

دراسة ثرموديناميكية لامتماز صبغة أزرق الميثيلين على سطح مسحوق نوى التمر
Thermodynamic study of the adsorption of methylene blue dye on the surface of
date seeds powder

غريّة عبد العالي¹، شرقي عبد المالك²

1. قسم العلوم التّقنيّة، كليّة التّكنولوجيا، جامعة عمّار ثليجي، الأغواط.
2. المدرسة الوطنيّة متعدّدة التّقنيات، نهج حسين بادي، الحراش، الجزائر.

تاريخ الإرسال: 21 سبتمبر 2021

تاريخ القبول: 3 أبريل 2022

الملخص (Abstract)

و-0.294 كيلوجول مول⁻¹) إلى أن عمليّة امتزاز أزرق الميثيلين على سطح مسحوق نوى التمر تلقائيّة. كما تشير القيمة الموجبة للتغير في الأنثالبيّة ΔH° (07.43 كيلوجول مول⁻¹) إلى أن الامتماز على سطح مسحوق نوى التمر ماص للحرارة. أما القيمة الموجبة للأنتروبيّة ΔS° (37.41 كيلوجول مول⁻¹ كلفن⁻¹) فتشير إلى زيادة عشوائيّة الجزيئات الممتزة على السطح أثناء عمليّة الامتماز.

تضمّن موضوع البحث دراسة ثرموديناميكية لامتماز مركّب عضوي ملوّث للبيئة: أزرق الميثيلين من محاليل مائيّة على سطح مسحوق نوى التمر. دُرِس تأثير تركيز كتلة المادّة المازّة وتأثير درجة الحرارة على كميّة امتزاز الملوّث على سطح مسحوق نوى التمر. أوضحت النّتائج أن نسبة الامتماز تزداد من 21.32 إلى 97.35(%) بزيادة تركيز كتلة المادّة المازّة، كما تزداد سعة الامتماز بزيادة درجة الحرارة من 298 إلى 328 كلفن، تشير القيم السّالبة للتّغير في الطّاقة الحرة ΔG° (-0.202، -0.223، -0.249

الكلمات المفتاحيّة Keywords: النّفايات الزراعيّة، نوى التمر، الامتماز، الملوثات العضويّة.

Abstract:

This study included a thermodynamic study of the adsorption of an organic compound polluting the environment such as methylene blue from aqueous indicated that the percent removal of MB increase from 21.32 to 97.35 (%) with the increase of adsorbent dose, also the amount adsorbed increases with the increase in temperature from 298 to 328 K. The negative thermodynamic values of the change in free energy ΔG° (-0.202, -0.223, -0.249 and -0.294 KJ mol⁻¹) indicate that the process is thermodynamically possible and spontaneous. A positive value of the change in enthalpy ΔH° (07.43 KJ mol⁻¹) revealed that the adsorption of MB is endothermic in nature. The positive value of ΔS° (37.41 J mol⁻¹ K⁻¹) indicates an increase in the randomness of molecules adsorbed on a surface during the adsorption process.

Keywords: Agricultural waste, date seeds, adsorption, organic pollutants.

solutions on the surface of date seeds powder. The effect of adsorbent dose and the effect of temperature on the amount adsorbed of this pollutant were studied. Therresults

المدخل (Introduction)

يعد تلوث المياه أحد أخطر التهديدات البيئية التي نواجهها اليوم، فمياه الصرف الصحي والنفايات الصناعية تعدّ أحد أكثر ملوثات المياه. تدخل المواد السامة إلى المسطحات المائية لتذوب فيها، أو تعلق في الماء أو ترسب وهذا يحط من جودة المياه ممّا يؤدي إلى كارثة على النظم البيئية المائية، كما تتسرّب الملوثات أيضًا إلى المياه الجوفية فتصبح غير صالحة للاستعمال في أنشطتنا اليومية خصوصاً في الشرب. تعدّ الأصباغ أحد ملوثات المياه التي يمكن التعرف عليها بالعين المجردة، ولإزالتها تستخدم تقنيات معالجة مختلفة للتخلص منها. من بين تقنيات المعالجة، يحتل الامتزاز مكاناً بارزاً في إزالة الأصباغ. أثبت العديد من الباحثين مؤخراً أنه يمكن استخدام البقايا الصلبة الزراعية الخام كـمتمزات أو كمادة أولية لتحضير الفحم المنشط المصنف ضمن أفضل المتمزات والمستخدم في العديد من المجالات عوض طرحها إلى البيئة مثل الأوراق والألياف وقشور الفاكهة والبذور، وهذه المواد متوفرة بكميات كبيرة. تعدّ هذه المواد واعدة كونها منخفضة التكلفة لإزالة العديد من الملوثات كالمعادن الثقيلة أو الأصباغ. استخدمت كـمتمزات قشور الفستق¹، الصّبار²، نوى الزيتون³، نوى

من الباحثين إلى البحث عن السبل الملائمة لإزالة الملوثات باستعمال النفايات الزراعية الصلبة من خلال إجراء العديد من الدراسات لتقييم وتحسين تأثيرات العوامل المختلفة مثل زمن الامتزاز، ورقم الهيدروجين ودرجة الحرارة والتراكيز الابتدائية للممتز وتركيز كتلة المادة المازة. كما أظهرت معظم الدراسات أن

المعالجة حراريا كالفحم المنشط لها كفاءة عالية جدا في إزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة من المحاليل المائية بالإضافة إلى تطبيقات أخرى نظرا إلى وفرة المسامات على السطح التي تجعل المساحة السطحية المعرضة للامتزاز كبيرة مما يرفع من كفاءة وانتقائية العملية¹⁴.

يعتبر البحث مواصلة لعمل نُشر سابقا¹⁵، دَرَس امتزاز الملوث العضوي الكاتيوني (أزرق الميثيلين) باستعمال مسحوق نوى التمر كمخلف زراعي محلي متوفر على نطاق واسع في الجزائر. أظهر تحليل بُنى أسطح مسحوق نوى التمر الخام والمعالجة كيميائيا بمحلول هيدروكسيد الصوديوم امتلاك المواد المازة لبنية سطح ووظائف كيميائية تجعلها مهيأة للارتباط بمادة أزرق الميثيلين. بلغت سعة الامتزاز الأعظمية (q_{max}) على مسحوق نوى التمر الخام والمعالج كيميائيا 25.83 و 46.72 مغ غ⁻¹ على التوالي.

المشمش⁴، بقايا الشاي⁵، نوى الكرز⁶، قشور نخيل الزيت⁷، قصب السكر⁸، ألياف القطن⁹، قشور الموز والقهوة¹⁰، المخلفات الزراعية للأرز¹¹، قشور جوز الهند¹²، وحتى الناجمة عن منتجات ثانوية مثل نشارة الخشب¹³. إن استعمال النفايات الزراعية الصلبة في عملية امتزاز الملوثات بجميع أنواعها العضوية واللاعضوية في تزايد مستمر، مما دفع بعدد الكيمائية المسبقة للمواد المازة تعمل على تحسين كفاءة الامتزاز. ووجد أن المواد المازة وعليه تتضح الأهمية الكبرى للتعلم في فهم عملية الامتزاز على مسحوق نوى التمر ودراسة العوامل التي تؤثر على العملية. من أجل ما سبق لجأنا في هذا البحث الى تقصي تأثير تركيز كتلة المادة المازة على قدرة ونسبة امتزاز أزرق الميثيلين وتأثير درجة الحرارة على كفاءة إزالة أزرق الميثيلين من محاليل مائية على سطح مسحوق نوى التمر بالاعتماد على حساب التغير في القيم الترموديناميكية المعيارية: الطاقة الحرة ΔG° ، والأنثالبي ΔH° والانتروبية ΔS° .

2. المواد والطرائق (Materials and methods)

1.2. تحضير المادة المازة:

لتحضير المادة المازة من نوى التمر، جُمِعَت نوى تمر الغرس من منطقة بسكرة. وإزالة بقايا لحمة التمر والشوائب المتصقة على سطحها غُسِلَت بماء الحنفية، ثم جففت في الهواء الطلق تحت أشعة الشمس. سُحِقت

النوى ميكانيكيًا بطاحونة القمح ومُزَّج المسحوق عبر غرابيل للحصول على حبيبات ذات أحجام تتراوح أبعادها من 315 إلى 500 ميكرومتر. غُسل المسحوق بالماء المقطر من أجل إزالة المواد العضوية القابلة للذوبان، ثم فُصل باستعمال ورق الترشيح من نوع: Wattman N° 4، وجُفِّف في فرن كهربائي عند 80 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

2.2. المواد الكيميائية:

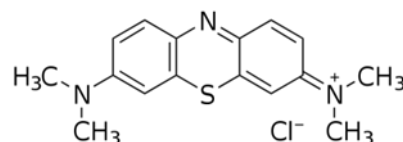
استُخدم أزرق الميثيلين كصبغ ملوث في هذه الدراسة نقاوته: (Fluka-98.5٪)، صيغته الجزيئية $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ، وزنه الجزيئي 319.85 غ مول⁻¹. يُظهر الشكل 1 البنية الكيميائية لأزرق الميثيلين. حُضِّر محلول من أزرق الميثيلين تركيزه 500 مغ ل⁻¹، كما أُستعملت محاليل مائية من.

حمض الهيدروكلوريك (37% HCl/Fluka) و

هيدروكسيد الصوديوم (98% NaOH/Fluka)،

تراكيدها 0.1 مولاري لتعديل قيم رقم

الهيدروجين في مزائج التجارب



الشكل 1. البنية الكيميائية لأزرق الميثيلين.

3.2. تجارب الامتزاز:

لتقدير تأثير تركيز كتلة المادة المازة على

قدرة ونسبة امتزاز أزرق الميثيلين، أخذنا أوزانا

مختلفة من المادة المازة من 0.05 الى 0.5 غ

وأضيفت إلى أحجام 50 ملل من محلول أزرق

الميثيلين تركيزه 500 مغ ل⁻¹ عند درجة حرارة

298 كلفن، تم الحفاظ على بعض الشروط

التجريبية وهذا مواصلة لعمل نُشر سابقا¹⁵

حيث تُبِتت قيمة رقم الهيدروجين للمزيج عند

6 وخُلطت بسرعة دوران قيمتها 50 دورة في

الدقيقة لمدة 24 ساعة، وهي المدة الكافية

لبلوغ حالة التوازن.

فيما يخص دراسة تأثير درجة الحرارة على

سعة الامتزاز نمزج في إناء خليط مغلق وبطريقة

غير مستمرة كتلة من المادة المازة قيمتها 0.25 غ

و 50 مل من محلول أزرق الميثيلين تركيزه 500

مغ ل⁻¹، تُبِتت درجة حرارة المزيج عند 298

كلفن ونخلطه بسرعة دوران قيمتها 50 دورة في

الدقيقة. تضبط قيمة الرقم الهيدروجيني

للمزيج عند 6 بإضافة محلول مائي تركيزه 0.1

مولاري من حمض الهيدروكلوريك HCl أو

هيدروكسيد الصوديوم NaOH. مدة الخلط

محددة ببلوغ حالة التوازن، وتعاد نفس

التجربة عند درجات حرارة أعلى: 308، 318

و 328 كلفن وذلك باتباع نفس الظروف

التجريبية آنفة الذكر. تقاس قيمة تركيز أزرق

الميثيلين في المحلول بعد تمديدتها بمقياس

الطيف الضوئي المرئي عند طول موجة = 660

λ نانومتر. وتحسب سعة الامتزاز لأزرق الميثيلين

عند التوازن (q_e) من العلاقة التالية¹⁶.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

حيث:

q_e سعة الامتزاز عند التوازن (مغ غ⁻¹)،

C التركيز الابتدائي أي في بداية التجربة للمادة

الممتزة في المزيج (مغ ل⁻¹)، C_e التركيز عند

التوازن للمادة الممتزة في المزيج (مغ ل⁻¹)، V

الحجم الكلي للمحلول (ل) و m كتلة المادة المازة

(غ).

ولتقييم جدوى عملية الامتزاز نحسب

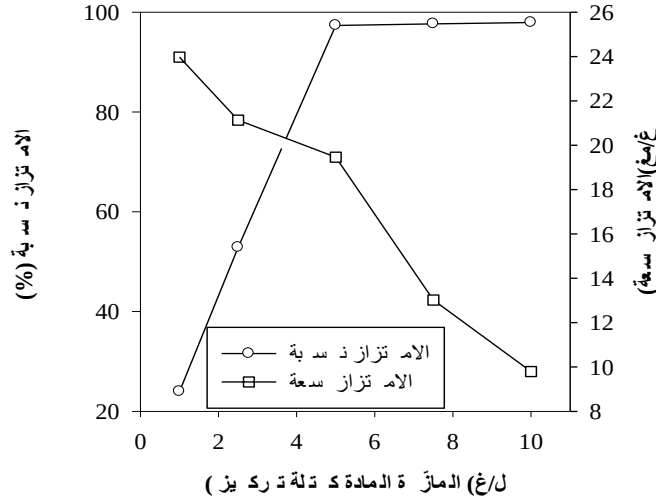
التغيرات في القيم الترموديناميكية التالية:

الطاقة الحرة ΔG°، و الأنثالبية ΔH°

والأنتروبية ΔS° عند درجات حرارة مختلفة

بالاستعانة بالعلاقات التالية^{17,18}.

عدد أكبر من المواقع النشطة لامتماز أزرق الميثيلين، نتائج مماثلة لامتماز أزرق الميثيلين تم الحصول عليها في العديد من الدراسات^{19,20,21}.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

$$(3)$$

$$K = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (4)$$

حيث:

T: درجة الحرارة (كلفن)؛

R: ثابت الغازات المثالية) جول كالفن⁻¹ مول⁻¹؛

مول⁻¹؛

K: ثابت التوازن الثرموديناميكي؛

C_{ad} و C_e: كتلة المادة الممتزة بالملغ لكل لتر

وتركيز المحلول (مغ ل⁻¹) عند التوازن على

التوالي.

الشكل 2. منحنى تأثير تركيز كتلة المادة المازة

على امتزاز أزرق الميثيلين.

2.3. تأثير درجة الحرارة:

يُظهر الشكل 3 منحنى التمثيل الخطي للمتغير Ln (K) بدلالة (1/T) والذي من خلاله نقدر قيمتي كل من ΔH° و ΔS° بالاعتماد على معادلة فان هوف عند درجات حرارة مختلفة. نتائج القيم الثرموديناميكية موضحة في الجدول (1)، تشير النتائج إلى زيادة في قدرة امتزاز أزرق الميثيلين من 25.83 إلى 31.35 مغ/غ عند رفع درجة الحرارة من 298 إلى 328 كلفن. وتؤكد القيمة الموجبة للانثالبي ΔH° إلى الطبيعة الماصة للحرارة لعملية امتزاز أزرق الميثيلين على سطح مسحوق نوى التمر وهذا تم الإشارة إليه في معظم الدراسات السابقة^{22,23}، بينما حرارة الامتماز المنخفضة

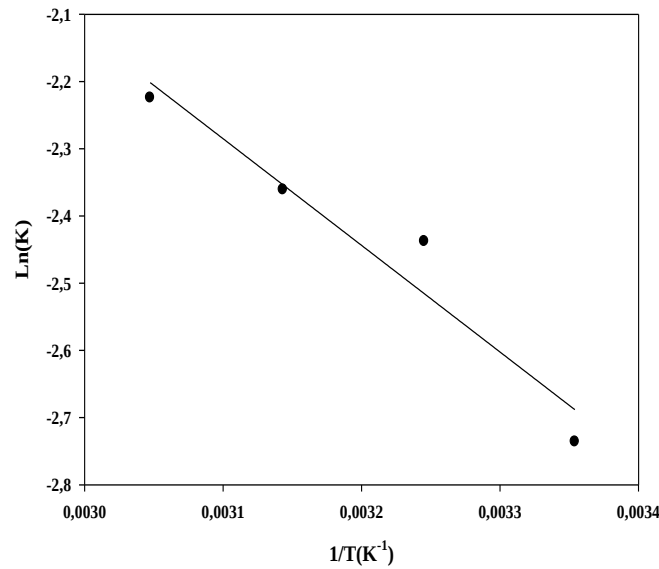
Results and (discussion)

1.3. تأثير تركيز كتلة المادة المازة:

تشير العديد من الدراسات إلى أن تركيز كتلة المادة المازة عامل مهم في عملية الامتماز، من خلاله تظهر فعالية الممتزات وتقدر قدرة كفاءتها لامتماز الأصباغ بأقل كمية من الممتزات من وجهة نظر اقتصادية. من الشكل (2) يُلاحظ أن النسبة المئوية لإزالة أزرق الميثيلين تزداد من 21.32 إلى 97.35(%) بزيادة كتلة المادة المازة من 1 إلى 10 غ/ل، بينما تتناقص سعة الامتماز من 24.56 إلى 10.12 مغ/غ وهذا يعزى إلى زيادة مساحة سطح المادة المازة ، وبالتالي توفير

(07.43 كيلوجول مول⁻¹) تُعزى إلى احتمالية امتزاز فيزيائي ويستبعد بذلك إمكانية وجود امتزاز كيميائي التي تصل قيمة حرارته ما بين 80 و 400 كيلوجول مول⁻¹. القيمة الموجبة للأنثروبية ΔS° (37.41 كيلوجول مول⁻¹ كلفن⁻¹) تشير إلى زيادة عشوائية الجزيئات المتمزة على السطح أثناء عملية الامتزاز وقد توجي ببعض

التغيرات في تركيبيّة الممتز^{24,25}. أمّا القيم السالبة للتغير في الطاقة الحرة ΔG° (-0.202، -0.223، -0.249 و-0.294 كيلوجول مول⁻¹) فتشير إلى أن امتزاز أزرق الميثيلين على سطح مسحوق نوى التمر ممكنة و تلقائية في ظلّ الشروط والظروف المطبقة²⁶.



الشكل 3. منحنى التمثيل الخطي لتغير $\ln(K)$ بدلالة $(1/T)$ ، حسب علاقة فان ت هوف.

الجدول 1. القيم الترموديناميكية لامتزاز أزرق الميثيلين على سطح مسحوق نوى التمر.

ΔG° (كيلوجول مول ⁻¹)				ΔS° (كيلوجول مول ⁻¹ كلفن ⁻¹) (¹)	ΔH° (كيلوجول مول ⁻¹)
328 كلفن	318 كلفن	308 كلفن	298 كلفن	13.31	07.43
-0.294	-0.249	-0.223	-0.202		
35.1	32.05	30.4	25.83	سعة الامتزاز (مغ/غ)	

الميثيلين على سطح مسحوق نوى التمر كمادة متاحة بسهولة. تزداد نسبة الامتزاز بزيادة كتلة المادة المازة أما سعة الامتزاز فتزداد بزيادة درجة الحرارة على المجال 298–328 كلفن. كما ركزت الدراسة على حساب القيم الترموديناميكية

4. الخاتمة (Conclusion)

في هذه المقالة، درسنا تأثير تركيز كتلة المادة المازة ودرجة الحرارة على سعة امتزاز أزرق

على سطح مسحوق نوى التّمر في ظلّ الشّروط المطبّقة. وفي الأخير، نأمل أن تستمرّ الأبحاث في هذا المجال وأن تثمّن نتائج هذا البحث في إزالة الأصباغ من النّفايات السائلة الصّناعيّة نظرا لقلّة تكلفتها وفعاليتها.

المراجع (References)

- [1] Attia A. A., Girgis B. S., Khedr S. A. ., Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H_3PO_4 in the removal of dyes and phenolics, J. Chem. Technol. Biotechnol., 78 (6):611-619 (2003).
- [2] Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A., Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus, J. Mater. Environ. Sci., 6: 397-406 (2015).
- [3] Aziz A., Ouali M. S., Elandaloussi E., De Menorval L. C., Lindheimer M., Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., 163: 441-447 (2009).
- [4] Belaroui K., Seghier A., Hadjel M., Synthesis of activated carbon based on apricot stones for wastewater treatment, Desalin. Water. Treat., 52: 1422-1433 (2014).

18 (2012).

للامتزاز حيث مكنت علاقة فانت هوف من حساب قيمتي ΔH° و ΔS° حيث اتّضح من القيم الموجبة للأنتالبيّة ΔH° و الانتروبيّة ΔS° أنّ عمليّة الامتزاز ماصّة للحرارة تؤدّي لزيادة عشوائيّة الجزيئات الممتزة على السّطح. كما مكّنت علاقة جيبس من حساب قيم الطّاقة الحرّة ΔG° عند درجات حرارة مختلفة والتي أظهرت إمكانيّة وتلقائيّة امتزاز أزرق الميثيلين

[5] Malkoc E., Nuhoglu Y., Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, J. Hazard., 135: 328-336 (2006).

[6] Rodríguez Arana J. M. R., Mazzoco R. R., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation, J. Hazard. Mater. 180: 656-661 (2010).

[7] Tan I., Ahmad A., Hameed B. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, Desalination, 225: 13-28 (2008).

[8] Bhatti H. N., Akhtar N., Saleem N., Adsorptive removal of methylene blue by low-cost Citrus sinensis bagasse: Equilibrium, kinetic and thermodynamic

characterization, Arab J. Sci. Eng, 37: 9-

- [9] Rasheed A. K., Hajira T., Uddin F., Hameed U., Adsorption of Methylene Blue from aqueous solution on the surface of wool fiber and cotton fiber, J. Appl. Sci. Environ. Manage, 9: 29 – 35 (2015).
- [10] Getachew T., Hussien A., Rao V. M., Defluoridation of water by activated carbon prepared from banana (*Musa paradisiaca*) peel and coffee (*Coffea arabica*) husk, Int. J. Environ. Sci. Technol. 12 : 1857–1866 (2015).
- [11] Mashhadi S., Javadian H., Ghasemi M., Saleh T. A., Gupta V. K., Microwave-induced H_2SO_4 activation of activated carbon derived from rice agricultural wastes for sorption of methylene blue from aqueous solution, Desal. Wat. Treat. 1 – 14 (2016).
- [12] AL-Aoh H. A., Yahya R., Maah M. J., Bin-Abas M. R., Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies, Desal. Wat. Treat, 52: 34-36 (2014).
- [13] Abdel-Fattah T. M., Mohamed T. M., Mahmoud E., Somia B., Matthew A., Huff D., James W. L., Sandeep K., Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration, J. Ind. Eng. Chem, 22: 103–109 (2015).
- [14] Rafatullah, M., O. Sulaiman, R. Hashim., A. Ahmad.. Adsorption of methylene blue low-cost adsorbents: A review. Journal of Hazardous Materials 177(1-3): 70–80 (2010).
- [15] ع. غربيّة، أ.ر. يدو، ع. شرقي، ع. سلاطينيّة، ب. ناجي. مجلة العلوم والتكنولوجيا العدد التّجريبي (0) السّداسي الثاني (2019).
- [16] Rong L. Z., Z. S. Qi. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, Proc. Safet. Env. Prot. 88:62–66 (2010).
- [17] Yao Z. Y., J. H. Qi., L. H. Wang. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. J. Haz. Mater. 174:137–143 (2010).
- [18] Cardoso F. N., Pinto R. B., Lima E. C., Calvete T., Amavisca C. V., Royer B., Cunha M. L., T. H. M. Fernandes., I. S. Pinto. Removal of remazol Black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desal. 269: 92–103 (2011).

- [19] Bulut Y., H. Aydın. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalin.* 194: 259-267 (2006).
- [20] Dorris K. L., L. J. Yu., S. S. Shukla., A. Shukla., J. L. Margrave. Adsorption of Chromium from Aqueous solutions by Maple Sawdust. *J. Hazard. Mater.* 100(1-3): 53–63 (2003).
- [21] Abdel-Ghani N. T., M. Hefray., G. A. F. EL-Chaghaby. Removal of Lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbent. *Int J Environ Sci Technol.* 4(1): 67–73 (2007).
- [22] Rytwo G., R. Huterer-Harari., S. Dultz., Y. Gonen., J. Gonen. Adsorption of fast green and erythrosin –B to montmorillonite modified with crystal violet. *Therm. Anal. Calorim.* 84(1): 225-231(2006).
- [23] Rytwo G., E. R. Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 771–751(2003).
- [24] Genç-Fuhrman H., J. C. Tjell., D. McConchie. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environ Sci Technol* 38:2428–2434 (2004).
- [25] Altundoan H.S, S. Altundoan., F. Tumen., M. Bildik. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Manag* 20:761–767(2000).
- [26] Tewari N., P. Vasudevan., B. K. Guha., Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*, *J. Bioch. Engin.* 23:185–192 (2005).