

دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح قشور البيض

عبد الفتاح محمد الخراز^{1*}، خالد مفتاح الشريف²، دعاء محمد الصول¹، لمياء عبد العاطي أبوشحمة¹، مروة علي سعد¹

¹ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا

² الهيئة الليبية للبحث العلمي، طرابلس، ليبيا

Corresponding Author*: Abdoalkherraz@sci.misuratau.edu.ly

Publishing date: 9/1/2025

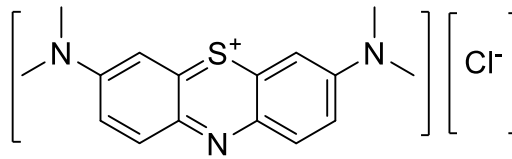
الملخص: تم في هذه البحث دراسة عملية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية باستخدام قشور البيض كمادة مازة. تم تقدير تركيز الصبغة قبل وبعد الامتزاز باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. وقد تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز، بما في ذلك الزمن، كمية المادة المازة، التركيز الابتدائي للصبغة، درجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغة. كما تم دراسة أيزوثيرمات الامتزاز والجوانب الترموديناميكية المرتبطة به. أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز كانت سريعة، حيث لم يتجاوز الزمن اللازم للوصول إلى الاتزان 15 min. كما لوحظ أن سعة الامتزاز تزداد مع تقليل كمية المادة المازة من 1 g إلى 0.1 g، بينما تزداد نسبة الامتزاز مع زيادة كمية المادة المازة. بالإضافة إلى ذلك، كانت سعة الامتزاز تتزايد مع زيادة التركيز الابتدائي للصبغة. كان نموذج أيزوثيرم الامتزاز متوافقاً مع نموذج فريندلش، وكان شكل الأيزوثيرم مشابهاً لشكل S وفقاً لتصنيف Giles. أظهرت النتائج أيضاً أن الامتزاز يقل مع زيادة درجة الحرارة، مما يشير إلى أن العملية طاردة للحرارة. ومن الناحية الترموديناميكية، كانت قيمة الطاقة الحرة (ΔG) موجبة، مما يدل على أن عملية الامتزاز غير تلقائية، وكانت قيمة الإنتالبي (ΔH) سالبة (-9.77 kJ/mol)، مما يؤكد على أن العملية طاردة للحرارة. كما تبين أن سعة وكفاءة الامتزاز تزداد مع زيادة قاعدية المحلول حتى تصل إلى $\text{pH} \approx 10.5$.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، مازات طبيعية، أزرق الميثيلين، الأيزوثيرم، التيرموديناميك.

1. المقدمة

يُعتبر التلوث من التحديات الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة، خصوصاً مع التقدم التكنولوجي المرتبط بالحياة المعاصرة. يحدث التلوث بأشكاله المختلفة، سواء كان في الهواء أو الماء أو التربة، نتيجة وجود مواد عضوية وغير عضوية ضارة، أو بسبب التغيير في نسب بعض المكونات الأساسية للبيئة عن مستوياتها الطبيعية، مما ينتج عن التدخلات البشرية أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية. وبما أن العالم يواجه خطر ندرة المياه، فقد تركزت الجهود على إيجاد حلول لإعادة استخدام المياه المستعملة [1]، وذلك من خلال تنقيتها من الملوثات العضوية وغير العضوية [2]. من بين أكثر الملوثات انتشاراً الأصباغ، التي تُستخدم على نطاق واسع في صناعات مختلفة مثل المنسوجات، المطاط، البلاستيك، الطباعة، الجلود، ومستحضرات التجميل. تُشير التقديرات إلى أن كمية كبيرة من هذه الأصباغ تُصرف في المياه مع النفايات الناتجة عن الصناعات النسيجية، مما يؤدي إلى إدخال كمية كبيرة من السموم إلى النظم المائية، وهذا بدوره يؤثر على الإنسان والحياة النباتية والحيوانية [3].

ظهرت الأصباغ منذ أكثر من 4000 عام، حيث كانت تُستخدم لصبغ القطع الفنية المصنوعة في تلك الفترة، وكانت تُستخرج من مصادر طبيعية [4]. تُعرّف الأصباغ بأنها مركبات عضوية معقدة، تتميز بألوان تُستخدم في تلوين المنسوجات والأطعمة والجلود وغيرها، وهي تقاوم التأثيرات الناجمة عن الغسيل، الضوء، الأكسجين، الأحماض، والقواعد [5]. تُصنّف الأصباغ إلى نوعين: أصباغ طبيعية، وهي ملونات عضوية تُستخلص من الكائنات الحية مثل النباتات، الحيوانات، والحشرات [6]، وأصباغ صناعية [7]. من ضمن الأصباغ التي تسهم في التلوث، صبغة الميثيلين الأزرق، التي تُستخدم بشكل واسع. هذه الصبغة هي مركب كيميائي حلقي غير متجانس، يحمل الصيغة الكيميائية $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ ، والصيغة البنائية الموضحة في الشكل 1، وهي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية). التعرض المستمر لهذه الصبغة قد يؤدي إلى مشاكل صحية عديدة، بما في ذلك حروق العين، الغثيان، القيء، صعوبة التنفس، التعرق، الشعور بالحرقان، ارتفاع ضغط الدم، وغيرها من المشكلات الصحية الأخرى. لذا، فإن معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغة يُعد أمراً بالغ الأهمية [8].



شكل 1: الصيغة البنائية لصبغة الميثيلين الأزرق [8]

من أبرز الطرق المستخدمة لتنقية المياه من الأصباغ هي تقنية الامتزاز، وهي ظاهرة تجمع جزيئات أو ذرات أو أيونات مادة معينة على سطح مادة أخرى [9]. تم اقتراح هذه التقنية لأول مرة من قبل كاييسر في عام 1881م [10]. تُستخدم تقنية الامتزاز على نطاق واسع في عدة مجالات، مثل الصناعات البتروكيمياوية، التطبيقات البيئية، والصيدلانية وغيرها [11، 12]. وبناءً على أنواع وطبيعة التفاعلات بين المادة المازة والمادة الممتزة، يحدث الامتزاز من خلال نوعين رئيسيين من القوى التي تربط المادة الممتزة بالسطح الماز، وهما الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي [13، 14].

يتأثر الامتزاز بعدة عوامل، منها طبيعة المادة الممتزة [15]، طبيعة السطح الماز [16، 17]، وتركيز المادة الممتزة [18]. هناك العديد من الدراسات التي تناولت عملية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين، حيث تم دراسة امتزاز هذه الصبغة على أسطح مواد صلبة نباتية [19-21]، وعلى سطح الكربون المنشط المحضر من مخلفات نباتية [22-25]، وكذلك على قشور البيض [26]. إضافة إلى ذلك، استُخدمت قشور البيض في امتزاز بعض الأصباغ الأخرى [27، 28] وبعض العناصر المعدنية [28، 29].

هدفت الدراسة الحالية إلى استكشاف إمكانية استخدام قشور البيض كمادة مازة طبيعية لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه الملوثة. تتضمن الدراسة تحديد الظروف المثلى لعملية الامتزاز بالنسبة لمجموعة من العوامل مثل زمن التلامس، حجم الحبيبات، كمية المادة المازة، تركيز الصبغة، الرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة. كما تشمل الدراسة تقييم أيزوثيرم وثرموديناميكية عملية الامتزاز وتحليل كفاءة وفعالية المادة المازة.

2. الجزء العملي

جمع المادة المازة وتجهيز السطح الماز

تم جمع المادة المازة المتمثلة في قشور البيض ذات اللون الأبيض، حيث تم غسلها جيداً بالماء المقطر، ثم تجفيفها وطحنها. بعد ذلك، تم نخلها باستخدام مناخل بأحجام مختلفة، تتراوح أحجام ثقبها بين 75 μm و 500 μm . تم استخدام الحبيبات ذات الحجم المحصور بين 200 و 250 μm بشكل رئيسي في هذا البحث [26].

تقدير تركيز الصبغة

تم تقدير تركيز الصبغة قبل وبعد الوصول إلى حالة الاتزان باستخدام جهاز قياس طيف امتصاص الأشعة المرئية من شركة JENWAY عند الطول الموجي الأعظم للصبغة ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$). تم تحديد الطول الموجي الأعظم من خلال دراسة تغير امتصاص تركيز ثابت للصبغة مقابل الطول الموجي في نطاق 600-700 nm. أما منحنى المعايرة للصبغة، فقد تم تحضيره برسم العلاقة بين امتصاص تراكيز قياسية للصبغة (1, 5, 10, 20, 30 ppm) عند λ_{max} مقابل تركيز تلك المحاليل القياسية [9].

دراسة امتزاز الصبغة والعوامل المؤثرة

دراسة تأثير زمن التلامس:

لدراسة هذا العامل، تم استخدام خمسة دوارق تحتوي كل منها على 30 مل من محلول الصبغة بتركيز 30 ppm. وُضعت الكؤوس في حمام مائي مزود بهزاز عند درجة حرارة 25°C لفترة زمنية كافية للوصول إلى الاتزان الحراري للمحلول. بعد ذلك، أُضيف إلى كل كأس 0.1 g من مسحوق المادة المازة بحجم حبيبات يتراوح بين 200 و 250 μm ، لتكون في تماس مع المحلول. تمت عملية الترشيح للمحاليل بعد فترات زمنية مختلفة، وتم قياس الامتصاص باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام المنحنى القياسي، تم حساب التركيز المتبقي (C_e) بعد الامتزاز. من خلال رسم العلاقة بين سعة الامتزاز (Q_e) أو النسبة المئوية للامتزاز (%) مقابل الزمن، تم تحديد الزمن المناسب للوصول إلى الاتزان للامتزاز [9].

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

حيث:

Q_e : هي سعة الامتزاز بوحدة mg/g

V: هي حجم محلول الصبغة المستخدم في الامتزاز بوحدة اللتر (L).

M: هي وزن المادة المازة بالجرام (g).

C_0 : هي التركيز الأصلي للصبغة بوحدة ppm.

C_e : هي التركيز المتبقي للصبغة بوحدة ppm.

دراسة تأثير كمية المادة المازة

تمت دراسة تأثير كمية المادة المازة على امتزاز الصبغة باستخدام خمسة دوارق، كل منها يحتوي على 30 ml من محلول الصبغة بتركيز 30 ppm. وُضعت الكؤوس في حمام مائي مزود بهزاز عند درجة حرارة 25 درجة مئوية لفترة زمنية كافية. بعد ذلك، أُضيفت كميات مختلفة من مسحوق المادة المازة إلى كل كأس، وهي: 0.1 g، 0.2 g، 0.4 g، 0.8 g، و 1 g على التوالي، بحيث تكون في تماس مع محلول الصبغة (حجم حبيبات المادة المازة يتراوح بين 200 و 250 μm). بعد مرور الفترة الزمنية اللازمة (المحددة سابقاً)، تمت عملية الترشيح للمحاليل، وتم قياس الامتصاص لمحلول الصبغة وحساب تركيزه بعد الامتزاز (C_e). من خلال رسم العلاقة بين سعة الامتزاز (Q_e) أو النسبة المئوية للامتزاز (%) مقابل كمية المادة المازة، تم تحديد الكمية المثلى للامتزاز [9].

دراسة تأثير التركيز وايزوثيرم الامتزاز

لدراسة تأثير التركيز على الامتزاز وإيجاد ايزوثيرم الامتزاز، تم استخدام ثمانية كؤوس تحتوي كل منها على 30 ml من محاليل قياسية للصبغة بتركيز مختلفة (1, 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200 ppm). وُضعت الكؤوس في تماس مع 0.1 g من مسحوق المادة المازة بحجم حبيبات يتراوح بين 200 و 250 μm ، ثم وُضعت في حمام مائي مزود بهزاز عند درجة حرارة 25 درجة مئوية. بعد مرور الفترة الزمنية اللازمة للامتزاز، تم ترشيح المحاليل وقياس الامتصاص لمحلول الصبغة باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام المنحنى القياسي، تم حساب تركيز الصبغة المتبقي (C_e)، ثم حساب سعة الامتزاز (Q_e) تم بعد ذلك رسم العلاقة بين سعة الامتزاز (Q_e) والتركيز الأصلي للصبغة، وكذلك بين سعة الامتزاز (Q_e) وتركيز الصبغة المتبقي (C_e). بالإضافة إلى ذلك، تم رسم العلاقة بين $\log Q_e$ و $\log C_e$ (المعادلة الخطية لفريندليش)، ورسم العلاقة بين (C_e/Q_e) و (C_e) معادلة لانجموير الخطية)، لدراسة تأثير التركيز وتحديد ايزوثيرم الامتزاز على التوالي [9].

دراسة تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية امتزاز الصبغة باستخدام محلول بتركيز 30 ppm وُضع 30 ml من هذا المحلول في كؤوس مختلفة، حيث تم ضبط درجة الحرارة لكل كأس على القيم التالية: 20°C، 25°C، 30°C، 40°C، و 55°C. أُضيف إلى كل كأس 0.1 g من مسحوق المادة المازة، الذي يتراوح حجم حبيباته بين 200 و 250 μm . تم وضع الأكواب في حمام مائي مزود بجهاز اهتزاز لمدة كافية لضمان الامتزاز الكامل. بعد انتهاء التجربة، تم ترشيح المحلول وقياس التركيز المتبقي للصبغة. تم حساب كمية الصبغة الممتزة والنسبة المئوية للامتزاز، ومن ثم حساب

ثابت الامتزاز K . بناءً على ذلك، تم حساب اللوغاريتم الطبيعي للثابت $\ln K$ ورسمت العلاقة بين $\ln K$ و $1/T$ (حيث T هي درجة الحرارة K) وفقاً لمعادلة فانت هوف [9]:

$$\ln K = \ln \frac{Q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

من خلال معادلة المستقيم المتحصل عليها وقيم ثابت الغازات (R) تم إيجاد الدوال الترموديناميكية (ΔH° ، ΔS° ، ΔG°). حيث:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني لمحلل الصبغة على الامتزاز

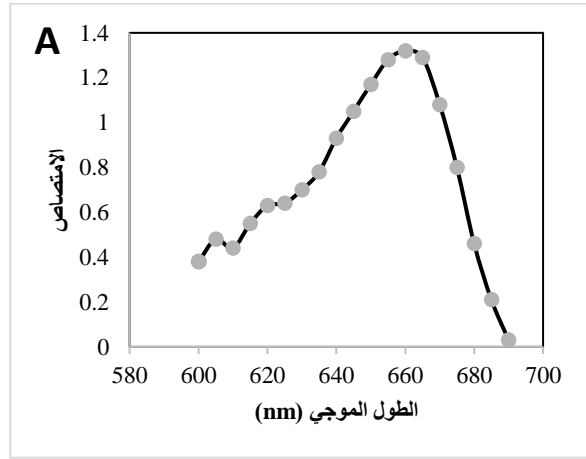
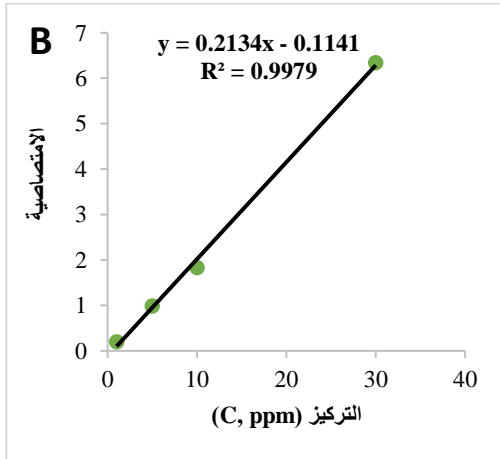
تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني لمحلل الصبغة على عملية الامتزاز في نطاق من القيم يتراوح بين 3.47 و 11.25، وذلك باستخدام قيم محددة للـ pH: 3.47، 4.01، 6.6، 10.22، و 11.25. تم ضبط الرقم الهيدروجيني لمحلل الصبغة باستخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجيني، وذلك بإضافة محلول حمض الهيدروكلوريك أو محلول هيدروكسيد الصوديوم حسب الحاجة. في هذه الدراسة، استخدم محلول الصبغة بتركيز 30 ppm وحجم 30 مل، و 1.0 غرام من مسحوق المادة المازة. وُضِعَ الدورق في حمام مائي مزود بجهاز اهتزاز عند درجة حرارة 25°C لمدة زمنية محددة مسبقاً. بعد انتهاء التجربة، تم ترشيح المحلول وقياس امتصاص الصبغة. تم تقدير تركيز الصبغة المتبقي باستخدام المنحنى القياسي، وحساب سعة الامتزاز والنسبة المئوية للامتزاز. ولتقييم تأثير الرقم الهيدروجيني على عملية الامتزاز، تم رسم العلاقة بين سعة الامتزاز ودرجة الحموضة لمحلل الصبغة.

3. النتائج والمناقشة

تحديد الطول الموجي الأعظم والمنحنى القياسي للصبغة

لتحديد الطول الموجي الأمثل لقياس تركيز الصبغة، أي الطول الموجي الذي يتم عنده تحقيق أعلى امتصاصية (λ_{max})، تم إجراء قياسات الامتصاص لعينة ذات تركيز محدد من الصبغة عند أطوال موجية متعددة باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis Spectrophotometer). يوضح الشكل (2A) طيف الامتصاص للصبغة الميثيلين الأزرق في النطاق المرئي، حيث يظهر بوضوح أن الطول الموجي الذي يتم عنده تسجيل أعلى امتصاصية هو 660 nm. سيتم استخدام هذا الطول الموجي في دراسات الامتزاز الخاصة بهذه الصبغة.

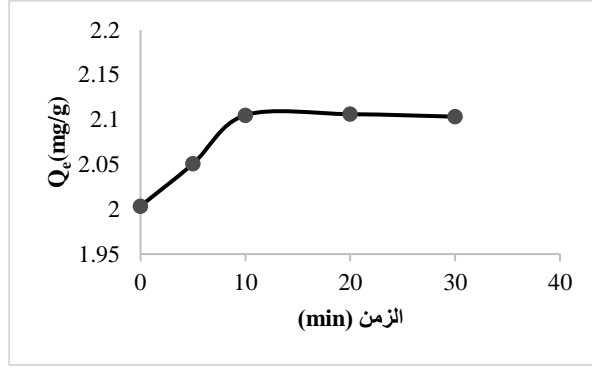
يوضح الشكل (2B) المنحنى القياسي للصبغة الميثيلين الأزرق، حيث تم قياس الامتصاص لسلسلة من المحاليل القياسية للصبغة (1-30 ppm)، عند الطول الموجي الذي تم تعيينه سابقاً، وتم رسم العلاقة بين الامتصاص مقابل التركيز، فتم الحصول على خط مستقيم له ميل مساوياً للامتصاصية لكل وحدة تركيز، وكانت قيمتها 0.2134/ppm.



شكل 2: (A) الطول الموجي الأعظم للصبغة الميثيلين الأزرق، (B) المنحنى القياسي للصبغة الميثيلين الأزرق

تحديد زمن الامتزاز للصبغة الميثيلين الأزرق

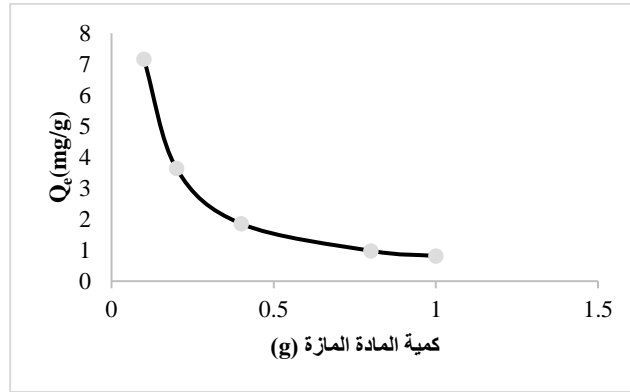
لتحديد زمن التلامس المناسب بين الصبغة والسطح الماز (زمن التوازن)، تم دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق بعد مرور أوقات مختلفة من بداية التلامس بينهما. يوضح الشكل (3) الزمن اللازم للوصول إلى توازن الامتزاز للصبغة. يُلاحظ من الشكل أن سعة الامتزاز تزداد مع مرور الوقت حتى تصل إلى 10 min ثم تستقر تقريباً. بناءً على ذلك، تم اعتماد زمن توازن للصبغة قدره 15 min.



شكل 3: تأثير الزمن على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق.

تحديد كمية المادة المازة

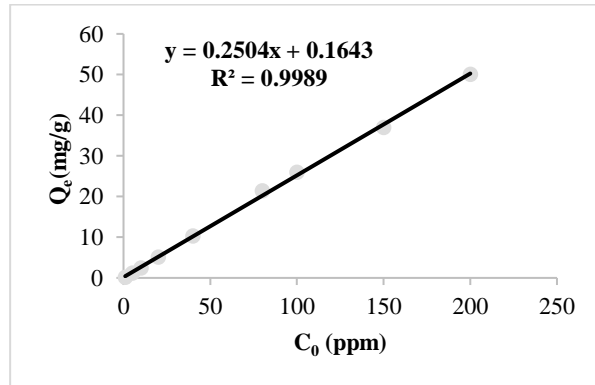
يوضح الشكل (4) نتائج دراسة تأثير كمية المادة المازة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح مسحوق قشور البيض. يُلاحظ من الشكل أن سعة الامتزاز تقل مع زيادة كمية المادة المازة، حيث كانت أعلى قيمة لها عند استخدام 0.1g من المادة المازة. أما نسبة الامتزاز فتزداد مع زيادة كمية المادة المازة، حيث أن زيادة كمية المادة المازة تؤدي إلى زيادة عدد المواقع النشطة على السطح، مما يعزز عملية الامتزاز وبالتالي يرفع نسبة الامتزاز.



شكل 4: تأثير كمية المادة المازة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق

تأثير التركيز الابتدائي لصبغة الميثيلين الأزرق على الامتزاز

لقد لوحظ أن الامتزاز يزداد مع زيادة التركيز الابتدائي للصبغة ما بين 1 ppm و 200 ppm. يوضح الشكل (5) العلاقة بين تركيز الصبغة الابتدائي وسعة الامتزاز، حيث تُظهر النتائج زيادة خطية في سعة الامتزاز مع زيادة التركيز. هذا النمط يشير إلى أن الامتزاز قد يكون فيزيائياً.

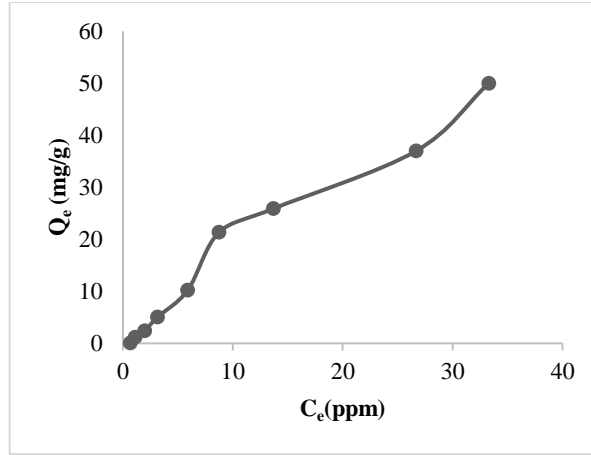


شكل 5: تأثير التركيز الأصلي لصبغة الميثيلين الأزرق على الامتزاز

إيزوثيرم الامتزاز

تعطي إيزوثيرمات الامتزاز معلومات حيوية لوصف طبيعة الامتزاز وتحديد كمية المادة الممتزة بناءً على تركيزها. عندما تمتز مادة ما على سطح ماز عند درجة حرارة معينة، يتحقق التوازن في النهاية بين كمية المادة الممتزة والسطح الماز، حيث يظهر إيزوثيرم الامتزاز توزيع جزيئات الصبغة بين المادة المازة والمحلول عند التوازن. في هذه الحالة، تمثل الكمية الممتزة من الصبغة عند التوازن القيمة القصوى لسعة الامتزاز، حيث تكون

جميع مواقع الامتزاز التي كانت شاغرة في بداية التفاعل قد امتلأت عند الوصول إلى التوازن. يوضح الشكل (6) ايزوثيرم الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق على سطح مسحوق قشور البيض.



شكل 6: ايزوثيرم الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق

ايزوثيرم فريندلش Freundlich

تم حساب ايزوثيرم فريندلش باستخدام سطح غير متجانس مع توزيع غير منتظم لحرارة امتزاز السطح. ايزوثيرم فريندلش يمثل بالمعادلة الخطية التالية [30]:

$$(6) \log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

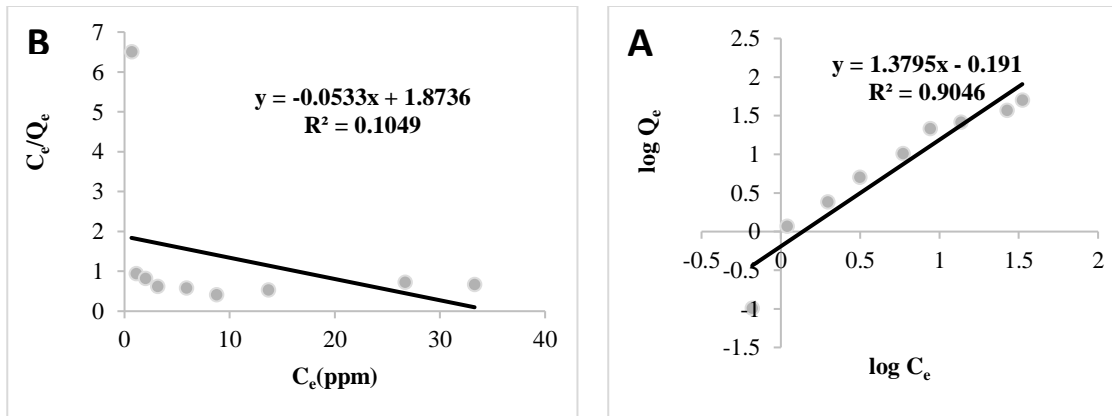
حيث K_f ثابت فريندلش ويرتبط بطاقة الارتباط، $1/n$ معامل عدم التجانس، وهذه الثوابت (ثوابت فريندلش) يمكن حسابها من ميل ونقطة تقاطع الخط المستقيم للعلاقة بين $\log Q_e$ ضد $\log C_e$ ، كما هو موضح بالشكل (A-7). القيم المتحصل عليها لثوابت فريندلش مبينة بالجدول (1). من خلال قيمة معامل الارتباط والتي كانت 0.9046، يدل على ملاءمة النتائج لمعادلة فريندلش ولو بشكل جزئي.

ايزوثيرم لانجمير

يعتمد ايزوثيرم لانجمير على حدوث الامتزاز على طبقة واحدة ومتجانسة من المادة المازة وبنفس الطاقة على السطح. وتكون المعادلة الخطية لنموذج لانجمير على الشكل التالي [31]:

$$(7) \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m}$$

حيث b ثابت لانجمير ويعبر عن طاقة الامتزاز، C_e التركيز عند الاتزان (ppm)، Q_e سعة الامتزاز (mg/g)، Q_m سعة الامتزاز القصوى عند الاتزان (mg/g). برسم العلاقة البيانية بين (C_e/Q_e) ضد (C_e) ، والموضحة بالشكل (B-7)، يمكن تقدير قيم الثوابت من خلال ميل الخط المستقيم ونقطة التقاطع. هذه القيم تم تقديرها، ومعطاة في الجدول (1). قيم معامل الارتباط المنخفضة جدا تدل على عدم ملاءمة نموذج لانجمير لامتزاز الصبغة على السطح الماز المستخدم.



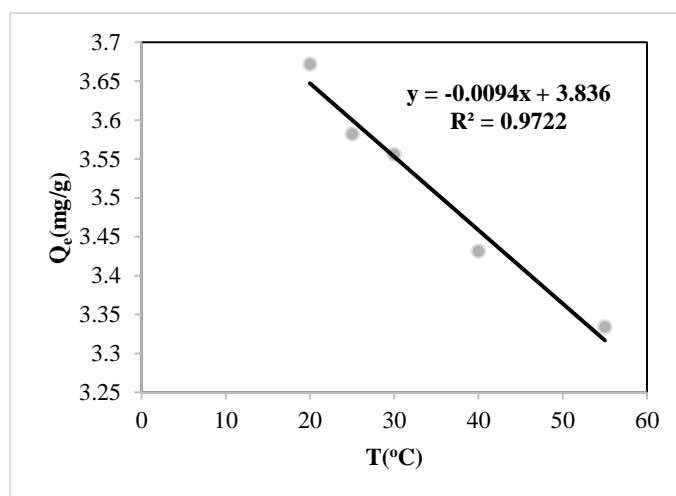
شكل 7: ايزوثيرم امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق: (A) معادلة فريندلش، (B) معادلة لانجمير

جدول (1) ثوابت فريندلش ولانجمير لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على السطح الماز.

الايزوثيرم	$K_f, (L.mg^{-1})$	$N, (g/L)$	R^2
فريندلش	0.644	0.725	460.90
الايزوثيرم	$Q_m, (mg/g)$	$b, (L.mg^{-1})$	R^2
لانجمير	-18.761	-0.028	0.1049

تأثير درجة الحرارة

لخص تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، أجريت الدراسة على درجات حرارة مختلفة في المدى (20°C-55°C) بتركيز صبغة 30ppm، حيث تم حساب سعة الامتزاز عند كل درجة حرارة وهي الموضحة بالشكل (8)، توضح النتائج أن سعة الامتزاز لإزالة الصبغة تقل مع زيادة درجة الحرارة، أي أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة.



شكل 8: تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق.

دراسة تيرموديناميكية الامتزاز

تعتبر دراسة التيرموديناميكية لعملية الامتزاز ضرورية لاستنتاج ما إذا كانت العملية تلقائية أم غير تلقائية. حيث إن قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG)، هو مؤشر على تلقائية التفاعل. يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة من ثابت الاتزان التيرموديناميكي، K (أو معامل التوزيع التيرموديناميكي)، والذي يمكن تعريفه على النحو التالي [31]:

$$(8) \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

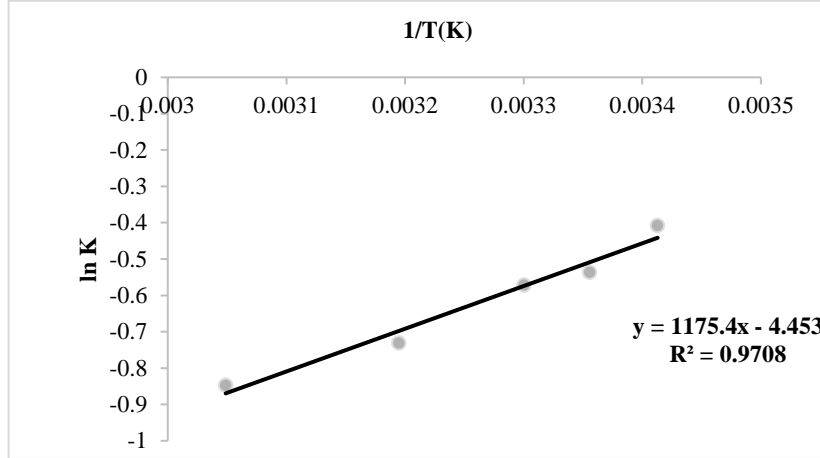
حيث R هو ثابت الغازات ($8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)، T درجة الحرارة (K)

ثابت الاتزان التيرموديناميكي يمكن تقديره باستخدام بيانات ايزوثيرم الاتزان، حيث [30]:

$$(9) K = \frac{Q_e}{C_e}$$

وبالتالي يمكن تقدير قيم التغير في الطاقة الحرة عند درجات حرارة مختلفة. من المعلوم أن ΔG° هي دالة في التغير في المحتوى الحراري ΔH° والتغير في الإنتروبي ΔS° من المعادلات 4 و 5 [31]، وذلك برسم العلاقة الخطية بين $\ln K$ مقابل $1/T$ نحصل على خط مستقيم، كما هو موضح في الشكل (9)، من الميل ونقطة التقاطع يمكن حساب كل من ΔH° و ΔS° . وبالتعويض بقيمهما في المعادلة السابقة يمكن حساب قيمة ΔG° عند أي درجة حرارة. قيم التغير في الطاقة الحرة، التغير في المحتوى الحراري، والتغير في الإنتروبي لعمليات امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على السطح الماز المدروس تم حسابها والقيم موضحة في الجدول (2).

من خلال قيم ΔH السالبة، يلاحظ أن عملية امتزاز الصبغة هو تفاعل طاردة للحرارة، والقيم المنخفضة في ΔS تدل على عدم حدوث تغير في انتروبي النظام خلال عملية الامتزاز، كما أن القيم السالبة تدل على انخفاض العشوائية عند السطح الفاصل بين المحلول والمادة الصلبة المازة خلال عملية الامتزاز [32]. كما يلاحظ أن قيم ΔG كانت موجبة، فهذا يدل على أن عملية الامتزاز تكون غير تلقائية عند الظروف المستخدمة.



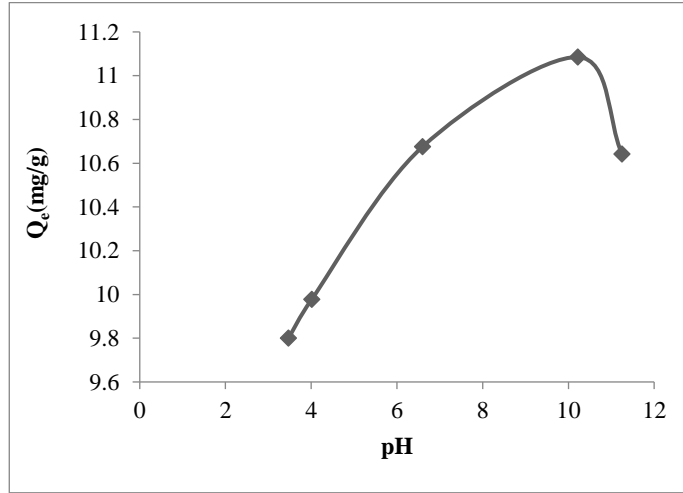
شكل 9: دراسة ثيرموديناميكية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق

الجدول (2) وضح قيم الدوال الثيرموديناميكية لعملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق

ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	R ²
1.26	-9.77	- 37.03	0.9703

تأثير الرقم الهيدروجيني على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق:

يعتبر الرقم الهيدروجيني للمحلول المائي من أهم العوامل التي تتحكم في عملية الامتزاز. لوحظ أن تأثير الرقم الهيدروجيني على سعة امتزاز الصبغة على سطح قشور البيض في المدى من 3.47 إلى 11. أن سعة الامتزاز وكذلك النسبة المئوية تزداد بشكل ملحوظ بزيادة الـ pH لمحلول الصبغة من 3.47 إلى 10.22، تم يقل بشكل ملحوظ أيضا عند زيادة الـ pH إلى 11.25 (شكل 10)، وهذا يتفق مع 25 وجد في دراسة سابقة [33]، وبنا عليه فإن أفضل مدى لامتزاز الصبغة يكون في مدى الوسط القريب من التعادل زيادة ونقصان، أي ما بين (6.5 – 10.5). ومن الممكن أن يؤدي وجود زيادة من أيونات HO⁻ في مدى الـ pH الأعلى من 10.5 إلى منافسة الأيونات السالبة للصبغة على مواقع الامتزاز.



شكل 10: تأثير درجة الحموضة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق

4. الاستنتاجات

تم في هذا البحث دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح مسحوق قشور البيض. تم دراسة العوامل التي تؤثر على الامتزاز وهي: الزمن، كمية المادة المازة، التركيز الابتدائي، درجة الحرارة، كما تم دراسة ايزوثيرم وثيرموديناميكية الامتزاز وتبين من الدراسة ما يلي:

- 1- إمكانية استخدام مسحوق قشور البيض في امتزاز الصبغة بكفاءة عالية
- 2- وجد أن عملية الامتزاز كانت سريعة، حيث تم الوصول إلى حالة الاتزان في زمن 20min.
- 3- تزداد سعة الامتزاز مع نقص كمية المادة المازة من 1.0 إلى 0.1 g.
- 4- أوضحت النتائج أن ايزوثيرم الامتزاز مشابه لايوثيرم فريدنلش، وغير متفقه مع ايزوثيرم لانجمير.
- 5- أن سعة الامتزاز لإزالة الصبغة تقل مع زيادة درجة الحرارة، أي أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة.
- 6- الدراسة الثيرموديناميكية أوضحت أن عملية الامتزاز غير تلقائية عند درجات الحرارة المنخفضة وذلك من خلال قيم ΔG^0 الموجبة.
- 7- أن سعة الامتزاز للصبغة تتأثر بشكل كبير بقيم الـ pH، لمحلول الصبغة.

5. المراجع

- 1- عبيد م. ح.، عبد الباقي ر. & عبد الأمير ر.ج.، (2013)، تحضير ودراسة ترموديناميكية لصبغة MP2 على سطح الفحم المنشط . Journal of Kufa for Chemical Sciences, 1(8).
- 2- مصطفى، ف. ح (1992)، التلوث البيئي – الهيئة القومية للبحث العلمي – بنغازي- ليبيا
- 3- الخراز ع. م.، عامر أ. م. & أبوشيبه ر. ع.، (2017) ، دراسة امتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي والبلورة البنفسجية على سطح قشور الفول السوداني، المؤتمر السنوي الأول حول نظريات وتطبيقات العلوم الأساسية والحيوية. 280-292.
- 4- بن عيسى، أ. (2011). دراسة التحلل التحفيزي الضوئي للصبغة الاصطناعية والمواد الخافضة للتوتر السطحي. دكتوراه هندسة العمليات، جامعة منتوري، قسنطينة – الجزائر.
- 5- Rezma, S., Birot, M., Hafiane, A., & Deleuze, H. (2016). Preparation and characterization of activated carbon monoliths from date stones by physical activation. *J. Tunisian Chem. Soc*, 18, 160-165
- 6- بليلو ن.، (2021)، دراسة امتزاز صبغة السفرائين على أسطح الغسول والطح، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة مصراته.
- 7- Ekrami, E., Dadashian F., & Arami M., (2016), Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and water treatment*, 57(15), 7098-7108.
- 8- Abate, G. Y., Nguyen, D. T. A., Alene, A. N., Kassie, D. A., Addiss, Y. A., & Mintesinot, S. M. (2023). Cereal based traditional beverage of tella residue (attela) as a green organic pollutant sorbent for methylene blue dye removal: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Indian Journal of Chemical Technology*, 30, 151-164.
- 9- مادري ع. ح.، (2023)، دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على أسطح محضرة من مخلفات اوراق الكركديه والشاي الأحمر والأخضر، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة مصراته.
- 10- Liu, Q. X., Zhou, Y. R., Wang, M., Zhang, Q., Ji, T., Chen, T. Y., & Yu, D. C. (2019). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, 37(3-4), 312-332.
- 11- كاظم ب. ج.، (2011)، إزالة بعض الأصباغ من محاليلها المائية باستعمال مسحوق قشور البيض، مجلة القادسية للعلوم الصرفية، 16(4)، 73 – 92.
- 12- خليفة إ.، (2020)، المساهمة في معالجة تلوث المياه من صبغة أزرق الميثيلين بامتزازه باستعمال مخلفات النخيل (قواعد السعف)، رسالة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة.
- 13- واصل م. م.، (2004)، كيمياء الحفز والسطوح، دار النشر للجامعات- جمهورية مصر العربية.
- 14- رمضان ع. م.، جرجيس ق. س. & غزال ر. ي.، (2005)، تحضير الكربون المنشط من مخلفات أشجار الكوكس (Spp Cocus) باستخدام الكربنة المحورة والتنشيط الحراري الكيمياوي، جامعة موصل، المجلة القطرية للكيمياء، 18، 161-169.
- 15- Rosenholm J., Lindén M., Birdi K., (2008), *Handbook of surface and colloid chemistry*, 3rd edition, CRC Press, Taylor & Francis group, New York.
- 16- Godlewska, P., Jańczak, J., Kucharska, E., Hanuza, J., Lorenc, J., Michalski, J. & Węgliński, Z. (2014). Structure, vibrational spectra and DFT characterization of the intra-and inter-molecular interactions in 2-hydroxy-5-methylpyridine-3-carboxylic acid–Normal modes of the eight-membered HB ring. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 304-313.
- 17- Talu, O., Guo, C. J., & Hayhurst, D. T. (1989). Heterogeneous adsorption equilibria with comparable molecule and pore sizes. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(21), 7294-7298.
- 18- Daniels, F., Mathews, J. H., & Williams, J. W. (1962). *chemistry, physical, textbook, physical chemistry*, McGraw-Hill, New York.
- 19- Doğan, M.; Abak, H.; Alkan, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of hazardous materials* **2009**, 164 (1), 172-181.
- 20- Gouamid, M.; Ouahrani, M.; Bensaci, M. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. *Energy procedia* **2013**, 36, 898-907.
- 21- Gülen, J.; Zorbay, F. Methylene Blue Adsorption on a Low Cost Adsorbent—Carbonized Peanut Shell: Gülen and Zorbay. *Water Environment Research* **2017**, 89 (9), 805-816.
- 22- Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource technology*, 98(1), 14-21.
- 23- Al-Ghouti M.A. & Sweleh A. O., (2019), Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100488.
- 24- Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 819-825.

- 25- Banat, F., Al-Asheh, S., & Makhadmeh, L. (2003). Preparation and examination of activated carbons from date pits impregnated with potassium hydroxide for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 21(6), 597-606.
- 26- Afendi A. I., Mustaza N. N., Bahman N. A. & Abu Bakar N., (2021), Methylene Blue Adsorption by Using Eggshells in Synthetic Solution, *Multidisciplinary Applied Research and Innovation*, 2, 175–182
- 27- Kassa M. G., (2020), Bioadsorption of Methyl Orange Dye Using Egg Shells powder from aqueous solution, *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences, Res J. Chem. Environ. Sci.*, 8, 45-51.
- 28- Zonato R., Estevam B. R., Perez I. D., Ribeiro V. & Boina R. F., (2020), Eggshell as an adsorbent for removing dyes and metallic ions in aqueous solutions, *Cleaner Chemical Engineering*, 2, 100023, 1-9.
- 29- Abd Ali Z. T., Ibrahim M. A. & Madhloom H. M., (2016) Eggshell Powder as An Adsorbent for Removal of Cu (II) and Cd (II) from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Al-Nahrain University, College of Engineering Journal*, 91,186 – 193.
- 30- Alkheraz, A. M., Ali, A. K., & Elsherif, K. M. (2020). Equilibrium and thermodynamic studies of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) adsorption onto mesembryanthemum activated carbon. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*, 3(1), 1-10
- 31- Elsherif, K. M., El-Dali, A., Alkarewi, A. A., Ewlad-Ahmed, A. M., & Treban, A. (2021). Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. *Chemistry International*, 7(2), 79-89.
- 32- Alkheraz, A. M., Elsherif, K. M., Blayblo, N. A. (2023). Safranin adsorption onto Acasia plant derived activated carbon: Isotherms, thermodynamics and kinetic studies. *Chemistry International*, 9(4), 134-145.
- 33- Ngadia N., Eea C. C. & Yusoffa N. A., (2013), Removal of Methylene Blue Dye by Using Eggshell Powder, *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 65, 1, 63–71.

Study the Adsorption of Methylene Blue on Eggs Shell

Abdulfattah Mohamed Alkheraz^{1*}, Khaled Muftah Elsherif², Doaa Mohammed Alsoul¹, Lamia Abdelaati Abushahma¹, Marwa Ali Saad¹.

¹Misurata University, Faculty of Science, Chemistry Department, Misurata, Libya

²Libyan Authority for Scientific Research, Tripoli, Libya

*abdoalkheraz@sci.misuratau.edu.ly

Abstract

In this study, the adsorption of Methylene Blue dye from aqueous solutions using eggshells as an adsorbent was analyzed. The concentration of the dye before and after adsorption was measured using UV-Vis spectroscopy. Factors affecting the adsorption process were investigated, including contact time, adsorbent amount, initial dye concentration, temperature, and the pH of the dye solution. Additionally, the adsorption isotherms and thermodynamic aspects of the process were analyzed. The results showed that the adsorption process was rapid, with the equilibrium time not exceeding 15 minutes. It was observed that the adsorption capacity increased as the amount of adsorbent decreased from 1g to 0.1g, while the adsorption percentage increased with a higher amount of adsorbent. Furthermore, the adsorption capacity increased with the initial dye concentration. The adsorption isotherm was found to fit the Freundlich model, and the isotherm shape was similar to the S-shape according to Giles' classification. The results also indicated that adsorption decreased with increasing temperature, suggesting that the process is exothermic. Thermodynamically, the positive value of Gibbs free energy (ΔG) indicated that the adsorption process was non-spontaneous, while the negative enthalpy value ($\Delta H = -9.77$ kJ/mol) confirmed the exothermic nature of the process. Additionally, the adsorption capacity and efficiency were found to increase with the basicity of the solution, reaching a maximum at a pH of approximately 10.5.

Keywords: Adsorption, Natural Adsorbents, Methylene Blue, Isotherm, Thermodynamics