

تحضير ودراسة ثرموديناميكية لصبغة MP₂ على سطح الفحم المنشط

ماجدة حميد عبيد و رضية عبد الباقي و رجاء عبد الامير

قسم الكيمياء - كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة

Abstract

It has been prepared an azo dye MP₂ and thermodynamic study on the adsorbed Surface of the Activated charcoal and select the contact time and concentration of equilibrium Spectrally by a UV-spectrophotometer, and applied the Langmuir and Frenlich equations on the results obtained. The results showed that the adsorption on the surface of activated charcoal Following (Frenlich equation) of adsorption and It is from the type of S₃ at a range of temperatures (298-328k), was also study the effect of temperature in the adsorption of the dye on the surface of activated charcoal. The results showed that the amount of adsorption decreases with increasing the temperature which means that the adsorption(Exothermic). The thermodynamic functions (ΔG° , ΔH° , ΔS°) of the dye for their adsorption have been calculated.

الخلاصة

تم تحضير صبغة ثنائية الازو MP₂ ودراسة ثرموديناميكية لامتمازها على سطح الفحم المنشط وحدد زمن وتركيز الاتزان طيفياً بواسطة جهاز الأشعة المرئية - فوق البنفسجية، وطبقت معادلتى فرنلش ولانكماير الايزوثيرميتين على النتائج المستحصلة، وأوضحت النتائج أن الامتماز على سطح الفحم المنشط يتبع معادلة فرنلش (Frenlich) للامتماز ومن نوع S₃ عند مدى من درجات الحرارة (298-328 K)، كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز الصبغة على سطح الفحم المنشط وأوضحت النتائج أن كمية الامتماز تقل بزيادة درجة الحرارة أي أن الامتماز باعث للحرارة Exothermic، كما تم حساب الدوال الثرموديناميكية (ΔS° ، ΔH° ، ΔG°).

المقدمة

يعد الماء عنصراً من العناصر الأساسية في ادامة الحياة، لذلك حظيت مشكلة تلوث المياه باهتمام كبير من قبل الباحثين في العصر الحديث، إذ بدأت هذه المشكلة مع بداية التقدم الصناعي والتقني واصبحت تتفاقم يوماً بعد يوم، وتشكل المواد العضوية جزءاً مهماً من مكونات مياه الفضلات الصناعية، فالملوثات العضوية ذات خطورة عالية من حيث تأثيرها البعيد المدى، إذ يسبب بعضها امراضاً سرطانية (1) (Carcinogenic)، ويتفاعل بعضها الآخر مع المركبات العضوية الموجودة في جسم الكائن الحي التي تدخل في تركيب البروتينات والانزيمات والهرمونات، لقد استعملت طرائق عدة لمعالجة الملوثات العضوية الموجودة في المياه الصناعية وازالتها ومن تلك الطرق الاكسدة الكيميائية، و الأكسدة الضوئية، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي (Revers Osmosis)، وطريقة الامتماز على سطوح بعض المواد ذات الطبيعة المسامية مثل الكربون المنشط (Actiated Carbon) (2).

يمكن تعريف الامتماز بأنه عملية تجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات مائه التي تسمى بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة أو سائلة الذي يسمى بالسطح الماز (Adsorbent) (3). أن عملية الامتماز تكون تلقائية با لترافق مع التناقص في درجات الحرية للمادة الممتزة الذي يعبر عنه ثرموديناميكياً بتناقص الأنتروبي (ΔS) لها فإذا جرت تلك العملية عند ظروف أيزوثيرمية وبحسب علاقة الدينامية الحرارية الآتية (4):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (1)$$

ومن ميل العلاقة الخطية أدناه يمكن حساب قيمة ΔH من رسم $\log X_m$ مقابل مقلوب درجة الحرارة واستناداً لمعادلة (Vant-Hoff-Arrhenius Equation) (5):

$$\text{Log } X_m = (-\Delta H/2.303RT) + C \dots \dots \dots (2)$$

إذ أن

$$\log X_m = \text{لو غار يتم أعظم كمية ممتزة (mg/g)}$$

$$C = \text{ثابت معادلة فان ت هوف}$$

$$T = \text{درجة الحرارة (الكلفن)}$$

$$R = \text{الثابت العام للغازات}$$

كما يمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة من العلاقة (6):

$$\Delta G = - RT \text{Ln}(Q_e/C_e) \dots \dots \dots (3)$$

إذ تمثل:

$$C_e : \text{التركيز عند الاتزان (mg/L)}$$

$$Q_e : \text{كمية المادة الممتزة (mg/g)}$$

تم حساب التغير في مقدار المادة الممتزة في وحدة المساحة أو الكتلة للمادة المازة عن طريق معادلة Freundlich (7)

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (4)$$

K_f ثابت فروندلش

كذلك استخدمت معادلة لانكماير (8) لبيان نوع الامتزاز

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} C_e \dots \dots \dots (5)$$

ثوابت لانكماير التجريبية

وتعد تفاعلات الازدواج Coupling reaction من أهم طرق تحضير مركبات الازو وأكثرها انتشاراً (9) إذ تتم بخطوتين الأولى تكوين ملح الدايازونيوم Diazonium Salt من تفاعل الأمينات الأروماتية الأولية مع حامض النتروز HNO_2 المحضر آنياً من تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك المركز في درجات حرارية واطئه تتراوح ما بين (0-°) (5C) وذلك لعدم استقرار ملح الدايازونيوم في درجات الحرارة العالية. أما الخطوة الثانية فتتمثل في عملية ازدواج ملح الدايازونيوم الناتج من الخطوة الأولى مع المركبات الأروماتية ذات الفعالية، ويعزى استقرارية ايون الدايازونيوم الأروماتي الموجب إلى انتشار الشحنة الموجبة بواسطة نظام باي - إلكترون (π -electron) (10) ومركبات الازو الثنائية هي مركبات تحوي ثلاث مجاميع يرتبط بعضها ببعض بواسطة مجموعتي ازو (-N=N-) (11)

أما الفحم المنشط هو مادة مسامية على هيئة متبلمرة (Amorphous)، له قابلية كبيرة على امتزاز المواد السائلة والغازية وكذلك يستخدم في إزالة الألوان من المحاليل المائية للإصباغ في الصناعات النسيجية (12). وتعتمد نوعية الفحم المنشط و جودته على المادة الخام المستخدمة و طريقة التصنيع (13).

الجزء العملي

الأجهزة المستعملة

ا- مطياف الأشعة المرئية (UV-Visible) باستعمال الأجهزة :-

A) UV. Visible , Spectrophotomer Shimadzu U.V-visible ,Japan.

B) U.V-visible Spectrophotomer , TR (UV-754.),Italy .

ب- جهاز الهزاز الكهربائي مزود بحمام مائي ومسيطر على درجة الحرارة

Heto.LAB.EQUIPMENT.Denmark

ت- تجفيف الأدوات والمواد الكيميائية باستعمال الفرن الكهربائي من نوع

Laboratory Oven ,Memmort /W. Germany

ث- ميزان كهربائي حساس نوع

Electronic Balance Germany- sartorius median

ج- جهاز الأس الهيدروجيني للمحاليل من نوع

HANNA,pH-meter 112 Instrument, Romania..

ح- جهاز قياس درجة الانصهار

Stuart Melting point , Apparatus .

خ- هيتز كهربائي مع محرك مغناطيسي

Megnetic stirrer ,Hof plate ,LMS-100 ,Korea

د- جهاز الماء المقطر من نوع

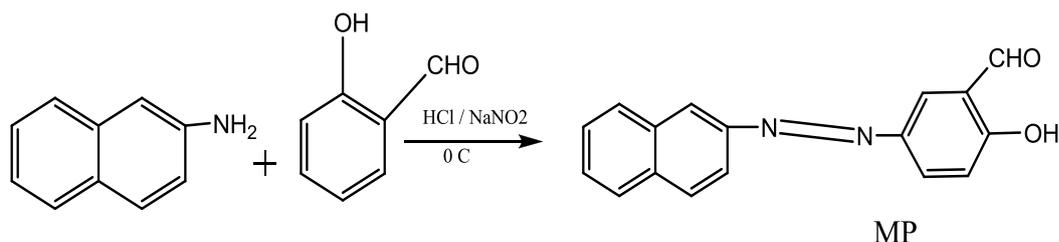
Gell (Gasell schaft fur labortechink) MbHgw ,W.Germany

السطح المستعمل

في هذه الدراسة تم استخدام الفحم المنشط كسطح ماز لامتزاز الصبغة المحضرة MP₂ حيث تم اخذ كمية من الفحم وتم غسله بالماء ثم بحامض الفسفوريك المركز ووضع في الفرن عند درجة حرارة 500 مئوية ولمدة ساعة وباستعمال المنخل تم فرز العينة ذات الحجم 600µm ثم غسل بمحلول (1%) HCl وجفف في فرن كهربائي بدرجة 100 م°.

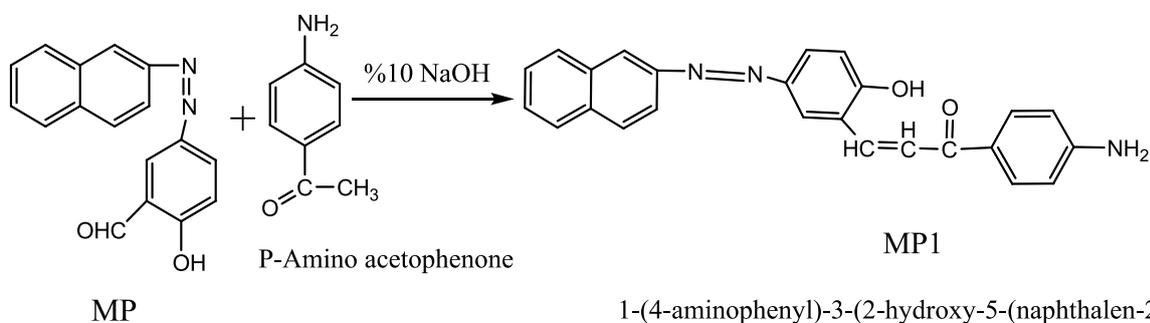
تحضير الصبغة

تم تحضير الصبغة بعدة خطوات تضمنت الخطوة الأولى إذابة 1.43gm (0.01mol) من 2-أمينو نفتالين) في 4ml من حامض HCl المركز و 30ml من الماء المقطر حيث حضر المزيج الأول. والى خليط من محلول تنزيت الصوديوم (0.01mol , 0.75gm) في 10ml من الماء المقطر أضيف المزيج الأول على شكل قطرات بدرجة C⁰(0-5) وترك المحلول لمدة نصف ساعة ليستقر و لإتمام عملية الازوته .محلول الدايازونيوم المحضراًضيف على شكل قطرات إلى [1.22gm, 0.01mol من السالسيلايديهايد) مذاب في 50ml من كحول الايثانول و 30ml من قاعدة NaOH بتركيز (2N) بدرجة C⁰(0-5)] .المزيج النهائي ترك ليستقر لليلة واحدة . فترسب المركب MP ذات اللون البنفسجي الغامق بعدها تم ترشيح الصبغة وغسلها بالماء المقطر وتم إعادة بلورتها مرتين بالايثانول الساخن .



2- Amino naphthaline Salceldehyde 2-hydroxy-5-(naphthalen-2-ylidiazonyl)benzaldehyde

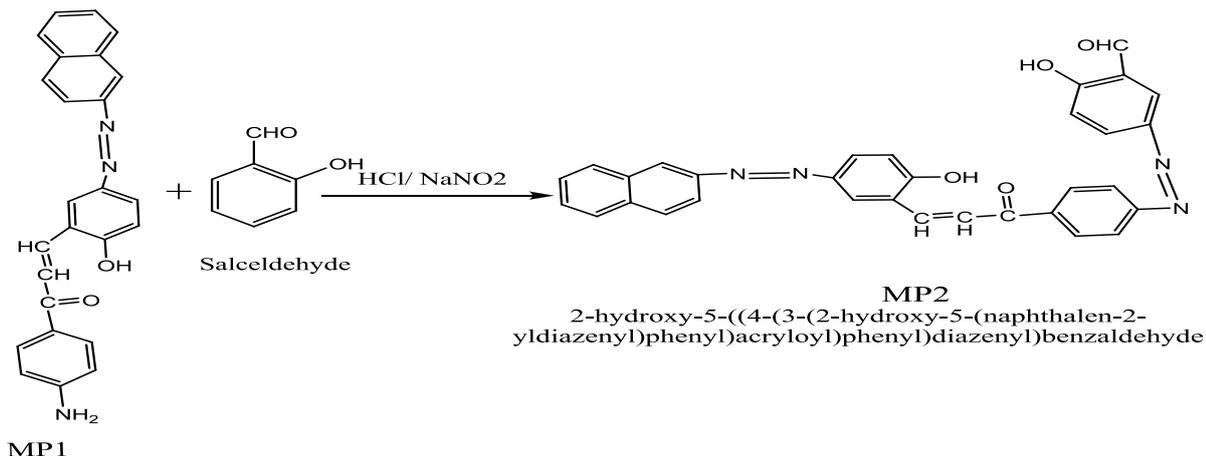
الخطوة الثانية⁽¹⁴⁾ تم فيها مفاعلة المركب السابق (0.75gm,0.0027mole) مع (0.0027mol, 0.362gm) من بارا-أمينو أسيتو فينون) في 25ml من الكحول الأيثيلي المطلق كمذيب وبعد ان تمت الأذابة اضيف 6 ml من محلول 10% (2.5 N) هيدروكسيد الصوديوم NaOH تم تحريك التفاعل بدرجة حرارة المختبر لمدة 6ساعات وقد حددت نهاية التفاعل من خلال تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) بمذيب البنزين : ميثانول بنسبة 4 : 1 وقد كانت قيمة الـ R_f تساوي 0.75 بعدها بخر المذيب وترك الراسب MP_1 ذو اللون البني الغامق ليجف وقد أعيدت بلورته بالايثانول المطلق .



MP
(Z)-2-hydroxy-5-(naphthalen-2-ylidiazonyl)benzaldehyde

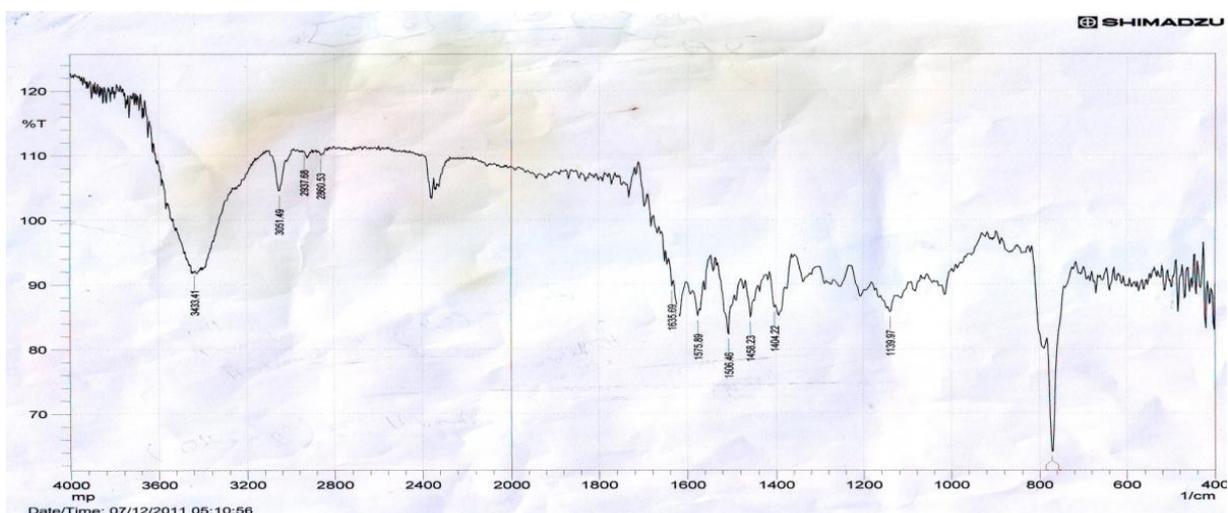
MP_1
1-(4-aminophenyl)-3-(2-hydroxy-5-(naphthalen-2-ylidiazonyl)phenyl)prop-2-en-1-one

الخطوة الأخيرة تضمنت أذابة 1.965 gm (0.005 mol من MP_1) في 4ml من حامض HCl المركز و 30ml من الماء المقطر حيث حضر المزيج الأول.والى خليط من محلول نترت الصوديوم (0.005mol , 0.375gm) في 10ml من الماء المقطر أضيف المزيج الأول على شكل قطرات بدرجة $0-5^{\circ}C$ وترك المحلول لمدة نصف ساعة ليستقر ولإتمام عملية الأذابة. محلول الدايازونيوم المحضر أضيف على شكل قطرات إلى [0.65gm, 0.005mol من الساليسيلديهايد) مذاب في 50ml من كحول الايثانول و 30ml من قاعدة NaOH بتركيز (2N) بدرجة $0-5^{\circ}C$].المزيج النهائي ترك ليستقر لليلة واحدة . فترسب المركب MP_2 ذو اللون الأسود بعدها تم ترشيح الصبغة وغسلها بالماء المقطر وتم إعادة بلورتها مرتين بالايثانول الساخن .



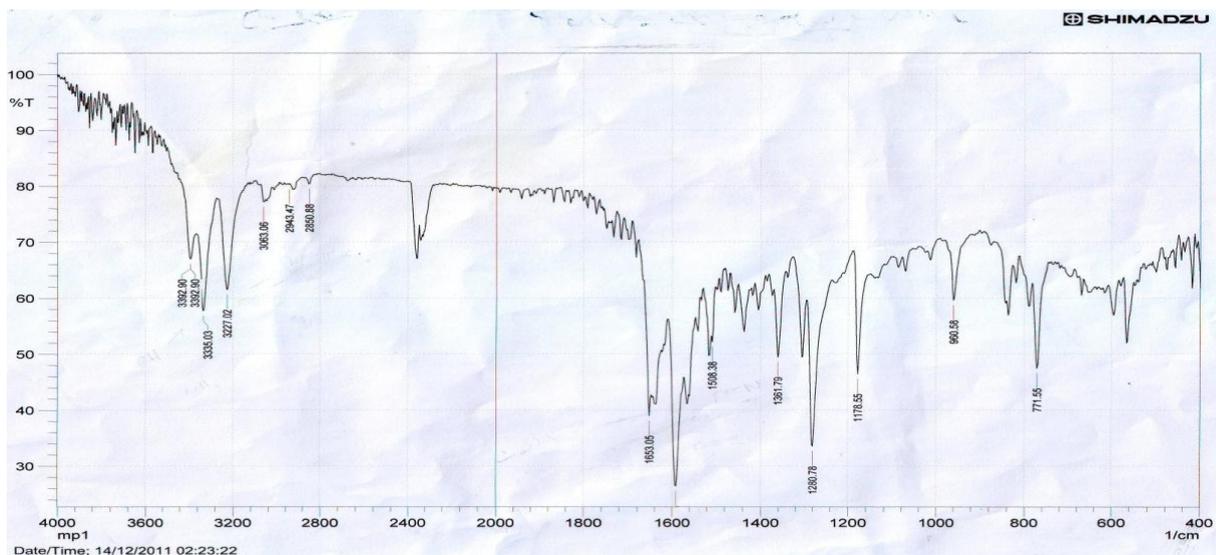
طيف FT-IR للصبغة MP2

سجل طيف FT-IR للمركب MP المحضر والذي اظهر حزمة امتصاص عريضة بسبب الأصرة الهيدروجينية عند التردد 3433 cm^{-1} وهذه الحزمة تعود إلى الترددات الامتطاطية لمجموعة $(\text{O-H})\text{ cm}^{-1}$ وحزمة عند التردد 1635 cm^{-1} تعود لمجموعة (C=O) الالديهيدية وهي مزاحة نحو ترددات واطئة بسبب الأصرة الهيدروجينية بين (O-H) و $(-\text{CHO})$ الالديهيدية . كما اظهر الطيف حزمة امتصاص قوية عند الشدة 1506 cm^{-1} تعود الى اهتزاز الاصرة (-) N=N- وكذلك اظهر الطيف حزمة عند التردد 1575 cm^{-1} تعود الى مط $(\text{C=C})\text{ cm}^{-1}$ الاروماتية وكما موضح بالشكل 1.

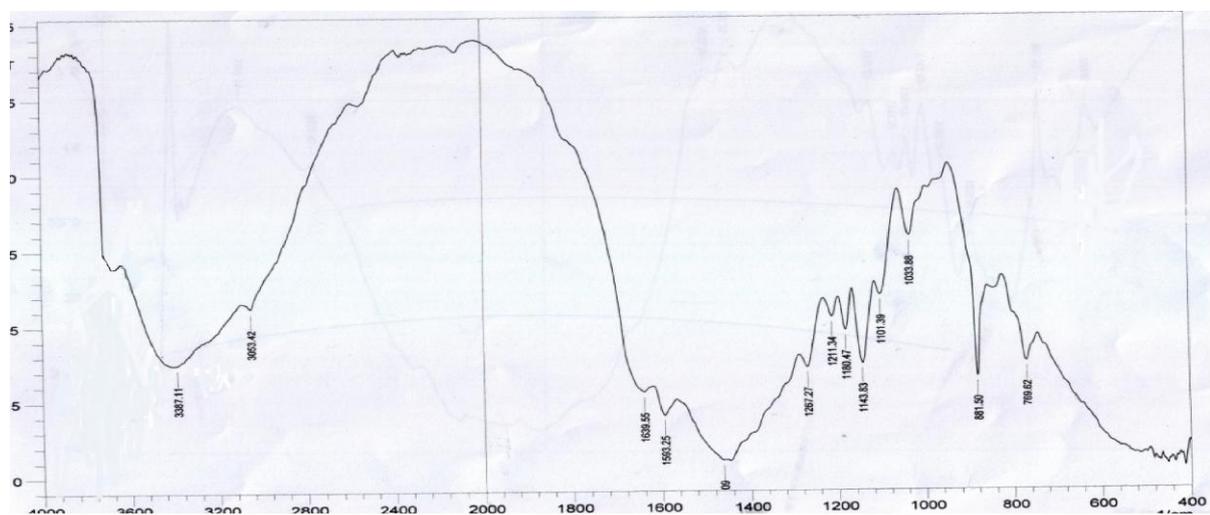


الشكل ١: طيف FT-IR للصبغة MP

أما طيف FT-IR للمركب MP₁ فقد أظهر حزمة امتصاص ال (O-H) عند 3392 cm^{-1} وحزمتي مط جديدتين عند $3335, 3227\text{ cm}^{-1}$ تعود لمجموعة الأمين الأروماتية الأولية وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة نوعا ما عند 1653 cm^{-1} تعود لمجموعة (C=O) الكيتونية، أما حزم امتصاص مجموعتي (C=C) الألكينية والأزو فقد ظهرت عند $1508, 1600\text{ cm}^{-1}$ على التوالي وكما يوضحه الشكل 2.

الشكل ٢: طيف FT-IR للصبغة MP₁

وأخيراً أظهر طيف FT-IR للصبغة المحضرة MP₂ اختفاء حزمتي مجموعة الأمين الأروماتية وظهور حزمة امتصاص عريضة بسبب الأصرة الهيدروجينية تعود لمجموعة الهيدروكسيل عند 3387Cm^{-1} وكذلك ظهور حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل الكيتونية مندمجة مع حزمة الكربونيل الألديهيدية في 1639Cm^{-1} ، أما حزم امتصاص مجموعتي (C=C) الألكينية والأزو فقد ظهرت عند $1475, 1593\text{Cm}^{-1}$ على التوالي وكما يوضحه الشكل 3.

الشكل ٣: طيف FT-IR للصبغة MP₂

تعيين λ_{max} ومنحني المعايرة للصبغة

جرى تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاصية (λ_{max}) لمحلول الصبغة التي شملتها الدراسة عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستعمال مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية وضمن المد (200-800nm) وباستعمال خلايا من الكوارتز طول مقطعها (1cm) وكانت قيمته 479nm وتم تعيين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين

الامتصاصية والتركيز إذ تم تحضير ستة تراكيز متتالية ضمن المدى (2-12ppm) وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند أعلى طول موجي للصبغة ، وبعدها رسم المنحني القياسي بين الامتصاصية (Absorbance) والتركيز (Concentration)

تحضير المحاليل القياسية

تم تحضير محلول قياسي من الصبغة المحضرة والمراد دراسة امتزازها على سطح الفحم المنشط وذلك بإذابة (0.1) gm منها في 1000ml من كحول الايثانول وذلك لتحضير محلول بتركيز 100ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة للصبغة وبتركيز تتراوح بين 2-12ppm بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالكحول والماء بنسبة (1:3) ، كما وضعت هذه المحاليل في حمام مائي بدرجة 25⁰C لمدة 24 ساعة لكي تتجانس .

تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان

لغرض تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة ، تم اخذ عشرة دوارق وأضيف إليها 0.05 mg من السطح و 25 ml من محلول الصبغة ذات التركيز (6ppm) ووضعت هذه الدوارق في حمام مائي (مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة) وثبتت درجة الحرارة عند 298K وتم تحليلها في فترات زمنية متتالية لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن ، فوجد إن أفضل زمن لحصول الاتزان هو (25) دقيقة.

تعيين ايزوثيرمات الامتزاز

تم تحضير ستة تراكيز من الصبغة في قناني حجميه سعة 200ml وبتركيز تتراوح بين (2-12)ppm ثم اخذ 25ml من كل تركيز من التراكيز ووضعت في دورق مخروطي سعة 100ml ثم وضعت في حمام مائي مزود بهزاز بدرجة 298K ثم وضع (0.05g) من مسحوق الفحم وترك المحلول في تماس مع المادة المازة لمدة (25min). ثم بعدها وضعت في أنابيب اختبار زجاجية مزود ه بغطاء محكم ووضعت في جهاز الطرد المركزي ولمدة نصف ساعة وبسرعة (3000rpm) بعد ذلك تم ترشيح المحاليل باستعمال اوراق ترشيح نوع (Watman42) ثم قيست امتصاصية المحاليل باستعمال مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية عند الطول الموجي الاعظم 479nm ،بعدها تم تحديد تركيز كل محلول عند الاتزان Ce(mg/L) من منحنيات المعايرة ، ثم حسبت كمية المادة الممتزة Qe (mg/g) بموجب العلاقة الآتية⁽¹⁵⁾:-

$$Q_e = V_{sol}(C_o - C_e) / M \dots \dots \dots (6)$$

اذ ان

$$Q_e = \text{كمية المادة الممتزة (mg/g)}$$

$$C_e = \text{التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)}$$

$$V_{sol} = \text{الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)}$$

$$C_o = \text{التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)}$$

$$M = \text{وزن المادة المازة (g)}$$

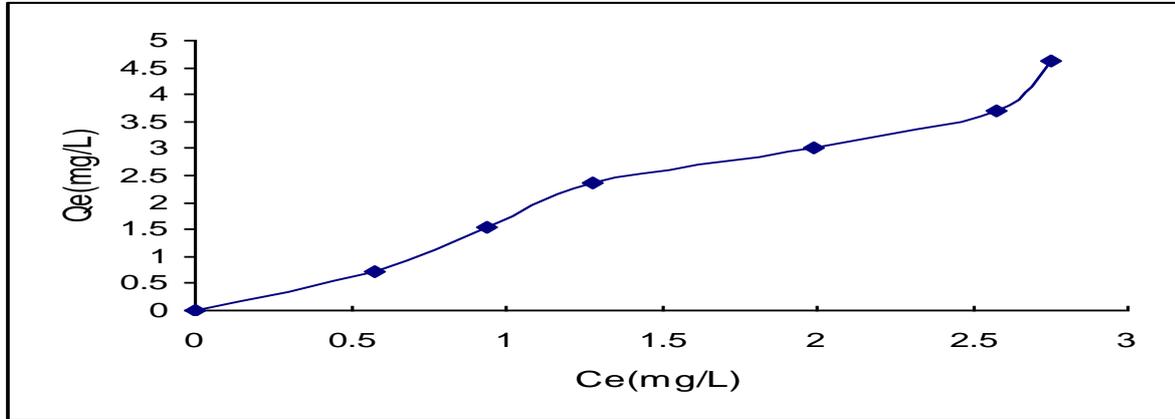
تأثير درجة الحرارة

تم دراسة أيزوثرم الأمتزاز حسب الفقرة السابقة للصبغة وبدرجات حرارية مختلفة هي (298,308,318,328K) .

النتائج والمناقشة

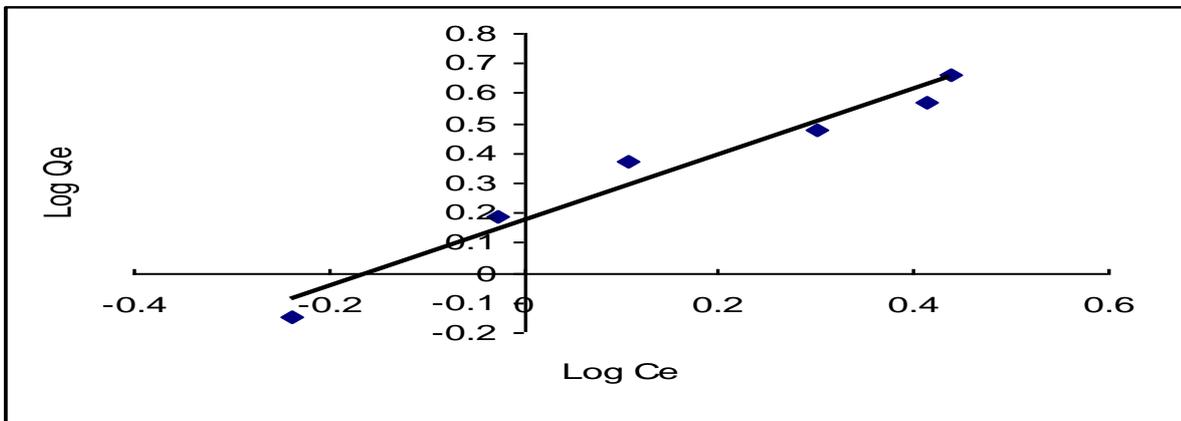
قابلية الامتزاز

يبين الشكل 4 ايزوثيرم الامتزاز للصبغة على سطح الفحم عند درجة حرارة 298K ودالة حامضية pH=7



الشكل 4: امتزاز الصبغة MP₂ على سطح الفحم بدرجة حرارة 298K و pH=7

وبحسب تصنيف Giles ومقارنة الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز ، وجد انه من النوع (S₃) وان الجزيئات تكون بشكل عنائيد او صفوف عمودية على السطح وهذا ما يؤكد شكل الايزوثيرم المتزايد بزيادة تركيز الاتزان⁽¹⁶⁾. جرت معاملة بيانات امتزاز الصبغة وفقاً للصيغة الخطية لمعادلة فريندلش والنتيجة موضحة في الشكل 5.



الشكل 5: مستقيم فرندلش لامتزاز الصبغة MP₂ على سطح الفحم المنشط بدرجة حرارة 298K و pH=7

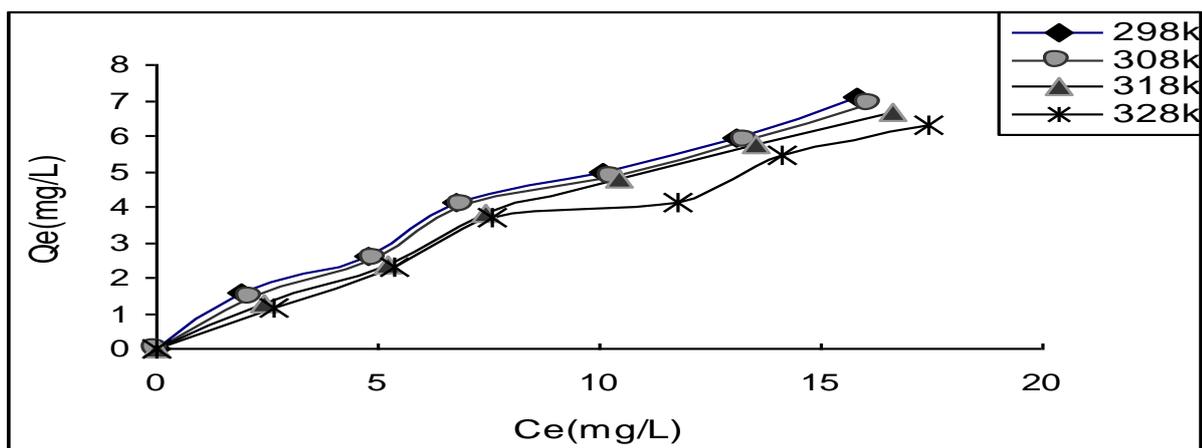
تم حساب ثوابت فرندلش التجريبية ومعامل الارتباط (Kf, n, R) من معطيات هذه المستقيمات بعد إجراء معالجة النقاط بطريقة المربعات الصغرى Least Squar method وكما يتضح من الجدول 1

الجدول 1 قيم ثوابت فرندلش للصبغة على سطح الفحم المنشط

K_f	N	R^2
1.478	0.913	0.959

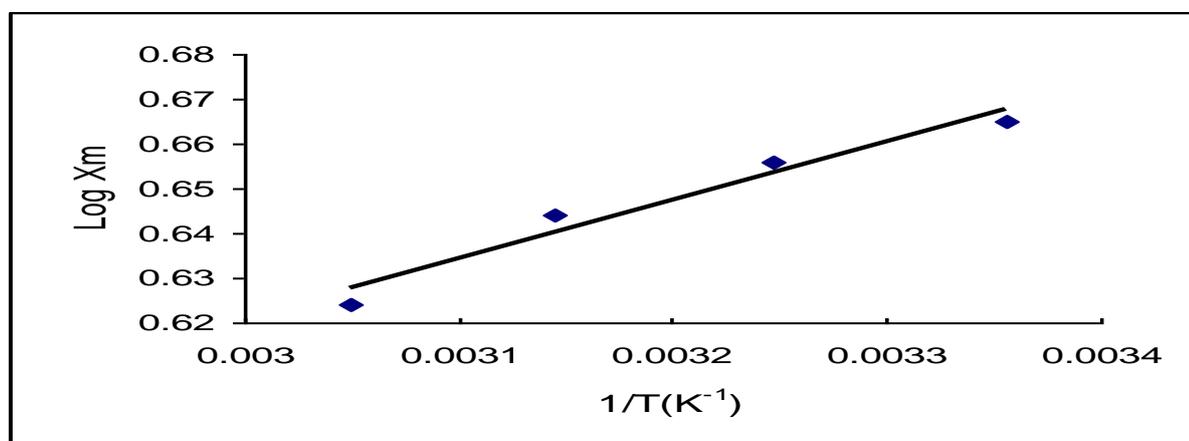
تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية امتزاز الصبغة على سطح الفحم في درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-328K) و الشكل 6 يبين ايزوثيرمات الامتزاز الخاصة بتلك الدرجات الحرارية .

الشكل 6: أيزوثيرم امتزاز الصبغة MP₂ على سطح الفحم المنشط عند درجات حرارية مختلفة .

تبين من النتائج التجريبية إن كمية امتزاز الصبغة على سطح الفحم المنشط يقل بزيادة درجة الحرارة أي إن عملية الامتزاز باعثة للحرارة Exothermic process وهذا ما يتفق مع المتطلبات الترموديناميكية لعملية الامتزاز إذ إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الماز مما يؤدي إلى زيادة احتمالية انفصالها عن السطح الماز وعودتها في داخل المحلول (17)

ويمكن حساب قيمة ΔH من ميل العلاقة الخطية الموجودة في الشكل (7)

الشكل 7: العلاقة بين Log Xm ومقلوب درجة الحرارة لامتزاز الصبغة MP₂ على سطح الفحم المنشط

وتشير الدراسة إلى أن امتزاز هذه الصبغة ضمن الظروف التجريبية تلقائي Spontaneous وبتطبيق معادلة جيبس تم الحصول على قيم الانتروبي ΔS وتشير قيم ΔS الموجبة إلى أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حالة حركة مستمرة على السطح أكثر مما هو عليه في الطور السائل الأمر الذي يعزى إلى حدوث امتصاص فضلا عن الامتزاز

الجدول 2: قيم (ΔS° ، ΔH° ، ΔG°) ثابت معادلة فانن هوف للصبغة على سطح الفحم بدرجة حرارة 298k

$\Delta H(KJ.mol^{-1})$	$\Delta G(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S(J.mol^{-1}.k^{-1})$
-2.501	- 1.272	4.101

References

- (1) Vandevivere ,P.C., Bianchi,R.,verstraete and w.,J.,chem.,tech, Biotechnol, 72,pp.289-302,(1996) .
- (2) Gupta ,V.K., Mohan ,D.,S .and Sharma ,Sep .sci.Technol .,35,p.2097 -2113,(2000)
- (3) Newton L.D., and Devaney R.D., Encyclopedia of surfaces and Colloide science ,996, p.1-20, (2004)
- (4) Dancan. J. Shaw, BSC , Introduction to colloid and Surface Chem., 3rd ed (1980)
- (5) Adamson , A.W. “Physical Chemistry of Surfaces”, Wiley , NewYork, (2001) .
- (6) Peyton G.R., and Glmze W.H., Enviromn. Sci., Technol.,Vol. 22(7), p.761, (1988).
- (7) Metcalf and Eddy , “Waste water Engineering”, 3rd ed , 317 , (1991).
- (8) Langmuir I., J.Amer. Chem. Soc., 40 , 1361 , (1918) .
- (9) J.AL-Khafaji ,S.AL- Qasam ,M.Mohammed .(“Industrial Chemistry”) ,2nd Edition ,Univrersity of Baghdad (1999) .
- (10) Morsin and R.Boyed (“Organic Chemistry”),John wily & sons ,New Jersey .6thEd ,(1992) .
- (11) B.A.Marry , (“Organic Reation Mechanism”),Ch.1,John wiley & Sons ,(2005).
- (12) Nouri, F. Haghshersht and L. Max, “Adsorption of aromatic compounds by activated carbon: effect of functional groups and molecular size”, Abstract from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1(2003).
(١٣) حامد، يحيى، الصناعات القائمة على المخلفات الزراعية، جامعة الملك عبد العزيز، (2007) .
- (14) Solankee.A , Patel. K and Patel . R.,” Afacile synthesis and studies of some new chalcones and their derivatives based on heterocyclic ring” E.J.Chem., 9(4) , 1897-1905, (2012).
- (15) Murrel J.N.and Bucher E.A,Properties of Liquids and solution Jhon Wiley and Sons,New york, P.255,(1982).
- (16) Kipling J.J., Adsorption from Solution of Non, Electrolytes, Academic Press, London,New York(1965).
- (17) Rovi V.P., Jasra R.V., and Bhat, T.S. G., J. Chem. Technol Biotechnol., 71 , 173-179 ,(1998).