزوثيرمين الآخرين .

بالاعتماد على قيم توازن الامتزاز (التي حسبت من النسبة بين تركيز المادة الممتزة والمتبقية) التي حصلنا عليها من الدراسة عند درجات حرارية مختلفة جرى حساب قيم الدوال الثرموداينميكية للامتزاز ، عند تركيز معين ، وفي درجات حرارية مختلفة (25 – 65 °c) ، ثم أُعيدت الدراسة عند تراكيز مختلفة (9×10^{-5} - 5×10^{-4} M) ، وجرى استخدام معادلة فانت هوف في حساب قيم انثالبي الامتزاز (ΔH) ، ومنها حسبت قيم ($\Delta G°$ و $\Delta S°$) ، ثم حسبت قيم الدوال الثيرموداينميكية بالاعتماد على قيم ثابتي لانكماير (K_L) وفرندلخ (K_f) عند درجة حرارة معينة ، وفي مدى من التراكيز . ثم أُعيدت الدراسة لإنجازها عند مدى من التراكيز ، وعند درجات حرارية مختلفة .

أظهرت نتائج الدراسة الثرموداينميكية أن نظام الامتزاز من النوع الفيزيائي الماص للحرارة ، إذ أشارت إلى ذلك قيم (ΔH) الموجبة ، وأن عملية الامتزاز تحدث بصورة تلقائية ، وقد أشارت إلى ذلك قيم($\Delta G°$) السالبة ، وأصبح نظام الامتزاز أكثر عشوائية ؛ بسبب تأين الصبغات التي هي عبارة عن أملاح لآيون الصوديوم ، وأشارت إلى ذلك قيم ($\Delta S°$) الموجبة . وأظهر حساب قيم الثوابت الثرموداينميكية المحسوبة من الايزوثيرمات (K_L و K_F) نمطاً متشابهاً من التغيير .

تضمنت الدراسة أيضا تطبيق أربعة نماذج حركية على البيانات العملية للامتزاز بالاعتماد على نتائج دراسة تأثير زمن التماس ، وفي الفترة الزمنية التي يتباطأ فيها حدوث عملية الامتزاز من (10–70) دقيقة ، وهذه النماذج هي معادلة المرتبة الأولى الكاذبة ، والمرتبة الثانية الكاذبة ، والوفيج ،

ونموذج الانتشار الجزيئي الضمني . وأظهرت نتائج هذه الدراسة أن نظام (الصبغة – كاربون منشط) يخضع لنموذج المرتبة الثانية الكاذبة ، وأن ميكانيكية الانتشار الجزيئي الضمني هي ليست الميكانيكية الوحيدة المؤثرة على عملية الامتزاز .

وبالاعتماد على دراسة حركية الامتزاز في درجات حرارية مختلفة حسبت قيم طاقة تنشيط الامتزاز للأنظمة قيد الدراسة ، إضافة إلى الدوال الثرموداينميكية للتنشيط .

أخيرا أنجزت بعض الحسابات النظرية ذات العلاقة بالأبعاد الهندسية الناتجة عن الترتيب الفراغي لجزيئة الصبغة ، إضافة إلى العامل الالكتروني الذي له علاقة بكفاءة حدوث عملية الامتزاز ، وكذلك جرى حساب طاقة الاوربيتالات الجزيئية (HOMO و LUMO) ، واستخدمت هذه القيم لحساب قيم أخرى هي قيم الصلادة ودليل الالكتروفيلية والعامل النيوكليوفيلي ، والتي يمكن استخدامها في تفسير طريقة تفاعل المركبات وسلوكها ، كالكتروفيل أو نيوكليوفيل ، إضافة إلى تحديد قيم استقرارية الصبغات وقيم الكثافات الالكترونية على الذرات الهجينة في تركيب الصبغة ، ثم جرت محاولة الربط بين عملية الامتزاز ، وهذه المتغيرات المشتقة من حسابات ميكانيك الكم ، وفي محاولة تفسير العلاقة بين المتغيرات وكفاءة الامتزاز وإيجاد دعم للدراسة العملية .

Abstract

This work included the removal of azo dyes (Amaranth and Ponceau) and Erythrosine dye, which is a xanthene dye, in addition to Eriochrome cyanine (tri phenyl methane dye) from their aqueous solutions by adsorption technique on a commercial thermally catalyzed activated carbon. The optimal conditions for the adsorption process were investigated by studying the factors affecting the adsorption efficiency, such as, the amount of adsorbent, contact time, the acidic function of the dye solution, the initial concentration of the dye and temperature.

Three models of the well-known isotherms namely Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherms were applied on equilibrium the practical data obtained from the study of the adsorption process at, it was possible to give an accurate description of the nature of the selected systems. This study carried and completed in a range of concentrations (9×10^{-5} - 5×10^{-4} M) and at a certain temperatures, Theis study is repeated at different temperatures(25 – 65 °c) and in the same range of concentrations for the purpose of using them in calculating thermodynamic functions. The study showed the applicability of Frenudlich's model on the practical data of the studied systems of adsorption more than the other isotherm models.

Relying on the adsorption equilibrium values (which were calculated from the ratio between the concentration of the adsorbed dye on the adsorbent surface and the residual substance at equilibrium) obtained from the study at different temperatures, the thermodynamic function ($\Delta G°$, $\Delta S°$, ΔH) of adsorption were calculated at a certain concentration and at different temperatures (25 – 65 °c). The thermodynamic functions were also calculated based on the values of the Langmuir (K_L), and Freundlich's (K_F) constants at a certain temperature and in a range of concentrations (9×10^{-5} - 5×10^{-4} M). Then the study was repeated for a range of concentrations, and at different temperatures.

The results of the thermodynamic study showed that the adsorption system is of a physical endothermic process and controlled by physical forces, as indicated by the values of (ΔH) and its positive sign. The results also showed

that. The adsorption process could occur spontaneously indicated by the negative values ($\Delta G°$), The adsorption of the studied system, became more random indicated by the positive values of ($\Delta S°$) due to Ionization of dyes these present as a salts of sodium ion.

The thermodynamic constants values calculated from the (K_L and K_F) showed a similar pattern of change.

The study also included the Fitting of four kinetic models on the practical data of adsorption based on the results of the study of the effect of contact time. These models are pseudo-first-order equations, pseudo-second-order equations, Elovich and the intra particle diffusion model. The results of this study showed that the (dye-activated carbon) system is subject to a pseudo-second-order model and that the mechanism of intros molecular diffusion is not the only mechanism controlling the adsorption process.

The rate constant of a adsorption are calculated at different temperatures. The values of the activation energy of adsorption were calculated which helped to estimate the thermodynamic functions for activation.

Finally, theoretical calculations related to the geometric effect resulting from the spatial arrangement of the dye molecule were evaluated. The electronic factor, which is believed to affect the adsorption efficiency were estimated. Other parameters such as the molecular Orbitals (HOMO and LUMO) energies were calculated and these values were used to calculate the values of hardness, electrophilic index and Nucleophillity factor, which could explain the way compounds can interact and behave, as electrophiles or nucleophiles. The stability of dyes and electron densities on the hybrid atoms in the dye composition were deferminet. All the calculated theoretical parameters are used to support the practical results.

University of Mosul
College of Education
for Pure Science

Thermodynamic and kinetic studies of the Adsorption of a number of dyes on the surface of Activated Carbon experimentally and theorrtically

Muslim Amin Hassan Abbou

M. Sc Thesis

Chemistry

Supervised by

Lec.

Dr. Ra’ed Tariq Ghanem Al-Abady

2021 A.D 1443 A.H