P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2009 ,(3), (3) :146-151

(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة امتزاز صبغة Methylene Blue من محاليلها المائية باستعمال طين الأتبلغايت بطريقتي الدفعات وعمود الفصل

مهند حازم ناجي

جامعة الكوفة / كلية العلوم

معلومات البحث:
تاريخ التسليم: ٢٠٠٩/١٢/٠١
تاريخ القبول: ٢٠٠٩/١٢/٢٤
تاريخ النشر: ١٤/ ٠٦ / ٢٠١٢

DOI: **10.37652/juaps.2009.15625**

الكلمات المفتاحية:
امتزاز ،
Methylene Blue ،
طين الأتبلغايت ،
طريقتي الدفعات وعمود الفصل.

الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة قابلية طين الأتبلغايت للعمل كمادة امتزاز جديدة لامتزاز وإزالة صبغة Methylene Blueمن محاليلها المائية. في البداية، استعملت طريقة الدفعات لتحديد أفضل نسبة امتزاز من بين التراكيز المستعملة للصبغة والتي تراوحت بين (*mg/L* 10-50) فأظهرت النتائج أن أفضل تركيز يعطي أفضل نسبة امتزاز كان (*mg/L* 10) ونسبة الامتزاز كانت (86.28%)، كما تم دراسة زمن الرج وكان مساوياً إلى (35) دقيقة كذلك فأن أفضل دالة حامضية تعطي أفضل نسبة امتزاز كانت مساوية الى (8). كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة والدوال الثرموديناميكية وقد لوحظ إن الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة والتفاعل من النوع الماص للحرارة. وبعد تثبيت أفضل الظروف لعملية الامتزاز ، استعملت طريقة عمود الفصل فكانت النسبة المئوية للامتزاز هي (88.16%).

المقدمة:

من بين مختلف الملوثات في الأنظمة المائية، تعد الأصباغ واحدة من اكبر واهم المجاميع المستخدمة في الصناعة الكيميائية في العالم حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام (1996) إلى (4.5) مليون طن [1] ومعظم هذه الكميات من الأصباغ منتجة لغرض استعمالها في الصناعات التكميلية في صبغ الأنسجة [2]. تكون معظم الأصباغ خاملة أو غير سامة على الرغم من وجود بعض الأصباغ التي تتصف بسميتها العالية على الإنسان[3]، حيث تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية إذ إن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة مثل ضوء الشمس والدالة الحامضية لذلك فان وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها [4]. إن إزالة مثل هكذا مركبات من الأنظمة المائية إلى حدود واطئة يعد من المسائل الصعبة، ولكن من بين أهم الطرق المستخدمة لهذا الغرض هو الامتزاز على سطوح مختلفة مثل activated carbon [5]، manganese oxide[6] و silica gel [7] . إضافة إلى الفحم الحيواني والأطيان النارية وبعض المواد ذات التكاليف القليلة المنتجة على أساس كونها مواد امتزاز صناعية [8].

هذا بالإضافة إلى التقنيات الفيزيوكيميائية مثل المعاملة بالأوزون [9] والتناضح الازموزي العكسي [10]. إما بالنسبة إلى الطرق الحياتية فتعتبر ذات أهمية قليلة تجاه التخلص من الأصباغ [11].

إن الغرض من هذا البحث هو دراسة إمكانية إزالة صبغة Methylene Blue من محاليلها المائية عن طريق امتزازها باستعمال طين الأتبلغايت المتوفر محليا بطريقة الدفعات وعمود الفصل.

طريقة العمل:

١-تحضير مادة الامتزاز :

تم الحصول على طين الأتبلغايت من دائرة المسح الجيولوجي التابعة لوزارة الصناعة والمعادن في بغداد حيث تم غسل مادة الامتزاز بمحلول حامض الهيدروكلوريك المخفف لغرض إزالة أملاح الكاربونات والبيكاربونات وبعدها تم غسلها مرتين بالماء المقطر ثم ترك النموذج ليجف في فرن التجفيف بدرجة 105^0C . والجدول رقم (1) يوضح التركيب الكيميائي لطين الأتبلغايت [12] .

* Corresponding author at: University of Kufa / College of Science, Iraq;
ORCID:
E-mail address:

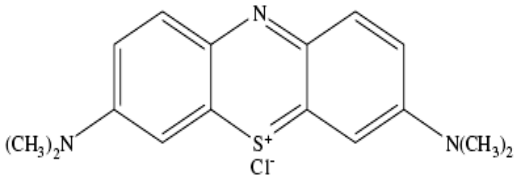
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة** Open Access
2009 ,(3), (3) :146-151

الجدول رقم (1) التركيب الكيميائي لطين الأتبلغايت

Compounds	Wt %
SiO_2	60.531
MgO	11.348
Al_2O_3	10.136
Fe_2O_3	6.782
CaO	4.952
K_2O	2.358
MnO	2.220
TiO_2	1.126
Na_2O	0.547

٢- تحضير محلول الصبغة Methylene Blue القياسي :

تم تحضير محلول الصبغة القياسي بتركيز (1000 *mg/L*) وذالك بأذابة (1.00 gm) من الصبغة في (1 L) من الماء المقطر ومنه حضرت بقية التراكيز المختلفة بطريقة التخفيف والتي تراوحت ما بين (1-50 *mg/L*) . والشكل رقم (1) يبين التركيب الكيميائي لصبغة Methylene Blue .



الشكل رقم (1) التركيب الكيميائي لصبغة Methylene Blue

٣- بناء منحني المعايرة :

تم قياس امتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية أحادي الشعاع من نوع (PD-303 Spectrophotometer) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظم ($\lambda_{max.}$) عند (665 nm) .

٤- الامتزاز بطريقة الدفعات :

تم امتزاز صبغة Methylene Blue من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث استعمل (1.00 gm) من طين الأتبلغايت لكل (25 ml) من محلول الصبغة وبعد الرج باستعمال حمام مائي هزاز من نوع (Shaker Bath, SB-16, England) لفترات زمنية محددة تم فصل الصبغة عن طريق استعمال جهاز الطرد المركزي (Hettich EBA35) بسرعة (3000) دورة/دقيقة لمدة (5) دقائق وبعدها تم قياس امتصاصية الراشح باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية عند الطول الموجي الأعظم ($\lambda_{max.}$) ومنه حسب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع إلى منحني المعايرة .

٥- تعيين قيم نسبة الامتزاز ومعامل التوزيع :

تم إيجاد قيم نسبة الامتزاز ومعامل التوزيع بعد معرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة وحسب المعادلات آلاتية [14] :

$$\%Adsorption = \left(\frac{(C_i - C_t)}{C_i}\right) \times 100 \quad \text{.....(1)}$$

$$K_d = \left(\frac{(C_i - C_t)}{C_t}\right) \times \frac{V}{W}\left[\frac{gm}{ml}\right] \quad \text{.....(2)}$$

C_i = التركيز الابتدائي لصبغة Methylene Blue بوحدات *mg/L* .

C_t = التركيز النهائي لصبغة Methylene Blue بوحدات *mg/L*.

V = حجم محلول الصبغة ml .

W = وزن طين الاتبلغايت gm .

٦- دراسة تاثيرالدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية باستعمال جهاز (pH-inolab 720) على محلول صبغة Methylene Blue بعد تثبيت أفضل تركيز وأفضل زمن وذلك ضمن مدى pH تراوح بين (1-10) حيث تم تغيير pH الصبغة باستعمال محلول HCl المخفف ذي تركيز (0.01 M) أو محلول NaOH المخفف ذي تركيز (0.01 M) .

7- دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الثرموديناميكية [15] :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز محلول صبغة Methylene Blue وأجريت الدراسة في درجات الحرارة تراوحت ما بين (283-323 K) باستعمال حمام مائي هزاز . كما تم تعيين قيمة كمية الحرارة (الانثالبي) المصاحبة للامتزاز (ΔH) برسم قيم

(K_d Log) مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة 1\T استنادا إلى Van't Hoff equation .

$$\log K_d = -\left(\frac{\Delta H}{2.303RT}\right) + Con. \quad \text{.....(3)}$$

إما التغير في قيمة الطاقة الحرة (ΔG) فتم حسابها من المعادلة الاتية :

$$\Delta G = -2.303RT \log K_d \quad \text{.....(4)}$$

وبذلك أمكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي (ΔS) من خلال تطبيق المعادلة الاتية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{.....(5)}$$

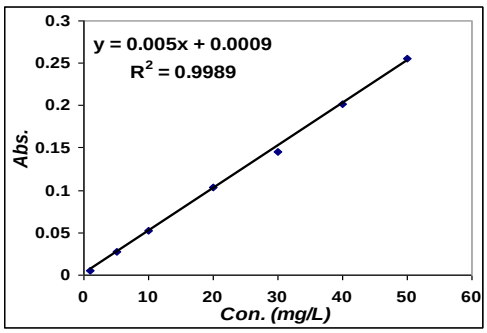
٨- الامتزاز باستعمال عمود الفصل :

تم استعمال عمود فصل لغرض الامتزاز حيث تم ملئ العمود بطين الأتبلغايت وبوزن (10.00 gm) وذلك من خلال أضافته من أعلى العمود ببطء شديد والتأكد من عدم وجود أي فقاعات هواء بين جزيئات المادة . بعدها تم إضافة محلول صبغة Methylene Blue وبحجم (250 ml) وتركيز (10 *mg/L*) بعد تثبيت أفضل ظروف الامتزاز حيث كانت سرعة الجريان مساوية إلى (7 ml/min) . وكان ارتفاع مادة الامتزاز في العمود (9.5 cm) والقطر الداخلي للعمود (1.5 cm) .

النتائج والمناقشة :

1- منحني المعايرة :

تم بناء منحني المعايرة وذلك من خلال تحضير عدة محاليل قياسية للصبغة بتراكيز مختلفة تراوحت بين (1.0 – 50 *mg/L*) وكما موضح في الشكل رقم (2) .



الشكل رقم (2) منحني المعايرة لصبغة Methylene Blue عند $\lambda_{max.}$= 665 nm

إذ يتم رسم العلاقة بين الامتصاصية والتركيز حيث يحسب تركيز الصبغة بوحدات (*mg/L*) وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least square method تم إيجاد العلاقة آلاتية :

$$[MethyleneBlue]_{mg/L} = \left(\frac{Abs. - Intercept}{Slope}\right) \quad \text{.....(6)}$$

ومن خلال الشكل وجد إن :

Intercept = 0.0009
Slope = 0.005

٢- الامتزاز بطريقة الدفعات :

٢-١- دراسة تأثير تركيز الصبغة :

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الامتزاز حيث استعملت تراكيز مختلفة من صبغة Methylene Blue والتي تراوحت ما بين (10–50 *mg/L*) ووجد بان أفضل تركيز للصبغة يحقق أفضل امتزاز كان عند تركيز (10 mg/L) ، حيث تشير النتائج إلى إن النسبة المئوية للامتزاز تزداد بنقصان تركيز صبغة Methylene Blue وهذا الشيء متوقع لأنه عند نقصان التركيز سوف تقل كمية الصبغة الحرة الموجودة في المحلول وبالتالي يكون التنافس على الارتباط بين الصبغة الموجبة الشحنة وايون الأوكسجين التابع لمجموعة السيلانول في مادة الامتزاز (طين الاتبلغايت) يكون اكبر وبالتالي يكون الارتباط أسهل وتعطي أفضل نسبة امتزاز ومن الممكن أن ترتبط عن طريق أواصر ضعيفة (قوى فاندرفال مثلاً) وذلك تبعاً للمجاميع الفعالة [16] وكما موضح في جدول رقم (2) .

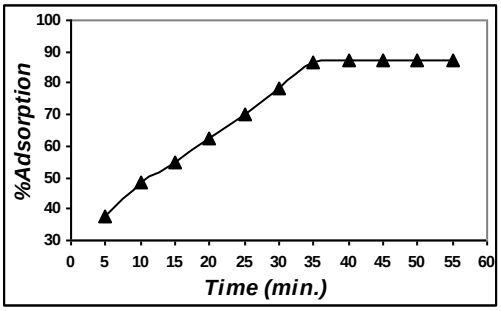
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2009 ,(3), (3) :146-151

الجدول رقم (2) تأثير تركيز صبغة Methylene Blue على عملية الامتزاز

C_i mg/L	C_t mg/L	%Adsorption
10	1.372	86.28
15	2.560	82.93
20	4.852	75.74
25	6.081	75.67
30	7.531	74.89
35	8.947	74.43
40	10.236	74.41
45	12.635	71.92
50	15.807	68.38

حساب زمن الرج :

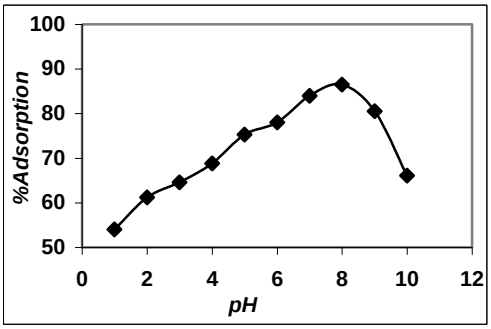
تم دراسة تأثير فترة الرج على عملية الامتزاز صبغة Methylene Blueحيث استعمل محلول تركيزه (10 mg/L) وتم رجه لفترات زمنية مختلفة تراوحت ما بين (5–60) دقيقة والشكل (3) يوضح ذلك حيث يلاحظ من الشكل بان الصبغة تصل إلى حالة الاتزان عند زمن (35) دقيقة.



شكل رقم (3) تأثير زمن الرج على عملية امتزاز صبغة Methylene Blue

دراسة تاثير الدالة الحامضية:

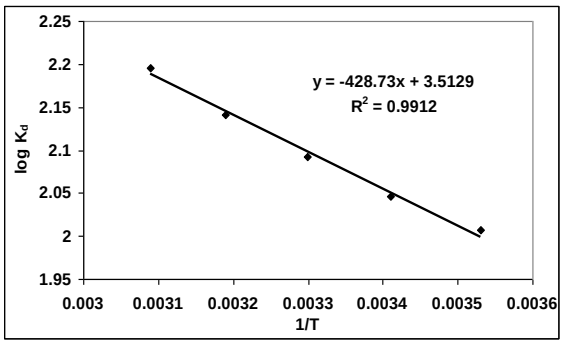
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز لصبغة Methylene Blue حيث استعمل محلول ذو تركيز (10 mg/L) وتم رجه لمدة (35) دقيقة وذلك ضمن مدى pH تراوح بين (1-10) حيث تم تغيير pH المحلول باستعمال محاليل مخففة من HCl أو NaOH . ووجد بان نسبة الامتزاز تقل في الأوساط الحامضية وهذا يعود إلى حدوث تنافس بين أيونات الهيدروجين والصبغة المشحونة بشحنة موجبة على المواقع الفعالة لمادة الامتزاز ، كما يلاحظ إن أفضل نسبة امتزاز كانت في الاوساط القاعدية الواطئة حيث تكون نسبة الامتزاز عالية عند الدالة الحامضية المساوية (8) ، بينما في الأوساط القاعدية العالية يلاحظ حدوث عملية تكتل للصبغة [17] . وكما موضح في الشكل رقم (4) .



الشكل رقم (8) تأثير الدالة الحامضية على نسبة امتزاز صبغة Methylene Blue

دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الثرموديناميكية :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز صبغة Methylene Blueحيث استعمل محلول ذو تركيز (10 mg/L) وتم رجه لمدة (35) دقيقة وعدلت الدالة الحامضية للمحلول ليصبح مساوياً إلى (8) وأجريت الدراسة في درجات حرارة تراوحت ما بين (283-323 K) . ووجد بأن كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن عملية الامتزاز من النوع الماص للحرارة (Endothermic) حيث ترتبط الصبغة مع المواقع الفعالة لمادة الامتزاز عن طريق تكوين أواصر نتيجة لاحتوائه على شحنة موجبة تسهل الارتباط مع ايون الأوكسجين في مادة الامتزاز [16] . كما تم تعيين قيمة كمية الحرارة (الانثالبي) المصاحبة للامتزاز (ΔH) برسم قيم (Log K_d) مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة 1\T وكما مبين في الشكل رقم (5) والجدول رقم (3).



الشكل رقم (5) تأثير درجة الحرارة على عملية امتزاز صبغة Methylene Blue

إذ وجد إن قيمة الميل Slope كانت مساوية إلى (428.73-) حيث تم حساب ΔH من خلال تطبيق العلاقة الآتية :

$$Slope = -\left(\frac{\Delta H}{2.303R}\right) \quad \text{.....(7)}$$

كما تم تعيين قيم الدوال الثرموديناميكية (ΔG, ΔS) بتطبيق المعادلات (5,4) . ومن خلال الشكل رقم (5) والجدول رقم (3) يلاحظ ان كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن العملية من النوع الماص للحرارة وهذا ما دلت عليه قيمة ΔH الموجبة والتفاعل تلقائي وهذا ما دلت عليه قيمة ΔG السالبة .

الجدول رقم (3) قيم الدوال الثرموديناميكية (ΔH, ΔG, ΔS) لمحلول صبغة Methylene Blue تركيزه (10 *mg/L*) عند زمن رج قدره (35) دقيقة ودالته الحامضية مساوية الى (8)

Tem. *K*	C_t mg/L	K_d	Log K_d	ΔH kJ/ *mol*	ΔG kJ/ *mol*	ΔS *J/ mol.K*
283	1.974	101.64	2.007	8.208	-10.875	67.4
293	1.835	111.23	2.046		-11.478	67.1
303	1.682	123.63	2.092		-12.136	67.1
313	1.529	168.50	2.141		-12.831	67.2
323	1.372	157.21	2.196		-13.581	67.4

٣- الامتزاز باستعمال عمود الفصل :

تم جمع النموذج النازل من العمود بحيث جمع (25 ml) من الصبغة في كل مرة وتم معرفة تركيز الصبغة المتبقي من خلال قياس امتصاصية المحلول النازل باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية . وإن نسبة الامتزاز لمحلول صبغة Methylene Blue كان مساويا إلى (88.16%) حيث كان تركيز الصبغة المتبقي مساوي إلى (1.184 *mg/L*) . ومن مقارنة النتائج بطريقة الدفعات مع طريقة استخدام عمود الفصل يتبن إن نسبة الامتزاز بطريقة عمود الفصل أعلى من طريقة الدفعات.

المصادر:

1. A. P. Mcginn; *J. State of The World*, **3**, (2002), P.17.
2. G. Baughman and T. A. Perenich; Environ. Toxicol. Chem., **7**, (1988), P.183.
3. E. Forgacs, T. Cserhati and G. Oros, *Environ. Int.*, **30**, (2004), P.953.
4. V. Golob, A. Vinder and M. Simonc, *Dyes. Pigments*, **67,** (2005), P.93.
5. I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis and E. Tsatsaroni; *Chemosphere*, **18**, (1989), P.1707.
6. N. Nyholm, B. N. Jacobsen, B. M. Pedersen, O. Poulsen, A. Damborg and B. Schultz; *Water Resources*, **26**, (1994), P.339.
7. P. Mavros, A. C. Daniilidou, N. K. Lazaridis and L. Stergiou; *Flotation. Environ. Techol*, **15**, (1994), P.601.
8. G. Mckay, G. Ramprasad and F. P. Mosli; Watew, *Air and Soil Poll.*, **114**, (1999), P.423.
9. I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis and E. Kavlentis; *Chemosphere*, 16, (1987), P.2523.
10. M. Zhu, Y. Li, M. Xie and H. Xin, *J. Hazard. Mater.*, **120**, (2005), P.163.
11. L. Davis and C. Randal; *J. WPCF*, **50**, (1978), P.382.
12. A. A. S. Al-Zayadi, **M. Sc. Thesis**, Babylon University (2006).
13. A. Ghaffar; *EJEAFChe*, **5(2)**, (2006), P.1286.
14. F. W. Fifield and D. Kealey; *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, Blackwell Science Ltd., New York, (2000), P.85.
15. M. Alfred; *Physical Pharmacy*, 4th edition, Texas University Press, Texas, (1993), P.125.
16. T. H. Kim, C. Park, J. Yank and S. Kim; *J. Hazard Mater*, **9**, (2004), P.95.
17. Y. Ma, Y. Xia, X. Yang and M. Ym; *Sheng. Wu. Yi.*, **20(2)**, (2003), P.311.

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2009 ,(3), (3) :146-151

STUDY OF ADSORPTION METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ATTAPULGITE CLAY BY THE BATCH AND THE COLUMN METHOD

MOUHANND H. NAJI

ABSTRACT:

In this work a study was carried out to estimate the ability of Attapulgite clay as a new adsorbent for adsorption and removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions. At first, the batch method was used to determine the best adsorption ratio from the concentration used of Methylene Blue dye between (50-10 *mg/L*), and the result show that the best concentration of dye was (10 *mg/L*) and the adsorption ratio was (86.28%). The shaking time that it equal to (35 *min.*) and the best pH value that give better adsorption ratio was (8). The effect of temperature and thermodynamic functions wear also studied and found that the adsorption ratio was increased with increased the temperature and the reaction was endothermic. After fixing the best conditions for the adsorption, the column method was used and the adsorption ratio was equal to (88.16%).