

## Adsorption of methyl green from aqueous solutions by used nano surface Mg/ Al layered double hydroxides and study of thermodynamic properties

امتزاز صبغة الميثيل الاخضر من محاليلها المائية باستخدام السطح النانوي مغنسيوم / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ودراسة خواصه الترموديناميكية

زينب عبد الامير حسين  
كلية الزراعة / جامعة كربلاء

### الخلاصة

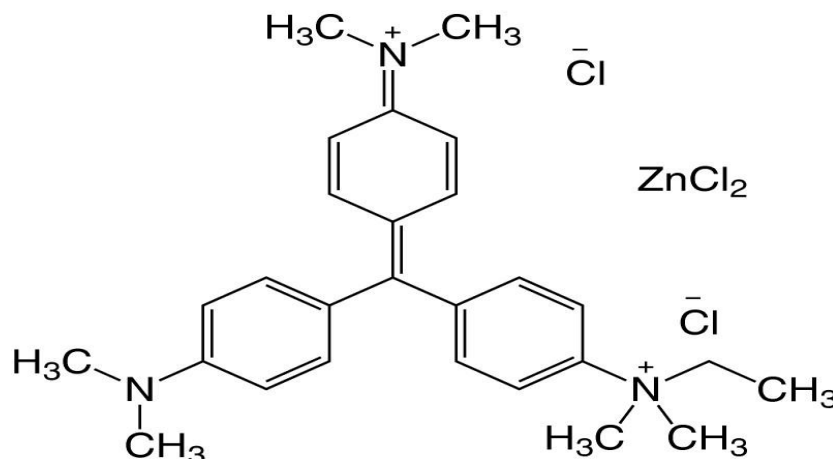
ان امتزاز الاصباغ باستخدام (LDHs) يعتبر وسيلة حديثة وفعالة لازالة الملوثات من محاليلها المائية أجريت دراسة وصفية وكمية لقابلية (LDHs) على الامتزاز كوسيلة بديلة لازالة الملوثات من الماء. استخدمت تقنية الأشعة فوق البنفسجية لمتابعة تراكيز الصبغة في المحلول المائي بعد مزجها مع وزن من معين (LDHs) واستخدمت محاليل مختلفة من الصبغة للحصول على ايزوثيرم الامتزاز وقد اختبرت انطباقية معادلة لانكماير وفرندلش لايزوثيرمات الامتزاز كما جرى تقصي تأثير درجة الحرارة والوزن وكانت افضل درجة حرارة هي 293K بينما وجد ان احسن وزن هو 0.2gm من LDHs كما درس تأثير الدالة الحامضية وقد ظهرت بان كمية الامتزاز تتغير مع الدالة الحامضية والتي كانت عند pH= 3 بينما نقل عن الدوال الحامضية (9 , 6 = pH) و اشارت الدراسة الى قابلية LDHs الواضحة على ازالة الاصباغ بكفاءة عالية .

### Abstract

Adsorption of pigments using LDHs is a new effective approach to remove the contamination of aqueous liquids. A descriptive and quantity study was implemented for investigation of the LDHs ability in adsorption as an alternative method for eliminating the contamination from water. The ultraviolet spectroscopy technique was used to monitor the concentrations of the pigment in the aqueous liquid after mixing with specific weigh of LDHs. Different liquids of pigment was utilized to obtain the adsorption of isotherm. The langmuir and freundlich equations of adsorption isotherm were applied. Additionally, effect of the temperature and LDHs concentration were investigated. The best temperature was found to be 293 °C while the best concentration was 0.2 g. The influence of pH was also examined, showed the adsorption quantity depending on the alteration of the pH when it was 3 whereas it reduced after pH became 6.9. This study indicated clearly to high capacity of the LDHs compounds in elimination of the pigments.

## 1- المقدمة

نظرا لما تتمتع به المركبات النانوية الهجينة من صفات متميزة منها القابلية العالية للتبادل الايوني [1] المساحة السطحية العالية مما تزيد من الحجم المسامي [2] مما يعطيها الامكانية والكفاءة العالية لامتناز الجزيئات الكبيرة [3] وقابلية الامتصاص العالية [4] والسُمومية المعدومة لذا قمنا بامتزاز صبغة المثل الاخضر Methyl green وهي صبغة من صنف (Triphenylmethane) حضرت لأول مرة من قبل العالم كاليبيرا عام 1877 تذوب في الايثانول والماء لها درجة انصهار عالي (300°C) الصيغة الكيميائية للصبغة (C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) ووزنها الجزيئي (458.46 gm/mol) [6,5] والصيغة التركيبية لها كما في الشكل (1)



شكل (1) : الصيغة التركيبية لصبغة المثل الاخضر

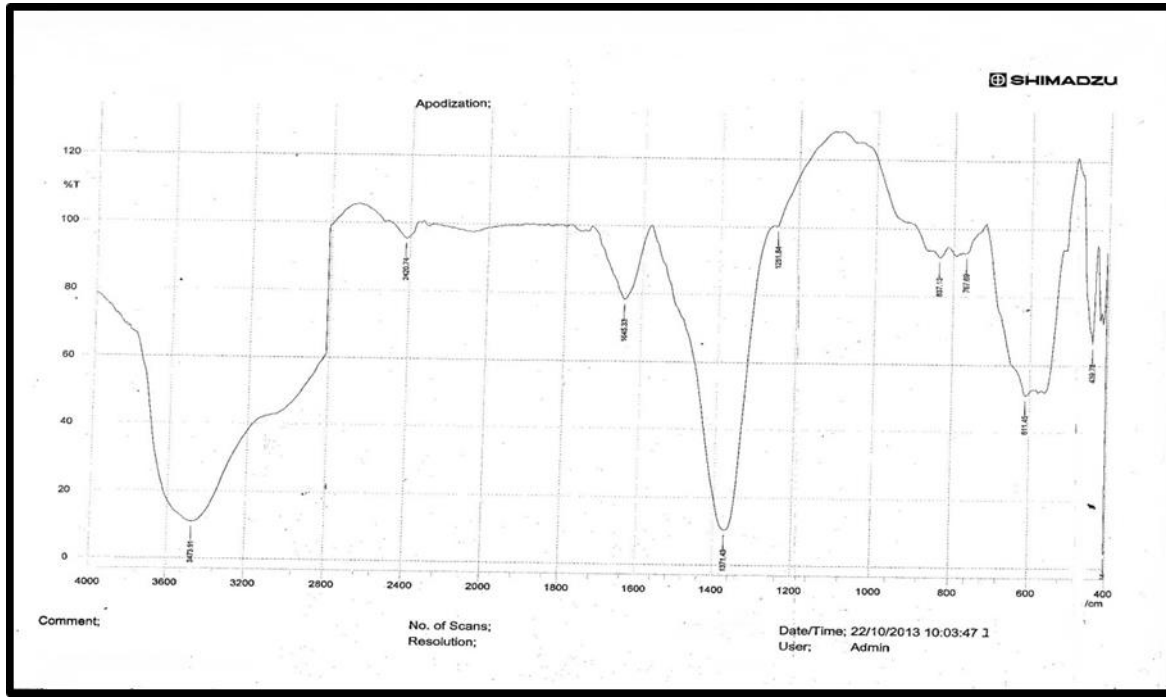
ومن التطبيقات الاساسية للمثل الاخضر صناعة اجهزة العرض بالبلورات السائلة [7] التصوير الفوتوغرافي [8] الاحبار [9] مواد التجميل [10] تلوين DNA [11] والكشف عن السرطان [13,12]. حيث تم الامتناز باستخدام السطح النانوي الذي هو عبارة عن طبقات ثنائية الهيدروكسيد LDH تمتلك تراكيب ثنائية الأبعاد تسمى الصفائف النانوية والتي يكون سمكها تقريبا (1) نانومتر وعرضها (1) مايكرومتر [14].

## 2- الجزء العملي

1.2- تحضير السطح النانوي الماز Mg/ Al ثنائي الهيدروكسيد  
حضر السطح النانوي عن طريق عملية الترسيب المشترك وبنسبة 1:5 وذلك باستخدام (62.5 mL) من المزيج المتكون من [(0.02M) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, (0.1M) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] ومزجه مع (72.5 mL) من محلول (NaNO<sub>3</sub>) مع ضبط الـ pH (10) كدالة مثلى للترسيب [15] وذلك باستخدام محلول (0.1N) من NaOH مع التحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي لمدة ثلاث ساعات ، بعد ذلك فصل العالق بواسطة جهاز الطرد المركزي ويجفف بدرجة حرارة (70) درجة مئوية .

وقد تم تعيين طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للسطح النانوي Mg/ Al ثنائي الهيدروكسيد كما في الشكل 2 أظهر المركب العديد من الحزم المختلفة والتي يمكن تفسيرها كالاتي [15]

- 1 - 439cm<sup>-1</sup> تشير الى اهتزاز الاصرة (Mg-OH).
- 2- 611cm<sup>-1</sup> للاصرة (Al-O) .
- 3- 1371cm<sup>-1</sup> ترجع لايونات النترات (NO<sub>3</sub>).
- 4- 1645cm<sup>-1</sup> تعود لاهتزاز الانحناء لجزيئات الماء.
- 5- 3473cm<sup>-1</sup> تنسب لاهتزاز المط لمجاميع الهيدروكسيل العائده لجزيئات الماء والطبقات .



شكل ( 2 ) طيف (FT-IR) لطبقات (Mg/Al-NO<sub>3</sub>-LDHs)

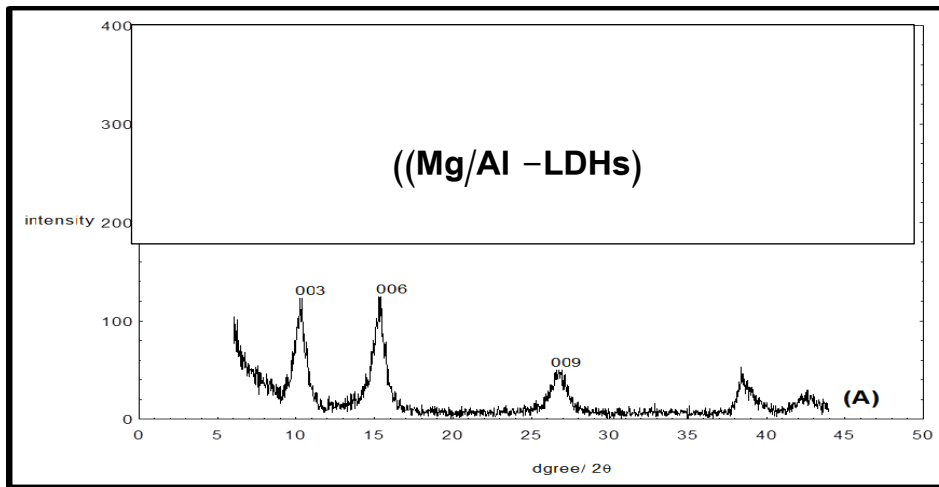
## 2.2- تحضير المحاليل القياسية

1- تحضير محلول الميثيل الاخضر (المادة الممتازة)

حضر المحلول القياسي للميثيل الاخضر وذلك باذابة 7.69 gm منه في 1L من الماء الأيوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 1000 ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز تتراوح بين (10-50 ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء الأيوني وتم تشخيص طيف حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction عند النسبة المولية R=5 للمستويات البلورية (hkI) والتي توضح المستويات (003) و (006) و (009) والجدول (2) يوضح حيود الأشعة السينية.

جدول(2)حيود الأشعة السينية

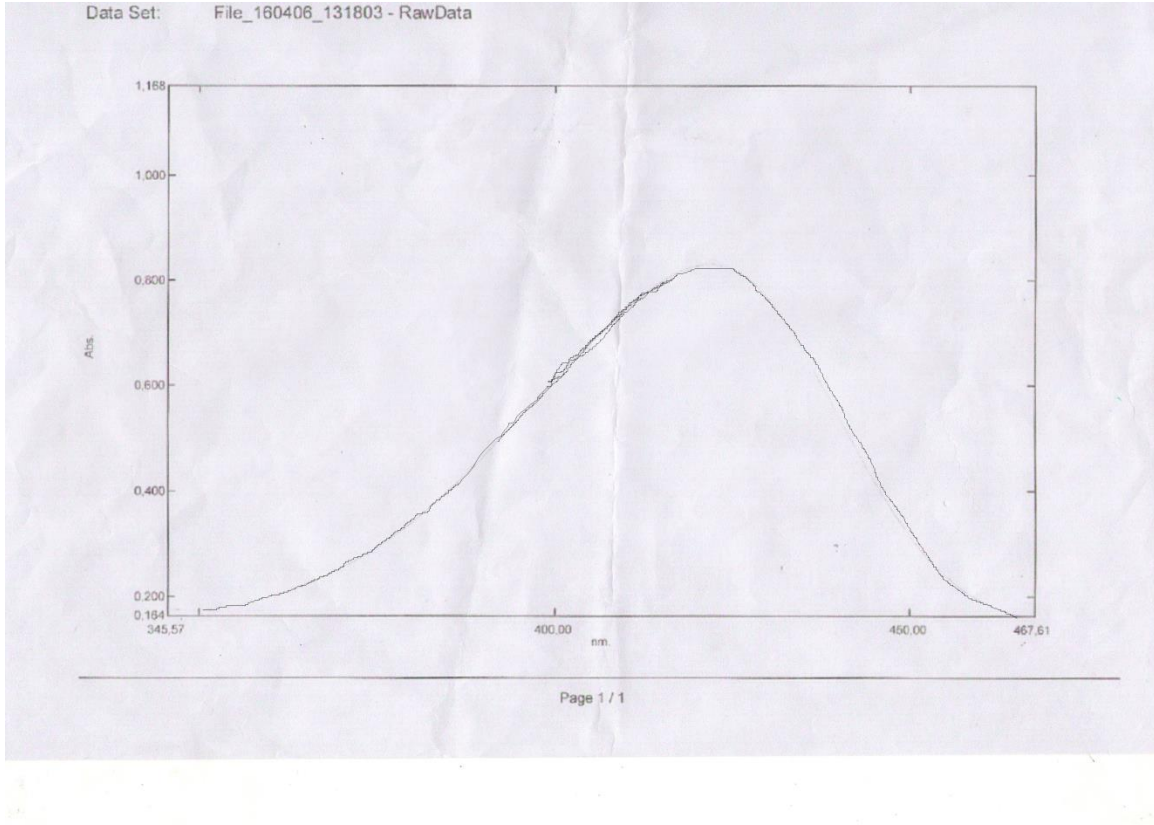
Sample	d <sub>003</sub> , Å	d <sub>006</sub> , Å	d <sub>009</sub> , Å
Mg/Al - LDHs	7.7	3.8	1.9



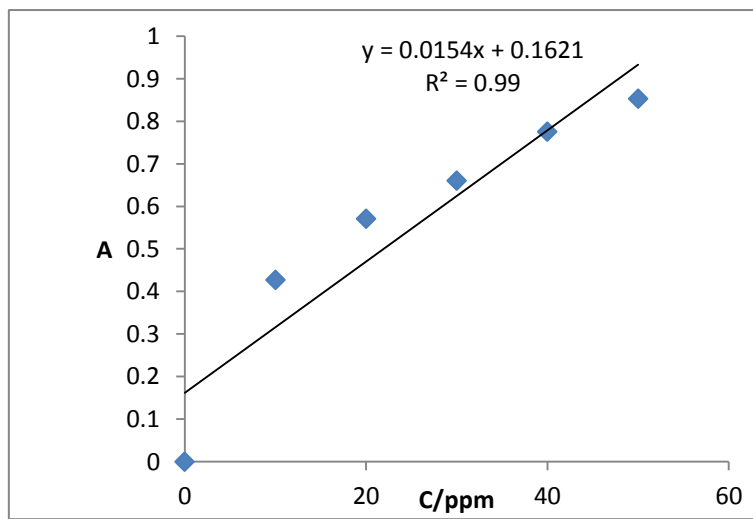
شكل (3) طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray)

2-2.2- تحديد الطول الموجي الاعظم ومنحني المعايرة

تم تحديد الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) للمثيل الاخضر (methyl green) باستخدام جهاز الأشعة المرئية فوق البنفسجية وكان الطول الموجي الأعظم 420 nm كما في الشكل 4 كما تم تحديد منحني المعايرة عن طريق تحضير خمسة تراكيز متتابعة ضمن المدى (10 -50) ppm من محلول (methyl green) المستخدم في الدراسة وتم قياس الامتصاص لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) وبعدها رسم المنحني الذي هو عبارة عن الامتصاص مقابل التركيز حسب قانون بير كما في الشكل 5



الشكل (4) الطول الموجي الاعظم للمثيل الاخضر



الشكل (5) منحني المعايرة للمثيل الاخضر

### 3-2.2- تعيين وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان

لتعيين وزن المادة المازة تم اخذ اوزان مختلفة للسطح الماز وهي :

0.1, 0.2, 0.3, 0.4 gm مع 25 mL من محلول المادة الممتازة وبتركيز 10 ppm ووضعها في حمام مائي المزود بهزاز لمدة ساعة ثم قيس لها الامتصاص ، وتم تكرار العملية على التراكيز (20- 50ppm) وتم اختيار وزن السطح الماز الذي اعطى أكبر كمية امتزاز وكانت قيمته 0.2 gm. ولتعيين الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتازة ، تم اختيار تركيز 50 ppm من كل ايون الذي يكون في حالة تماس مع 0.1 gm من Mg/Al ثنائي الهيدروكسيد ، وذلك باخذ ستة دوارق وضع في كل منها 25 mL من المحلول المائي للمثيل الاخضر والتي وضعت في حمام مائي مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة وثبتت درجة الحرارة عند 298K ثم سجلت محاليل منها في اوقات متتالية 15 , 30 , 45, 60, 75, 90min وتم قياس الامتصاص لها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن فوجد ان افضل زمن لحدوث الاتزان 90 min .

### 4.2.2- تحديد ايزوثيرم الامتزاز

تمت الدراسة بأخذ 0.2 gm من السطح (Mg/Al ثنائي الهيدروكسيد) بتماس مع 25mL من المحلول المائي للمثيل الاخضر لكل تركيز ضمن المدى 10 – 50 ppm ثم وضعت في حمام مائي مزود بهزاز وثبتت درجة الحرارة عند 298K وعند الوصول الى زمن الاتزان المحدد مسبقا ، بعدها وضعت المحاليل في انابيب اختبار ووضعت في جهاز الطرد المركزي وبسرعة 3000 rpm ، رشحت المحاليل وقيست لها الامتصاصية باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية ، ثم حسبت كمية المادة الممتازة  $q_e$  (mg/g) بحسب العلاقة التالية [16]

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V_{sol}}{m}$$

$C_0$  = التركيز الابتدائي لكمية المثيل الاخضر الممتزه

$C_e$  = التركيز عند الاتزان لكمية المثيل الاخضر الممتزه

### 5.2.2- تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

لدراسة تأثير درجة الحرارة تم دراسة ايزوثيرم الامتزاز للمثيل الاخضر بدرجات حرارية هي : ( 298 , 308 , 318 , 328 ) K .

### 6.2.2- تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز

تمت الدراسة بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (4.2.2) وعند قيم ( 3 , 6 , 9 ) pH .

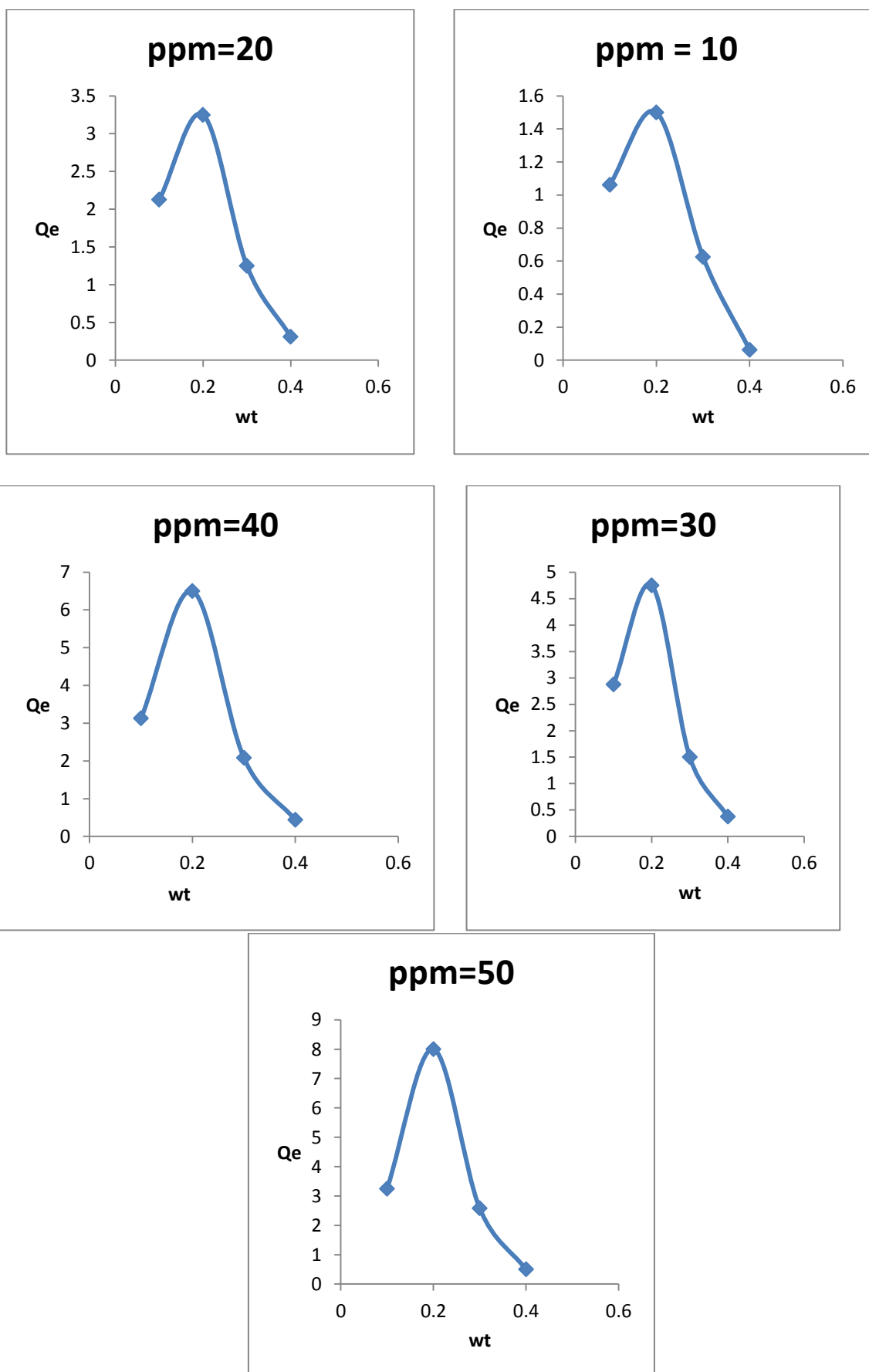
## 3. النتائج والمناقشة :

### 1.3. تأثير وزن المادة المازة في الامتزاز

تمت الدراسة في أربعة اوزان هي (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) gm ودونت النتائج في الجدول (1) ومن خلال رسم العلاقة بين  $q_e$  (mg/g) مقابل  $W_t$ (gm) كما في الشكل (6) لوحظ ان امتزاز المثيل الاخضر على سطح Mg/Al ثنائي الهيدروكسيد اذ يقل بزيادة الوزن ووجد ان افضل وزن هو 0.2 gm وذلك بسبب تجمع او تكثف دقائق السطح الماز على بعضها البعض وبالتالي تسبب في غلق بعض مسامات السطح والمراكز الفعالة للامتزاز مما يؤدي الى نقصان كمية الامتزاز ، اما عندما يكون وزن السطح الماز قليلا يؤدي الى انتشار دقائق السطح الماز في المحلول وبالتالي تعرض اكبر كمية من المراكز الفعالة للامتزاز مما يؤدي الى زيادة كمية الامتزاز بنقصان الوزن [17]

جدول (1) تأثير وزن المادة المازة في امتزاز المثيل الاخضر على سطح Mg/Al ثنائي الهيدروكسيد ودرجة حرارة 298K

$C_0$ (mg/l)	Wt=0.1gm		Wt=0.2gm		Wt=0.3gm		Wt=0.4gm	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	4	1.062	1.5	1.5	2.5	0.625	9	0.062
20	7	2.125	3	3.25	5	1.25	15	0.312
30	11	2.875	7	4.75	12	1.5	24	0.375
40	14	3.125	15	6.5	15	2.08	33	0.437
50	18	3.25	24	8	19	2.58	42	0.5



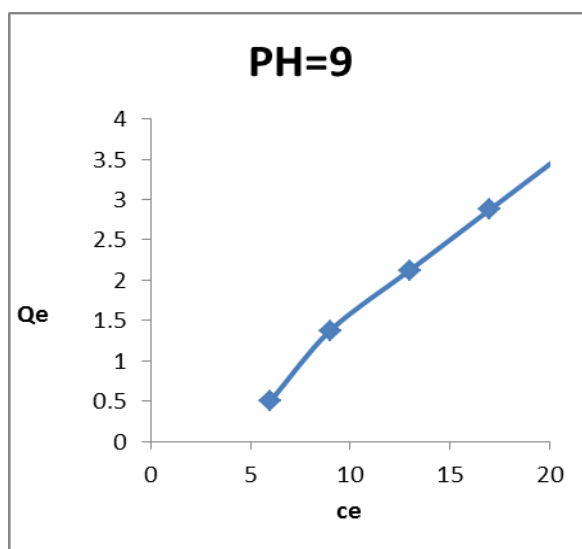
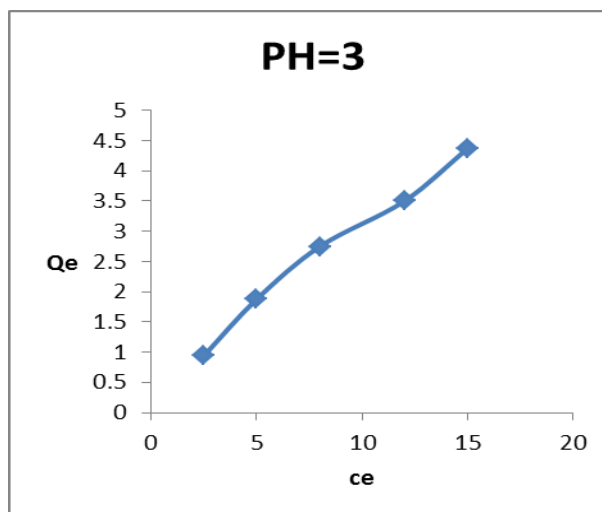
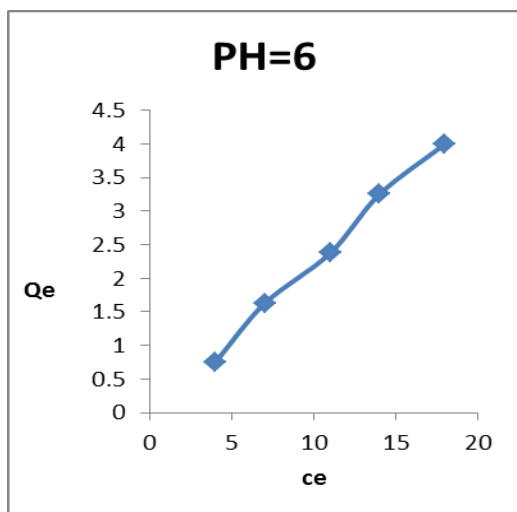
الشكل (6) تأثير وزن المادة المازة في أمتزاز المثيل الاخضر على سطح LDH بدرجة حرارة 293K وعند PH=3

2.3- ايزوثيرمات الامتزاز

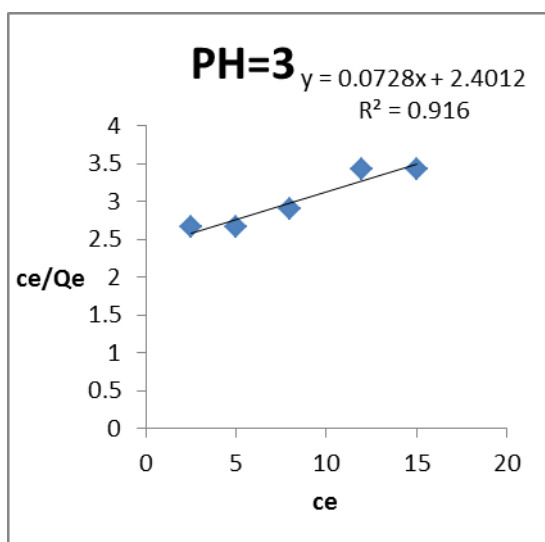
اجريت دراسة امتزاز المثيل الاخضر من محلوله المائي على سطح المغنسيوم /الالمنيوم ثنائي الهيدروكسيد وتم حساب الكمية الممتزة المقابلة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان عند تراكيز ودوال حامضية مختلفة ودرجة حرارة 298 K كما في الجدول (2) ورسمت (Qe) مقابل (Ce) كما في الشكل (7) ومن خلال الرسم وجد ان الايزوثيرم يستند الى اساسيات فريندلش للامتزاز ويتحقق في حالة السطوح الغير متجانسة، اذ يتم الامتزاز بقوة مختلفة على الاجزاء المختلفة من السطح ، كذلك تقل طاقة الامتزاز بزيادة الجزء المغطى من السطح اذ نلاحظ ان الامتزاز يزداد بزيادة تركيز الاتزان [18] ومن النتائج المبينة في الجدول (3) والشكل (8) يلاحظ انها تتبع معادلة فريندلش لاعطائها صورة خطية من خلال رسم قيم (logQe) مقابل (logCe) وكذلك تتبع معادلة لانكماير لاعطائها علاقة خطية عند رسم (Ce / Qe) مقابل (Ce) كما في الشكل (9)

الجدول (2) : امتزاز صبغة المثيل الاخضر على سطح LDH بدرجة حرارة 293K وزمن الاتزان (90) دقيقة

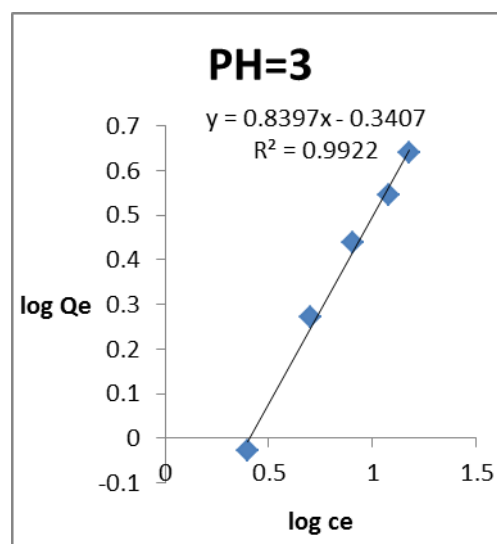
C <sub>0</sub> (mg/l)	PH=3		PH=6		PH=9	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	2.5	5	4	0.75	6	0.5
20	5	8	7	1.625	9	1.375
30	8	12	11	2.375	13	2.125
40	12	15	14	3.25	17	2.875
50	15	18	18	4	21	3.625



شكل (7) ايزوثيرمات الامتزاز للمثيل الاخضر على سطح LDH عند الدوال الحامضية المختلفة ودرجة حرارة 298 K



شكل (9) مستقيم لانكماير لامتنزاز المثيل الاخضر على سطح LDH بدرجة حرارة 298K وعند الدالة الحامضية pH=3



شكل (8) مستقيم فريندلش لامتنزاز المثيل الاخضر على سطح LDH بدرجة حرارة 298K وعند الدالة الحامضية pH=3

جدول (3) يبين قيم Log Ce ، log Qe للمثيل الاخضر 298K وعند pH = 3

C <sub>0</sub> (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/ Qe	Log Ce	log Qe
10	2.5	0.937	2.666	0.397	-0.028
20	5	1.875	2.666	0.698	0.273
30	8	2.75	2.909	0.903	0.439
40	12	3.5	3.428	1.079	0.544
50	15	4.375	3.428	1.176	0.640

### 3.3- تأثير الدالة الحامضية في الامتنزاز

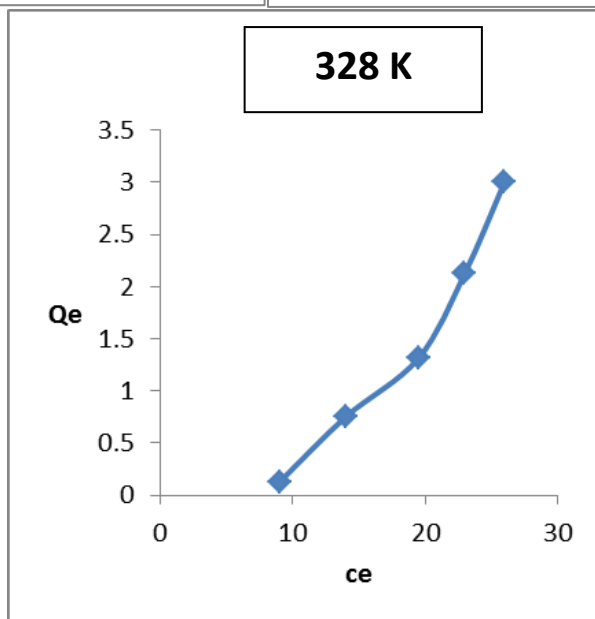
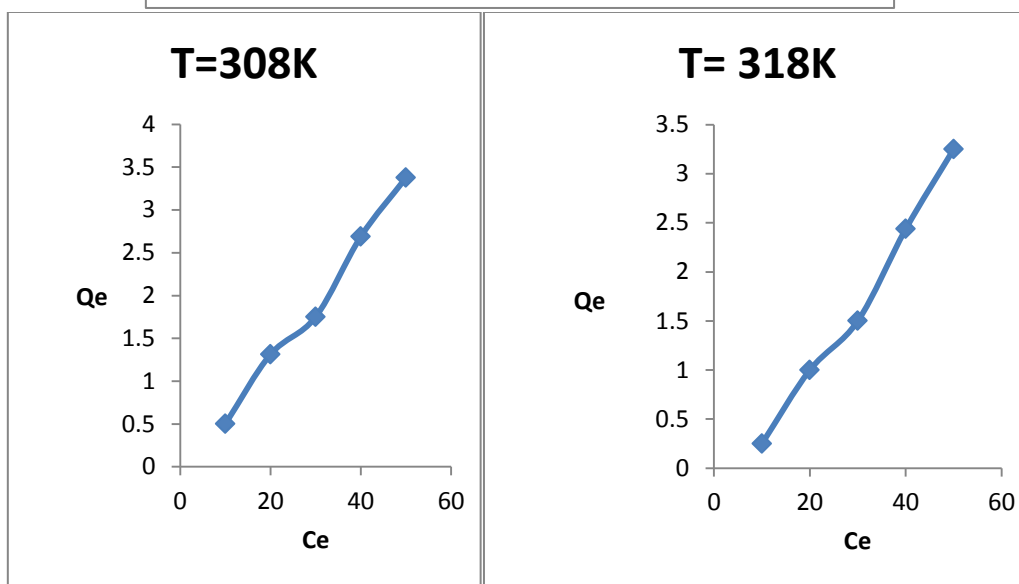
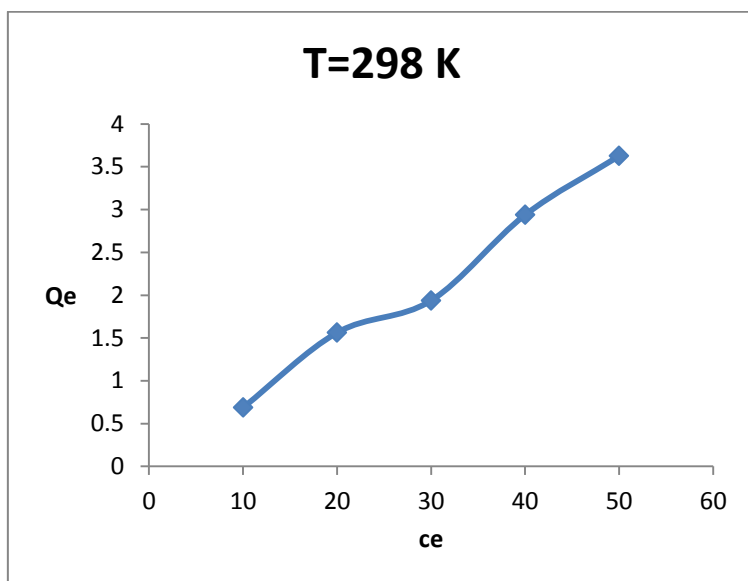
عند دراسة تأثير الدالة الحامضية وجد ان اعلى كمية امتنزاز كانت عند pH = 3 ويعزى السبب في ذلك الى انه يقل تركيز المثيل الاخضر في المحلول مما يؤدي الى نقصان كمية الامتنزاز [19] كما في الجدول رقم (2) والشكل رقم (7) المذكورين سابقا.

### 2-4- تأثير درجة الحرارة في الامتنزاز

تمت الدراسة في أربع درجات حرارية هي (298 , 308 , 318 , 328) K وتشير النتائج التجريبية في الجدول (4) والشكل (10) الى ان امتنزاز المثيل الاخضر على السطح يقل بزيادة درجة الحرارة اي ان عملية الامتنزاز باعثة للحرارة (Exothermic process) وهذا دليل على ان العملية هي عملية امتنزاز فقط وهذا يتفق مع الخواص الترموديناميكية للامتنزاز وقد وجد ان اعلى كمية امتنزاز تقع عند 298K وهذا يعني ان المثيل الاخضر يحتاج الى طاقة قليلة للارتباط مع السطح توفرها درجة الحرارة 298K اما بزيادة درجة الحرارة فانها تؤدي الى كسر الارتباط بين الايونات الممتزة مع السطح وبالتالي تتحرر هذه الايونات وتعود مره اخرى الى المحلول مما يؤدي الى نقصان كمية الامتنزاز عند ارتفاع درجة الحرارة [20]

جدول (4) يوضح تأثير درجة الحرارة في امتنزاز المثيل الاخضر في مدى تجريبي K (293-323)

C <sub>0</sub> (mg/l)	298 K		308 K		318 K		328 K	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	4.5	0.687	6	0.5	8	0.25	9	0.125
20	7.5	1.562	9.5	1.312	12	1	14	0.75
30	14.5	1.937	16	1.75	18	1.5	19.5	1.312
40	16.5	2.937	18.5	2.687	20.5	2.437	23	2.125
50	21	3.625	23	3.375	24	3.25	26	3



شكل (10) تأثير درجة الحرارة في امتزاز المثيل الاخضر على LDH وفي المدى التجريبي (298 - 328) K وعند الدالة الحامضية pH= 3

المصادر

- [1] Q. Guo, J. Tain, Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and ion exchange, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 121- 131.
- [2] M. Mourabet, A. EI Rhilassi, H. EI Boujaady, M. Bennani- Ziatni, R. EI Hamri, A. Taitai, Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite(Hap) using response surface methodology, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 603- 615.
- [3] M. Ghaedi, A. Golestani Nasab, S. Khodadoust, R. Sahraei, A. Daneshfar, Characterization of zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as cheap and efficient adsorbent for removal of methylene blue, *J. Ind. Eng. Chem.* 21(2015) 986- 993.
- [4] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpaa, Fluoride removal from water by adsorption- areview, *Chem. Eng. J.* 171(2011) 811- 840.
- [5] E.Gurr, PH of ionic dye solutions. *Nature*( 1964) ,202,920. [
- [6] B.A.Fry, Basic triphenylmethane dyes and the inhibition of glutamine synthesis by staphylococcus aureus ( *Micrococcus pyogenes* var. aureus) .*J.Gen. Microbiol.*( 1957),16,341-349.
- [7] S. Klein, A.D.Geisow, Liquid crystal display device. *Brit. UK Pat. Appl.* GB2415703,(2006); *Chem. Abstr.* 2006, 144, 97812.
- [8] D.E. Bugner, photoelectrographic imaging with dyes or pigments to effect a color density or hue shift. *PCT Int. Appl. WO* 9218905, 1992; *Chem. Abstr.* (1993), 118, 70111.
- [9] R. Arai; M. Haruta; N. Yamamoto, T.Yano, H. Kishi, M.Sakuranaga, Recording material and color recording process using this material. *Ger. Offen. DE* 3734078, 1988; *Chem. Abstr.* ( 1988), 109, 201561.
- [10] D.A. Godbout,W.S. Water- based, resin- free and solvent- free eradicable write ball-pen inks *chem. Abstr.*(2006), 144, 214528.
- [11] T.Roballey, N. Feldman, Cosmmetic and reconstructive prosthesis containing abiologically compatible rupture indicator. *Appl.*( 2005), 143, 103364.
- [12] D. Garner , cytological stain composition for cytological analysis5 of cellular DNA , *CHem.* ( 2006), 145, 288084.
- [13] K. Cottington , Delecting cancer by histochemical staining, *Appl.*( 2001), 13.
- [14] F.Geng , R.Ma and T.Sasaki,Anion-exchangeable layered materials based on rare- earth phosphors:uniqe combination of rare – earth host and exchangeable anions, *Acc.Chem.Res.* , ( 2010),vol.43,pp.1177-1185.
- [15] M.M. Bora, Adsorption of pigment from annatto seed utilizing Fish Scale as biosorbent,*J. Chem. Pharm. Res.*( 2010),vol. 2,pp. 75–83.
- [16] J.N.Murrel and E. A.Bucher, *Properties of Liquids and Solution*, Jhon Wiley and Sons, New York,(1982),p.255.
- [17] J. Alhawari and M. Catherine, Biosorption of Lead, Cadmium, Copper and Nickel by An Aerobic Sludge, *Eastern Canadian Symposium on Water Quality Research* , October, (2002),p.17.
- [18] Y.Fu.Y.Liu,Z.Shi,Y.Zou and W.Pang, *J.Solid State Chem.*,(2001),162
- [19] S.S.Gupta and K. G. Bhattacharyya, *J. Collo. Intre. Sci.*,295, (2006) 21.
- [20] W.J.Weber, A. M. Asce and J. Morris , *Saint . Eng.Dir. Am. Soc. Cir. Engrs.*, 89(SA2), (1963) 31.