

2020

## Investigating Thermodynamics and Kinetics of Methylene Blue and Eriochrome Black-T Adsorption on Activated Carbon Prepared from Coconut Husk

Abdul Rahman Wahoud  
*College of Science, Hadhramout University*

Lotfi Abdul Samed Bawazer  
*College of Science, Hadhramout University*

Follow this and additional works at: [https://digitalcommons.aaru.edu.jo/huj\\_nas](https://digitalcommons.aaru.edu.jo/huj_nas)

 Part of the [Analytical Chemistry Commons](#), and the [Materials Chemistry Commons](#)

---

### Recommended Citation

Wahoud, Abdul Rahman and Bawazer, Lotfi Abdul Samed (2020) "Investigating Thermodynamics and Kinetics of Methylene Blue and Eriochrome Black-T Adsorption on Activated Carbon Prepared from Coconut Husk," *Hadhramout University Journal of Natural & Applied Sciences*: Vol. 17 : Iss. 2 , Article 8. Available at: [https://digitalcommons.aaru.edu.jo/huj\\_nas/vol17/iss2/8](https://digitalcommons.aaru.edu.jo/huj_nas/vol17/iss2/8)

This Article is brought to you for free and open access by Arab Journals Platform. It has been accepted for inclusion in Hadhramout University Journal of Natural & Applied Sciences by an authorized editor. The journal is hosted on [Digital Commons](#), an Elsevier platform. For more information, please contact [rakan@aar.edu.jo](mailto:rakan@aar.edu.jo), [marah@aar.edu.jo](mailto:marah@aar.edu.jo), [u.murad@aar.edu.jo](mailto:u.murad@aar.edu.jo).

## دراسة حركية وترموديناميكية لامتماز صبغتي أزرق الميتلين والأيروكروم بلاك - ت على الكربون الفعال المحضر من قشور جوز الهند بالتنشيط الكيميائي

عبد الرحمن يوسف وحود\* لظفي عبد الصمد باوزير\*

### المخلص

استخدمت في هذه الدراسة قشور جوز الهند المنشطة كيميائياً بهيدروكسيد البوتاسيوم في امتزاز كل من أزرق الميتلين والأيروكروم بلاك - ت من المحاليل المائية. وجد أن أيزوثيرم الامتماز يتبع معادلة لانجمير لأزرق الميتلين أما امتزاز الأيروكروم بلاك - ت فيتبع معادلة فريندلش وأن سعة الامتماز العظمى تساوي 909mg/g بالنسبة لأزرق الميتلين وتساوي 262mg/g للأيروكروم بلاك - ت. وأن الزمن اللازم لوصول عملية الامتماز لمحاليل كل من الصبغتين على الكربون الفعال المحضر إلى التوازن هو 90 min للتركيز المنخفضة وهو 120 min للتركيز المرتفعة. أنجزت حركية الامتماز على معادلتى الرتبة الأولى والثانية ووجد أن الحركية تتبع الرتبة الثانية لكل من الصبغتين. حسبت العوامل الترموديناميكية الأنتالبي والأنتروبي والطاقة الحرة للامتماز. تدل نتائج الدراسة على أن قشور جوز الهند مادة واعدة لإنتاج الفحم الفعالة ذات السعات الامتمازية العالية.

الكلمات المفتاحية: كربون نشيط، قشور جوز أزرق الميتلين، أيروكروم بلاك - ت، الامتماز.

### المقدمة:

مساحة سطحه النوعي بين 300 و 1400  $m^2/g$ . يعرف الكربون المنشط بأنه مادة مسامية لها قدرة كبيرة على الامتماز، وتعد تقنية الامتماز في المحاليل السائلة من أفضل التقنيات المتاحة لإزالة المركبات العضوية وذلك بحسب وكالة حماية البيئة الأمريكية [12]. يزداد في السنوات الأخيرة الاهتمام بطرائق التنشيط الكيميائية بالصهر القلوي لبعض مخلفات المحاصيل الزراعية للحصول على الكربون الفعال لاستخدامه بتقنية الامتماز لإزالة الملوثات الصناعية ومعالجة المياه من المكونات العضوية ولتحسين نقاوة المياه وإزالة اللون والطعم غير المستحب وفي صناعة الزيوت [1]. أظهرت الدراسة أن فعالية إزالة الفينول بوساطة الكربون المحضر من المخلفات الزراعية لثمار البندق والمنشط بكلوريد الخارصين تزداد مع ازدياد كمية الماز ولم تتأثر كثيراً مع ازدياد درجة الحرارة، كما تبين أن حركية المرتبة الثانية تتوافق مع جميع مجالات التراكيز للفينول [6].

على الرغم من قلة المياه العذبة الصالحة للشرب وللأغراض الزراعية وأن هناك مناطق تعاني من نقص هذه المياه النقية، يقوم الإنسان بقذف مخلفاته ونفاياته الصناعية في الأنهار والبحار والمحيطات ويسهم بتلويثها ويقضي على الكثير من الكائنات الحية مما يؤدي إلى اختلال التوازن البيئي على كوكب الأرض وتظهر آثاره الخطيرة في صحة الإنسان والكائنات الحية والمدمرة للبيئة [5,11]. هناك عدة طرائق لإزالة الملوثات من المياه الصناعية كالتناضح العكسي وبالتبادل الأيوني [7,9] وبالامتماز حيث تجمع المادة بشكل ذرات أو جزيئات أو أيونات على سطح مادة أخرى بوساطة قوى ألكترولستاتيكية [10]. من المعروف أن الفحم الفعال التجاري يستخدم بكثرة في عمليات الامتماز الصناعية ولمعالجة المياه حيث يتراوح

\* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة حضرموت تاريخ استلام البحث  
2020/2/4 وتاريخ قبوله 2020/11/9

**القسم العملي:****طريقة تنشيط قشور جوز الهند المحلي للحصول على الكربون الفعال:**

طحنت كمية كافية من قشور جوز الهند حتى أصبحت على شكل حجوم متساوية في الأبعاد ومتشابهة في الشكل بحجم 0.5 mm وذلك باستخدام منخل هزاز آلي، ثم وضعت في مجففة لإزالة الرطوبة عند درجة الحرارة °C 120 لمدة ساعة. غمس مطحون القشور المحضر بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 30% بنسبة 1 جرام مطحون القشور إلى 20ml محلول وترك لينتقع مدة 24 ساعة مع التحريك اليدوي بشكل جيد من فترة إلى أخرى ثم يفلتر المحلول وتوضع بعدها الحبيبات في فرن تجفيف عند درجة الحرارة °C 120 لتجف ثم توضع في فرن عند درجة حرارة تقحيم ثابتة °C 450 لمدة ثلاث ساعات بعدها تخرج العينة من الفرن وتبرد ثم تغسل بمحلول حمض كلور الماء 10% تحت قمع بوخنر وماء ثنائي التقطير. وتم التأكد من التخلص من مجمل أيونات الكلور في الرشاحة بإضافة نقاط من محلول نترات الفضة لم يتشكل أي راسب. جففت العينة عند الدرجة °C 120 حتى ثبات الوزن [8]، ثم وضعت بعدها في زجاجات مصفوفة محكمة الإغلاق لإجراء القياسات عليها فيما بعد.

**تعيين الرقم اليودي:**

تعد طريقة حساب الرقم اليودي بسيطة وسريعة وتعطي دلالة على المساحة السطحية الداخلية للكربون الفعال ويعرف الرقم اليودي بأنه عدد المليجرامات من اليود الممتزة من المحلول المائي بوساطة غرام واحد من الكربون الفعال. نعاير الشاهد بأخذ 10ml من محلول اليود 0.1N بمحلول ثيوسلفات الصوديوم 0.1N بوجود بضع قطرات من محلول النشا حتى زوال اللون. بعدها نأخذ 0.05 g

وتم مقارنة النتائج التجريبية مع نتائج محاكاة الكمبيوتر بطريقة لانجمير وفريندليتش و BET وكانت النتائج متوافقة مع المعطيات التجريبية [3,4]. كما استخدم الكربون المنشط التجاري كمادة مازة لإزالة الفينول من المحاليل المائية وتم تحديد الشروط المثلى لعملية الامتماز كزمن الهز وكمية الماز و pH الوسط وزمن التوازن وكانت النتائج تتوافق مع نموذج لانجمير من أجل جميع مجالات التراكيز المدروسة [2]. حُضِر كربون منشط من خشب كالوينوس الأسباني على شكلين حبيبي وبودرة، وتم حساب معاملات هذين النوعين من الكربون المنشط وتبين أن امتزاز المواد العضوية على كلا النوعين هو بمجملية عملية فيزيائية ولكن تم ملاحظة بعض أشكال الامتماز الكيميائي بنسبة بسيطة [14]. هناك بعض الأبحاث القليلة [15,16,17] التي درست امتزاز الأزرق متيلين على الفحم المحضر من قشور جوز الهند وكانت النتائج تتوافق مع نموذج لانجمير للامتزاز و الحركية تتفق مع الرتبة الثانية. تكمن أهمية هذا البحث في تحضير كربون فعال كيميائياً من قشور جوز الهند بمساحة سطحية مرتفعة لاستخدامه كماز في عملية امتزاز بعض الأصبغة العضوية ومنها أزرق الميتلين والأيروكروم بلاك- ت من المياه الملوثة. ودراسة تغيرات معامل انتقال الملوث من الطور المائي إلى الطور الصلب التي بتأثيرها تقدم منحنيات الامتماز البيانية كفكرة أولية واضحة عن الامتماز قبل إجراء المزيد من الاختبارات المكلفة حيث تقدم الدراسة الحركية للامتزاز مؤشرات عن فعالية الامتماز في إزالة الأصبغة الملوثة للمياه، وكذلك الكمية العظمى التي يمكن أن تمتز والمعاملات التي يمكن أن تؤثر في عملية الامتماز.

ثيوسلفات الصوديوم 0.1N بوجود بضع قطرات من محلول النشا حتى زوال اللون أيضا. نحسب الرقم اليودي بتطبيق المعادلة الآتية [8]:

$$IN = \frac{(V_b - V_s)N(126.9)(15/10)}{W} \quad (1)$$

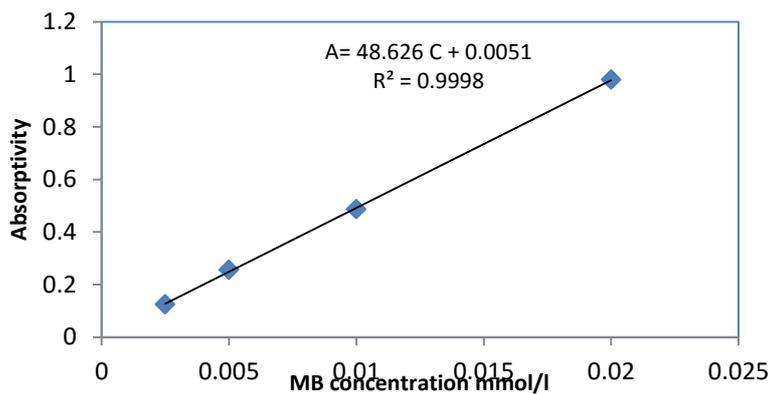
لأحد التراكيز باستخدام مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (JascoV-730) في ضمن المجال (200-800 nm)، تبين أن طول موجة الامتصاص الأعظمي هو 665nm. حضر المحلول العياري للأيروكروم بلاك- ت بإذابة 0.461 g منه في لتر من الماء ثنائي التطهير وذلك لتحضير سلسلة عيارية بتراكيز تتراوح بين (0.4-0.05mmol). تم مسح طيفي ألكتروني لأحد التراكيز باستخدام مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (Jasco V-730) في ضمن المجال (200-800 nm)، تبين أن طول موجة الامتصاص الأعظمي هو 573 nm. يوضح الشكل (1) المنحني العياري لمحاليل أزرق الميتلين بمعامل ارتباط  $R^2 = 0.9998$  وكما يوضح الشكل (2) المنحني العياري للأيروكروم بلاك- ت بمعامل ارتباط  $R^2 = 0.999$ .

من الكربون الفعال ونضيف لها 15 ml من محلول اليود 0.1N ونخلط المزيج لمدة خمس دقائق ونرشح. بأخذ 10 ml من محلول الرشاحة ونعايرها بمحلول

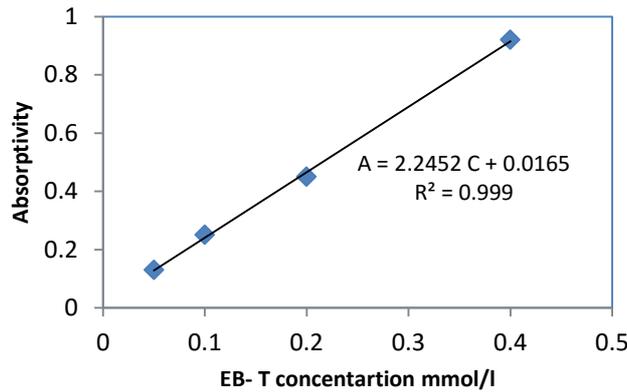
حيث: IN الرقم اليودي ووحدته (mg/g)، Vs, Vb الحجم بالمليتر من محلول ثيوسلفات الصوديوم اللازم لمعايرة لكل من الشاهد والعينة على الترتيب، N عيارية محلول ثيوسلفات الصوديوم، W كتلة الكربون بالجرام.

**تحضير السلسلة العيارية لمحاليل الأزرق ميتلين والأيروكروم بلاك- ت:**

استخدم كل من الأزرق الميتلين ( $C_{16}H_{18}ClN_3S, 3H_2O$ ) وزنها الجزيئي 373.9 g/mol والأيروكروم بلاك- ت ( $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$ ) وزنها الجزيئي 461.41 g/mol كمادة ممتزة من شركة (UNI-CHEM) حضر المحلول العياري للأزرق الميتلين بإذابة 0.319 g منه في لتر من الماء ثنائي التطهير وذلك لتحضير سلسلة عيارية بتراكيز تتراوح بين (0.02-0.0025 mmol/l). تم مسح طيفي ألكتروني



الشكل (1) المنحني العياري للأزرق الميتلين



الشكل (2) المنحنى العياري للأيزوتروم بلاك- ت

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

حيث:  $K_1$  هو ثابت معدل الامتنزاز مقدراً ( $\text{min}^{-1}$ ).  
و  $q_e$ ,  $q_t$  هي كميات الصبغة الممتزة عند التوازن وفي  
اللحظة  $t$  على الترتيب مقدرة بـ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). ويعبر عن  
حركية الامتنزاز من المرتبة الثانية في العلاقة:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

حيث:  $K_2$  هو ثابت معدل الامتنزاز من المرتبة الثانية  
مقدراً ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

دراسة منحنيات أيزوترم الامتنزاز:

لدراسة منحنيات أيزوترم الامتنزاز وضعت العينات  
وفق الشروط التجريبية السابقة على محرك مغناطيسي  
مزود بترموستات للتحكم بدرجة حرارة التجربة حتى  
الوصول للحظة التوازن. وحسبت كمية الامتنزاز عند  
التوازن من العلاقة:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad (5)$$

حيث:  $C_0$ : التركيز الابتدائي مقدراً بـ ( $\text{mg.l}^{-1}$ ),  
 $C_e$ : التركيز عند وصول الامتنزاز للتوازن مقدراً بـ  
( $\text{mg.l}^{-1}$ ),  $V$  حجم المحلول مقدراً باللتر و  $W$ : وزن  
الكربون المنشط مقدراً بالجرام.

درست وعولجت بيانات الامتنزاز للصبغات وفق أكثر  
منحنيات الامتنزاز شهرة وهما منحنى أيزوترم لانجمير

دراسة حركية الامتنزاز:

تم أخذ أربع دوارق نظيفة وجافة سعة 250ml  
وأضيف إلى كل منها 0.25g من الفحم المنشط  
كيميائياً وأضيف إلى كل منها 50ml من محلول  
الأزرق الميتلين بتركيز (1-2.5-5-10 mmol/l)  
وضعت على محرك مغناطيسي مزود بترموستات  
للتحكم بدرجة حرارة التجربة ولفترات مختلفة وأعيدت  
التجربة نفسها للأيزوتروم بلاك - ت. رشحت  
محتويات الدوارق وقيست امتصاصيات العينات  
الناجمة على مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية  
عند طول موجة 665nm بالنسبة لمحاليل الأزرق  
ميتلين وعند طول موجة 573nm بالنسبة لمحاليل  
الأيزوتروم بلاك- ت ونسبت الامتصاصيات الناتجة  
إلى السلسلة العيارية المحضرة مسبقاً، وحسبت كمية  
الامتنزاز  $q_t$  في اللحظة  $t$  من العلاقة:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V \quad (2)$$

حيث:  $C_0$ : التركيز الابتدائي مقدراً بـ ( $\text{mg.l}^{-1}$ ),  $C_t$ :  
التركيز مقدراً بـ ( $\text{mg.l}^{-1}$ ),  $V$  حجم المحلول مقدراً  
باللتر و  $W$ : وزن الكربون المنشط مقدراً بالجرام.

تمت دراسة حركية الامتنزاز لتحديد ديناميكية عملية  
الامتنزاز بمفهوم مرتبة ثابت معدل الامتنزاز من المرتبة  
الأولى وفق معادلة Langergren and Svenska:

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (9)$$

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

حيث (R=8.314 J/mole.K) ثابت الغازات العام و (T) درجة الحرارة وتقدر بالكلفن و K هو ثابت التوزع للامتزاز ويحسب من العلاقة (11) :

$$K = \frac{q_e(W/V)}{C_e} \quad (11)$$

#### النتائج والمناقشة:

#### توصيف الكربون الفعال المحضر من قشور جوز الهند:

بلغت الكثافة الكتلية للكربون الفعال المحضر من قشور جوز الهند بالتشيط الكيميائي بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.26g/ml ونسبة الرماد المتبقي بعد الحرق 1.6% والرطوبة 1.8% والرقم اليودي 675 mg/g كما هو موضح في الجدول (1).

#### الجدول (1): خصائص الكربون الفعال المحضر من قشور جوز الهند

الخاصية	القيمة
الكثافة الكتلية	0.26 g/ml
نسبة الرماد المتبقي بعد الحرق	1.6 %
الرطوبة	1.8 %
الرقم اليودي	675 mg/g

العصابة الشديدة والعريضة عند حوالي  $1350 \text{ cm}^{-1}$  يمكن أن تكون ناتجة عن تراكب امتطاط المجموعة C-O-C وامتطاط المجموعة C-O وحنسي المجموعة OH - الكحولية والفينولية والكربوكسيلية [17]. وتدل العصابة عند حوالي  $1700 \text{ cm}^{-1}$  على امتطاط الرابطة C=C المقرونة مع رابطة C=C أخرى أو مع رابطة C=O. وتدل العصابة  $1700 \text{ cm}^{-1}$  على امتطاط رابطة C=C مع رابطة [17] C=O. وهذا يدل بصورة رئيسية على وجود

الممثل بالعلاقة (6) ومنحنى أيزوترم فريندلش الممثل بالعلاقة (7):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L C_e} + \frac{1}{Q_L} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

حيث:  $Q_L$ ,  $K_L$  تعبران عن ثوابت لانجمير وتدل  $Q_L$  على السعة العظمى للامتزاز و  $K_L$  معدل الامتزاز بينما يمثل  $K_f$  ثابت فريندلش للامتزاز.

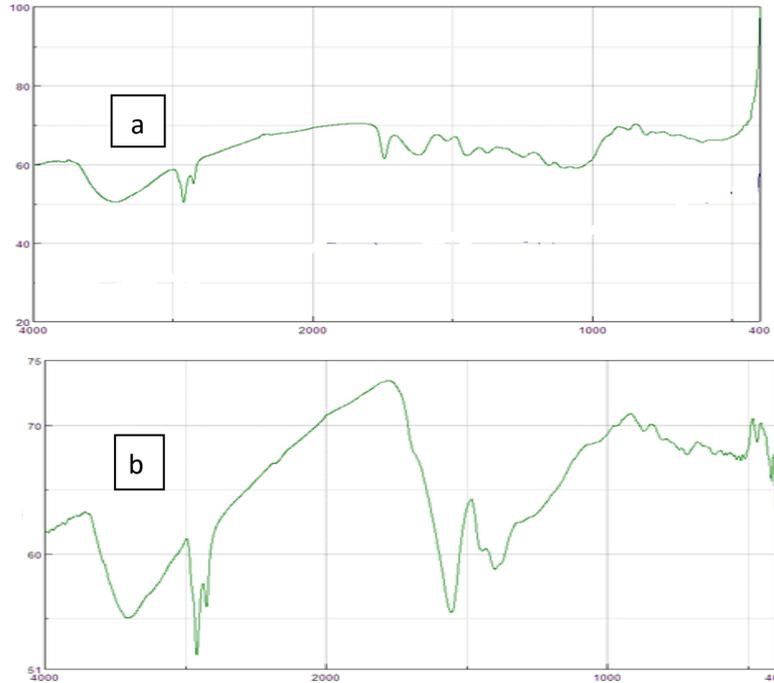
#### دراسة ثرموديناميكية الامتزاز:

درس السلوك الثرموديناميكي لامتزاز كل من صبغتي الأزرق الميتلين والأيروكروم بلاك-ت من خلال تقدير العوامل الثرموديناميكية وحساب كل من تغير الأنتالبية  $\Delta H^{\circ}$  من المعادلة (8) وتغير الطاقة الحرة  $\Delta G^{\circ}$  من العلاقة (9) وتغير الأنتروبية  $\Delta S^{\circ}$  من المعادلة (10):

وتزود أطياف FTIR في الشكل (1-b) عن كشف نوعي للمجاميع الوظيفية السطحية المتشكلة على سطح الكربون الفعال الناتج، حيث نلاحظ طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة قشور جوز الهند بعد معالجتها بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم ويظهر عليه عصابات الامتصاص  $3500 - 1700 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  للمجاميع الوظيفية السطحية. حيث تدل العصابة العريضة عند حوالي  $3500 \text{ cm}^{-1}$  على امتطاط المجموعة الوظيفية الهيدروكسيلية. أما

الامتزاز . وهذا يؤكد على زيادة محتوى الأوكسجين في البنية السطحية للكربون الفعال الناتج.

مجموعات وظيفية سطحية ومكونات أكسجينية للبنية الشبكية للكربون المنشط وأهمها المجاميع الكربوكسيلية والكتونية والكربونيلية وغيرها والتي تساعد على

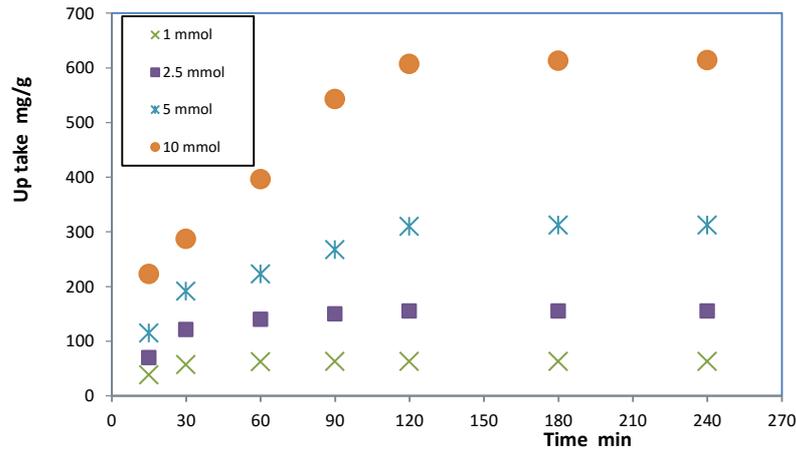


الشكل (1) طيف FTIR (a) لقشور جوز الهند (b) للكربون الفعال المحضر من قشور جوز الهند

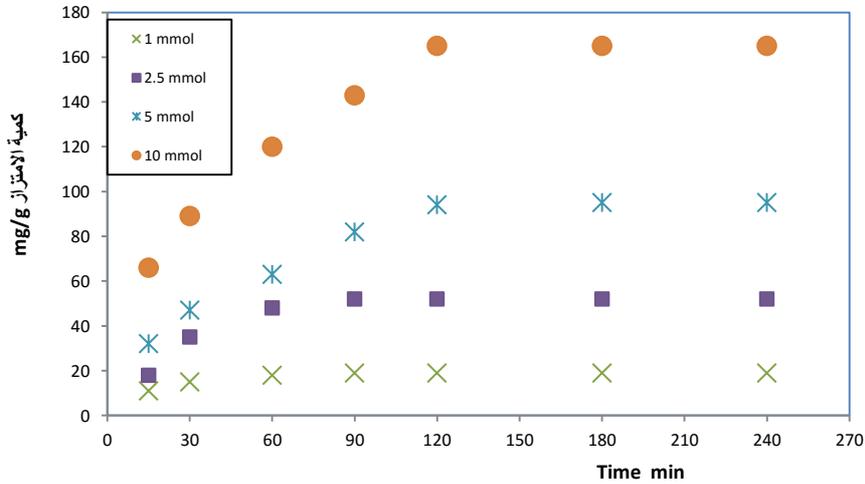
الرشاحات الناتجة. مثلت النتائج في الشكلين (2,3) تغير كفاية الامتماز بدلالة الزمن. وجد بان الزمن اللازم لوصول عملية الامتماز لمحاليل كل من الصبغتين على الكربون الفعال المحضر إلى التوازن هو 90min للتركيز المنخفضة وهو 120min للتركيز المرتفعة. وذلك بسبب نقصان بعدد المواقع النشطة على سطح الكربون عند التراكيز المرتفعة للصبغة والتنافس الشديد على مراكز الامتماز.

دراسة تأثير كل من التماس والتركيز الأولي للصبغة في عملية الامتماز:

حضرت محاليل الصبغتين بتركيز مختلفة (1, 2.5, 5, 10mmol/l) حيث أخذ 50ml من كل محلول في كأس سعته 100ml وأضيف إليها 0.25g من الكربون المحضر ثم وضعت على محرك مغناطيسي عند درجة حرارة 30°C كررت العملية من أجل أزمنة مختلفة (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 min) وتم بعدها ترشيح العينات ومن ثم قياس امتصاصية



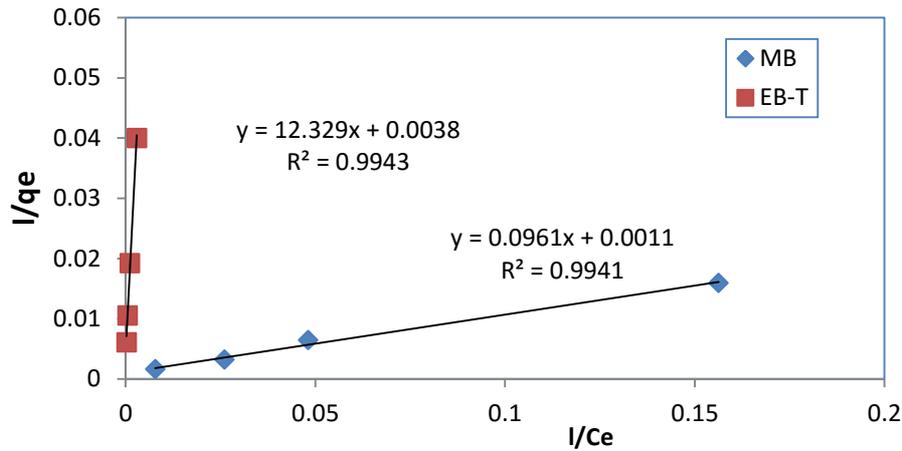
الشكل (2): تأثير الزمن والتراكيز الأولية لأزرق الميتلين في عملية الامتزاز



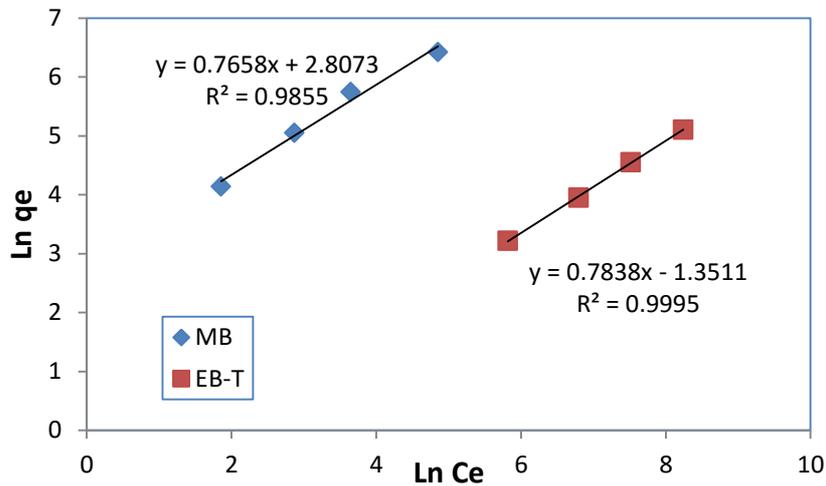
الشكل (3): تأثير الزمن والتراكيز الأولية للأيزوكروم بلاك- ت في عملية الامتزاز

قيم معامل الارتباط  $R^2$  للمعادلات [13,17] يمكننا القول بأن امتزاز أزرق الميتلين يتبع أيزوترم لانجمير اما امتزاز الأيزوكروم بلاك - ت فيتبع أيزوترم فريندلش وأن سعة الامتزاز العظمى هي  $909 \text{ mg/g}$  بالنسبة لأزرق الميتلين وتساوي  $262 \text{ mg/g}$  للأيزوكروم بلاك - ت.

منحنيات الاتزان لأيزوترم عملية الامتزاز: رسمت منحنيات الاتزان لعملية الامتزاز لكل من الصبغتين على الشكل (4) بحسب أيزوترم لانجمير الممثل بالعلاقة (6) على شكل  $1/q_e$  بدلالة تغيرات  $1/C_e$  وعلى الشكل (5) وبحسب أيزوترم فريندلش الممثل بالعلاقة (7) على شكل  $\ln q_e$  بدلالة تغيرات  $\ln C_e$ . وبمقارنة الخطية المثلى من الشكلين ومن



الشكل (4): أيزوترم لانجمير لامتنزاز الأزرق الميتلين (MB) والأيروكروم بلاك-ت (EB-T)

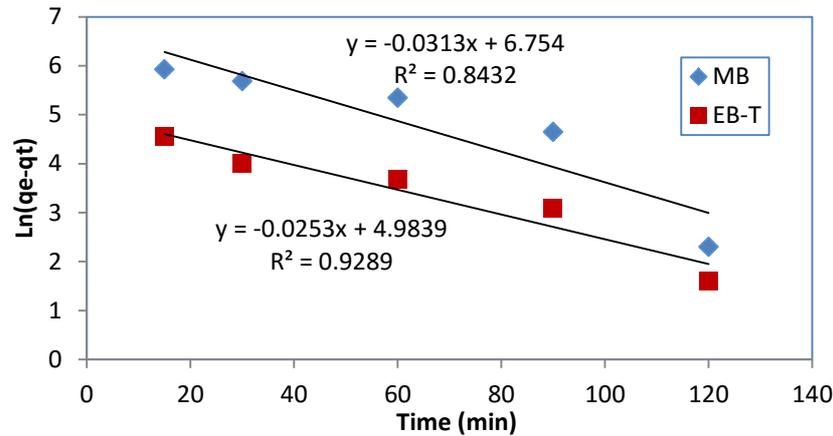


الشكل (5): أيزوترم فرنديش لامتنزاز الأزرق الميتلين (MB) والأيروكروم بلاك-ت (EB-T)

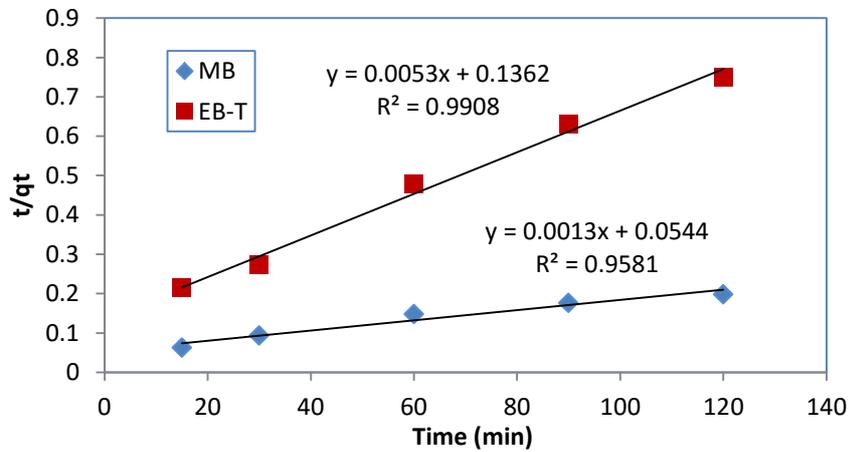
درجة حرارة ثابتة 303K وتركيز أولي لمحاليل كل من الصبغتين 10mmol/l. وبمقارنة قيم معامل الارتباط  $R^2$  على الشكلين (6,7) نجد بأن عملية امتنزاز كل من أزرق الميتلين وأيروكروم بلاك-ت تتبع الحركية من الرتبة الثانية لأن قيمة  $R^2$  لها هي الأكبر [12,16] وكذلك قيم  $q_{e \text{ exp}}$  قريبة من قيم  $q_{e \text{ cal}}$  كما هو ملاحظ من الجدول (2).

#### حركية عملية الامتنزاز:

درست حركية عملية امتنزاز كل من الأزرق الميتلين والأيروكروم بلاك-ت على الكربون المحضر من قشور جوز الهند بحسب المرتبة الأولى الممثلة بالعلاقة (3) والمرتبة الثانية الممثلة بالعلاقة (4). حيث يمثل الشكل (6) الحركية من الرتبة الأولى لتغيرات  $\ln(q_e - q_e)$  بدلالة الزمن بينما يمثل الشكل (7) الحركية من الرتبة الثانية لتغيرات  $t/q_t$  بدلالة الزمن. وذلك عند



الشكل (6): حركية الامتزاز من الرتبة الأولى لأزرق الميتلين (MB) والأيروكروم بلاك- ت (EB-T)



الشكل (7): حركية الامتزاز من الرتبة الثانية لأزرق الميتلين (MB) والأيروكروم بلاك- ت (EB-T)

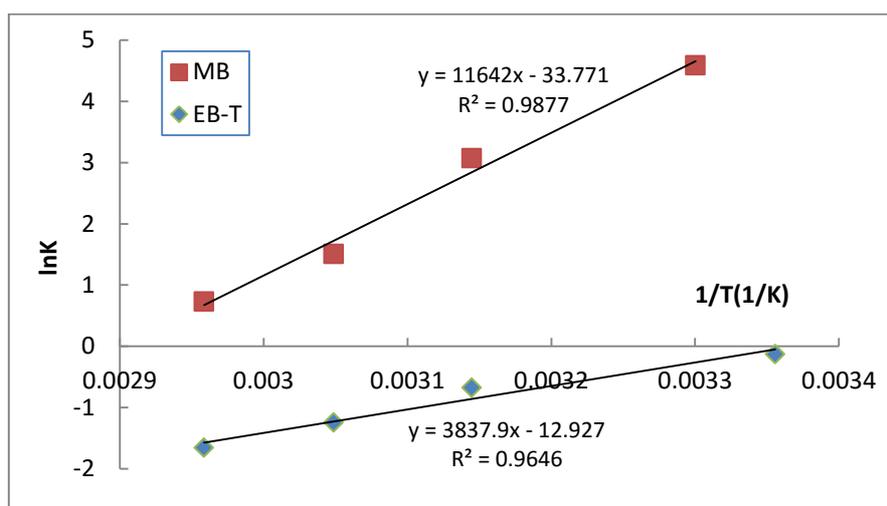
الجدول (2): الثوابت الحركية للرتبة الأولى والثانية لامتناهات الأزرق الميتلين والأيروكروم بلاك- ت

kinetic model	Type of dye	MB	EB-T
	$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$		614
Pseudo - first - order kinetic	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	857.4818	146.0428
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0.0313	0.0253
	$R^2$	0.8432	0.9289
Pseudo - second - order kinetic	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	769.2307	188.6792
	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,0000311	0,000206
	$R^2$	0.9581	0.9908

## ثيرموديناميكية عملية الامتماز:

درست ثيرموديناميكية عملية امتزاز كل من الأزرق الميتلين والأيروكروم بلاك- ت على الكربون المحضر من قشور جوز الهند وذلك عند درجات حرارة مختلفة (298K-318-328-338) وتركيز أولي لمحاليل كل من الصبغتين 10mmol/l. تم حساب كل من  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  الممثلة بالعلاقات (8,9,10) من ميل وتقاطع المنحنى في الشكل (8) والذي رسم على شكل  $\ln K$  بدلالة  $1/T$  ووضعت النتائج في الجدول (3). إن قيمة  $\Delta H^\circ$  السالبة تدل أن عملية الامتماز لكل من الصبغتين ناشرة للحرارة. أما قيمة  $\Delta S^\circ$  السالبة فتظهر نقصان العشوائية على

السطح الماز خلال عملية الامتماز وذلك بسبب التداخلات الجزيئية البينية والضمنية للصبغة على السطح الماز. إن قيم  $\Delta G^\circ$  السالبة لأزرق الميتلين تشير إلى أن عملية امتزازه تلقائية، أما قيم  $\Delta G^\circ$  الموجبة للأيروكروم بلاك- ت فتشير إلى أن عملية امتزازه غير تلقائية في ضمن الظروف التجريبية. ووجد أن معدل وكفاية الامتماز لكل من الصبغتين تتناقص عند ازدياد درجة الحرارة وذلك بسبب أن الروابط المتشكلة بين جزيئات الصبغة والمواقع النشطة على سطح الفحم ضعيفة فعند ازدياد درجة الحرارة تتفكك هذه الروابط.



الشكل (8): تغيرات  $\ln K$  بدلالة  $1/T$  للأزرق الميتلين (MB) والأيروكروم بلاك- ت (EB-T)

الجدول (3): المعاملات الثرموديناميكية لامتماز الأزرق الميتلين (MB) والأيروكروم بلاك- ت (EB-T)

Dye type	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )			
			298k	318k	328k	338k
MB	-96.791	-280.77	11552.2	-8113.9	-4105.6	-2052.9
EB-T	-31.9	-107.47	321.48	1787.71	3391.02	4653.46

**الاستنتاجات:**

وجد أن أيزوثيرم الامتماز لأزرق الميتلين على الكربون الفعال المحضر من قشور جوز الهند المنشطة كيميائيا بهيدروكسيد البوتاسيوم يتبع معادلة لانجمير، أما امتماز الأيروكروم بلاك - ت فيتبع معادلة فريندلش وأن سعة الامتماز العظمى تساوي  $909 \text{ mg/g}$  بالنسبة لأزرق الميتلين وتساوي  $262 \text{ mg/g}$  للأيروكروم بلاك - ت. وأن الزمن اللازم لوصول عملية الامتماز لمحاليل كل من الصبغتين على الكربون الفعال المحضر إلى التوازن هو  $90 \text{ min}$  للتركيز المنخفضة وهو  $120 \text{ min}$  للتركيز المرتفعة. أنجزت حركية الامتماز على معادلتى الرتبة الأولى والثانية ووجد أن الحركية تتبع الرتبة الثانية لكل من الصبغتين. حسبت

العوامل الترموديناميكية الأنتالبي والأنتروبي والطاقة الحرة للامتماز. تدل قيم الأنتالبي السالبة على أن عملية الامتماز لكل من الصبغتين ناشرة للحرارة. أما قيمة الأنتروبي السالبة فتظهر نقصان العشوائية على السطح الماز خلال عملية الامتماز. إن قيم الطاقة الحرة السالبة لامتماز أزرق الميتلين تشير إلى أن عملية امتمازه تلقائية، أما قيم الطاقة الحرة الموجبة لامتماز الأيروكروم بلاك - ت فتشير إلى أن عملية امتمازه غير تلقائية في ضمن الظروف التجريبية. تدل نتائج الدراسة على أن قشور جوز الهند مادة واعدة لإنتاج الفحم الفعالة ذات السعات الامتمازية العالية والتنوع الكبير في طبيعة السطح الكيميائية وأنه يمكن توظيفها بشكل فعال لإزالة أزرق الميتلين من محاليلها المائية.

**References:**

- 1- Adams C.D., Watson T. L. 1996, Treatability of s-altrazine herbicide metabolites using powdered activated carbon, *J. Environ. Eng.* 122(4) 327-303 .
- 2- Adegoke H.I., Adekola F.A. 2010," Removal of Phenol from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Some Agricultural Materials" *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4(3): 293-298,ISSN 1995-0748.
- 3- Esposito A., Raffaelli J., Fassino L., Odetti H.S., Bottani E.J. 2003, "Some Characteristics Of Phenol Adsorption On Activated Carbon", *J. of Argentine chemical Society* Vol. 91 N.4/673-83.
- 4- Gamal H., Almasry S.M., Aboulkheir A. 2009, Spectrophotometric Determination of Some Phenolic Drugs in Pure Form and in their Pharmaceutical Preparations, *Jordan J. of Pharmaceutical Sciences*, 2(1) , 66-75.
- 5- Kaleta J. 2006, Removal of phenol from aqueous solution by adsorption, *Canadian J. of Civil Engine.*, 33(5), 546-551.
- 6- Karabacakoglu B., Tımsek F., Demiral H., Demiral İ. 2008, "Liquid Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbon Derived From Hazelnut Bagasse", *J. Int. Environmental Application & Science*, Vol. 3 (5): 373-380.
- 7- Kemmer F.N. 1980, Optimizing water supply, treatment and recycle practices, *Chem. Engineering*.
- 8- Muthanna J. Ahmed, Samar K. Theydan, Abdul-Halim A.K. Mohammed 2012, Adsorption Of Phenol And P-Nitro Phenol Onto Date Stones: Equilibrium Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Studies, *Journal of Engineering* ,18(6), 743-761.
- 9- Nagda G., Diwan A.M., Ghole V.S. 2007, Potential of tendu leaf refuse for phenol removal in aqueous systems, *Applied Ecology and Environmental Research* ,5(2) , 1-9.
- 10- Rouquerol F., Rouquerol I., Sing K. 1999, *Adsorption by Powders and Porous Solid*, Academic press.
- 11- Shanshool J. and Sabri L. 2009, Removal of phenol pollutants by modification molecular 13X ,*Eng. and Tech. J.*, 27(15).
- 12- Shreve R. N. and Brink J. A. 1977, *Chemical Process Industries*, New York, 163-166.
- 13- Sulochana, N. and Malarvizhi R. 2008, Sorption isotherm and kinetic studies of methylene blue uptake onto activated carbon prepared from wood apple shell, *Journal of environmental protection science*, 2, 40-46.
- 14- Tancredi N., Medero N., Möller F., Pírız J., Plada C., Cordero T. 2004," Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood", *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 357-363.
- 15- Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H. 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials* 154, 337-346.
- 16- Varadarajan P.R., Senthilkumaar S., Porkodi K., Subbhuraam C.V. 2005, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Colloid Interface Sci.* 284, 78-82.
- 17- Yahya, R., Alaoh, A., Maah, M.J., Radzi, M. 2014, Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: Isotherm, kinetics and thermodynamic studies, *Desalination and water treatment*, 52, 6720-6732.

## **Investigating Thermodynamics and Kinetics of Methylene Blue and Eriochrome Black-T Adsorption on Activated Carbon Prepared from Coconut Husk**

**Abdul Rahman Wahoud**

**Lotfi Abdul Samed Bawazer**

### **Abstract**

In this research, the adsorption process was studied for methylene blue eriochrome black-T from aqueous solutions on the surface of activated carbon prepared from coconut husk by chemical activation with potassium hydroxide. The results show that the adsorption isotherm for methylene blue follows the Langmuir model while it follows the Freundlich model and the maximum adsorption capacity was 909 mg/g for methylene blue and 262 mg/g for eriochrome black-T. The equilibrium contact time reached in about 90 minutes at lower concentrations and 120 minutes at higher concentrations. Two simplified kinetic models including pseudo-first-order and pseudo-second-order equation were selected to follow the adsorption processes. Kinetic studies showed that the adsorption followed pseudo-second order model for both methylene blue and eriochrome black-T dyes. Various thermodynamic parameters such as  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  were evaluated. The results in this study indicated that the coconut husk could be employed as a promising substance to produce activated carbons with high adsorption capacities.

Keywords: active carbon, coconut husk, methylene blue, eriochrome black-T, adsorption.