

تحضير وتشخيص متراكب نانوي جديد وتطبيقه في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية

جوان عبدالواحد عليوي¹ ، لقاء حسين علوان² ، ديانا عبدالكريم الرفاعي
كلية الكيمياء التطبيقية، جامعة سامراء، العراق
كلية التربية، جامعة سامراء، العراق
البريد الإلكتروني: jwan.a@uosamarra.edu.iq

مستخلص:

يُعد تلوث المياه تحديًا بيئيًا رئيسيًا يواجهه العالم حاليًا. وتُعتبر الأصباغ من أكبر ملوثات المياه نظرًا لاستخدامها الواسع في حياتنا اليومية. وقد جعل تطوير أساليب التنقية من الامتزاز إحدى أكثر تقنيات التنقية فعالية. في هذه الدراسة، تم تصنيع مركب نانوي من Fe_2O_3/SiO_2 باستخدام مستخلص كحولي من الشيح، وذلك باتباع أساليب الكيمياء الخضراء. استُخدم هذا المركب كسطح ماص لامتزاز صبغة أزرق الميثيلين، التي تُسبب أضرارًا جسيمة للكائنات الحية. وُجد أن حركية امتزاز الصبغة على السطح تتوافق مع تفاعلات الرتبة الثانية الزائفة، وتتأثر بدرجة الحرارة، حيث يقل معدل الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة. الكلمات المفتاحية: نبات الشيح، الأصباغ، أزرق الميثيلين.

The Preparation and characterization of a new nanocomposite and its application in the adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions

Jwan AbdulWahid Oleiwi¹ , Liqaa Hussein Alwan² , & Diana AbdAlkreem Al-Rifaie²
¹College of Applied Chemistry, University of Samarra, Iraq
²College of Education, University of Samarra, Iraq
Email: jwan.a@uosamarra.edu.iq

Abstract :

Water pollution stands as a major environmental challenge that the world is facing at present. Dyes are one of the biggest pollutants of water due to their widespread use in our daily lives. The development of purification methods has made adsorption one of the most effective purification techniques. In this study, a nanocomposite of Fe_2O_3/SiO_2 was synthesized with an alcoholic extract of wormwood using green chemistry methods. This composite was used as an adsorbent surface to adsorb methylene blue dye, which causes numerous harms to living organisms. The kinetics of surface adsorption with the dye were found to be consistent with pseudo-second-order reactions and are affected by temperature, with the adsorption mechanism decreasing as the temperature increases.

Keywords: Wormwood, dyes, azo dyes, methylene blue.

المقدمة

الشيخ هو جنس نباتي طبي واسع الانتشار، وله أنواع ذات أهمية دوائية ونباتية بارزة. ويحتل الشيخ مكانة مميزة في طرق العلاج التقليدية الطبية الأوروبية والآسيوية وقد استخدمت مواده الخام قديماً لعلاج اضطرابات الكبد والقنوات الصفراوية، والالتهابات الطفيلية لدى الأطفال والحمى (1) ولقد تم الاعتراف الرسمي بهذا النبات في دستور الأدوية الفرنسي، حيث يُوصى به في المستحضرات المثلية (والتي تقوم على أساس معالجة المثل بالمثل) بينما يُقرّ الطب التقليدي بفعالته وهذا النبات غني بالمكونات النباتية النشطة بيولوجياً أهمها الزيوت العطرية، والفلافونويدات والتي تُشكل أساس أنشطته البيولوجية المتنوعة.

تؤكد الدراسات الحديثة خصائصه المضادة للبكتيريا، والفطريات، ومضادات الأكسدة، والسرطان، والحساسية علاوة على ذلك، يُظهر الزيت العطري المشتق من هذا النبات تأثيرات واعدة طارد للحشرات، مما يُوسّع نطاق استخدامه في الوقاية من الأمراض المنقولة ويختلف التركيب الكيميائي لزيته اختلافاً كبيراً باختلاف الموقع الجغرافي، مما يُشير إلى تأثير الظروف المناخية على نشاطه الحيوي. إلى جانب علم الأدوية، وكذلك تشير قاعدة بيانات مكونات مستحضرات التجميل الأوروبية لقيمتها التجميلية، ويحتل مكانة مهمة في صناعة الأغذية بسبب خصائصه العطرية والوظيفية (2) وقد تم مؤخراً اعتماد مناهج نانوية تكنولوجية مبتكرة لتعزيز فعالية هذا النبات وقد أظهر معلق نانوي مُحضّر عن طريق ترسيب مضاد للمذيبات تحسناً في التوافر الحيوي الفموي، وتأثيرات أقوى

مضادة للأكسدة ووقاية للكبد مقارنةً بالمستخلصات الخام. تتميز هذه التركيبة النانوية بحجم جسيمات يبلغ 25 نانومتراً وذوباناً مُحسّناً، مما يُظهر إمكانية دمج الطب العشبي التقليدي مع أنظمة توصيل الأدوية الحديثة (3) و يعكس الاهتمام الدوائي المتزايد بهذا النبات استخداماته الطبية التاريخية والتحقق العلمي الحديث من فوائده الدوائية ومما يؤدي إلى زيادة الدراسات لهذا الصنف من النبات بسبب وفرته وتوزيعه في جميع القارات باستثناء القارة القطبية الجنوبية، وقد استخدم قديماً في علاج الملاريا والسرطان والالتهابات والألم والالتهابات (4).

تعدّ الأصباغ من أهم الملونات الصناعية المستخدمة على نطاق واسع في العديد من الصناعات، لا سيما في صناعة المنسوجات والأغذية ومستحضرات التجميل والأدوية والورق المُنتجة عالمياً، نظراً لألوانها الزاهية، وسهولة تركيبها النسبية، وتعدد استخداماتها الهيكلية وإن للأصباغ العديد من الاستخدامات فهي تدخل في مجموعة واسعة من الصناعات. ففي صناعة المنسوجات، تُفضّل هذه الأصباغ لقدرتها القوية على ربط ألوانها الزاهية. وفي قطاع الأغذية، تُستخدم هذه الأصباغ لتحسين المظهر، على الرغم من استمرار المخاوف بشأن سلامتها. كما تُستخدم في الصناعات الدوائية، ومستحضرات التجميل، والطباعة، ومعالجة الجلود. كما تدعم الخصائص البصرية الفريدة للأصباغ استخدامها في تطوير المستشعرات والمواد القابلة للتبديل الضوئي، وخاصةً من خلال عملية التزاير بين السيس والترانس تحت الضوء المرئي (5).

أزرق الميثيلين (MB)، صبغة اصطناعية مركب

دون أن تنتشر في الطور الداخلي للمادة (11) وأن القوة الدافعة وراء الامتزاز هي طاقة سطح المادة المازة. ففي البنية الداخلية ترتبط الذرات بشكل كامل مع الذرات المحيطة بها من خلال روابط تساهمية أو أيونية أو فلزية . ومع ذلك، تفتقر ذرات السطح إلى هذا الارتباط الكامل وبالتالي تبقى غير مشبعة وذات نشاط طاقي مرتفع وهذه الرابطة غير المكتملة تجعلها قادرة على جذب الجزيئات المتمزة . وحسب طبيعة التفاعلات، يُصنف الامتزاز عمومًا إلى امتزاز فيزيائي، يخضع لقوى فاندرفالز الضعيفة، وامتزاز كيميائي ويتضمن تكوين روابط تساهمية أو أيونية أقوى بين المادة المازة والجزيئات المتمزة (12) بالإضافة إلى ذلك، قد يحدث الامتزاز أيضًا بسبب التفاعلات الكهروستاتيكية بين الأنواع المشحونة، وخاصةً في الأنظمة المائية (13).

الجزء العملي

تحضير المتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2

1. تهيئة عشبة الشاي

تم غسل اوراق عشبة الشاي جيدا بالماء المقطر من اجل التخلص من الشوائب والاتربة وجففت العشبة بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة وبعدها تم طحنها بطاحونة كهربائية للحصول على مسحوق جيد يصلح للمستخلص

2. تحضير المستخلص العشبي

تم وضع 20 g من مسحوق اوراق الشاي المجفف في بيكر سعة (250 mL) مع اضافة (30 mL) ماء مقطر و 70 mL ايثانول ووضع على محرك ذو صفيحة ساخنة بدرجة حرارة $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة ونصف ثم تم ترشيح الخليط تحت التفريغ وتم تخزين المستخلص في الثلاجة لحين الاستخدام .

عطري، حلقي غير متجانس، وكاتيوني، صيغته الجزيئية $C_{16}H_{18}ClN_3S$. يوجد في درجة حرارة الغرفة على شكل مسحوق أخضر داكن عديم الرائحة، يتحول إلى لون أزرق غامق عند ذوبانه في الماء وقد جعلته خصائصه الفيزيائية والكيميائية المميزة، مثل ثباته في الظروف الحمضية ومقاومته للتحلل الإنزيمي في جسم الإنسان، ذا قيمة عالية في مختلف التطبيقات الصناعية والطبية الحيوية (6) وقد استُخدم أزرق الميثيلين تاريخياً على نطاق واسع في مجالات متعددة، بما في ذلك صباغة المنسوجات ومعالجة الجلود وصبغ الأخشاب والأغذية والمطاط والبلاستيك وصناعة الورق ومستحضرات التجميل والأدوية والتصوير الفوتوغرافي (7) من بين هذه الصناعات لا تزال صناعة النسيج المستهلك الرئيسي لأزرق الميثيلين حيث تستخدمه في صباغة القطن والأقمشة الصناعية نظراً لتلوينه الزاهي وخصائصه الرابطة (8) ومع ذلك، يُسهم هذا الاستخدام الواسع النطاق بشكل كبير في تلوث المياه، حيث تُصرف كميات كبيرة من النفايات السائلة المحملة بالصبغات في أنظمة المياه وغالبًا دون معالجة كافية (9) .

يُعرّف الامتزاز بأنه التصاق ذرات أو أيونات أو جزيئات من غاز أو سائل أو مادة صلبة مذابة بسطح مادة صلبة أو سائلة، تُعرف باسم المادة المازة (10) تؤدي هذه العملية إلى تراكم طبقة رقيقة من المادة المازة على الأسطح الخارجية أو الداخلية للمادة المتمزة. ويختلف الامتزاز اختلافاً جوهرياً عن الامتصاص، حيث تحترق المادة المازة طور المادة المازة. وبينما قد يسبق الامتزاز الامتصاص في بعض الحالات، إلا أنه يبقى ظاهرة سطحية بالأساس، حيث تقتصر جزيئات المادة المازة على السطح

(h) 17 ولقد تم تشخيص المتراكب النانوي بعدة قياسات وهي (FT-IR,SEM,AFM,EDX,XRD) (14).

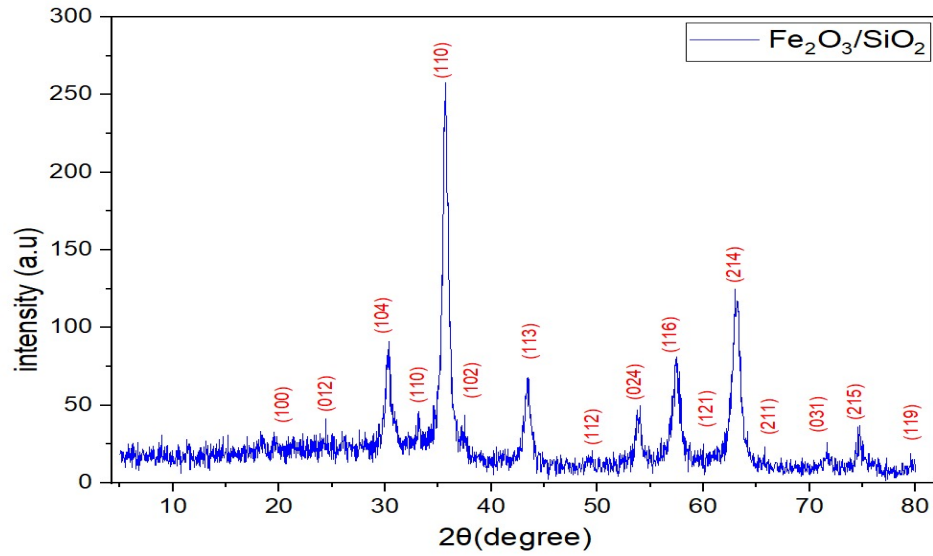
النتائج والمناقشة

تشخيص حيود الاشعة السينية للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2
تم تشخيص حيود الاشعة السينية للمترابك النانوي مع المستخلص الكحولي لأوراق الشيح لمعرفة الحجم البلوري النانوي باستخدام معادلة ديبيي - شيرر (15) وبالاعتداد على المعلومات بالجدول التالي (1) ولقد تبين ان الحجم النانوي هو (17.67) nm لقمة الحيود الاكثر شدة عند الزاوية $(2\theta = 35.66)$ بالإضافة الى ظهور قمم حيود حادة اخرى عند الزوايا (9,63.17,74.76) والشكل (1) يمثل طيف XRD للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2 .

3. تحضير المترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2 مع المستخلص العشبي
في بيكر سعة (600 mL) تم خلط (45 mL) من كل من ثاني اوكسيد السيليكون 2 M وكلوريد الحديد المائي 4 M وبعد تحريكها جيدا تم اضافة (10 mL) من مستخلص الشيح الى الخليط والذي تغير لونه الى اللون الاسود وبعد مرور (30 min) تمت اضافة (0.13 M) من حامض الستريك مع التحريك المستمر عند درجة حرارة (C^0) 60 لمدة ساعة واحدة بعد ذلك تمت اضافة (30 mL) من محلول الامونيا واستمر التحريك لمدة ساعة اخرى مع خفض درجة الحرارة تدريجيا الى (C^0) 30 بعدها تم فصل الراسب الناتج وغسله عدة مرات بالماء اللأأيوني حتى وصلت الدالة الحامضية الى 7 ثم وضعت العينة في فرن تجفيف عند (C^0) 105 لمدة أربعة ساعات وبعدها تم تكليل العينة بفرن الحرق عند (C^0) 550 لمدة

جدول (1) بيانات طيف XRD للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2

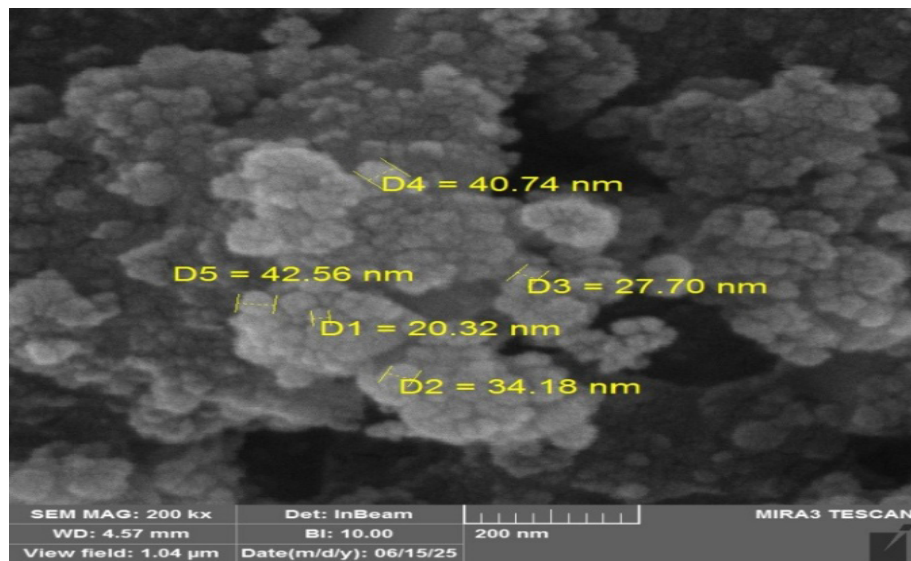
Peak	θ	$d(A^0)$	FWHM(rad)	% intensity	D(nm)
1	30.26	2.95	0.0109	54.2	13.07
2	35.66	2.51	0.0082	100.0	17.67
3	43.40	2.08	0.0109	73.5	13.58
4	53.86	1.70	0.0082	62.4	18.87
5	57.49	1.60	0.0109	59.1	14.39
6	63.17	1.47	0.0109	45.7	16.93
7	74.76	1.27	0.0096	41.8	10.58



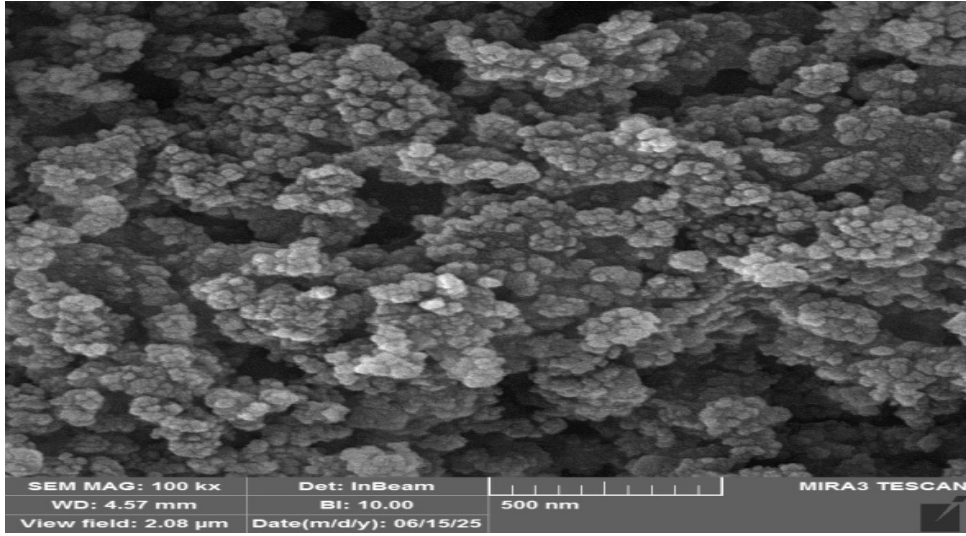
الشكل (1) طيف XRD للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2

الفجوات تعمل على زيادة المواقع الفعالة سطحياً في عمليات الامتزاز مع وجود تجمعات متداخلة فيما بينها وتعطي شكلاً حبيبياً واسع الامتداد مع فجوات بين هذه التجمعات لكنها متفاوتة الحجم مع وجود خشونة بالسطح وهذا مايسهل حدوث عملية الامتزاز على السطح المحظر .

تشخيص المترابك النانوي بتقنية SEM - FE
توضح الاشكال التالية التضاريس السطحية للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2 المحضر تم قياسها بتقنية المجهر الالكتروني الماسح وتكشف الصور للأشكال (2) و(3) بقوة تكبير (500-200nm) وجود تجمعات عنقودية ذات جسيمات كروية بشكل واضح تفصلها فجوات فيما بينها وان هذه



الشكل (2) صورة مجهر المسح الالكتروني (SEM) للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2 عند قوة التكبير (200nm)

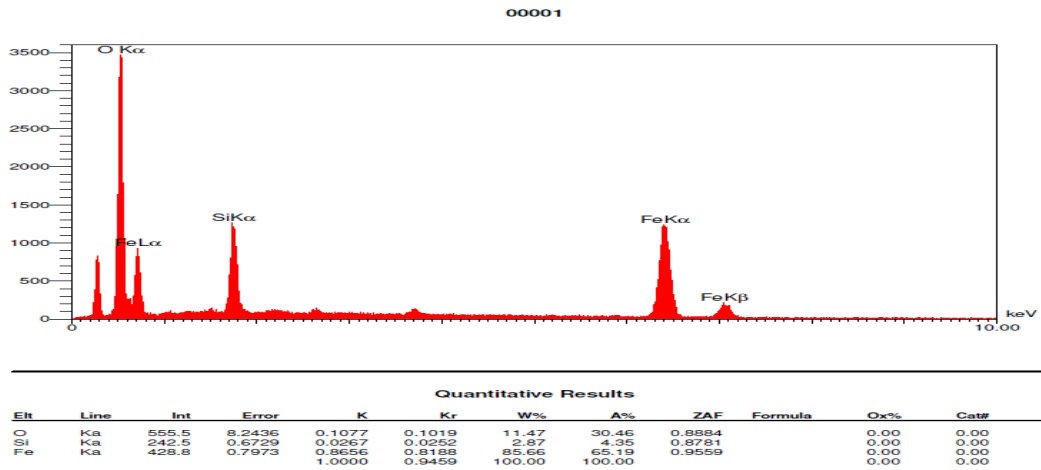


الشكل (3) صورة مجهر المسح الالكتروني (SEM) للمتراب النانوي Fe_2O_3/SiO_2 عند قوة التكبير (500nm)

تشخيص المتراب النانوي Fe_2O_3/SiO_2 المحضر و جدول (2) يبين قيم نسبة وجود العناصر وقد بلغت نسبة وجود الاوكسجين اعلى عنصر من بتقنية EDX
تم تشخيص المتراب المحضر بتقنية ال EDX بين العناصر المقاسة بنسبة %30.46 ونسبة الحديد وتم الحصول على النتائج المبينة بالشكل (4) %65.19 ونسبة السليكون 4.35 %.

جدول (2) نسبة العناصر المكونة للمتراب النانوي Fe_2O_3/SiO_2

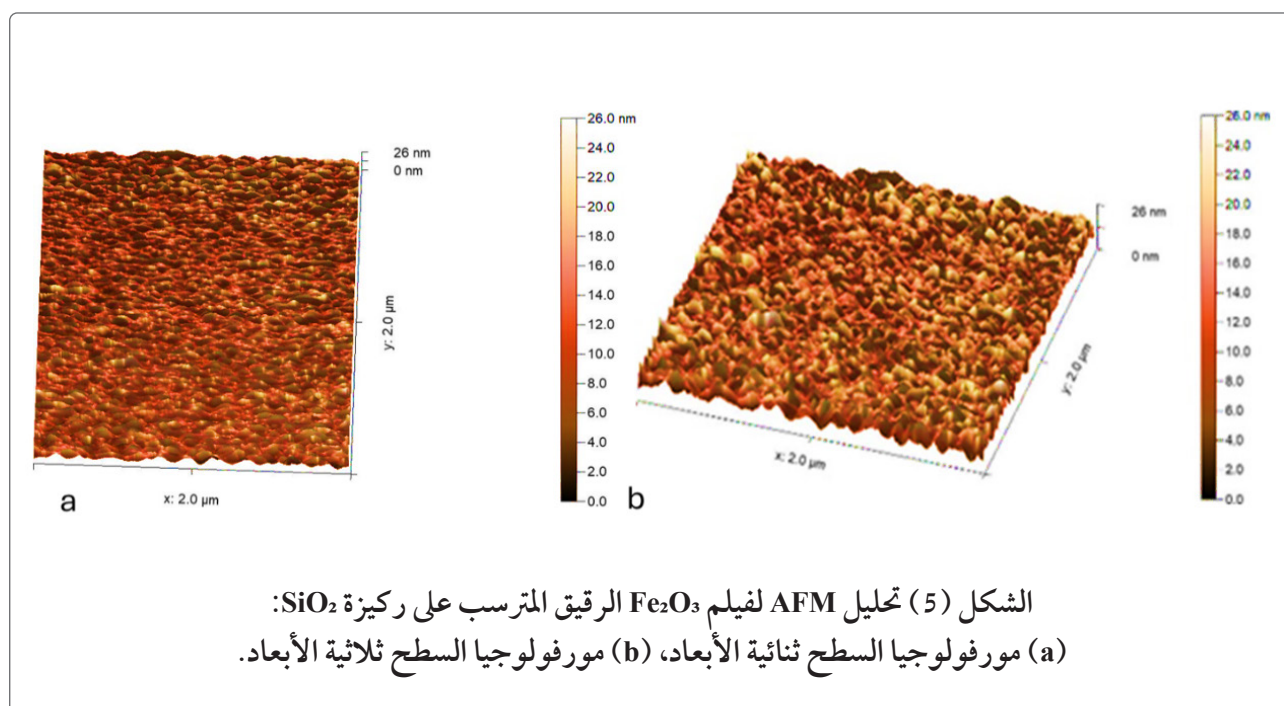
NO.	Element	W%	A%
1	O	11.47	30.46
2	Si	2.87	4.35
3	Fe	85.66	65.19



الشكل (4) طيف تقنية EDX للمتراب النانوي

يبلغ حوالي 67.9 (nm) ، بالإضافة إلى المقطع الخطي المُستخرج، تباينات متزايدة في الارتفاع ونموًا متجانسًا للحبيبات. الانحراف السالب (Ssk = -1.17) يعني أن السطح فيه منخفضات صغيرة أكثر من القمم أما التفرطح (Sku = 4.36) فيبين إن توزيع الارتفاع في السطح مضبوط وواضح وإن تحليل الجسيمات يبين أن الارتفاع ضيق وأن متوسط الارتفاع تقريبًا 59.6 nm وهذا يعني ذلك أن الجسيمات تكونت بشكل منتظم على طول السطح وهذه الخصائص تعني إن الطبقة الرقيقة Fe₂O₃/SiO₂ فيها خشونة. هذا الشيء يساعد كثيرًا عندما يستخدم في الأجهزة الكهروضوئية، أو الحساسات، أو الأجهزة الإلكترونية الضوئية.

مجهر القوة الذرية للمترابك النانوي Fe₂O₃/SiO₂
استُخدم المجهر الذري الماسح (AFM) لدراسة مورفولوجيا سطح طبقة Fe₂O₃ الرقيقة المُرسَّبة على ركيزة SiO₂ على مساحة مسطح 2 × 2 ميكرومتر مربع بعد تصحيح المستوى الصور التي أخذها جهاز AFM تظهر أن السطح يظهر بشكل متماسك و الطبقة تغطي السطح كله مع وجود حجم نانوي صغير ولم يتم ملاحظ أي شقوق أو ثقوب على السطح. هذا يعني أن الطبقة تلتصق بالسطح بشكل جيد. تبلغ قيم متوسط الخشونة الحسابي (Sa) وجذر متوسط مربع الخشونة (Sq) 8.78 nm و 11.34 nm على التوالي، مما يؤكد نعومة السطح بشكل معتدل ويُظهر الارتفاع الأقصى (Sz) الذي

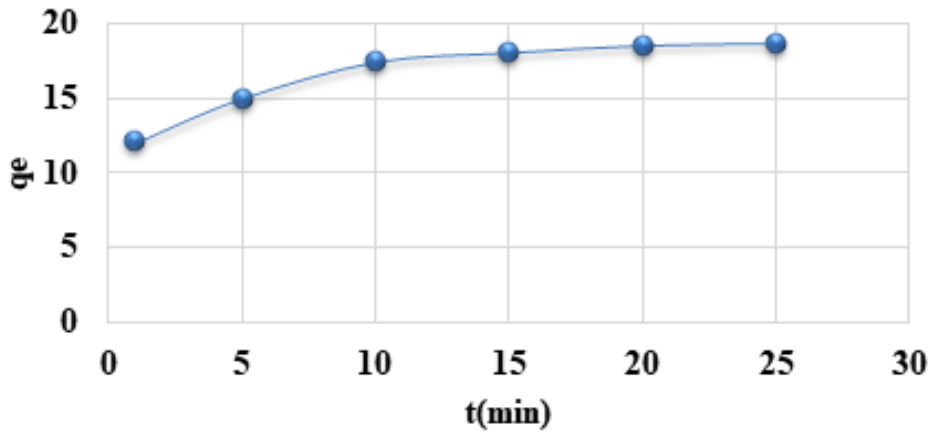


المترابك النانوي المحضر وقد وجد بان زمن التوازن هو 25 دقيقة والبيانات التجريبية للصبغة قيد الدراسة موضحة بالجدول التالي :

تعيين زمن توازن صبغة والمثيلين الازرق مع المترابك النانوي Fe₂O₃/SiO₂
تم تعيين زمن توازن المثيلين الازرق مع

الجدول (4) يمثل زمن توازن المثلين الازرق مع المتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2 عند 298K

Adsorbent surface(Fe_2O_3/SiO_2)						
Dye	C_0 (ppm)	t(min)	A	Ce	Qe	Abs%
MB	30	1	1.377	12.113	11.924	60.4
		5	1.026	7.998	14.668	75.0
		10	0.863	6.087	15.942	87.2
		15	0.747	4.728	16.848	90.3
		20	0.658	3.684	17.544	92.7
		25	0.644	3.520	17.653	93.4

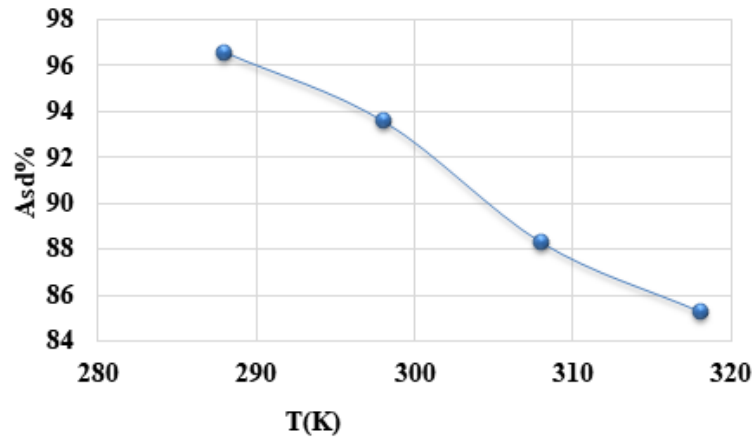


الشكل (6) زمن توازن المثلين الازرق مع المتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2 عند 298K

تأثير درجة الحرارة على الامتزاز
 تم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على كفاءة
 الامتزاز بالمتراكب النانوي المحضر على المثلين
 وافضل امتزاز لصبغة المثلين الازرق كان عند
 درجة الحرارة 288 K بنسبة كفاءة لازالة الصبغة
 بلغت 96.9% وأن كفاءة الامتزاز تقل بزيادة درجة
 الحرارة والنتائج مبينة بالجدول التالي:

الجدول (5) تأثير درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز لصبغتي المثل البرتقالي والمثلين الازرق
 مع المتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2 المحضر

Adsorbent surface(Fe_2O_3/SiO_2)				
Dye	C_0 (ppm)	T(K)	Abs%	Qe
MB	30	288	96.9%	1.070
		298	93.6%	1.914
		308	88.3%	3.497
		318	85.3%	4.388

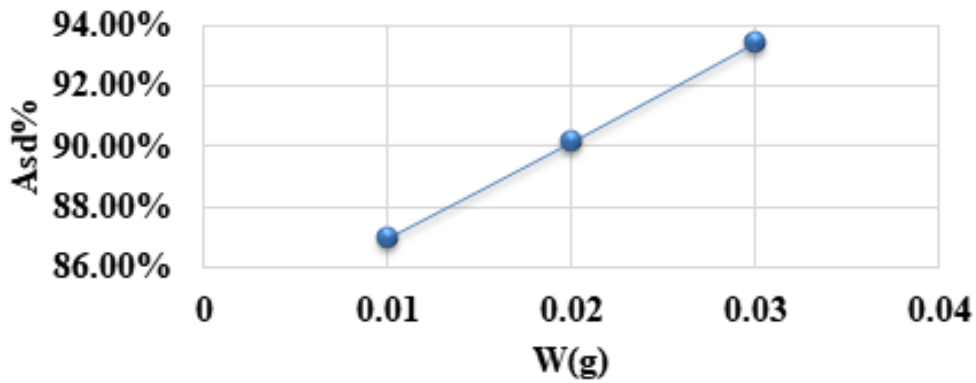


الشكل (7) تأثير درجة الحرارة على كفاءة امتزاز صبغة الميثيلين الازرق مع المترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2

تأثير وزن المادة المازة على الامتزاز

جدول (6) تأثير وزن المترابك Fe_2O_3/SiO_2 النانوي على امتزاز الميثيل البرتقالي عند 298 (K)

Adsorbent(Fe_2O_3/SiO_2)						
Dye	Co (ppm)	AC (g)	A	Ce(ppm)	Qe(mg/g)	Ads%
MB	30	g 0.03	0.509	1.937	18.708	93.5
		g 0.02	0.593	2.922	27.078	90.2
		g 0.01	0.675	3.883	52.234	87.0



الشكل (8) تأثير وزن المترابك على امتزاز الميثيلين الازرق

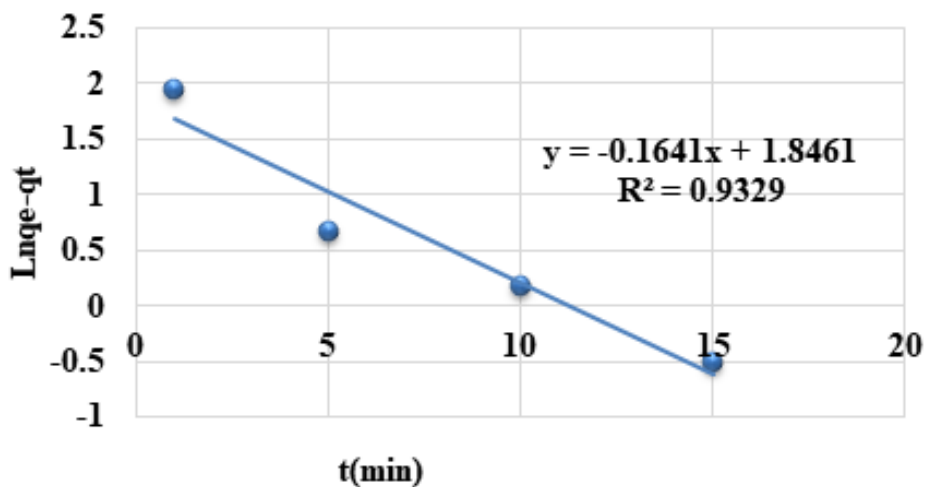
من المواقع الاضافية لامتزاز الصبغات من محاليلها المائية ولقد تبين ان افضل وزن للمترابك النانوي Fe_2O_3/SiO_2 هو (g) 0.03 واللذان يعطيان اعلى نسبة كفاءة للازالة.

تبين النتائج التي تم الحصول عليها لتأثير وزن السطوح المازة التي تم تحضيرها لامتزاز الصبغتين من محاليلها المائية ان نسبة ازالة الصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطوح المازة وان السبب في ذلك هو زيادة المساحة السطحية الكلية والتي توفر المزيد

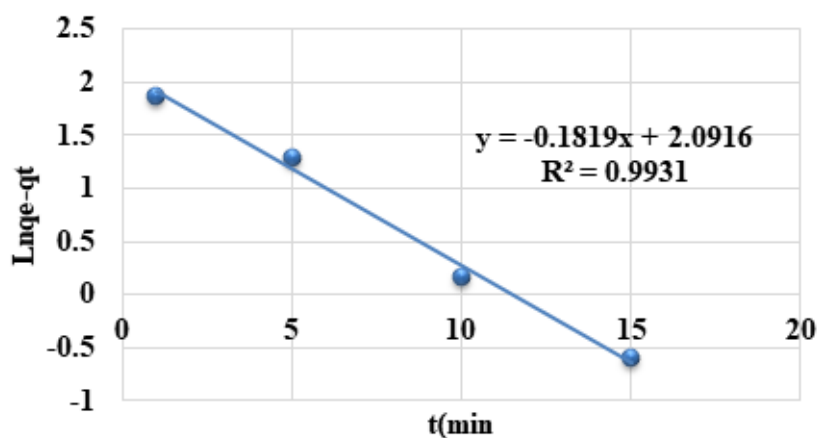
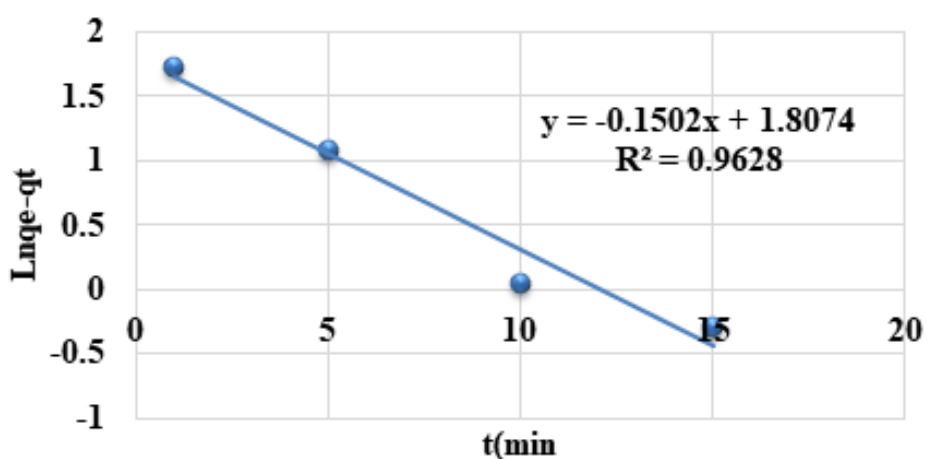
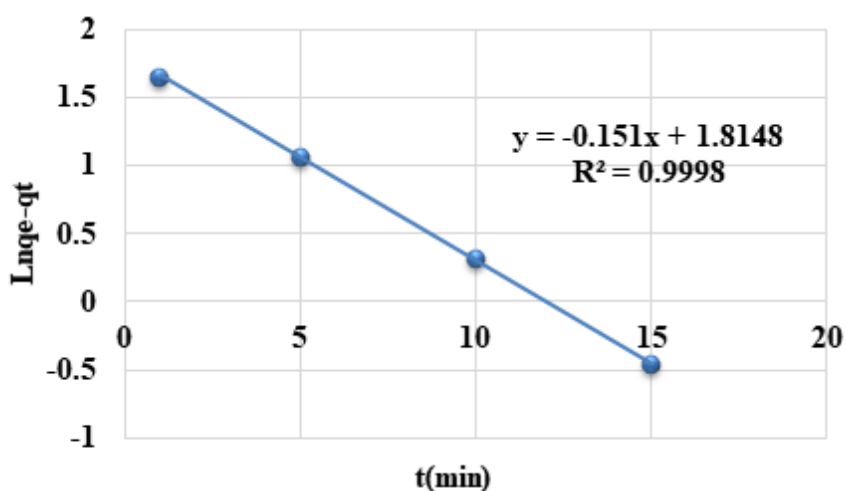
معادلة لارجركرين للمرتبة الاولى الكاذبة للمثيلين الازرق مع المتراكب النانوي.

جدول (7) قيم (k_1, q_e, R^2) لتطبيق معادلة المرتبة الاولى لامتزاز المثيلين الازرق بالمتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2

Adsorbent surface(Fe_2O_3/SiO_2)							
Dye	T(K)	t(min)	Lnq_e-qt	K_1	R^2	Qe(cal)	Qe(exp)
MB	288	1	1.948	0.1641	0.9329	6.335	19.235
		5	0.667				
		10	0.178				
		15	-0.495				
	298	1	1.876	0.1819	0.9931	8.097	18.618
		5	1.284				
		10	0.162				
		15	-0.596				
	208	1	1.735	0.1502	0.9628	6.094	17.598
		5	1.075				
		10	0.504				
		15	-0.287				
	318	1	1.654	0.151	0.9998	6.139	17.047
		5	1.065				
		10	0.321				
		15	-0.463				



الشكل (9) اقتراح المرتبة الاولى الوهمية للمثيلين الازرق مع Fe_2O_3/SiO_2 عند 288 K

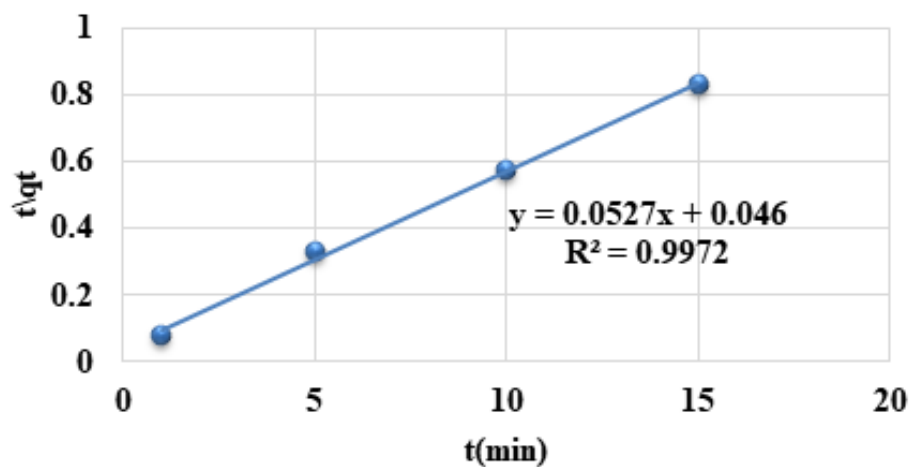
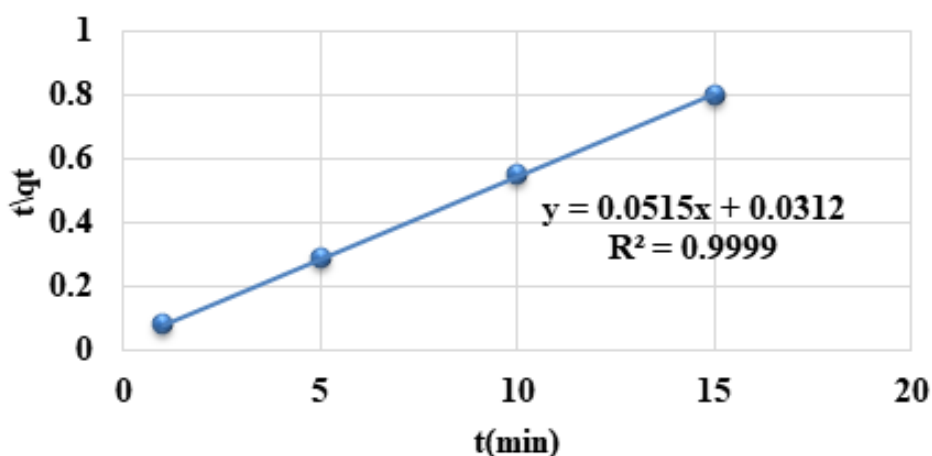
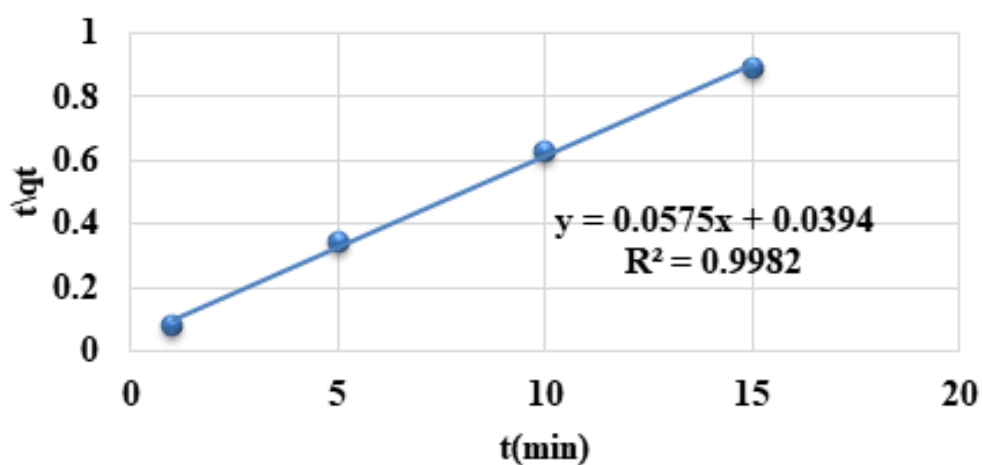
الشكل (10) اقتراح المرتبة الاولى الوهمية للمثيلين الازرق مع Fe_2O_3/SiO_2 عند 298Kالشكل (11) اقتراح المرتبة الاولى الوهمية للمثيلين الازرق مع Fe_2O_3/SiO_2 عند 308Kالشكل (12) اقتراح المرتبة الاولى الوهمية للمثيلين الازرق مع Fe_2O_3/SiO_2 عند 318K

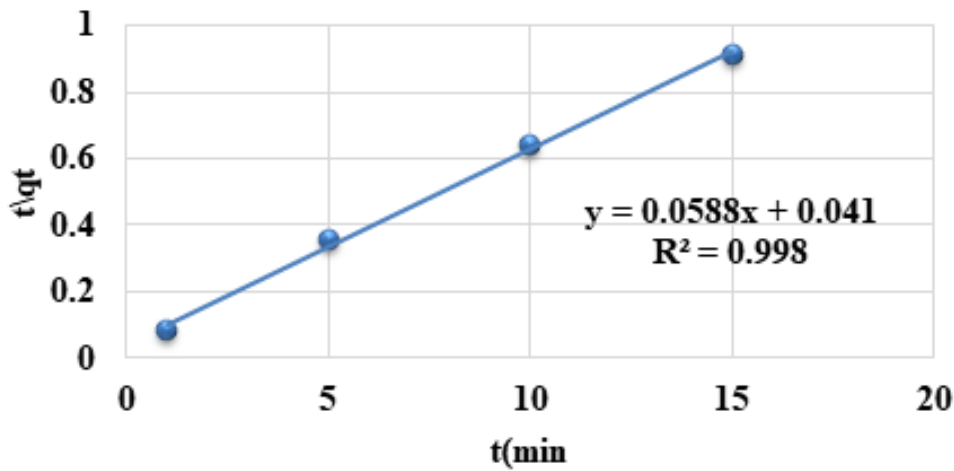
ومن خلال نتائج التجارب لتطبيق معادلة لارجرين للمرتبة الاولى الكاذبة لامتزاز MB مع كلا السطوح المازة التي تم تحضيرهما ومن مقارنة قيم q_e المحسوبة نظريا (cal) التي تم الحصول عليها من معادلة الخط المستقيم لتطبيق المعادلة مع قيم q_e التجريبية (exp) التي تم حسابها عند تعيين زمن التوازن بدرجات الحرارة الاربعة المختلفة وتم ملاحظة عدم تطابقها على الرغم من قيم R^2 معامل الارتباط العالية لبعض الدرجات الحرارية (16).

الجدول (8) تطبيق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز صبغتي المثل البرتقالي والمثيلين الازرق مع المتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2

Adsorbent surface (Fe_2O_3/SiO_2)							
Dye	T(K)	t(min)	t\qt	K_2	R^2	Qe(cal)	Qe(exp)
MB	288	1	0.081	0.0930	0.9999	19.417	19.235
		5	0.289				
		10	0.551				
		15	0.801				
	298	1	0.082	0.0703	0.9972	18.975	18.618
		5	0.333				
		10	0.573				
		15	0.830				
	208	1	0.083	0.1202	0.9982	17.391	17.578
		5	0.340				
		10	0.627				
		15	0.890				
	318	1	0.084	0.1115	0.998	17.006	17.047
		5	0.353				
		10	0.638				
		15	0.913				

والاشكال التالية هي تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز المثلين الازرق بالمتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2 لدرجات الحرارة المختلفة :-

الشكل (13) اقتراح المرتبة الثانية للمثيلين الازرق مع $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ عند 298 Kالشكل (14) اقتراح المرتبة الثانية الوهمية للمثيلين الازرق مع $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ عند 288 Kالشكل (15) اقتراح المرتبة الثانية للمثيلين الازرق مع $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ عند 308 K



الشكل (16) اقتراح المرتبة الثانية الوهمية للمثيلين الأزرق مع Fe_2O_3/SiO_2 عند 318K

ملاحظة تقارب قيم Q_e المحسوبة نظريا مع القيم التجريبية ومن قيم R^2 معامل الارتباط العالية يثبت ان الية الامتزاز تنطبق عليه تفاعلات المرتبة الثانية الكاذبة .

دراسة الدوال الثرموديناميكية

تم ايجاد قيم الدوال الثرموديناميكية عند درجات الحرارة والنتائج موضحة بالجدول التالي :

ومن خلال نتائج التجارب لتطبيق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز MB مع كلا السطوح المازة التي تم تحضيرهما ومن مقارنة قيم q_e المحسوبة نظريا (cal) التي تم الحصول عليها من معادلة الخط المستقيم لتطبيق المعادلة مع قيم q_e التجريبية (exp) التي تم حسابها عند تعيين زمن التوازن بدرجات الحرارة الاربعة المختلفة وتم

جدول (9) قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز المثيلين الأزرق بالمتراكب النانوي Fe_2O_3/SiO_2

Adsorbent surface(Fe_2O_3/SiO_2)				
Dyes	H(KJ.mol ⁻¹)	T(K)	(J.mol ⁻¹)	(J.mol ⁻¹)
MB	-39.930	288	-7894.442	-111.236
		298	-6654.758	-111.663
		308	-5185.441	-112.808
		318	-4663.754	-110.901

القيم تقل بزيادة درجة الحرارة اي ان الامتزاز اصبح اقل تلقائية مع زيادة درجات الحرارة من K (288-318) وهذا يعني ان التفاعل باعث للحرارة اي تكون قيمة التغير بالانثالبي قيمة

توضح قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز MB بالسطح الماز Fe_2O_3/SiO_2 في الجدول (9) فمن خلال قيم طاقة جيبس السالبة والتي تدل على تلقائية حدوث عملية الامتزاز الى ان هذه

المصادر

1. Batiha, G. E. S., Olatunde, A., El-ML eeh, A., Hetta, H. F., Al-Rejaie, S., Al-ghamdi, S., ... & Rivero-Perez, N. (2020). Bioactive compounds, pharmacological actions, and pharmacokinetics of wormwood (*Artemisia absinthium*). *Antibiotics*, 9(6), 353.
2. Ekiert, H., Knut, E., Świątkowska, J., Klin, P., Rzepiela, A., Tomczyk, M., & Szopa, A. (2021). *Artemisia abrotanum* L.(southern wormwood)—history, current knowledge on the chemistry, biological activity, traditional use and possible new pharmaceutical and cosmetological applications. *Molecules*, 26(9), 2503.
3. Jahan, N., Kousar, F., Rahman, K. U., Touqeer, S. I., & Abbas, N. (2023). Development of nanosuspension of *Artemisia absinthium* extract as novel drug delivery system to enhance its bioavailability and hepatoprotective potential. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(8), 433.
4. Sharifi-Rad, J., Herrera-Bravo, J., Semwal, P., Painuli, S., Badoni, H., Ezzat, S. M., ... & Cho, W. C. (2022). *Artemisia* spp.: an update on its chemical composition, pharmacological and toxicological profiles. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2022(1), 5628601.
5. El-Sayed, E., Abd El-Aziz, E., Othman, H., & Hassabo, A. G. (2024). Azo dyes: Synthesis, classification and utilisation in textile industry. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(13), 87-97.

سالبة وان الية الامتزاز من النوع الفيزيائي و طبيعة القوى المسيطرة على الامتزاز هي قوى فيزيائية من نوع قوى فاندرفالز ومع ارتفاع درجة الحرارة تقل حركة الجزيئات للصبغة الممتزة اي تقل عشوائية النظام قيد الدراسة بسبب ارتباط الصبغة مع السطح تلقائيا (حسب قيم طاقة جيبس الحرة) مما يسبب في انخفاض عشوائية النظام وهذا يتفق مع دراسات سابقة اخرى (17).

الاستنتاج

لقد طوّر هذا البحث مركبات نانوية من Fe_2O_3/SiO_2 باستخدام أساليب الكيمياء الخضراء، والتي أثبتت فعاليتها كأسطح ماصة لتطبيقات تنقية المياه. وقد لوحظ ازدياد كفاءة الامتصاص مع انخفاض درجة الحرارة. وأظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح أن سطح المركب غير متجانس ويحتوي على فجوات، مما زاد من كفاءة امتصاصه، حيث أزال الأصباغ من المحاليل المائية بنسبة تصل إلى 97%. وهذا ما يجعله سطحًا ماصًا هامًا لتنقية المياه الملوثة.

- biomass-based porous carbons: Do adsorbents capture CO₂ chiefly through narrow micropores?. *Fuel*, 282, 118727.
14. Campbell, A. J., Olalekan, O. A., Origomisan, J. O., Adewuyi, A., Lau, W. J., & Adeyemi, O. G. (2023). Synthesis and application of SeFe₂O₄@ cell for the removal of polyethylene glycol from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100802.
 15. Mustapha, A., Abdellah, K., Mohamed, L., Khalid, L., Hamid, H., & Ali, K. (2023). DLDiagnosis: A mobile and web application for diseases classification using Deep Learning. *SoftwareX*, 23, 101488.
 16. Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121416.
 17. Karadeniz, S. C., Isik, B., Ugraskan, V., & Cakar, F. (2023). Agricultural Lolium perenne seeds as a low-cost biosorbent for Safranin T adsorption from wastewater: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 129, 103338.
 18. Khalaf , K. Y., Hassan, S. A., & Al-Rifaie, D. A. (2025). Preparation, antimicrobial activity and thermal studies of new Schiff base derived from 4-pyridine carboxaldehyde with some metal ions and doping with nanomaterials. *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, 7(2), 1–13. <https://doi.org/10.54153/sjpas.2025.v7i2.929>
 6. Fernandez-Perez, A., & Marban, G. (2020). Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water; what comes after dimer?. *ACS omega*, 5(46), 29801-29815.
 7. Loutfi, M., Mariouch, R., Mariouch, I., Belfaquir, M., & ElYoubi, M. S. (2023). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Today: Proceedings*, 72, 3638-3643.
 8. Maryudi, M., Amelia, S., & Salamah, S. (2019). Removal of methylene blue of textile industry waste with activated carbon using adsorption method. *Reaktor*, 19(4), 168-171.
 9. Yahya, C. J. F. B., Choong, T. S. Y., Li, F., Ghani, W. A. W. A. K., Aziz, F. N. A. A., & Jamil, S. N. A. M. (2023). Tailing ash for the removal of methylene blue from aqueous solutions by batch adsorption. *Processes*, 11(8), 2282.
 10. Mhemeed, A. H. (2018). A general overview on the adsorption. *Indian Journal of Natural Sciences*, 9(51), 16127-16131.
 11. Atkins, P. W., De Paula, J., & Keeler, J. (2023). *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press.
 12. Ferrari L, Kaufmann J, Winnefeld F, Plank J. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *J Colloid Interface Sci*. 2010;347(1):15–24.
 13. Ma, X., Yang, Y., Wu, Q., Liu, B., Li, D., Chen, R., ... & Li, L. (2020). Underlying mechanism of CO₂ uptake onto