

خصائص امتزاز برمغنات البوتاسيوم ونواتج تفككه السطحية على فحم نفاية البن المضغوطة المسلفن

أ.د. يحيى وليد البزرة**

رشا المصطفى*

أ.د. ملك الجبة***

الملخص

كلست نفاية البن المضغوطة عند الدرجة 400°C لمدة 4 ساعات، وحُللت كيميائياً وكيمياً باستخدام مطيافية الأشعة السينية المتفلورة XRF. كما نشط الفحم مع الأوليوم لامتزاز برمغنات البوتاسيوم ونواتج تفككه السطحية. قيس تركيز برمغنات البوتاسيوم في المحاليل المدروسة باستخدام مطيافية الامتصاص الجزيئي (UV-VIS)، وُدرس تغير تركيز برمغنات البوتاسيوم الممتز مع الزمن فكانت حركية التفاعل السطحي من المرتبة الثانية الظاهرية، كما درس تغير التركيز الابتدائي لبرمغنات البوتاسيوم عند درجات الحرارة ($40-30-20^{\circ}\text{C}$)، طُبقت نماذج الامتزاز للانغمير وفريندلش وتيمكن، كما حسبت التوابع الترموديناميكية ΔS^0 ، ΔH^0 ، ΔG^0 التي أظهرت حدوث التفاعل السطحي مع برمغنات البوتاسيوم وأنه تلقائي وماص للحرارة. أخذت صورة مجهرية لسطح فحم نفاية البن المضغوطة باستخدام جهاز

* طالبة دكتوراه في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

*** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

المآهر الإلكتروني الماسح (SEM) واستخدمت مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية (EDX) لإآراء تحليل عنصري لسطح الفحم قبل الامتزاز وبعده. اعتماداً على نتائج الدراسات الطيفية والبنوية، اقترحت آلية عملية امتزاز برمغناات البوتاسيوم ونواآج تفككه على السطح الماز.

الكلمات المفتاحية: امتزاز - برمغناات البوتاسيوم - نفاية البن المضغوة - الأوليوم.

Characterizes of Potassium Permanganate Adsorption and its Surface Destruction Products on Sulfonated Compressed Coffee Residue

Rasha Almostafa^{*} Dr. Y. Walid AlBizreh^{}**

Dr. Malak ALJoubbeh^{*}**

Abstract

A compressed coffee residue was calcinated at the temperature of 400⁰C for 4 hours, , it was analyzed quantitatively and qualitatively using the X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy. The carbon was activated with oleum to adsorb potassium permanganate and its surface destruction products. The concentrations of potassium permanganate in the studied solutions were measured using UV-VIS spectrophotometer. The effect of contact time on the adsorption process was studied, it was found that the experimental data followed the pseudo second-order model. The change of potassium permanganate' initial concentration was also studied at the temperatures of 20- 30- 40⁰C. The Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were applied. In addition, the thermodynamic

^{*} Student for PHD in Department of Chemistry ,Faculty of Sciences ,Damascus University ,Syria.

^{**} Professor in Department of Chemistry ,Faculty of Sciences ,Damascus University ,Syria.

^{***} Professor in Department of Chemistry ,Faculty of Sciences ,Damascus University ,Syria.

parameters of the surface adsorption interaction ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 were calculated and showed that the surface interaction with potassium permanganate is endothermic and spontaneous . The surface morphology of compressed coffee residue carbon was studied using the Scanning Electron Microscope (SEM), and the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used for elemental analysis of carbon surface before and after adsorption. Based on spectral and morphological studies, a mechanism was proposed for potassium permanganate and its destruction products sorption on adsorbent surface.

Key word: adsorption, potassium permanganate, compressed coffee residue, oleum.

مقدمة:

تتعرض المياه السطحية والجوفية لتلوث معدني ناجم عن مصادر مختلفة، والسبب الرئيس لتلوث المياه هو المنشآت الصناعية والطبية التي تقوم بالتخلص من مياهها الملوثة عبر رميها في قنوات الصرف الصحي، لتصل في النهاية إلى المياه الجوفية والسطحية ومن ثم تنتقل إلى الإنسان.

يتوجب معالجة هذه النفايات باستعمال إحدى تقانات المعالجة المتوفرة (الامتزاز، الترسيب، الترسيب المشترك) وتعدُّ تقانة الامتزاز الأكثر انتشاراً، وذلك بسبب كلفتها المنخفضة وسهولة استخدامها حيث تعتمد هذه الطريقة على استخدام مادة مازة طبيعية أو صناعية وغالباً ما يستخدم الفحم الفعال [1].

ظهرت في السنوات الأخيرة أبحاثٌ تركز تركيزاً رئيساً على استعمال المواد الطبيعية ذات التكلفة المنخفضة كمادة مازة لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية [2]، إذ أجريت دراسات عديدة على المخلفات النباتية ذات السطوح الصلبة المسامية، والتي يمكن استخدامها بسهولة في تنقية المياه الملوثة بشكل عام مثل قشور الرز وأوراق الأشجار وأوراق الشاي وبقايا البن المطحون التي استخدمت كمادة مازة لإزالة آثار المعادن من المياه مثل معالجة مياه الصرف الصحي الحاوية على آثار المعادن حيث أجريت دراسة لامتزاز الرصاص الثنائي على البن المطحون غير المعالج الناتج عن نفايات المقاهي، وكانت سعة امتزازه لأيون الرصاص من المحلول المائي

78.95 mg/g [3].

كما استخدمت نفاية البن المضغوطة كمادة مازة لإزالة برمنغنات البوتاسيوم من محاليلها المائية. يستخدم برمنغنات البوتاسيوم طبيياً بشكل شائع كمطهر موضعي [4]، ومن استخداماته أيضاً معالجة المياه العادمة الصناعية والمياه الجوفية [5]، كما له تأثير في تطوير استراتيجية التطهير من خلال عمله كبديل للمطهرات الأخرى مثل الكلور [6]، لأن الأخير يتفاعل مع المواد العضوية الموجودة بالماء

ويشكل مركبات كيميائية سامة [7]، لذلك استخدم برمغنات البوتاسيوم على نطاق واسع لخواصه المؤكسدة فهو يقوم بأكسدة Fe^{2+} و Mn^{2+} [8]، وأكسدة أيون الزرنيخ (III) [9]، والتحكم بالطعم والرائحة [10] وإزالة الطحالب [11]، وإنقاص كمية المواد العضوية [12]، أي يؤكسد مجموعة واسعة من المواد العضوية واللاعضوية ويتم التخلص منها، وهو بدوره يرجع إلى MnO_2 في الوسط المعتدل أو القلوي الضعيف الذي يترسب ويزال إلى خارج المحلول [13]، وتخترس الأنسجة البشرية عند تفاعلها مع البرمغنات بتراكيز مرتفعة (كمطهر)، أي له تأثير مشابه لفعل الحموض، كما يسبب تهيجاً حاداً للعين عند تلامسه معها والتهاب للملحمة وتلف للقرنية، وقد دُرس امتزاز برمغنات البوتاسيوم على فحم حبيبي، نُشط فيزيائياً بالبخار وثنائي أكسيد الكربون عند الدرجة (1100-700°C) مع تركيز متغير من برمغنات البوتاسيوم (200-50ppm) ولمدة ساعتين عند الدرجة 27°C، فكانت سعة الامتزاز الأعظمية حسب لانغمير $a_m=57.47mg/g$ [6].

الهدف من العمل

- تحضير مادة مازة من فحم نفاية البن المضغوطة بعد معالجتها بالأوليوم
- 1- استخدامها لامتزاز برمغنات البوتاسيوم.
- 2- توصيف نوع الامتزاز بإجراء تحليل طيفي (EDX).

المواد المستخدمة

- برمغنات البوتاسيوم، نقاوته 99%، Riedel-deHaen.
- نفاية البن المضغوطة من نفايات محلية.
- الأوليوم: مصفاة حمص.
- كلوريد الباريوم $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ، نقاوته 99%، Riedel-deHaen.
- هيدروكسيد الصوديوم NaOH، نقاوته 98-100%، Panreak.
- حمض الخل CH_3COOH ، نقاوته 99.5-100%، Panreak.

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطيافية UV-VIS : UV-VIS spectrometer PG instruments T 80+ LTD.
- جهاز الأشعة السينية X.R.F (X-Met 5100-Oxford Instrument) .
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء Jasco FT-IR- 4200 .
- مسعر حراري T LAUD .
- فرن تجفيف K & H industries, Damascus, Syria .
- مرمدة K & H, serial NO: 030509 .
- ميزان حساس: Sartorius ED 2245, d=0.1 mg .
- جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM (VEGA// Xmu) المرفق بجهاز تحليل عنصري (EDAX-AMETEX) .

1- تحضير العينة:

1-1- تكلّيس نفاية البن المضغوطة:

أخذ 40.0g من نفاية البن المضغوطة المجففة عند الدرجة 100°C حتى ثبات وزنها، لُفَّت بورق ألومنيوم وعُزلت عن الهواء بالبازلت ضمن أسطوانة حديدية (استعملنا البازلت كطبقة فاصلة في الأسطوانة المغلقة) لمدة 4 ساعات عند الدرجة 400°C، فكان وزن الفحم الناتج بعد تكلّيسه 10.8g، وحسبت النسبة المئوية للتكلّيس من العلاقة:

$$\text{النسبة المئوية للتكلّيس} = \left(\frac{\text{الوزن النهائي بعد التكلّيس}}{\text{الوزن الابتدائي للعينة}} \right) \times 100$$

فكانت 26.9%، كما قيس الحجم الحبيبي للفحم الناتج بالمناخل فكانت النسب المئوية للحبيبات حسب المناخل المستخدمة مبينة في الجدول (1).

الجدول (1): النسب المئوية للحبيبات المتواجدة في العينة المدروسة

الحجم الحبيبي	630µm < %	200µm	100µm
النسبة المئوية المتواجدة	21%	12%	16%

ثم حلت عينة الفحم الناتجة كيميائياً وكمياً على جهاز الأشعة السينية المتفلورة XRF، ويبين الجدول (2) نتائج التحليل الكيفي والكمي لفحم نفاية البن المضغوطة.

الجدول (2): نتائج التحليل الكيفي والكمي لفحم نفاية البن المضغوطة

العنصر	التركيز (ppm)
K	14670.0±1730.0
Ca	4370.0±53.0
Mn	113.0±15.0
Fe	150.0±30.0
Ni	5.2>
Cu	44.4±4.7
Zn	30.7±3.8
Br	<1.85
Rb	17.8±2.3
Sr	10.2±1.3

تبين نتائج التحليل في الجدول (2) على احتواء الفحم على تركيز عالٍ من البوتاسيوم والكالسيوم وأقل العناصر تركيزاً في العينة هو البروم.

2-1- سلفنة فحم نفاية البن المضغوطة CCS:

أخذ 50.0g من فحم البن المطحون (في أرلينة موصولة بزجاجات غسل) ونقط عليه 50ml من الأوليوم بواسطة قمع الفصل (مع التحكم بإمراره خلال فترة زمنية قدرها ساعة تقريباً بحيث يخرج الفائض من غاز SO_3 الناتج من إنزال الأوليوم على الفحم إلى زجاجات الغسل وذلك تحت ساحة الهواء)، عُزلت العينة لمدة 24 ساعة فأصبح وزنها 146.0g ثم غُسلت بالماء المقطر حتى زوال الكبريتات من الرشاحة وجُفِّت

عند الدرجة 100°C فكان وزنها بعد التجفيف 44.1g أما مردود السلفنة النهائية فكان 88.3% وحُسب من العلاقة:

$$\text{مردود السلفنة} = \left(\frac{\text{الوزن النهائي بعد والسلفنة التجفيف}}{\text{الوزن الابتدائي للعينة}} \right) \times 100$$

كما قيس الحجم الحبيبي للعينة المسلفنة الناتجة بالمناخل فكانت النسب المئوية للحبيبات حسب المناخل المستخدمة موضحة في الجدول (3).

الجدول(3): النسب المئوية للحبيبات المتواجدة في العينة المدروسة

الحجم الحبيبي	$630\mu\text{m} < \%$	$\% < 630\mu\text{m}$	$200\mu\text{m}$	$100\mu\text{m}$
النسبة المئوية المتواجدة	16%	58%	10%	16%

وقد نُشط سطح الفحم الناتج من نفاية البن المضغوطة بالأوليوم بسبب إمكانية وجود مراكز قلووية على سطحه تعيق امتزاز البرمنغانات، وتبين ذلك من خلال نقع 0.5g من المادة مع 10ml من حمض الخل 0.05M لمدة ثلاثة أيام فقد قلَّ تركيز الحمض بعد نقعه مع المادة، وحُسب عدد المراكز القلووية على سطح المادة المدروسة من خلال الفرق في تركيز الحمض قبل نقعه مع المادة وبعده (تركيز الرشاحة الناتجة من النقع بالمولية) فكانت $3.20 \times 10^{20} \text{ Basic Site/g}$ وذلك من خلال العلاقة الآتية:

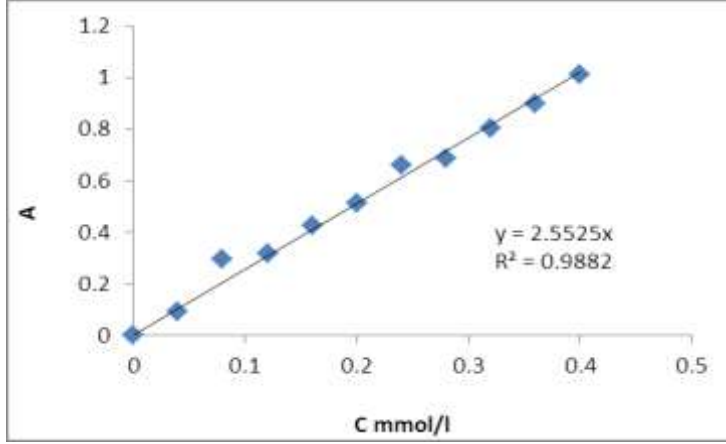
$$\text{عدد المراكز القلووية السطحية} = \left[\frac{\text{تركيز الرشاحة الناتجة}}{\text{وزن الكربون}} \right] \times \text{الحجم بالليتر (0.01L)}$$

$$10^{23} \times 6.023 \times$$

2- طريقة تعيين برمنغانات البوتاسيوم بمطيافية UV-VIS:

حُضرت سلسلة معيارية من محلول برمنغانات البوتاسيوم المحضر 0.01mol/L بتركيز مختلف ومُدَّت بالماء المقطر باعتباره محلولاً شاهداً، وباستخدام خلية

زجاجية ثخانتها 1cm حيث أُجري مسح طيفي في المجال VIS من 800-400nm لتعيين طول الموجة الأعظمي، فكانت $\lambda_{\max}=524\text{nm}$ [14].
 يبين الشكل (1) المنحني العياري لبرمنغنات البوتاسيوم ضمن المجال (0.40-0.04mmol/l) حيث ($R^2=0.988$)، ومنها عُين تركيز محلول برمنغنات البوتاسيوم المجهول.



الشكل (1): امتصاصية محلول برمنغنات البوتاسيوم بدلالة تركيزه

النتائج والمناقشة:

1- دراسة امتزاز برمنغنات البوتاسيوم على نفاية فحم البن المضغوطة المسلفنة .CCS

1-1- دراسة تأثير زمن التماس في الكمية الممتزة لبرمنغنات البوتاسيوم باستخدام نفاية فحم البن المضغوطة المسلفنة .CCS

دُرس تغير تركيز برمنغنات البوتاسيوم التوازني بتغير الزمن بعد نقع 0.01g من المادة المازة مع 5ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحضر دون تحريك في درجة حرارة المخبر، فكانت المعطيات موضحة في الجدول (4).

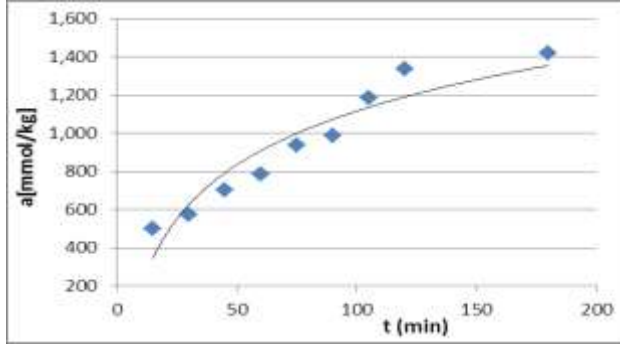
الجدول (4): تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة بدلالة الزمن (V=5ml, m=0.01g)

t/a	ln (a _e -a)	t ^{1/2}	a [mmol/kg]	C [mmol/l]	C ₀ [mmol/l]	t (min)
0.0300	6.824	3.873	500.0±3.3	23.950	24.950	15
0.0522	6.739	5.477	575.0±2.1	23.800		30
0.0643	6.579	6.708	700.0±8.4	23.550		45
0.0764	6.454	7.746	785.0±4.8	23.300	24.870	60
0.0802	6.184	8.660	935.0±12	23.000		75
0.0914	6.075	9.487	985.0±13.4	22.900		90
0.0886	5.460	10.247	1185.0±2.0	22.500		105
0.0899	4.443	10.954	1335.0±13.4	22.200		120
0.1268	-	13.416	1420.0±17.6	21.950	24.790	180

حيث $a_e=1420.0\text{mmol/kg}$ أعلى كمية ممتزة تجريبية عند التوازن، C_0 تركيز المحلول الابتدائي (mmol/l)، C : تركيز المحلول التوازني (mmol/l)، t : زمن التماس (min)، a : كمية المادة الممتزة على المادة المازة عند الزمن t (mmol/kg) وتحسب العلاقة الآتية:

$$a = [(C_0 - C) / m] \times V \quad (1)$$

حيث m : وزن المادة المازة المحضرة (g)، V : حجم المحلول (L). يظهر الشكل (2) تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة مع تزايد زمن التماس لعينة نفاية فحم البن المصغوظة المسلفنة CCS.



الشكل (2): تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة مع تغير زمن التماس ($V=5\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$)

يلحظ من الشكل (2) تزايد ظاهري لكمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة بدءاً من 15 دقيقة حتى 120 دقيقة ثم ثبات نسبي للكمية الممتزة بعد ذلك مع الزمن، لذلك اعتمدت ساعتان لدراسة تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة عند درجات الحرارة المختلفة.

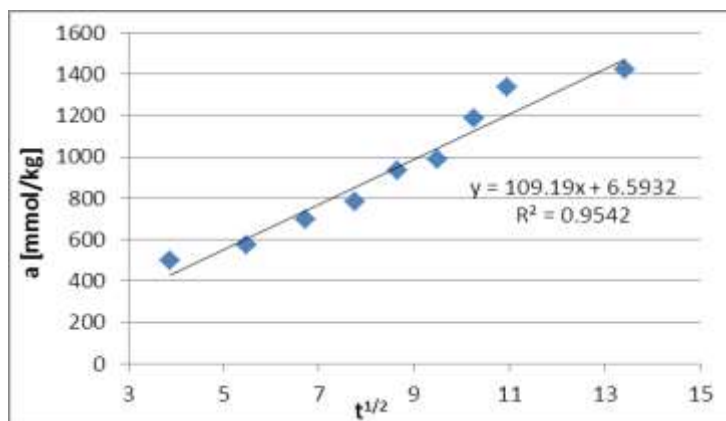
1-1-1- تعيين المرحلة المحددة لسرعة امتزاز برمنغنات البوتاسيوم بدراسة حركية

امتزازه على المادة المازة المحضرة CCS:

طبقت معادلة الانتشار الداخلي بين الجزئيات [15] على البيانات الامتزازية الموضحة في الجدول (4)، من العلاقة الآتية:

$$a = k t^{1/2} + I \quad (2)$$

حيث تمثل k ثابت سرعة الانتشار الداخلي، I ثابت يمثل سماكة طبقة الانتشار، t زمن التماس، ويوضح الشكل (3) تغير الكمية الممتزة بدلالة زمن التماس وفق العلاقة (2).



الشكل (3): تغير الكمية الممتزة بدلالة زمن التماس ($V=5\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$)

يبين الشكل (3) أن البيانات تعطي خطأ مستقيماً واحداً لا يمر من المبدأ، حيث كانت ($k=109.19\text{mmol}/(\text{h}^{1/2}.\text{kg})$ و $I=6.593\text{mmol}/\text{kg}$ و $R^2=0.954$ ، وهذا يدل على أن المرحلة الانتشارية ليست لوحدها المرحلة المحددة للسرعة، وإنما هناك عوامل أخرى تؤثر في عملية الامتزاز.

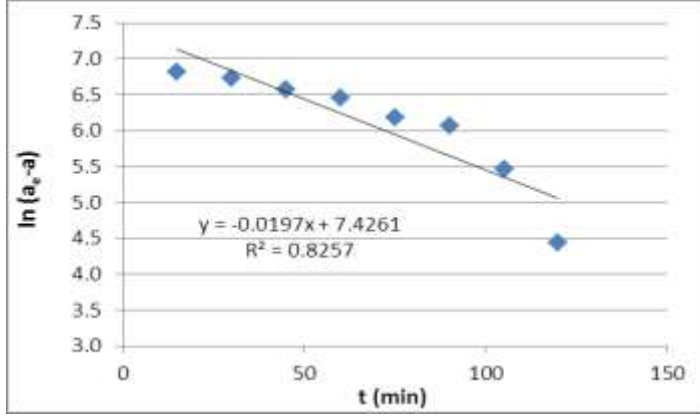
2-1-1- دراسة حركية امتزاز برمنغنات البوتاسيوم على المادة المازة المحضرة وفق علاقتي المرتبة الأولى والثانية الظاهرية :

عند تطبيق علاقة حركية المرتبة الأولى الظاهرية للتفاعل بالشروط السابقة نفسها وفق علاقة لاجيرجرين (Lagergren) [16] الآتية:

$$\ln (a_e - a) = \ln a_{1e} - k_1 t \quad (3)$$

حيث a_{1e} الكمية الممتزة العظمى عند التوازن، a_e الكمية الممتزة التجريبية العظمى عند التوازن، a الكمية الممتزة عند الزمن t [mmol/kg]، k_1 ثابت سرعة تفاعل المرتبة الأولى الظاهرية (h^{-1}).

ويوضح الشكل (4) تغير $\ln (a_e - a)$ بدلالة زمن التماس وفق علاقة لاجيرجرين.

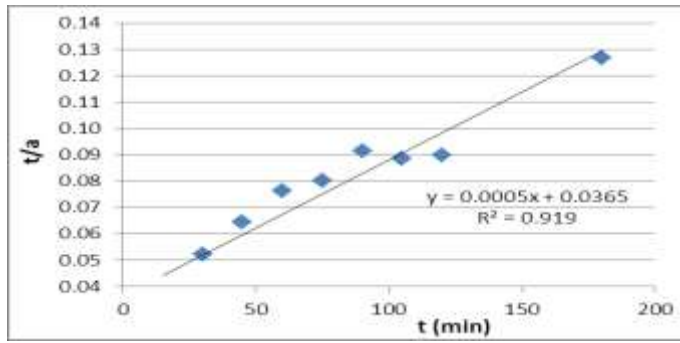


الشكل (4): تغير $\ln(a_e - a)$ بدلالة زمن التماس ($V=5\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$)

وعند تطبيق حركية المرتبة الثانية الظاهرية [17] الآتية:

$$t/a = 1/(k_2 a_2^2) + (1/a_2) t \quad (4)$$

حيث a_2 الكمية الممتزة العظمى للمرتبة الثانية الظاهرية عند التوازن $[\text{mmol/kg}]$ ،
 a الكمية الممتزة عند الزمن t $[\text{mmol/kg}]$ ، k_2 ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية
الظاهرية $(\text{kg} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ ، ويوضح الشكل (5) تغير t/a بدلالة زمن التماس وفق
العلاقة (4).



الشكل (5): تغير t/a بدلالة زمن التماس ($V=5\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$)

يلحظ من الشكل (5) تطابق مقبول للمعطيات التجريبية مع معادلة حركية التفاعل
من المرتبة الثانية الظاهرية حيث يمكن اعتبار عملية امتزاز برمغنات البوتاسيوم

على الفحم المحضر تتبع حركية التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية لتقارب قيمة $a_2=2000.0\text{mmol/kg}$ المحسوبة نظرياً من قيمتها التجريبية $a_e=1420.0\text{mmol/kg}$ ، إضافة إلى أن قيمة $R^2=0.919$ أعلى من قيمتها لمعادلة التفاعل من المرتبة الأولى الظاهرية $R^2=0.825$ ، وكان ثابت السرعة الظاهري $k_2=6.85 \times 10^{-6} (\text{kg} \cdot \text{mmol}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$.

2-1- دراسة تغير الكمية الممتزة لبرمنغنات البوتاسيوم بدلالة تغير كمية المادة المازة المحضرة CCS:

دُرِسَ تغير تركيز برمنغنات البوتاسيوم التوازني بتغير كمية المادة المازة لنفاية فحم البين المضغوطة المسلفنة CCS بعد نقع عدة وزنات من المادة المازة مع 5ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم الابتدائي المحضر $C_0=27.326\text{mmol/l}$ دون تحريك لمدة ساعتين، فكانت المعطيات موضحة في الجدول (5).

الجدول (5): تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة بتغير كمية المادة المازة المحضرة (CCS)

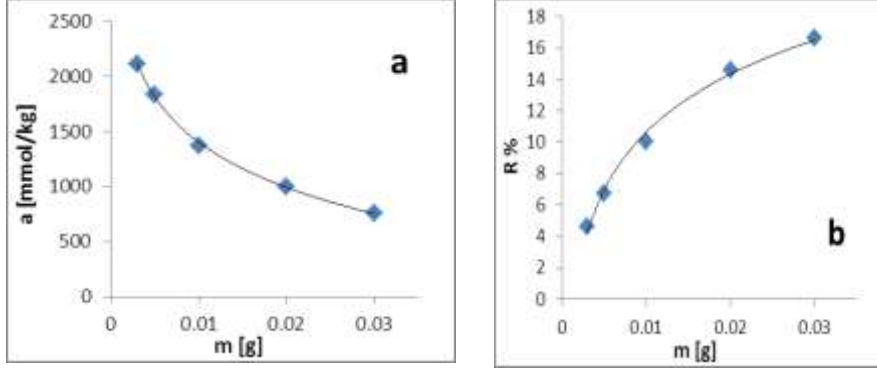
($T=24^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{h}$, $V=5\text{ml}$, $C_0=27.326\text{mmol/l}$)

R %	a [mmol/kg]	C_{ads} [mmol/l]	C [mmol/l]	m [g]
4.633	2110.00±25.9	1.266	26.060	0.003
6.719	1836.00±18.3	1.836	25.490	0.005
10.049	1373.00±13.4	2.746	24.580	0.010
14.587	996.00±12.7	3.986	23.340	0.020
16.636	757.67±10.6	4.546	22.780	0.030

حيث: **m**: وزن المادة المازة المحضرة (g)، **C**: تركيز برمنغنات البوتاسيوم التوازني (mmol/l)، **C_{ads}** : تركيز برمنغنات البوتاسيوم الممتز (mmol/l)، **a**: كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة (mmol/kg)، **R%**: النسبة المئوية لإزالة برمنغنات البوتاسيوم والمحسوبة من العلاقة:

$$100 \times \left(\frac{\text{التركيز الممتز}}{\text{التركيز الابتدائي}} \right) = \text{النسبة المئوية لإزالة البرمنغنات}$$

يبين الشكل (6) تغير كمية برمغنات البوتاسيوم الممتزة والنسبة المئوية لإزالته بتغير كمية المادة المازة المحضرة.



الشكل (6): a: تغير كمية برمغنات البوتاسيوم الممتزة بتغير كمية المادة المازة المحضرة
b: تغير النسبة المئوية لإزالة برمغنات البوتاسيوم بتغير كمية المادة المازة المحضرة

$$(T=24^{\circ}\text{C}, t=2\text{h}, V=5\text{ml}, C_0=27.326\text{mmol/l})$$

يلحظ من الشكل (6) تزايد في النسبة المئوية لإزالة برمغنات البوتاسيوم من المحلول مع ازدياد كمية المادة المازة المحضرة كما تناقصت الكمية الممتزة لبرمغنات البوتاسيوم بازدياد كمية المادة المازة.

3-1- دراسة تغير امتزاز برمغنات البوتاسيوم عند درجات حرارة مختلفة على المادة المازة المحضرة CCS وتطبيق نماذج الامتزاز عليها:

جرى قياس تغير الكمية الممتزة برمغنات البوتاسيوم (a) بدلالة تغير تركيزه التوازني (C) عند نقع 0.01g من المادة المازة مع 5ml من محلول برمغنات البوتاسيوم مختلف التراكيز الابتدائية ضمن المجال (24-5mmol/l) ولمدة ساعتين عند درجات الحرارة (40,30,20°C) دون تحريك.

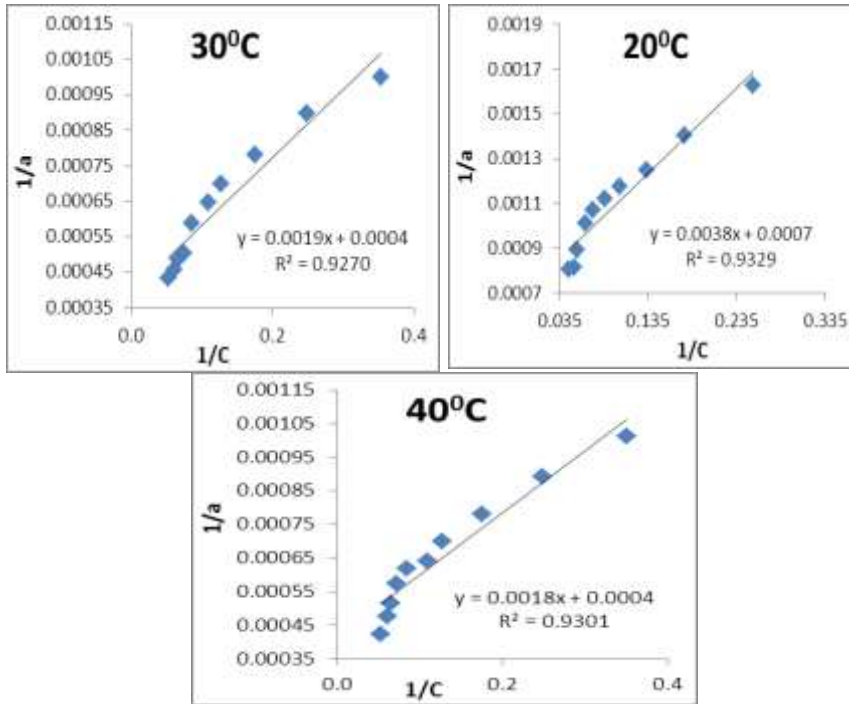
1-3-1- دراسة النتائج حسب معادلة لانغمير Langmuir:

تعطى معادلة متساوي درجة الحرارة لانغمير [18] لامتزاز جزيء يرتبط بموقع فعال باعتبار أن سطح الماز متجانس بالعلاقة الآتية:

$$\theta = a/a_m = (K_L C) / (1+K_L C) \quad \Rightarrow \quad (K_L a_m C) / (1+K_L C)$$

$$1/a = [1/(K_L a_m C)] + (1/a_m) \quad (5)$$

حيث تمثل C تركيز المحلول التوازني (mmol/l)، a كمية المادة الممتزة على المادة المازة عند التوازن (mmol/kg)، a_m الكمية الأعظمية للمادة الممتزة عندما تشكل طبقة أحادية على السطح الماز (mmol/kg)، K_L ثابت لانغمير (l/mmol)، عند تمثيل النتائج التجريبية بيانياً حسب معادلة لانغمير حصلنا على الشكل (7).



الشكل (7): تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة بتغير تركيزه التوازني حسب معادلة لانغمير عند درجات الحرارة المدروسة ($V=5\text{ml}$, $t=2\text{h}$, $m=0.01\text{g}$)

وأدرجت قيم معاملات الامتزاز المحسوبة تجريبياً حسب معادلة لانغمير في الجدول (6).

الجدول (6): قيم معاملات الامتزاز حسب معادلة لانغمير عند درجات الحرارة المدروسة

R_L	C_0 [mol/L]	R^2	K_L (L/mol)	a_m [mmol/kg]	T ($^{\circ}C$)
0.180	0.02466	0.932	184.2	1428.0	20
0.168	0.02352	0.927	210.5	2500.0	30
0.160	0.02352	0.930	222.2	2500.0	40

تدل قيم R^2 في الجدول (6) على توافق المعطيات التجريبية حسب متساوي درجة الحرارة لانغمير عند كل درجة حرارة مدروسة، ويلاحظ أن سعة الطبقة الأحادية الأعظمية حسب لانغمير أكبر من سعتها التجريبية $a_e=1420.0\text{mmol/kg}$ أي أن هناك مراكز فعالة سطحية شاغرة، وبما أن قيم R_L تقع ضمن المجال $0 < R_L < 1$ فتكون معادلة لانغمير مقبولة حسب المرجع [18] حيث $R_L=1 / (1+(K_L C_0))$. وبمقارنة سعة الطبقة الأحادية الأعظمية حسب لانغمير $a_m=57.47\text{mg/g}$ عند الدرجة $27^{\circ}C$ لامتزاز البرمغنات على الفحم (activated charcoal) المنشط فيزيائياً بثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء ضمن المجال ($1100-700^{\circ}C$) [6]، مع سعة الطبقة الأعظمية حسب التجربة العملية عند الدرجة $30^{\circ}C$ فإن $a_m=2500\text{mmol/kg}=395\text{mg/g}$ أي أن المادة المازة المستخدمة في دراستنا أفضل بحوالي سبع مرات من الدراسة [6].

1-3-2- دراسة النتائج حسب معادلة فريندلش Freundlich:

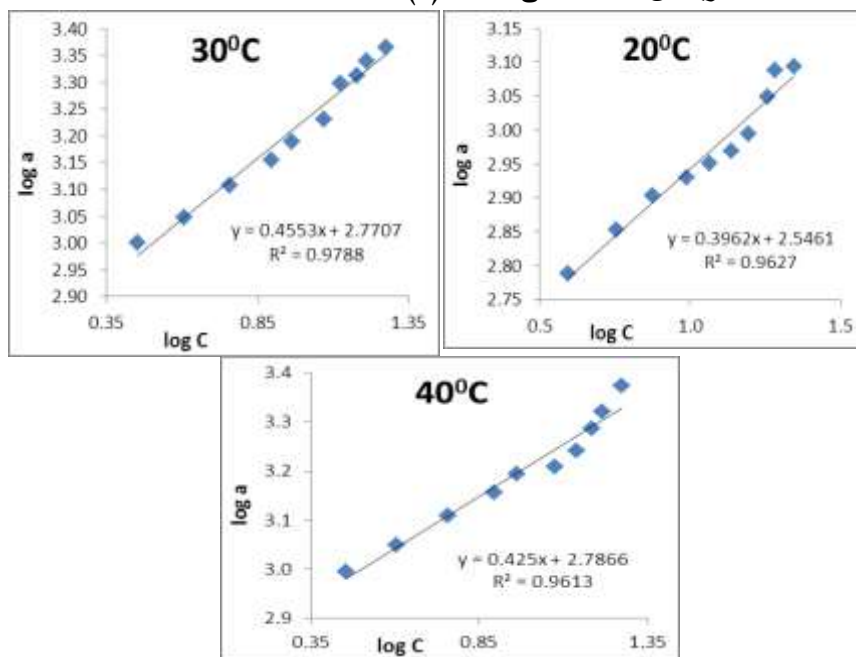
يُعبّر عن معادلة فريندلش المطبقة على السطوح غير المتجانسة بالإضافة لامتزاز متعدد الطبقات [18]

$$a = K_f \cdot C^{1/n}$$

$$\log a = [(1/n) \times \log C] + \log K_f \quad (6)$$

حيث تمثل C تركيز المحلول التوازني (mmol/l)، a كمية المادة الممتزة على المادة المازة عند التوازن (mmol/kg)، K_f ثابت فريندلش ويعد قياساً لشدة الامتزاز، $1/n$

عامل عدم التجانس ويعد قياساً لشدة الامتزاز، عند تطبيق المعطيات التجريبية بيانياً حسب معادلة فريندلش حصلنا على الشكل (8)



الشكل (8): تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة بتغير تركيزه التوازني حسب معادلة فريندلش عند درجات الحرارة المدروسة ($V=5\text{ml}$, $t=2\text{h}$, $m=0.01\text{g}$)

حيث يلحظ من الشكل (8) تطابقاً مقبولاً مع معادلة فريندلش عند تغير التركيز الابتدائي لبرمنغنات البوتاسيوم في المحلول، وكانت قيم معاملات الامتزاز المحسوبة تجريبياً حسب معادلة فريندلش موضحة في الجدول (7).

الجدول (7): قيم معاملات الامتزاز حسب معادلة فريندلش عند درجات الحرارة المدروسة

R^2	K_f ($\text{lit}^{1/n}/[\text{kg} \cdot (\text{mmol})^{(1-n)/n}]$)	n	T ($^{\circ}\text{C}$)
0.962	351.64	2.523	20
0.978	589.79	2.196	30
0.961	611.78	2.352	40

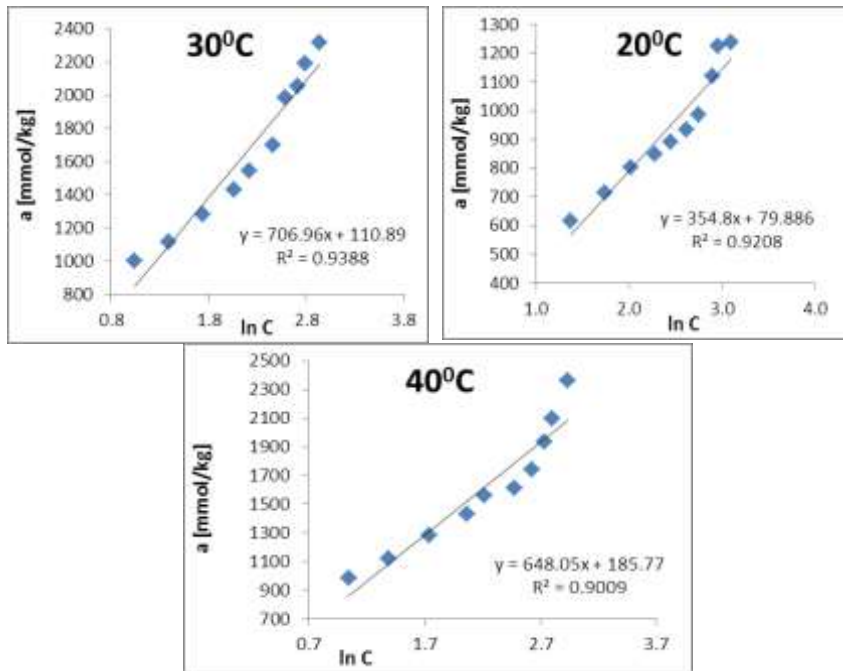
يبين الجدول (7) أن قيم R^2 مقبولة، والتي تدل على انطباق المعطيات التجريبية على متساوي درجة حرارة فريندلش عند كل درجة حرارة مدروسة.

3-3-1- دراسة النتائج حسب معادلة تيمكين Temkin:

يُعبّر عن نموذج تيمكين [18] بالعلاقة الآتية:

$$a = B \ln K_T + B \ln C \quad (7)$$

حيث تمثل C تركيز المحلول التوازني (mmol/l)، a كمية المادة الممتزة على المادة المازة عند التوازن (mmol/kg)، K_T ثابت توازن تيمكين، B ثابت متعلق بدرجة الامتزاز ($B=RT/b_T$) و b_T ثابت تيمكين، عند تطبيق المعطيات التجريبية بيانياً حسب معادلة تيمكين حصلنا على الشكل (9).



الشكل (9): تغير كمية برمنغنات البوتاسيوم الممتزة بتغير تركيزه التوازني حسب معادلة تيمكين عند درجات الحرارة المدروسة ($V=5\text{ml}$, $t=2\text{h}$, $m=0.01\text{g}$)

يلحظ من الشكل (9) تطابقاً مقبولاً مع معادلة تُمكن عند تغيير الكمية الممتزة لبرمنغنات البوتاسيوم مع تغيير تركيزه التوازني، وقد أُدرجت قيم معاملات الامتزاز المحسوبة تجريبياً حسب معادلة تُمكن في الجدول (8).

الجدول (8): قيم معاملات الامتزاز حسب معادلة تُمكن عند درجات الحرارة المدروسة

R ²	b _T	B (J/mol)	K _T (L/kg)	T (K)	T (°C)
0.920	6.865	354.8	1.2525	293	20
0.938	3.622	706.9	1.1698	303	30
0.900	4.015	648.0	1.3319	313	40

يوضح الجدول (8) أن قيم R² مقبولة، والتي تدل على تطابق مقبول للمعطيات التجريبية مع متساوي درجة حرارة تُمكن عند كل درجة حرارة مدروسة. يلحظ من قيم R² أن بيانات امتزاز برمنغنات البوتاسيوم على الفحم المحضر تتطبق بصورة أفضل على علاقة فريندلش مما يؤكد أن سطح الفحم المحضر غير متجانس.

4-1- تعيين التوابع الترموديناميكية للتفاعل السطحي:

عينت التوابع الترموديناميكية ΔG^0 و ΔH^0 و ΔS^0 للتفاعل السطحي بين جزيء برمنغنات البوتاسيوم و سطح المادة المازة بعد معالجتها بالأوليوم حيث حُسب تغيير طاقة جيبس الحرة باستخدام K_L ثابت لانغمير عند كل درجة حرارة مدروسة، من العلاقة:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (8)$$

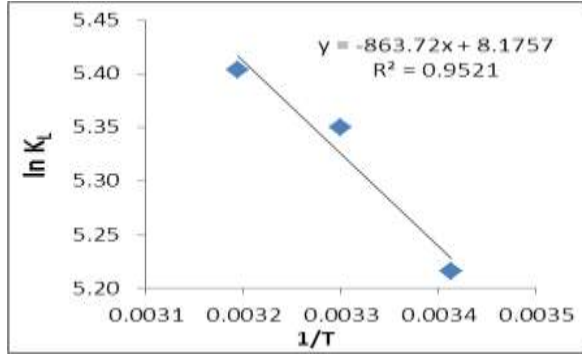
واستخدمت معادلة فانن هوف [19] لحساب تغيير أنتالبية التفاعل ΔH^0 :

$$\ln K_L = (-\Delta H^0 / RT) + (\Delta S^0 / R) \quad (9)$$

كما حُسب تغيير الأنتروبية ΔS^0 من العلاقة الآتية بعد حساب ΔH^0 و ΔG^0 :

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T \quad (10)$$

ومثل بيانياً تغيير قيم $\ln K_L$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة كما في الشكل (10).



الشكل (10) : تغير قيم $\ln K_L$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة

يبين الشكل (10) انطباق معادلة فانت هوف على قيم ثوابت لانغمير، ويكون عندها تغير الأنتالبية مساوياً $\Delta H = 7.180 \text{ kJ/mol}$ حسب قيم ثوابت لانغمير، ويبين الجدول (9) قيم التوابع الترموديناميكية لامتماز برمغنات البوتاسيوم على سطح المادة المحضرة حسب قيم ثوابت لانغمير.

الجدول (9): التوابع الترموديناميكية لامتماز برمغنات البوتاسيوم على سطح المادة

المحضرة CCS حسب قيم ثوابت لانغمير

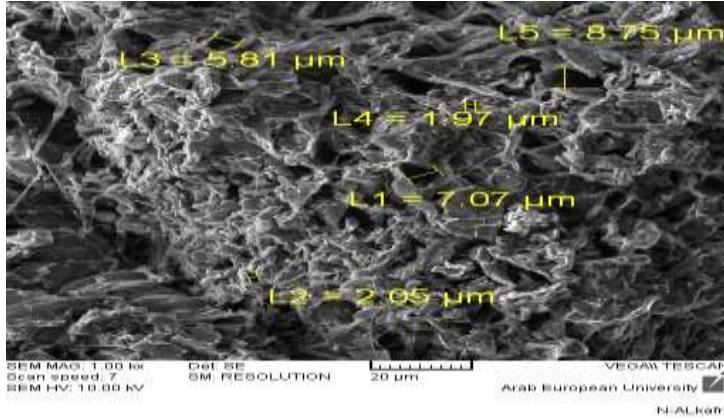
ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	$\ln K_L$	T (K)	T ($^{\circ}\text{C}$)
0.0679	-12.7062	7.180	5.2160	293	20
0.0682	-13.4761		5.3495	303	30
0.0679	-14.0616		5.4036	313	40

يظهر الجدول (9) تلقائية التفاعل باعتبار أن قيمة طاقة جيبس الحرة سالبة، ويكون التفاعل ماص للحرارة باعتبار أن تغير الأنتالبية موجب والامتزاز فيزيائي بسبب التغير الطفيف في ثابت لانغمير مع تزايد درجة الحرارة، ومن الممكن تفسير ذلك بتراكب عاملين مختلفين: أولهما هو أن الامتماز فيزيائي والثاني عن دور العامل

الانتشاري في حركية الامتزاز في السوائل حيث يكون الانتشار بطيئاً لذلك يتسرع بامتصاص الحرارة.

2- توصيف العينة المحضرة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM)

جرى تحليل العينة المدروسة بعد سلفنتها بالأوليوم باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM لتعيين طبيعة السطح وتحديد الأقطار المسامية للعينة المدروسة، فكانت الصورة معروضة في الشكل (11).



الشكل (11): صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لعينة فحم نفاية البن المضغوطة المسلفنة CCS

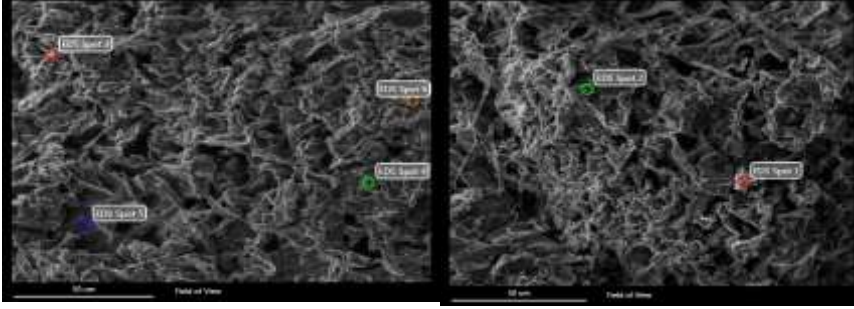
يلحظ من الشكل (11) أن سطح عينة الفحم المحضرة تحتوي على مسام بأقطار مختلفة حيث تتراوح أقطارها بين (1.97-8.75 μm) فبذلك يكون سطح العينة المدروسة حاوياً على تجاويف غير منتظمة ومسام واسعة مبعثرة من نمط مسام Macropores (لأنها أكبر من 50nm) وهذه المسام تمثل عاملاً مهماً للامتزاز، و من ثمّ يمكن تصنيفه على أنه سطح غير متجانس، ويؤكد ذلك انطباق البيانات الامتزازية على علاقة فريندلش.

3- توصيف العينة المحضرة باستخدام مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

1-3- توصيف العينة (CCS) قبل امتزاز البرمنغنات على سطحها باستخدام مطيافية (EDX):

حددت عدة نقاط لتعيين تراكيز العناصر المتواجدة على سطح العينة CCS كما في الشكل (12) لصور مجهر الإلكتروني الماسح SEM.



الشكل (12): صور SEM للنقاط المحللة في طيف EDX لعينة فحم نفاية البن المضغوطة المسلفنة CCS قبل امتزاز البرمنغنات على سطحها

ويبين الجدول (10) النسب المئوية الوزنية للعناصر المحللة الأكثر وفرة في النقاط المدروسة من العينة CCS قبل امتزاز البرمنغنات على سطحها، نستدل منها على وجود نسبة مئوية مرتفعة لعنصر الكربون بسبب احتواء العينة على كربوهيدرات وأشباه قلوياوات مثل (الكافئين) ومركبات آزوتية مثل (البروتينات) في تركيبها الكيميائي وذلك أيضاً مبرراً لظهور الأزوت بنسب مئوية جيدة في الأطياف [20]، بالإضافة لعنصري الكبريت والأكسجين الدالين على سلفنة السطح بالأوليوم.

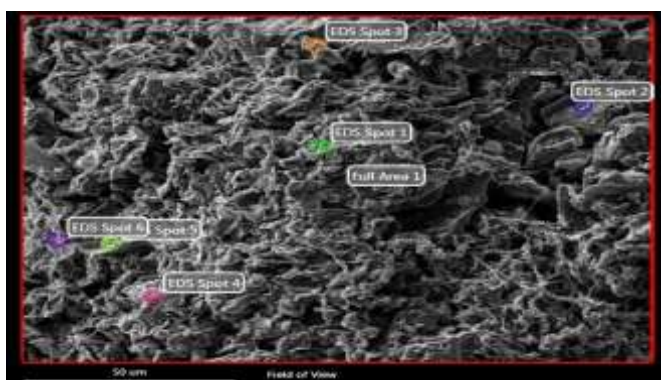
الجدول (10): النسب المئوية الوزنية للعناصر المحللة في النقاط المدروسة على سطح العينة CCS

متوسط النسبة المئوية	النقطة السادسة	النقطة الخامسة	النقطة الرابعة	النقطة الثالثة	النقطة الثانية	النقطة الأولى	Element
	Weight %						
61.33	64.07	67.64	62.67	64.07	53.37	56.16	C (K)
25.20	29.02	13.39	26.11	22.55	30.21	29.94	N (K)
15.32	3.96	0.10	7.25	6.53	15.77	12.35	O (K)
5.80	2.95	18.86	3.96	6.86	0.65	1.55	S (K)

حيث (K) دلالة على أن الالكترونات المهيجة من الطبقة K للعنصر المدروس .
يلحظ من الجدول (10) اختلاف في النسب المئوية الوزنية للعناصر المحللة نفسها في النقاط الست المدروسة لعينة فحم نفاية البن المسلفنة CCS فيكون سطح العينة المدروسة غير متجانس ويملك مواقع مختلفة في فعاليتها للامتزاز .

2-3- توصيف العينة CCS بعد امتزاز البرمنغنات على سطحها باستخدام مطيافية (EDX):

حددت عدة نقاط لتعيين تراكيز العناصر المتواجدة على سطح العينة CCS بعد امتزاز البرمنغنات على سطحها، كما في الشكل (13) لصورة مجهر الإلكتروني الماسح SEM.



الشكل (13): صورة SEM للنقاط المحللة في طيف EDX لعينة فحم نفاية البن المضغوطة المسلفنة CCS بعد امتزاز البرمنغنات على سطحها

ويوضح الجدول (11) النسب المئوية الوزنية للعناصر المحللة الأكثر وفرة في النقاط المدروسة من العينة CCS بعد امتزاز البرمغنات على سطحها، نستنتج منها وجود عنصرَي الكربون والأزوت لاحتواء العينة كما ذكرنا على أشباه قلويات ومركبات آزوتية في تركيبها الكيميائي [20]، وعنصري الكبريت والأكسجين يعودان لعملية السلفنة بالأوليوم، أما وجود المنغنيز بنسب مرتفعة في بعض النقاط والبوتاسيوم فيدلان على امتزاز البرمغنات ($KMnO_4$) على سطح العينة CCS.

الجدول (11): النسب المئوية الوزنية للعناصر المحللة في النقاط المدروسة على سطح العينة

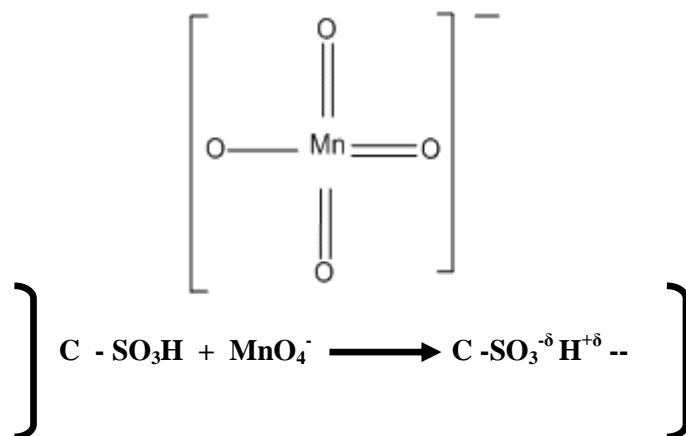
CCS بعد امتزاز البرمغنات على سطحها

متوسط النسبة المئوية	النقطة السادسة	النقطة الخامسة	النقطة الرابعة	النقطة الثالثة	النقطة الثانية	النقطة الأولى	Element
	Weight %						
36.19	15.42	38.09	41.27	28.88	49.17	44.34	C (K)
11.63	4.45	10.93	16.73	2.56	21.14	14.00	N (K)
16.17	22.10	18.62	16.91	9.43	17.79	12.20	O (K)
2.68	0.77	1.66	1.67	9.33	0.86	1.82	S (K)
4.97	5.18	3.92	3.42	11.73	1.75	3.85	K (K)
28.33	52.08	26.76	20.01	38.07	9.29	23.79	Mn (K)

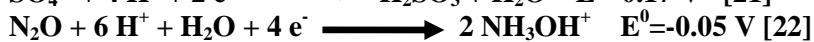
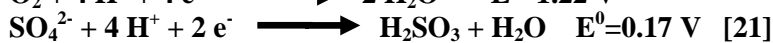
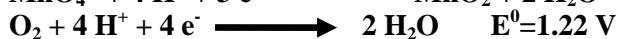
حيث (K) دلالة على أن الإلكترونات المهيجة من الطبقة K للعنصر المدروس. نستنتج من الجدول (11) اختلاف في النسب المئوية الوزنية للعناصر المحللة نفسها في النقاط الست المدروسة لعينة فحم نفاية البن المسلفنة CCS، أي أن سطح العينة المدروسة غير متجانس ويملك مواقع مختلفة في فعاليتها لامتزاز.

4- آلية التفاعل السطحي بين جزيء البرمغنات والسطح الماز المقترحة:

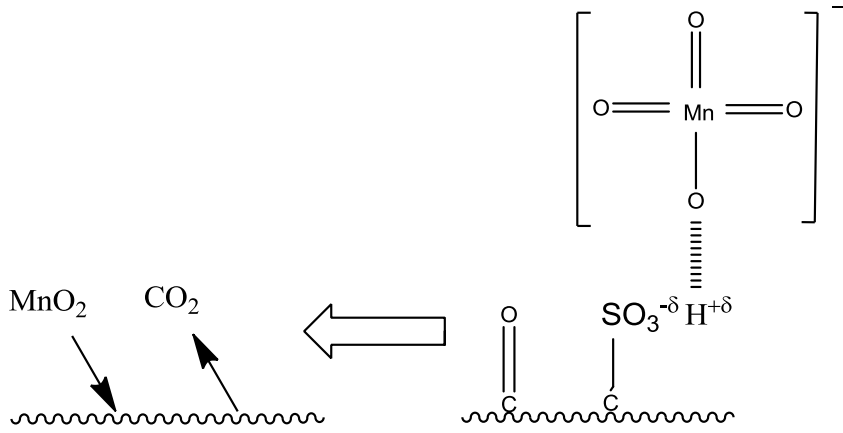
تسمح نتائج الدراسة المجهرية الطيفية والبنوية لتشتت طاقة الأشعة السينية (EDX) باستنتاج آلية امتزاز برمغنات البوتاسيوم على السطح الماز المدروس وذلك من خلال تشكيل رابطة هيدروجينية بينهما تختلف قوتها حسب شحنة الأيون المرتبط:



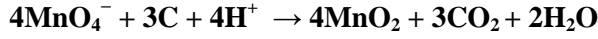
ولوحظ تناقص في متوسط النسب المئوية للعناصر (الكربون والازوت) بعد امتزاز البرمنغنات على سطحه، عما هو عليه قبل عملية الامتزاز (للعناصر نفسها)، مما يدلّ على إمكانية حدوث تفاعلات الأكسدة والإرجاع وذلك من خلال قيم كمونات الإرجاع القياسية E^0 لأنصاف تفاعلات الإرجاع المقترحة:



أي يمكن اقتراح حدوث تفاعلات أكسدة للأزوت والأكسجين والكربون والكبريت في مركباتهم وإرجاع للبرمنغنات إلى راسب أكسيد المنغنيز MnO_2 الذي ينحل في الأوساط المائية الحمضية، كما في الآلية الآتية المقترحة:



وتتوافق الآلية المقترحة مع المعادلة الآتية [24]:



وبذلك تم التخلص من برمغنات البوتاسيوم ونواتج إرجاعه (ثنائي أكسيد المنغنيز) من المخلفات الصناعية على سطح المادة المازة المحضرة، وإنتاج مادة حاوية على سطحها مراكز فعالة جديدة (مجموعات OH) من هيدروكسيد المنغنيز ($\equiv\text{Mn-OH}$) يمكن الاستفادة منها للتخلص من ملوثات أخرى، فقد ركزت بعض الدراسات على إرجاع البرمغنات إلى ثنائي أكسيد المنغنيز واستخدامه كمادة مازة لتنقية المحاليل المائية الملوثة. وذلك لأن ثنائي أكسيد المنغنيز له فعالية امتزازية عالية حيث يملك مجموعات هيدروكسيل سطحية فعالة ($\equiv\text{Mn-OH}$) [5] ومساحة سطحية كبيرة تبلغ $206\text{m}^2/\text{g}$ ، إذ دُرِسَ امتزاز الفسفات على ثنائي أكسيد المنغنيز من محاليل ملحية محضرة أو من ماء البحر [25]، كما تمت إزالة الزرنيخات من المحاليل المائية [26]، ودُرِسَ أيضاً على سطح ثنائي أكسيد المنغنيز المائي MnO_2 امتزاز حمض الدبالية (humic acid) [27]، وامتزاز أيونات المعادن الثقيلة مثل الكاديوم [28] والكوبالت والنيكل والنحاس والزنك [29].

الاستنتاجات:

- تزداد الكمية الممتزة من برمغنات البوتاسيوم مع الزمن حتى الثبات التقريبي بعد ساعتين من النقع، وكذلك تزداد مع ازدياد التركيز الابتدائي لبرمغنات البوتاسيوم.
- تبين أنّ حركية عملية الامتزاز من المرتبة الثانية الظاهرية.
- تناقصت الكمية الممتزة لبرمغنات البوتاسيوم بازدياد كمية المادة المازة حتى الثبات النسبي عند $m=0.01g$.
- توافقت البيانات الامتزازية بشكل جيد مع متساوي درجة حرارة الامتزاز لكل من لانغمير وفريندلش وتيمكن.
- حُسبت التوابع الترموديناميكية وتبين أن التفاعل تلقائي وماص للحرارة والامتزاز كيميائي.
- اقترحت آلية لامتزاز برمغنات البوتاسيوم ونواتج إرجاعه على السطح الماز.

المراجع References:

- 1- Rangabhashiyam S. A., 2014. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural by products, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398-414.
- 2- Mahmoodi N. M., Hayati B., Arami M., Lan C., 2011. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*, 268 , 117-125.
- 3- Azouaou N., Sadaoui Z., Mokaddem, H., 2014. Removal of lead from aqueous solution onto untreated coffee grounds: a fixed-bed column study, *Chemical Engineering Transactions*, 38, 151-156.
- 4- Kabera M, G., Street, A, R., Connolly, C., 2018. Ethnopharmacological use of potassium permanganate in South African traditional medicine, *SAMJ*, 108, 187-189.
- 5- Liu R., Liu H., Zhao X., Qu J., Zhang R., 2010. Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and in situ formed manganese dioxides adsorption: Cation blue as model pollutant, *Journal of Hazardous Materials*, 176. 926–931.
- 6- Verma K., R., Kapoor R., Gupta K. S., Chaudhari R. R., 2014. An efficient technique for removal of K^+ and MnO_4^- ions through adsorption in aqueous solution by using activated charcoal, *The Pharmaceutical and Chemical Journal*, 1(2):20-25.
- 7- Al- Zwean H. D., 2017. The effect of water treated with potassium permanganate ($KMnO_4$) and chlorine on some hygienic and physiological parameters in the local rabbits, *Journal of Entomology and Zoology Studies*; 5(3): 1554-1559.
- 8- Hedberg T., Wahlberg A. T., 1998. Upgrading of waterworks with a new biooxidation process for removal of manganese and iron, *Water Sci. Technol.* 37, 121–126.
- 9- Li N., Fan H, M., Johannes L, V., BasudebS., Yang Q, H., Huang P. C., 2007. Oxidation of As(III) by potassium permanganate, *J. Environ. Sci.* 19, 783–786.
- 10- Bruchet A., Duguet P. J., Suffe H. I., 2004. Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 33–41.

- 11- Chen J. J., Yeh H. H., 2005. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal, *Water Res.* 39, 4420–4428.
- 12- Huang C. K., Hoag E. G., Chheda P., Wody A. B., Dobbs M. G., 2002. Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate, *Chemosphere* 46, 815–825.
- 13- Ruthven D. M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption processes, Wiley, 1-7.
- 14- Adeeyinwo C. E., Okorie N. N., Idowu G. O., 2013. Basic Calibration of UV/ Visible Spectrophotometer, *International Journal of Science and Technology*, 2 (3), 247-251.
- 15- Weber GR.W., Morris J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J.Saint Eng. Div, Am. Soc, civil Eng*, 89(2), 31-59.
- 16- Lagergren S., 1998. About the theory of So-called adsorption of soluble substances. *Kung Vetensk, Acad, Hand*, 24, 1-39.
- 17- Ho Y. S., ME K. G., 2000. the kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res*, 34 (3), 735-742.
- 18- Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M., Dada O., 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{+2} Unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- 19- Daifullah A. A. M., Yakout S.M., Elreefy S. A., 2007. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 633–643.
- 20- Mussatto S. I., Machado E. M., Martins S., Teixeira A. J., 2011. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues, *Food Bioprocess Technol*, 4, 661–672.
- 21- شيخ حسين. ع.، الخيمي. أ.، كلاوي. ح.، كوريني. ع.، القدسي. ي.، سميئة. غ.، 1996. الكيمياء التحليلية، المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق.
22. <http://www.chemeddl.org/services/moodle/media/QBank/GenChem/Tables/EStandardTable.htm>, 25/2/2018.

- 23- Indrakanti, P, V., Kubickib, D, J., Schobert, H, H., 2009. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook, *Energy Environ. Sci*, 2, 745–758.
- 24- Wang, J, G., Yang, Y., Huang, Z, H., Kang, F., 2012. Synthesis and electrochemical performance of MnO₂/CNTs–embedded carbon nanofibers nanocomposites for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 75, 213–219.
- 25- Yao, W., Millero, J, F., 1996. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater, *Environ. Sci. Technol.* 30, 536–541.
- 26- Liu, P, R., Yuan, L, B., Li, X., Xia, J, S., Yang, L, Y., Li, B, G., 2006. The oxidative and adsorptive effectiveness of hydrous manganese dioxide for arsenite removal from aqueous solution, *High Technol. Lett.*, 12, 30–34.
- 27- Liu, P, R., Yang, L, Y., Li, B, G., He, J, W., Han, D, H., 2007. Adsorptive behaviors of humic acid onto freshly prepared hydrous manganese dioxides, *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 1,1–6.
- 28- Tripathy, S, S., Bersillon, J, L., Gopal, K., 2006. Adsorption of Cd²⁺ on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. *Desalination*, 194: 11–21.
- 29- Kanungo, S, B., Tripathy, S, S., Mishra, S, K., Sahoo, B, R., 2004. Adsorption of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple(1–1) electrolyte solutions. *J. Colloid Interf Sci*, 269: 11–21.

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق 2018/05/12.

تاريخ قبوله للنشر 2018/08/05 .