متوفرة على الموقع:http://www.basra-science-journal.org

ISSN –1817 –2695

تحضير الكاربون المنشط بواسطة التنشيط الكيميائي بحامض الفسفوريك المركز باستخدام نوى البمبر كمادة أولية

سوزان فرج جبار البدران

قسم الكيمياء/كلية العلوم

جامعة البصرة

aumsadq@yahoo.com

الاستلام 26-6-2013 ، القبول 13-11-2013

الخلاصة

في هذه الدراسة حضر الكاربون المنشط من مواد أولية محلية وذلك بمعاملة نوى البمبر مع حامض الفسفوريك المركز بنسبة(1:1) ثم معاملتها حراريا بدرجة ($500C^{o}$) لمدة ساعة واحدة للحصول على نوع جديد من الكاربون المنشط .وحسبت المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط المحضر بطريقة إمرار النيتروجين (BET), فضلا عن ذلك قيست كفاءة الامتزاز من خلال استخدام الكاربون المنشط المحضر لامتزاز صبغة الكونكو الحمراء (congo red) من محلولها المائي ودراسة تغيير الدالة الحامضية , ووجد ان المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط المحضر (886.697 m^2/g), ويلاحظ ان كفاءة الامتزاز عند زمن 120 دقيقة . وتقل كفاءة الامتزاز بزيادة الدالة الحامضية اذ كانت اعلى قيمة لكفاءة الامتزاز عند (pH=2) , وعند زيادة كمية المادة الممتزة المضافة تزداد النسبة المئوية للامتزاز الى 88% .

كلمات مفتاحية : كاربون منشط ,امتزاز,صبغة الكونكو الحمراء (congo red)

1- المقدمة

الكاربون المنشط من المواد ذات القدرة العالية على الامتزاز, و المساحة السطحية للكاربون المنشط التجاري المستعمل على نطاق واسع تتراوح بين (600- 1200m^2/gm) , ويمكن تعريفه على انه ماده مسامية نتجت عن خلل في التركيب البلوري إثناء التحضير أدى إلى ظهور مسامات والتي تكون هي السبب في قدرة الكاربون المنشط على الامتزاز,[1] وقد عرفت خواص الكاربون المنشط الامتزازية منذ وقت المصريين القدماء حيث قاموا باستخدامه في تنقية المياه المستخدمة للإغراض الطبية .[2] وقد استخدم الكاربون المنشط منذ وقت بعيد وصولًا إلى وقتنا الحاضر في مجالات مختلفه ليس اقلها أهمية تنقية المياه الملوثة بالصبغات والمواد العضوية المختلفة بالإضافة إلى العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم إضافة إلى الزئبق .

استخدم الكاربون المنشط أيضا في تنقية الغازات والسوائل وليس فقط الماء الملوث بالإضافة إلى استخدامه في الأغراض الطبية لامتزاز السموم و الجرعات الزائدة من المخدرات والأدوية من الجسم.[3] وذلك بسبب تكلفته المنخفضة وتوفره وفعاليته الملحوظة .[4]

بسبب فوائد الكاربون المنشط المتعددة إضافة إلى انه يعتبر من ارخص الطرق المستخدمة في امتزاز الملوثات يسعى الباحثون بشكل متواصل في مختلف بقاع العالم إلى تحضير الكاربون المنشط من مصادر جديدة تكون واطئة الكلفة وصديقة للبيئة [5] , فقد قام الباحثون بتحضيره من مختلف المخلفات النباتية كنفايات معامل صناعة الساغو(sago) المصنع من نبات الكاسافا (cassava) والتي تكون غنية بالسليلوز[6] قشور الجوز ونوى الخوخ[7] وقشور جوز الهند[8] إضافة إلى الأخشاب ونوى بعض الفواكه كالمانكو[9] ونوى الزيتون[10] والكرز[11] ونوى التمر[12] إضافة إلى المطاط المستهلك بعد معالجته مع الكبريت.[13] ويتركز البحث عن المواد الأولية على المواد ذات المحتوى الكاربوني (ligninocellulosic materials) حيث تزداد أهميتها كلما كان محتواه الكاربوني عالي.[14]

يحضر الكاربون المنشط عادة بطريقتين رئيسيتين الطريقة الفيزيائية والطريقة الكيميائية,عملية التنشيط الفيزيائي هي الأخرى تنقسم إلى طريقتين :

في الطريقة الأولى يتم معاملة المواد الأولية بمعزل عن الهواء بوجود غازات مثل الاركون والنيتروجين. أما في الطريقة الثانية فيتم معاملة المواد الأولية في ضغط ودرجة حرارة عاليين مع إمرار الأوكسجين أو بخار الماء لإتمام عملية التنشيط .

بينما الطريقة الكيميائية تتم بمعالجة المواد الأولية باستخدام احد المواد المنشطة المعروفة قبل خطوة الكربنة ,ومن أهم العوامل المنشطة المستخدمة حامض الفسفوريك المركز و كلوريد الزنك أو البوتاسيوم وأملاح المغنسيوم والصوديوم وكاربونات البوتاسيوم إضافة إلى كلوريد الحديديك .[15]

في هذه الدراسة تم تحضير نوع جديد من الكاربون المنشط باستخدام مواد أولية متواجدة في البيئة المحلية بواسطة التنشيط الكيميائي بواسطة حامض الفسفوريك المركز , من ثم تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية كالمساحة السطحية الداخلية إضافة إلى دراسة قابلية الكاربون المنشط المحضر على إزالة الصبغات من المحاليل المائية ,تم حساب الرقم اليودي وقياس المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط بطريقة إمرار غاز النيتروجين ,إضافة إلى دراسة تأثير تغيير الدالة الحامضية والزمن وكمية الممتز على عملية الامتزاز للصبغات في محاليلها المائية. استخدم في تحضير الكاربون المنشط في هذه الدراسة نوى ثمار البمبر (اسمه العلمي(cordia myxa , وهو من النباتات شبه الاستوائية المنتشرة في كثير من بلدان الخليج خصوصا سلطنة عمان إضافة إلى جنوب العراق وثماره ذات قيمه غذائية ودوائية عالية .[16] وأشجار البمبر من الأشجار دائمة الخضرة , ثماره لوزية ذات نواة حجرية وهي ذات لون اصفر ومذاق حلو عند النضج ,وتتحمل أشجار البمبر ظروف قاسية نوعا ما لأنها تحتاج إلى

أشعة الشمس المباشرة وكميات متوسطة من المياه,[17] لذلك يمكن أن يكون مصدر مستقبلي رخيص لإنتاج كميات لا باس بها من الكاربون المنشط .

2. الجزء العملي :

2-1 تحضير الكاربون المنشط:

2 -1-1- تهيئة المواد الأولية:

أ- أخذت نوى ثمار البمبر وتم غسلها بشكل جيد بالماء للتخلص من المادة الصمغية المحيطة بها, ثم جففت لمدة أربع ساعات بدرجة ($105C^o$), اخذ وزن معين من النوى وتم معاملتها مع حامض الفسفوريك المركز وذلك بنسبة(1:1) ثم معالجتها حراريا لمدة ساعة واحدة بدرجة ($500C^O$) .[18].

ب- يغسل الكاربون المنشط المحضر بالماء المقطر إلى للتخلص من أثار الحامض إلى إن تصبح الدالة الحامضية تساوي (pH=6),ثم يجفف لمدة أربع ساعات بدرجة $105C^o$ ويوزن ويحفظ في وعاء محكم الغلق بعيدا عن الرطوبة.

2-1-2 - القياسات الخاصة بتعيين فعالية الكاربون المنشط المحضر:

1- قياس المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط وتم ذلك بطريقة إمرار غاز النيتروجين (Single Point BET Analysis) . كم موضح في الجدول (1)

جدول (1) كمية النموذج وظروف قياس(BET) للكاربون المنشط المحضر.

Single Point BET Analysis Report Generated by Quantachrome TPRW in v1.0

File name: 98010166.qtb

Description: S4

Number of peaks: 4

Sample Weight: 0.008 gm

Adsorbate : Nitrogen

Attenuation : 32

Baseline :0.000

Ambient Temp.: 298.00K($24.85C^o$)

Flow rate : 20

Detector current : 150.0 mA

Ambient Pressure : 650.00 mmHg

Relative Pressure(P/P_o) : 0.30

Absorbed Volume (Vstp) : 2.26

BET Transform : 0.19

Slop : 0.63

2- قياس قدرة الكاربون المنشط المحضر على امتزاز صبغة (congo red) من محلولها المائي وذلك حسب الخطوات التالية :

أولا: دراسة تأثير زمن التلامس أو الاتصال (contact time) :

حيث اخذ 150 مل من محلول الصبغة تركيزه 50 ملغ/لتر وأضيف له 0.5غم من الكاربون المنشط المحضر ورج المحلول بشكل مستمر مع قياس تركيز الصبغة بعد (5,10,20,30,60,90,120) دقيقة بواسطة قياس امتصاص طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية عند قمة الامتصاص العظمى للصبغة (λ_{max} =497nm) , وتم رسم قيم q_e مقابل الزمن والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية : $q_e = C_o - C_e / X$ كما موضح في الشكل رقم (1).[19]

حيث : q_e كمية الصبغة الممتزة من قبل الكاربون المنشط لكل وحدة زمن .

C_o = تركيز الصبغة الابتدائي (ملغم / لتر).

C_e = تركيز الصبغة عند التوازن (ملغم / لتر).

X = كمية الممتز المستخدمة (الكاربون المنشط) بالغرام /لتر .

ثانياً: دراسة تأثير الدالة الحامضية pH

اخذ 150 مل من محلول الصبغة تركيزه 50 ملغ/لتر وأضيف له 1 غم من الكاربون المنشط المحضر و تم قياس الدالة الحامضية له ثم تعديل الدالة الحامضية باستخدام حامض الهيدروكلوريك تركيزه (0.05N) أو هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (0.05N) . يتم اخذ 150مل من محلول الصبغة في كل مرة وغيرت الدالة الحامضية من (2-10)ورجت المحاليل بدرجة حرارة المختبر($20C^{O}$) وقيس التركيز النهائي للصبغة بواسطة جهاز طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بعد ساعتين , و رسم q_e مقابل الدالة الحامضية . كما موضح في الشكل (2) .[20].

ثالثاً: دراسة تأثير كمية الكاربون المنشط المضافة :

حضرت عدة محاليل من (150مل) من الصبغة بتركيز(50ملغم/لتر) وأضيف لها كميات مختلفة من الكاربون المنشط (0.5,1,3,5) غرام لكل 150مل من محلول الصبغة بعد ساعتين من الرج , ورسمت قيم q_e مقابل كمية الكاربون المنشط المضافة . [19]

3- النتائج والمناقشة :

3-1- قياس المساحة السطحية الداخلية

لقد قيست المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط المحضر بطريقة إمرار النيتروجين(BET) , و وجد أنها تساوي ($886.6971 m^2/g$) كما نلاحظ في الجدول رقم (2) . اذ انه من المعروف إن كفاءة الامتزاز تزداد كلما زادت المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط .[21]

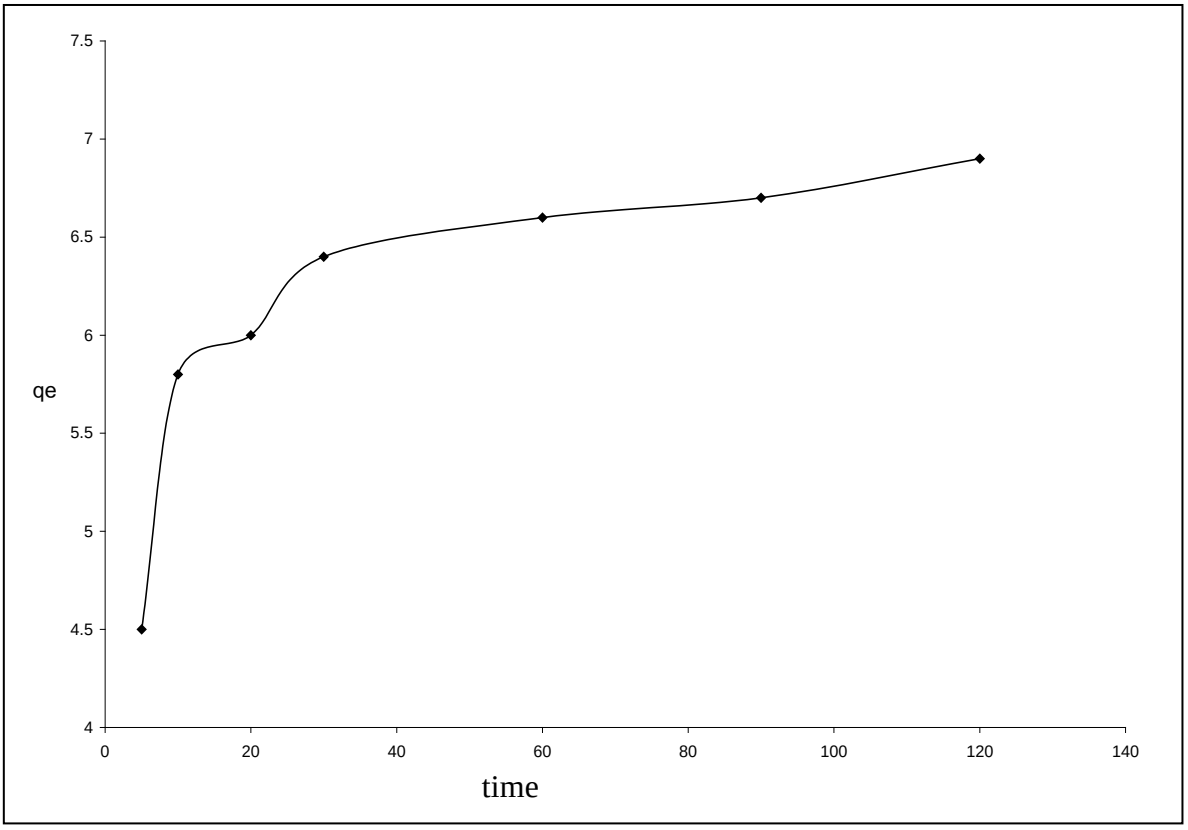
جدول (2) قيمة المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط المحضر.

Monolayer Uptake Volume	1.59 CC
Totale surface area	6.9162 m^2
Specific Surface area	886.6971 m^2/g

3-2- تأثير زمن الاتصال او التلامس : effect of contact time

يمكن ان نتعرف على تأثير زمن الاتصال من ملاحظة الشكل (1) والذي فيه ان عملية الامتزاز تزداد مع الزمن الى ان نصل الى مرحلة التشبع , و ان تركيز الصبغة لا يتغير كثيرا من 90 دقيقة الى 120 مما يعني ان حالة التوازن تحصل عند زمن 90 دقيقة وهذا يرجع

الى تشبع المراكز الفعالة مما لا يسمح بأمتزاز كميات اضافية من الصبغة بعد الوصول الى حالة التوازن.[19]

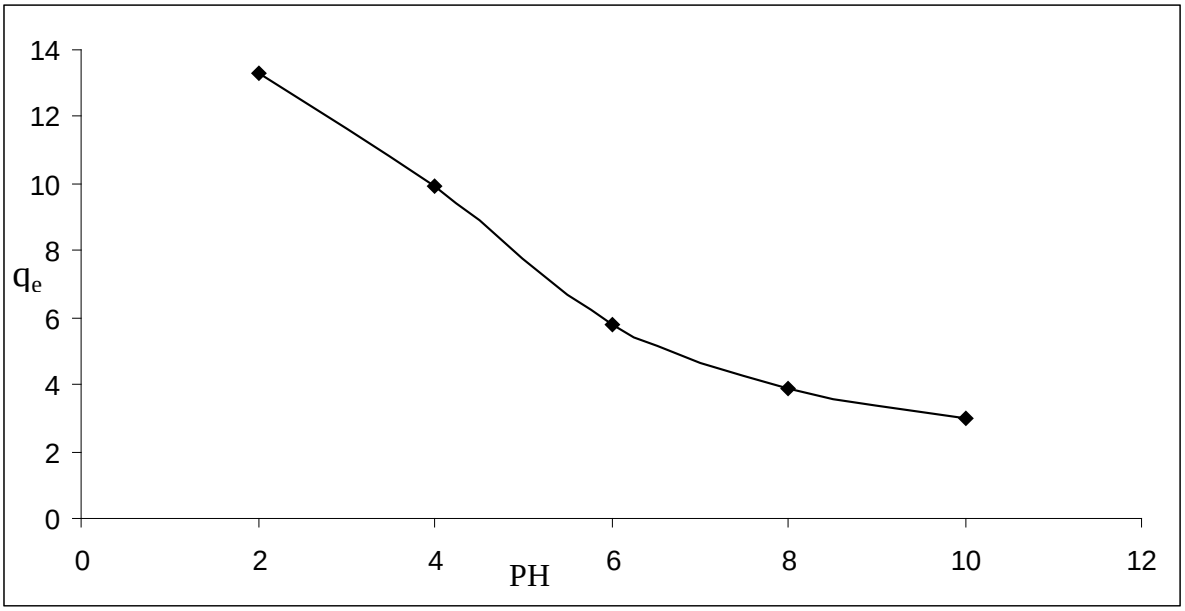


الشكل (1) تأثير زمن التلامس على امتزاز محلول الصبغة بواسطة الكاربون المنشط المحضر

3-3- تأثير تغيير الدالة الدالة الحامضية للمحلول :

الرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغة يلعب دوراً هاماً في عملية الامتزاز بصورة عامة وسعة الامتزاز بصورة خاصة . والشكل رقم (2) يوضح تأثير تغير الدالة الحامضية على كفاءة امتزاز الكاربون المنشط المحضر لصبغة (congo red) من محلولها المائي .

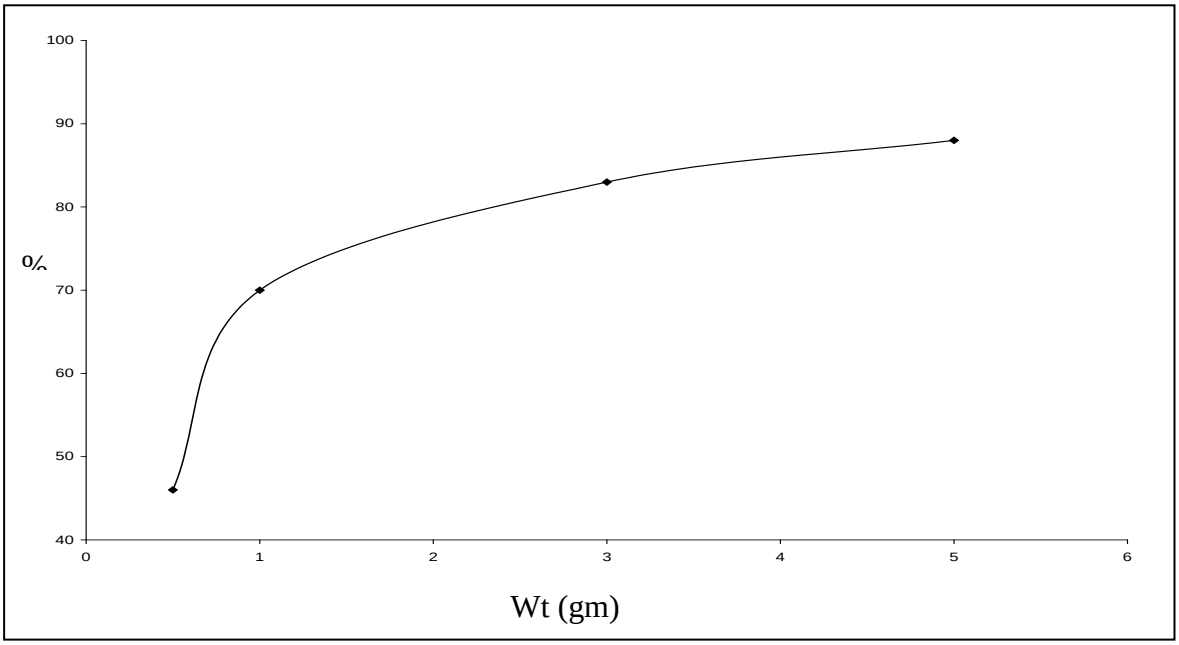
وقد درس تأثير قيمة الدالة الحامضية لمحلول الصبغة على النسبة المئوية لازالة الصبغة بتغيير قيم الدالة الحامضية من (10-2) مع ثبات بقية الظروف من درجة حرارة وكمية الممتز و زمن التلامس , وقد وجد ان كمية الصبغة الممتزة بواسطة الكاربون المنشط المحضر تكون عالية في (pH=2) و العكس كلما زادت قيمة الدالة الحامضية . [22,23]



الشكل رقم (2) تأثير تغير الدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز .

3-4- تأثير تغيير كمية الممتز (الكاربون المنشط):

يلاحظ من الشكل رقم (3) ان النسبة المئوية لامتزاز الصبغة تزداد مع ازدياد كمية الكاربون المنشط المضاف (5gm/150ml) , وتكون اعلى نسبة امتزاز عند تركيز ولكن بزيادة بسيطة عن نتيجة نسبة الامتزاز عندما يكون التركيز (3gm/150ml), حيث من الواضح ان زيادة كمية الممتز تعني زيادة في المواقع الفعالة لامتزاز الصبغة والذي يؤدي الى زيادة كفاءة ازالة او امتزاز الصبغة .[20]



الشكل (3) تأثير كمية الممتز على كفاءة الامتزاز (النسبة المئوية).

المصادر

[1]- رمضان، عمر موسى. غزال، رغيد يوسف. علي، ميادة محمود
"تحضير كاربون منشط من قشور جوز الهند والمواد المضافة (النايلون 6.6) بوساطة الكربنة الانصهارية الجافة في الوسط القاعدي "، المجلة القطرية للكيمياء ، المجلد 20 ، العدد 20، ص457-463 (2005) .

[2]- الحلاوجي .اوس نزار,"تأثير تركيب المواد البوليمرية على فعالية الكاربون المنشط", مجلة تكريت للعلوم الصرفة ,المجلد 16 العدد3 ,ص136-140 (2011) .

[3]- Yusufu M.I,Ariahu C.C. and Igbabul B.D., " Production and characterization of activated carbon from selected local raw materials" , African Journal of Pure and Applied Chemistry ,6(9),123-131(2012).

[4]- Pedro Gorria, Marta Sevilla, Jesus A. Blanco, Antonio B. Fuertes, "Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon", Carbon, 44 ,1954–1957(2006).

[5]- Yagsi,N.Ural , M.Sc.Thesis , THE MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY .Turkey(2004) .

[6]- K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi , "Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste", Carbon, 42, 745–752(2004).

[7]- Martinez,M.L, Moiraghi, L. , Agnese, M. Guzman,C. , "Making and Some Properties of Activated Carbon Produced From Agricultural Industrial Residues From Argentina" , The Journal of the Argentine Chemical Society , 91,103-108 (2003).

[8]- C.E.Gimba ,M.Turoti ,P.A Egwaikhide and E.E Akporhonor , " Adsorption of Indigo Blue dye and Some Toxic Metals by Activated Carbons From Coconut Shells" ,EJEAFChe , 8(11), 1194-1201(2009) .

[9]- Abhiti Purai and V. K. Rattan , "Adsorptive Removal of Acid Green 20 from Aqueous Solutions by Biomass Ash and Activated Carbon" , Carbon Letters , Vol. 10, No. 2, , 131-138(2009).

[10]- M. Molina-Sabio, C. Almansa, F. Rodr´ıguez-Reinoso, "Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption", Carbon, 41, 2113–2119(2003).

[11]- M. Olivares-Marína, C. Fernández-Gonzáleza, A. Macías-Garcíab, V. Gómez-Serranoa, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide , Vol. 252, Issue 17, 5980–5983(2006).

[12]- Alaa Jewad K. Algidsawi , "A Study of Ability of Adsorption of Some Dyes on Activated Carbon From Date'S Stones" , Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5(11), 1397-1403(2011).

[13]- الدبوني ,عماد عبد القادر . الصفار, فارس فاضل . هلو, ثائر عبد,"تأثير التركيب الكيميائي للإسفلت وأساليب الكربنة على الصفات

الامتزازية للكاربون المنشط ", مجلة علوم الرافدين , المجلد16 العدد3 ص45-56 (2005) .

[14]- A.Aygun , S.Yenisoy-Karakas , I.Duman , "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties" , Microporous and Mesoporous Materials,66,189-195(2003) .

[15]- S.Dinesh ,Bachelor of technology thesis . Rourkela ,India (2011) .

[16]-عسكر , منال عبد الله (دراسة كيميائية ومظهرية لثمار وبذور نبات البمبر Cordia myxa L الذي ينمو في العراق) – رسالة ماجستير – كلية الزراعة –جامعة البصرة – العراق(1994.

[17]- عثمان ,اسعد خالد,عبد الباسط عودة ابراهيم وطه ياسين العيداني

دراسة التطور الثمري لنبات البمبر Cordia myxa L في منطقة البصرة , مجلة البصرة للعلوم الزراعية المجلد(26) ,العدد(2),(1989) .

[18]- A.Kongsuwan , P.Patnukao and P.Pavasant , Removal of Metal Ion from Synthetic Waste Water by Activated Carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn Bark ,Sustainable Energy and Environment 21-23(2006).

[19]- Bibek Dash ,Bachelor Project ,National Institute of Technology , Rourkela Orissa, India,(2010).

[20]- N.K.Amin , Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith ,Desalination,223,152-161(2008).

[21]- Nurul'ain binti Jabit , M.Sc.thesis , School of Material and Mineral Engineering , Malaysia (2007).

[22]- P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, O. Singh and R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dyeadsorbed agricultural residues, Bioresour. Technol.,72, 219-226(2000).

[23]- S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan and C.V. Subburaam, Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, Bioresour. Technol., 97,1618-1625(2006).

Preparation of activated carbon by chemical activation with phosphoric acid using Cordia myxa fruits nuclei as raw material

Susan F. Al-Badran
Chemistry department –Basrah University
aumsadq@yahoo.com

Abstract

The research work involves preparation and study of the adsorption characteristics of activated carbon to remove dyes from aqueous solutions . Cordia myxa fruits nuclei were processed chemically using Phosphoric acid as chemical activator. The parameters (such as initial pH , contact time,..etc) affecting the adsorption capacity of activated carbon toward dyes removal from aqueous solutions were investigated .