


Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO Nanoparticles)

Hussameddin S. EM. Sharif^{1*}, Wafa Salim Saleem Hammoudah²

^{1,2} Department of Chemistry, Faculty of Education, University of Zawia, Zuwara, Libya

*Corresponding author: h.sharif@zu.edu.ly

Received: 20-01-2026	Accepted: 14-04-2026	Published: 26-04-2026
	Copyright: © 2026 by the authors. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).	

Abstract:

This study aimed to evaluate the efficiency of zinc oxide nanoparticles (ZnO) for the removal of methylene blue dye ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) from aqueous solutions using a batch adsorption system. The residual dye concentration was determined by measuring the absorbance at 664 nm using UV-visible spectrophotometry. A linear calibration curve was obtained with a high correlation coefficient ($R^2 = 0.9999$), confirming the reliability of the analytical method within the studied concentration range. The effects of key operational parameters, including contact time, ZnO dosage, initial dye concentration, and solution pH, were investigated. Control experiments, adsorption isotherms, kinetic models, and nanoparticle characterization were also included to support the evaluation of the removal process.

The results showed that ZnO nanoparticles achieved a removal efficiency of 90.60% at an initial methylene blue concentration of 10 mg/L, ZnO dosage of 0.5 g/L, pH = 7, and contact time of 120 min. The removal efficiency increased to 95.20% when the ZnO dosage was raised to 1.00 g/L, while the highest removal efficiency among the studied pH values was 93.20% at pH = 9. Adsorption equilibrium analysis indicated that the Langmuir model provided the best fit ($R^2 = 0.9995$), with a maximum adsorption capacity of 52.72 mg/g. Kinetic analysis showed that the pseudo-second-order model described the adsorption process more appropriately ($R^2 = 0.9985$). Characterization using XRD, FTIR, and SEM/TEM confirmed the nanoscale nature, crystalline structure, and surface features of the ZnO particles. Overall, the findings indicate that ZnO nanoparticles are an effective material for removing methylene blue from aqueous solutions under the studied conditions.

Keywords: Methylene blue; zinc oxide nanoparticles; adsorption; aqueous solutions; Langmuir model; adsorption kinetics.

إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية باستخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية

حسام الدين صالح إمام الشريف^{1*}، وفاء سالم سليم حموده²
^{1,2} قسم الكيمياء، كلية التربية زوارة، جامعة الزاوية، ليبيا.

المخلص

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) في إزالة صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) من المحاليل المائية باستخدام نظام الامتزاز الدفعي. تم تقدير تركيز الصبغة المتبقي بالاعتماد على قياس الامتصاصية عند الطول الموجي 664 nm، باستخدام منحنى معايرة خطي أظهر معامل ارتباط مرتفعاً ($R^2 = 0.9999$). تم دراسة تأثير عدد من العوامل التشغيلية، شملت زمن التلامس، وجرعة جسيمات ZnO، والتركيز الابتدائي للصبغة، والرقم الهيدروجيني، إضافة إلى تحليل عينات الضبط ونماذج الاتزان والحركية. أظهرت النتائج أن جسيمات ZnO النانوية حققت كفاءة إزالة مقدارها 90.60% عند تركيز ابتدائي 10 mg/L، وجرعة 0.5 g/L، ورقم هيدروجيني pH = 7، وزمن تلامس 120 min. كما ارتفعت كفاءة الإزالة إلى 95.20% عند زيادة

الجرعة إلى 1.00 g/L ، بينما أعطى $\text{pH} = 9$ أفضل أداء ضمن قيم الرقم الهيدروجيني المدروسة بنسبة إزالة بلغت 93.20% . أظهر تحليل الاتزان أن نموذج لانجمير كان الأكثر ملاءمة لوصف عملية الامتزاز ($R^2 = 0.9995$)، مع سعة امتزاز قصوى بلغت 52.72 mg/g ، في حين وصف نموذج الرتبة الثانية الكاذبة السلوك الحركي بدرجة أفضل ($R^2 = 0.9985$). كما دعمت نتائج التوصيف باستخدام XRD ، و FTIR ، و SEM/TEM الطبيعة النانوية والخصائص السطحية المناسبة لجسيمات ZnO . وتشير النتائج إلى أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية تمثل مادة فعالة لإزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين، جسيمات أكسيد الزنك النانوية، الامتزاز، المحاليل المائية، نموذج لانغموير، حركية الامتزاز.

المقدمة

يُعد تلوث المياه بالأصبغ العضوية من القضايا البيئية المهمة المرتبطة بتصريف المخلفات الصناعية، ولا سيما مخلفات صناعات النسيج والطباعة والورق والجلود. وتمتاز كثير من الأصبغ الصناعية ببناتها الكيميائي وارتفاع مقاومتها للتحلل الحيوي، مما يجعل وجودها في المياه حتى بتراكيز منخفضة سبباً في تغير اللون، وتقليل نفاذية الضوء، والتأثير في عمليات البناء الضوئي داخل النظم المائية. وتُعد صبغة أزرق الميثيلين من أكثر الأصبغ استخداماً كنموذج لدراسة إزالة الملوثات الصبغية من المحاليل المائية، وهي صبغة كاتيونية ذات تركيب عطري غير متجانس وصيغتها الكيميائية غالباً $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ، وتمتلك امتصاصاً واضحاً في المنطقة المرئية قرب $664\text{--}668$ نانومتر، مما يجعل تتبع تغير تركيزها ممكناً بدقة باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. وقد أشار Khan وآخرون (2022) إلى أن وجود أزرق الميثيلين في المياه يمثل خطراً بيئياً وصحياً بسبب سميته وثباته وصعوبة تحلله بالطرق التقليدية.

ومن بين التقنيات المستخدمة لإزالة الأصبغ من المياه، يبرز الامتزاز بوصفه طريقة فعالة وبسيطة نسبياً، لما يتميز به من سهولة التشغيل وإمكانية تطبيقه تحت ظروف معتدلة دون الحاجة إلى تجهيزات معقدة. وفي هذا السياق، حظيت المواد النانوية باهتمام واسع نظراً لارتفاع مساحة سطحها النوعية وزيادة عدد المواقع النشطة على أسطحها. ويُعد أكسيد الزنك النانوي ZnO من المواد الواعدة في معالجة المياه، إذ يجمع بين الاستقرار الكيميائي، والطبيعة السطحية النشطة، وإمكانية التفاعل مع الجزيئات العضوية. وقد أوضح Ahmadi و Igwegbe (2020) أن جسيمات ZnO النانوية يمكن أن تكون فعالة في إزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية، وأن دراسة العوامل التشغيلية ونماذج الاتزان والحركية ضرورية لفهم آلية الإزالة وكفاءتها.

لذلك تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة جسيمات أكسيد الزنك النانوية في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية، من خلال دراسة تأثير زمن التلامس، وجرعة ZnO ، والتركيز الابتدائي للصبغة، والرقم الهيدروجيني، مع تحليل بيانات الاتزان والحركية وتوصيف المادة النانوية كيميائياً وبنويياً.

مشكلة الدراسة

تُطرح مشكلة هذه الدراسة في تزايد تلوث المياه بالأصبغ العضوية الناتجة عن الأنشطة الصناعية، ولا سيما صبغة أزرق الميثيلين ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)، التي تتميز ببناتها الكيميائي وصعوبة إزالتها بالطرق التقليدية. ويؤدي وجود هذه الصبغة في المحاليل المائية، حتى عند تراكيز منخفضة، إلى تغير الخصائص البصرية للمياه وإعاقة نفاذ الضوء، فضلاً عن آثارها البيئية والصحية المحتملة.

وعلى الرغم من تعدد تقنيات معالجة المياه الملوثة بالأصبغ، فإن الحاجة ما تزال قائمة إلى مواد فعالة وبسيطة التطبيق وذات كفاءة عالية في إزالة هذه الملوثات. ومن هنا تبرز جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) بوصفها مادة واعدة نظراً لطبيعتها السطحية النشطة وحجمها النانوي وقدرتها المحتملة على إزالة الأصبغ من المحاليل المائية.

وبناءً على ذلك، تتمثل مشكلة الدراسة في التساؤل الآتي:

ما مدى كفاءة جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية تحت ظروف تشغيلية مختلفة؟

أهمية الدراسة

تتبع أهمية هذه الدراسة من تناولها إحدى المشكلات البيئية المرتبطة بتلوث المياه بالأصبغ العضوية الثابتة، وذلك من خلال تقييم كفاءة جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) في إزالة صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) من المحاليل المائية. وتتمثل الأهمية العلمية للدراسة في تقديم فهم تجريبي لسلوك ZnO النانوي تجاه الصبغات الكاتيونية، من خلال تحليل تأثير العوامل التشغيلية المختلفة، مثل زمن التلامس، وجرعة المادة النانوية، والتركيز الابتدائي للصبغة، والرقم الهيدروجيني، إضافة إلى تفسير عملية الإزالة باستخدام نماذج الاتزان والحركية.

كما تبرز الأهمية العملية للدراسة في إمكانية توظيف جسيمات ZnO النانوية كمادة فعالة وبسيطة نسبياً لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ، نظراً لما تمتلكه من خصائص سطحية وبنوية مناسبة، وسهولة استخدامها في أنظمة المعالجة الدفعية. وتسهم نتائج هذه الدراسة في توفير بيانات تطبيقية يمكن الاستفادة منها في تطوير مواد امتزاز نانوية أكثر كفاءة، وتحسين شروط التشغيل اللازمة لخفض تركيز الأصبغ في المياه، بما يدعم الجهود الرامية إلى إيجاد حلول مستدامة لمعالجة الملوثات العضوية في البيئات المائية.

أهداف الدراسة

تهدف هذه الدراسة إلى تحقيق ما يأتي:

1. تقييم كفاءة جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) في إزالة صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) من المحاليل المائية .
2. دراسة تأثير العوامل التشغيلية الرئيسية في عملية الإزالة، وتشمل زمن التلامس، وجرعة ZnO ، والتركيز الابتدائي للصبغة، والرقم الهيدروجيني (pH) .
3. تحليل سلوك الإزالة من خلال نماذج الاتزان الامتزازي والحركية لتحديد النموذج الأكثر ملاءمة لوصف العملية .
4. توصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية بنيوياً وسطحياً وربط خصائصها بكفاءة إزالة الصبغة.

فرضيات الدراسة

1. تمتلك جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) قدرة فعالة على إزالة صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) من المحاليل المائية .
2. تتأثر كفاءة إزالة الصبغة بصورة واضحة بالعوامل التشغيلية، ولا سيما زمن التلامس، وجرعة ZnO ، والتركيز الابتدائي للصبغة، والرقم الهيدروجيني (pH) .
3. يمكن وصف سلوك إزالة أزرق الميثيلين بواسطة نماذج الاتزان الامتزازي والحركية، بما يسمح بتفسير طبيعة التفاعل بين الصبغة وسطح ZnO النانوي .
4. ترتبط كفاءة الإزالة بالخصائص البنيوية والسطحية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية، مثل الحجم النانوي، والشكل السطحي، ووجود المواقع النشطة على السطح.

الدراسات السابقة

حظيت إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية باستخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية باهتمام واضح في الدراسات الحديثة، نظراً لما تمتلكه جسيمات ZnO من خصائص سطحية وبنوية تجعلها مناسبة لتطبيقات الامتزاز والمعالجة البيئية. فقد تناولت دراسة **Ahmadi و Igwegbe (2020)** إزالة أزرق الميثيلين باستخدام جسيمات ZnO النانوية، مع اختبار تأثير العوامل التشغيلية ونماذج الاتزان والحركية بصيغ خطية وغير خطية. وتُعد هذه الدراسة من أقرب الدراسات إلى موضوع البحث الحالي، لأنها ركزت على الامتزاز الدفعي لأزرق الميثيلين، وعلى نماذج لانجمير وفريندلش والنماذج الحركية، بما يوفر أساساً مناسباً للمقارنة مع نتائج الدراسة الحالية .

وفي سياق مشابه، درس **Chemingui وآخرون (2023)** امتزاز أزرق الميثيلين من المحاليل المائية على جسيمات ZnO النانوية المحضرة بطريقة الترسيب المشترك. وقد تم توصيف المادة باستخدام تقنيات XRD ، و $FTIR$ ، و SEM ، و PL ، و $UV-Vis$ ، مع دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني، وجرعة الممتز، والقوة الأيونية، وزمن التلامس، ودرجة الحرارة. وأظهرت الدراسة أن الامتزاز اتبع نموذج لانجمير بسعة قصوى بلغت $62.5\ mg/g$ ، كما كان نموذج الرتبة الثانية الكاذبة هو الأنسب لوصف الحركة. وتبرز أهمية هذه الدراسة في ربط خواص ZnO النانوية بسلوك الامتزاز وظروفه المثلى.

كما قدم **Turna وآخرون (2025)** دراسة حديثة حول التحضير الأخضر لجسيمات ZnO النانوية من مخلفات نبات *Ocimum basilicum L.* واستخدامها في الامتزاز السريع لأزرق الميثيلين. شملت الدراسة تأثير الرقم الهيدروجيني ضمن المدى 3–11، وجرعة الممتز، وزمن التلامس، والتركيز الابتدائي، ودرجة الحرارة. وأظهرت النتائج أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة كان الأنسب حركيًا، في حين كان نموذج فريندلش الأكثر ملاءمة لوصف الاتزان، مع تحقيق إزالة تجاوزت 90% خلال زمن قصير. وتفيد هذه الدراسة في إبراز أثر طريقة تحضير ZnO على كفاءة الإزالة وسلوك الامتزاز.

وفي دراسة أخرى، استخدم **Dunston وآخرون (2025)** جسيمات ZnO نانوية محضرة بطريقة خضراء باستخدام مستخلص أوراق *Annona squamosa* لإزالة أزرق الميثيلين من المياه. تم توصيف الجسيمات باستخدام PSA ، و $FTIR$ ، و XRD ، و $FE-SEM$ ، و EDX ، كما تم اختبار تأثير الرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة، والتركيز الابتدائي، وجرعة الممتز. وقد أظهرت النتائج توافقًا جيدًا مع نموذج لانجمير ونموذج الرتبة الثانية الكاذبة، وبلغت كفاءة الإزالة نحو 99% تحت الظروف المثلى. وتدعم هذه الدراسة فعالية ZnO النانوي كمنزلة للصبغات الكاتيونية، خصوصًا عند ضبط ظروف التشغيل.

أما **Rorissa وآخرون (2025)** فقد درسوا استخدام جسيمات ZnO نانوية مدعمة بقش التيف ومحضرة بطريقة خضراء لإزالة أزرق الميثيلين من مياه صرف نسيجية. وأكدت نتائج XRD و $FTIR$ تكوين المادة النانوية ووجود وظائف سطحية فعالة، وبلغ متوسط الحجم البلوري $27.196\ nm$. كما استخدمت الدراسة منهجية الاستجابة السطحية لتحسين ظروف الإزالة، وحققت كفاءة إزالة مثلى بلغت 99.77%، بينما وصلت الإزالة في مياه صرف نسيجية حقيقية إلى 92.5%. وتبرز هذه الدراسة الإمكانية التطبيقية لمواد ZnO النانوية في معالجة مياه الصرف الصناعية وليس المحاليل النموذجية فقط.

ومن جانب آخر، تناولت دراسة **Alwash (2025)** تأثير درجة التكليل في الخصائص البنيوية والتحفيزية الضوئية لجسيمات ZnO المحضرة باستخدام الصمغ العربي لإزالة أزرق الميثيلين. وقد أكدت نتائج التوصيف تكوّن طور الـ $Alwash$ السداسي، مع أحجام بلورية ضمن المدى $31.952-35.781\ nm$ ، كما أظهرت الدراسة أن العينة المكلسة عند $600^\circ C$ امتلكت أداءً أعلى في إزالة اللون خلال الدقائق الأولى. وعلى الرغم من تركيز هذه الدراسة على التحفيز الضوئي أكثر من الامتزاز المباشر، فإنها تقدم دعمًا مهمًا لدور البنية البلورية والحجم النانوي والخصائص السطحية في تحسين كفاءة إزالة أزرق الميثيلين.

يتضح من الدراسات السابقة أن جسيمات ZnO النانوية، سواء المحضرة كيميائيًا أو بطرق خضراء، تمتلك قدرة واضحة على إزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية. كما يتضح أن كفاءة الإزالة تتأثر بعدة عوامل رئيسية، من أهمها زمن التلامس، وجرعة المادة النانوية، والتركيز الابتدائي للصبغة، والرقم الهيدروجيني. وتُظهر الدراسات أيضًا أن نماذج لانجمير وفريندلش، إلى جانب نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة، تُعد أدوات أساسية لفهم طبيعة الامتزاز وتفسير سلوك النظام. وبناءً على ذلك، تأتي الدراسة الحالية في هذا السياق لتقييم كفاءة جسيمات ZnO النانوية في إزالة أزرق الميثيلين، مع ربط النتائج التجريبية بخصائص المادة النانوية ونماذج الاتزان والحركة.

المواد وطرائق العمل
المواد الكيميائية

تم استخدام صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) كمادة ملوثة نموذجية لتحضير المحاليل المائية، واستخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) كمادة ممتزة لإزالة الصبغة من المحلول. وتم تحضير جميع المحاليل باستخدام الماء المقطر. كما تم ضبط الرقم الهيدروجيني (pH) عند القيم المطلوبة أثناء التجارب باستخدام محاليل حمضية أو قاعدية مناسبة. وقد تم اختيار نظام الامتزاز الدفعي لملاءمته لدراسة تأثير العوامل التشغيلية المختلفة في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية، إذ يُعد الامتزاز من الطرق الشائعة والفعالة في معالجة المياه الملوثة بالأصباغ. (Yagub et al., 2014)

تحضير محاليل أزرق الميثيلين ومنحنى المعايرة

تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية لصبغة أزرق الميثيلين بتركيزات $0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mg/L}$ ، ثم تم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي 664 nm باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ($UV-Vis$). وتم استخدام هذه القياسات لإنشاء منحنى المعايرة الذي يربط بين تركيز الصبغة (C) والامتصاصية (A). وقد عُبر عن العلاقة الخطية بين الامتصاصية والتركيز وفق المعادلة الآتية:

$$A = 0.1245C + 0.0024$$

وبلغ معامل الارتباط الخطي:

$$R^2 = 0.9999$$

وبناءً على ذلك، تم حساب تركيز أزرق الميثيلين في العينات بعد المعالجة باستخدام العلاقة الآتية:

$$C = \frac{A - 0.0024}{0.1245}$$

حيث تمثل A الامتصاصية المقاسة عند 664 nm ، ويمثل C تركيز أزرق الميثيلين بوحدة mg/L .

تجارب الإزالة بنظام الدفعات

تم تنفيذ تجارب إزالة أزرق الميثيلين باستخدام نظام الدفعات. وفي التجربة الأساسية، تم استخدام حجم 100 mL من محلول أزرق الميثيلين بتركيز ابتدائي 10 mg/L ، ثم تمت إضافة جسيمات ZnO النانوية بجرعة 0.5 g/L ، أي ما يعادل 0.050 g في حجم 100 mL . وتم ضبط الرقم الهيدروجيني الابتدائي عند $pH = 7.0$ ، مع تثبيت درجة الحرارة عند $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ، وسرعة التحريك عند 200 rpm ، وزمن تلامس حتى 120 min .

بعد انتهاء زمن التلامس المحدد، تم فصل جسيمات ZnO عن المحلول قبل قياس الامتصاصية؛ وذلك للحد من أي تداخل محتمل للجسيمات المعقدة مع القياس الطيفي. ثم تم قياس الامتصاصية المتبقية للصبغة عند 664 nm ، وحساب التركيز المتبقي باستخدام معادلة المعايرة.

دراسة العوامل التشغيلية

تمت دراسة تأثير العوامل التشغيلية الرئيسية في كفاءة إزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية، مع تغيير عامل واحد في كل مرة وتثبيت بقية العوامل. شملت الدراسة تأثير زمن التلامس عند الأزمنة $0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 \text{ min}$ ، وتأثير جرعة جسيمات ZnO النانوية عند القيم $0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 \text{ g/L}$. كما تم دراسة تأثير التركيز الابتدائي للصبغة عند التراكيز $0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 \text{ g/L}$ ، وتأثير الرقم الهيدروجيني عند القيم $3, 5, 7, 9, 11$. وتُعد هذه العوامل من المتغيرات الأساسية المؤثرة في امتزاز الأصباغ من المحاليل المائية، ولا سيما زمن التلامس، وجرعة الممتز، والتركيز الابتدائي، والرقم الهيدروجيني. (Crini, 2006)

عينات الضبط

تم استخدام عينات ضبط للتحقق من أن الانخفاض في تركيز أزرق الميثيلين يعود أساسًا إلى وجود جسيمات ZnO النانوية. شملت عينات الضبط محلول أزرق الميثيلين دون إضافة ZnO، وعينة تحتوي على ZnO مع الماء المقطر دون صبغة، وعينة تحتوي على أزرق الميثيلين و ZnO معًا. وقد ساعدت هذه العينات في تقييم احتمال حدوث انخفاض تلقائي في تركيز الصبغة، أو وجود تداخل في القياس الطيفي، أو مساهمة فعلية لجسيمات ZnO في عملية الإزالة.

الحسابات الرياضية

تم حساب كفاءة إزالة أزرق الميثيلين من المحلول وفق العلاقة الآتية:

$$Removal(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

حيث يمثل C_0 التركيز الابتدائي للصبغة (mg/L)، ويمثل C_t تركيز الصبغة عند زمن التلامس t . كما تم حساب كمية الصبغة الممتزة على سطح جسيمات ZnO عند زمن معين باستخدام العلاقة:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

وتم حساب سعة الامتزاز عند الاتزان من العلاقة:

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

حيث يمثل q_t كمية الصبغة الممتزة عند الزمن t (mg/g)، ويمثل q_e كمية الصبغة الممتزة عند الاتزان (mg/g)، بينما يمثل C_e تركيز الصبغة عند الاتزان (mg/L)، ويمثل V حجم المحلول باللتر، وتمثل m كتلة جسيمات ZnO المستخدمة بالجرام.

نماذج الاتزان الامتزازي

تم تحليل بيانات الاتزان باستخدام نموذجي لانجمير وفريندلش، بهدف توصيف طبيعة امتزاز أزرق الميثيلين على سطح جسيمات ZnO النانوية. وتم تطبيق نموذج لانجمير بصيغته الخطية الآتية:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

حيث يمثل q_{max} السعة القصوى للامتزاز (mg/g)، ويمثل K_L ثابت لانجمير (L/mg). وتم الحصول على q_{max} و K_L من ميل الخط المستقيم والجزء المقطوع للعلاقة بين C_e و $\frac{C_e}{q_e}$. ويُستخدم نموذج لانجمير عادة لوصف الامتزاز على مواقع سطحية محددة وبصورة قريبة من الامتزاز أحادي الطبقة (Langmuir, 1918).

كما تم تطبيق نموذج فريندلش باستخدام الصيغة الخطية الآتية:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

حيث يمثل K_F ثابت فريندلش المرتبط بسعة الامتزاز، ويمثل $1/n$ مؤشرًا لشدة الامتزاز ومدى ملاءمة السطح لارتباط جزيئات الصبغة. وتم تحديد ثوابت النموذج من ميل الخط المستقيم والجزء المقطوع للعلاقة بين $\log C_e$ و $\log q_e$. ويُستخدم نموذج فريندلش لوصف الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة من حيث طاقة المواقع السطحية (Freundlich, 1906).

النماذج الحركية

تم تحليل حركية إزالة أزرق الميثيلين باستخدام نموذجي الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة، وذلك بالاعتماد على تغير كمية الصبغة الممتزة (q_t) مع زمن التلامس. وتم تمثيل نموذج الرتبة الأولى الكاذبة وفق العلاقة الآتية:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

حيث يمثل k_1 ثابت سرعة نموذج الرتبة الأولى الكاذبة (min^{-1}). وتم استبعاد نقطة الاتزان التي يصبح عندها الفرق ($q_e - q_t$) مساوياً للصفر؛ لأن حساب اللوغاريتم في هذه الحالة غير ممكن رياضياً. كما تم تمثيل نموذج الرتبة الثانية الكاذبة وفق العلاقة الآتية:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

حيث يمثل k_2 ثابت سرعة نموذج الرتبة الثانية الكاذبة ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). وتم تقييم ملاءمة النموذجين اعتماداً على قيمة معامل الارتباط (R^2)، ومدى تقارب قيمة q_e المحسوبة من النموذج مع القيمة المستنتجة تجريبياً. ويُعد نموذج الرتبة الثانية الكاذبة من النماذج الشائعة في تفسير حركية عمليات الامتزاز في الأنظمة المائية. (Ho & McKay, 1999)

توصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية

تم توصيف جسيمات ZnO النانوية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه ($FTIR$)، وتقنيات التصوير المجهر الإلكتروني (SEM/TEM). استُخدم تحليل XRD للتحقق من البنية البلورية لجسيمات ZnO ، وتحديد القمم الرئيسية المرتبطة بالمستويات البلورية للمادة. كما تم حساب الحجم البلوري التقريبي باستخدام معادلة شيرر:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

حيث يمثل D الحجم البلوري، ويمثل K ثابت الشكل، وتمثل λ الطول الموجي للأشعة السينية، وتمثل β عرض القمة عند نصف أقصى شدة بوحدة الراديان، بينما تمثل θ زاوية براج. وقد تم استخدام القمة المميزة عند $2\theta = 36.25^\circ$ في الحساب. وتُعد معادلة شيرر من العلاقات الشائعة لتقدير الحجم البلوري من اتساع قمم حيود الأشعة السينية. (Scherrer, 1918)

أما تحليل $FTIR$ ، فقد استُخدم لتحديد المجموعات الوظيفية والروابط السطحية المميزة لجسيمات ZnO ، ولا سيما نطاقات $O - H$ ، و $H - O - H$ ، ورابطة $Zn - O$. كما استُخدمت صور SEM/TEM لفحص الشكل الظاهري للجسيمات، ومدى تكثفها، ومتوسط حجمها، بما يساعد في ربط الخصائص المورفولوجية والسطحية بكفاءة إزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية.

النتائج

يعرض هذا القسم النتائج التجريبية الخاصة بإزالة صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) من المحاليل المائية باستخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO). وقد اعتمد تقدير تركيز الصبغة المتبقي على قياس الامتصاصية عند الطول الموجي 664 nm ، ثم تحويلها إلى تركيزات مقابلة باستخدام معادلة المعايرة الخطية.

1. منحني المعايرة لأزرق الميثيلين

يعرض **جدول 1** بيانات منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين عند 664 nm ، وذلك ضمن مدى تركيز $0-10\text{ mg/L}$. وتوضح النتائج وجود علاقة خطية واضحة بين تركيز الصبغة والامتصاصية.

جدول 1. بيانات منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين عند 664 nm

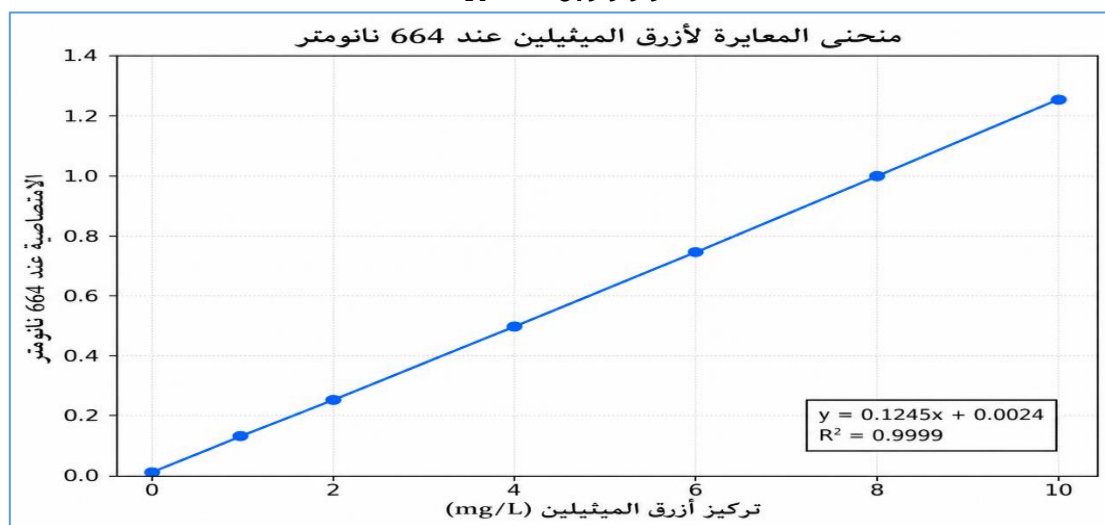
الامتصاصية	تركيز أزرق الميثيلين (mg/L)
0.002	0.0
0.127	1.0
0.251	2.0
0.501	4.0
0.750	6.0
0.998	8.0
1.247	10.0

ويعرض **الشكل 1** العلاقة الخطية بين تركيز أزرق الميثيلين والامتصاصية عند 664 nm . وقد عُبِّرَ عن معادلة المعايرة كما يأتي:

$$A = 0.1245C + 0.0024$$

وبلغ معامل الارتباط الخطي:

$$R^2 = 0.9999$$



الشكل 1. منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين عند 664 nm .

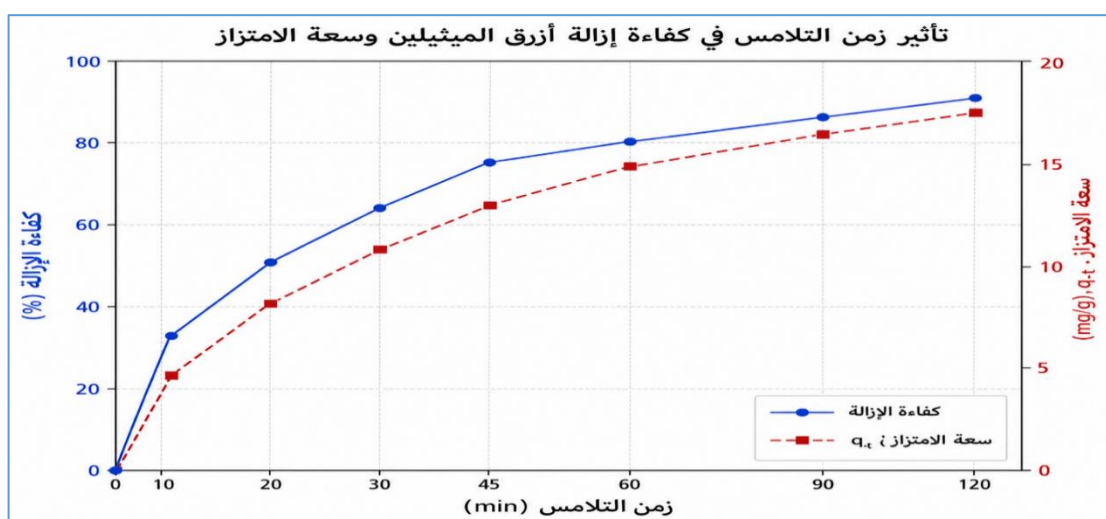
2. تأثير زمن التلامس

يعرض **جدول 2** تأثير زمن التلامس في تركيز أزرق الميثيلين المتبقي، وكفاءة الإزالة، وسعة الامتزاز عند تركيز ابتدائي 10 mg/L ، وجرعة ZnO مقدارها 0.5 g/L ، ورقم هيدروجيني $\text{pH} = 7$ ، ودرجة حرارة $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

جدول 2. تأثير زمن التلامس في إزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

q_t (mg/g)	الإزالة (%)	التركيز المتبقي (mg/L)	الامتصاصية	الزمن (min)
0.00	0.00	10.00	1.247	0
6.50	32.50	6.75	0.843	10
10.20	51.00	4.90	0.612	20
12.70	63.50	3.65	0.457	30
15.10	75.50	2.45	0.307	45
16.20	81.00	1.90	0.239	60
17.20	86.00	1.40	0.177	90
18.12	90.60	0.94	0.119	120

توضح النتائج ارتفاع كفاءة الإزالة من 32.50% عند 10 min إلى 90.60% عند 120 min. كما ارتفعت قيمة q_t من 6.50 mg/g إلى 18.12 mg/g خلال المدى الزمني نفسه. ويعرض الشكل 2 تأثير زمن التلامس في كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز.



الشكل 2. تأثير زمن التلامس في كفاءة إزالة أزرق الميثيلين وسعة الامتزاز.

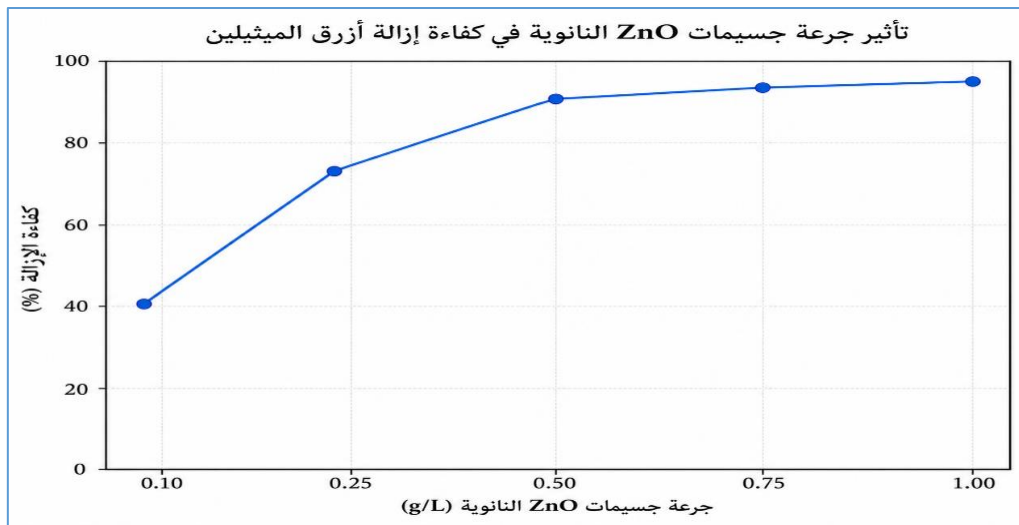
3. تأثير جرعة جسيمات أكسيد الزنك النانوية

يعرض جدول 3 تأثير جرعة جسيمات ZnO النانوية في إزالة أزرق الميثيلين عند تركيز ابتدائي 10 mg/L، وزمن تلامس 120 min، ورقم هيدروجيني pH = 7.

جدول 3. تأثير جرعة جسيمات ZnO النانوية في إزالة أزرق الميثيلين.

q_e (mg/g)	الإزالة (%)	التركيز المتبقي (mg/L)	الامتصاصية	كتلة ZnO (g)	جرعة ZnO (g/L)
40.50	40.50	5.95	0.743	0.010	0.10
29.12	72.80	2.72	0.341	0.025	0.25
18.12	90.60	0.94	0.119	0.050	0.50
12.51	93.80	0.62	0.080	0.075	0.75
9.52	95.20	0.48	0.062	0.100	1.00

ارتفعت كفاءة الإزالة من 40.50% عند جرعة 0.10 g/L إلى 95.20% عند جرعة 1.00 g/L. ويعرض الشكل 3 العلاقة بين جرعة ZnO وكفاءة إزالة أزرق الميثيلين.



الشكل 3. تأثير جرعة جسيمات ZnO النانوية في كفاءة إزالة أزرق الميثيلين.

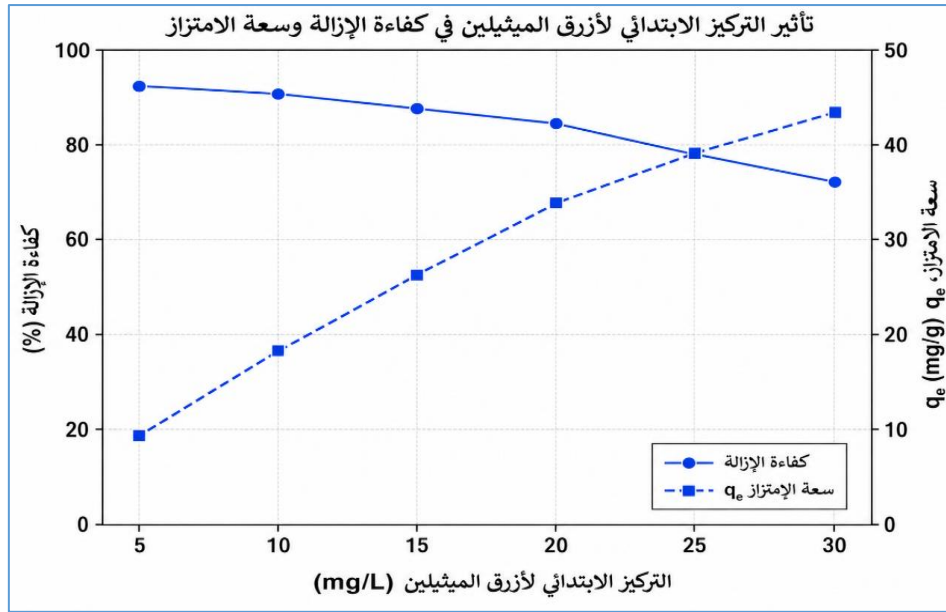
4. تأثير التركيز الابتدائي للصبغة

يعرض جدول 4 تأثير التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين في كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز، وذلك عند جرعة ZnO مقدارها 0.5 g/L، وزمن تلامس 120 min، ورقم هيدروجيني $pH = 7$.

جدول 4. تأثير التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين في كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز

التركيز الابتدائي C_0 (mg/L)	الامتصاصية	تركيز الاتزان C_e (mg/L)	الإزالة (%)	q_e (mg/g)
5	0.051	0.39	92.20	9.22
10	0.119	0.94	90.60	18.12
15	0.234	1.86	87.60	26.28
20	0.391	3.12	84.40	33.76
25	0.687	5.50	78.00	39.00
30	1.036	8.30	72.33	43.40

انخفضت كفاءة الإزالة من 92.20% عند تركيز ابتدائي 5 mg/L إلى 72.33% عند تركيز ابتدائي 30 mg/L. وفي المقابل، ارتفعت سعة الامتزاز من 9.22 mg/g إلى 43.40 mg/g. ويعرض الشكل 4 تأثير التركيز الابتدائي في كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز.



الشكل 4. تأثير التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين في كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز.

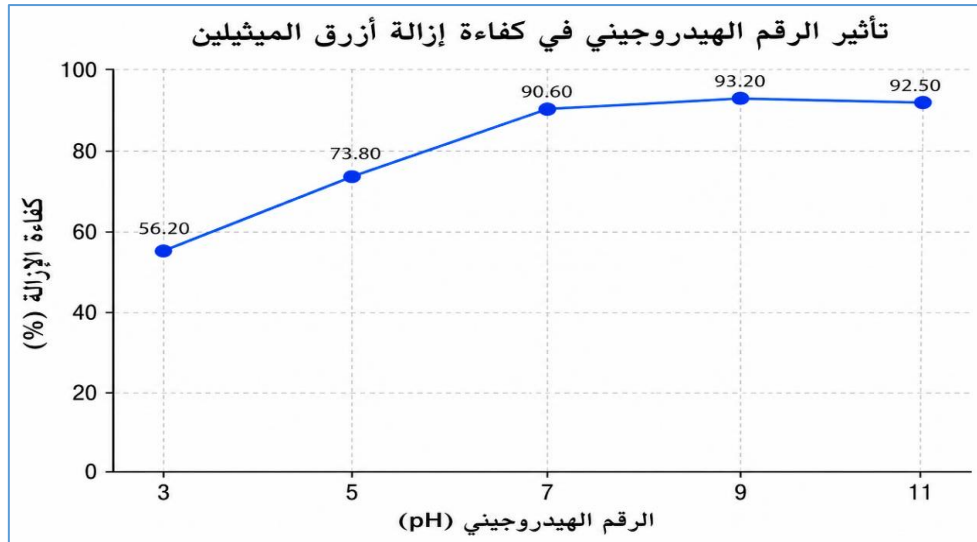
5. تأثير الرقم الهيدروجيني

يعرض جدول 5 تأثير الرقم الهيدروجيني في إزالة أزرق الميثيلين عند تركيز ابتدائي 10 mg/L ، وجرعة ZnO مقدارها 0.5 g/L ، وزمن تلامس 120 min .

جدول 5. تأثير الرقم الهيدروجيني في إزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية

q_e (mg/g)	الإزالة (%)	التركيز المتبقي (mg/L)	الامتصاصية	الرقم الهيدروجيني pH
11.24	56.20	4.38	0.548	3
14.76	73.80	2.62	0.329	5
18.12	90.60	0.94	0.119	7
18.64	93.20	0.68	0.087	9
18.50	92.50	0.75	0.096	11

سُجلت أعلى كفاءة إزالة عند $pH = 9$ ، حيث بلغت 93.20% ، بينما بلغت 56.20% عند $pH = 3$. ويعرض الشكل 5 تأثير الرقم الهيدروجيني في كفاءة الإزالة.



الشكل 5. تأثير الرقم الهيدروجيني في كفاءة إزالة أزرق الميثيلين.

6. عينات الضبط

يعرض جدول 6 نتائج عينات الضبط بعد زمن تلامس 120 min ، وذلك للتحقق من ارتباط انخفاض تركيز الصبغة بوجود جسيمات ZnO النانوية.

جدول 6. نتائج عينات الضبط لإزالة أزرق الميثيلين بعد 120 min .

الإزالة (%)	التركيز (mg/L)	الامتصاصية بعد 120 min	العينة
1.40	9.86	1.230	أزرق الميثيلين فقط دون ZnO
—	—	0.004	ZnO + ماء مقطر دون صبغة
90.60	0.94	0.119	أزرق الميثيلين + ZnO

بلغت نسبة الإزالة في محلول أزرق الميثيلين دون ZnO مقدار 1.40%، بينما بلغت 90.60% في وجود جسيمات ZnO النانوية.

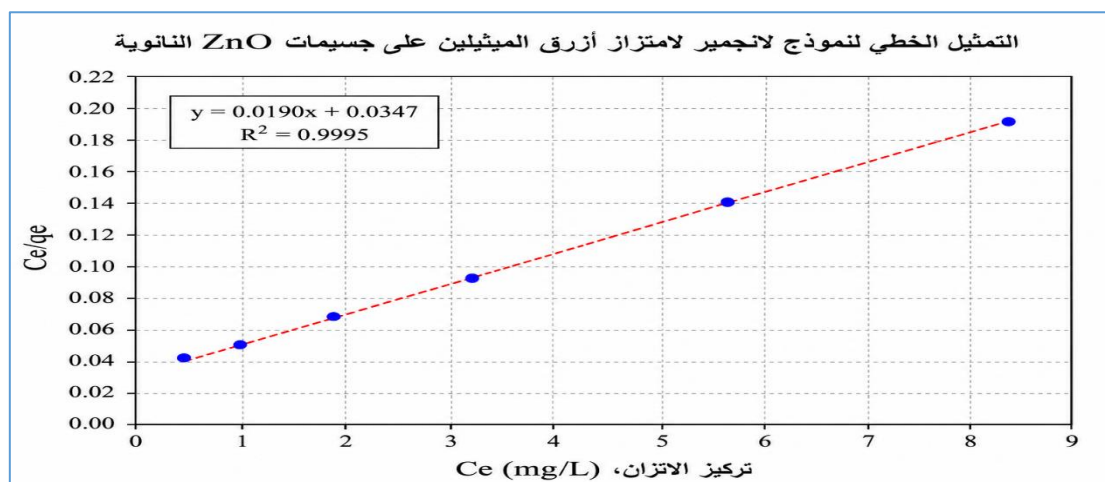
7. نماذج الاتزان الامتزازي

يعرض جدول 7 ثوابت نموذجي لانجمير وفريندلس المستخلصة من بيانات الاتزان الخاصة بإزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

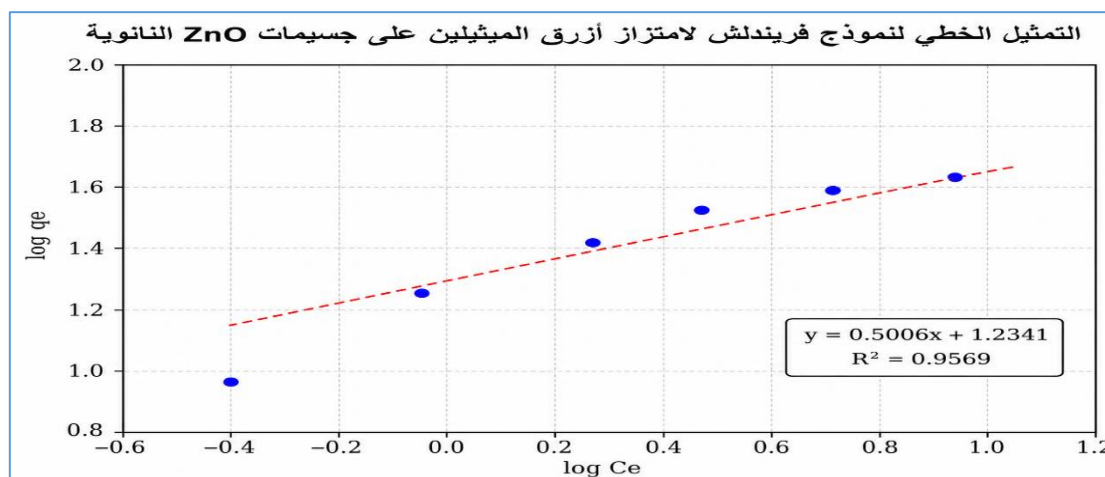
جدول 7. ثوابت نماذج الاتزان الامتزازي لإزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

النموذج	الثابت	القيمة
لانجمير	q_{max}	52.72 mg/g
لانجمير	K_L	0.547 L/mg
لانجمير	R^2	0.9995
فريندلس	K_F	17.14
فريندلس	$1/n$	0.501
فريندلس	n	1.998
فريندلس	R^2	0.9569

بلغ معامل الارتباط لنموذج لانجمير $R^2 = 0.9995$ ، بينما بلغ لنموذج فريندلش $R^2 = 0.9569$. ويعرض الشكل 6 التمثيل الخطي لنموذج لانجمير، بينما يعرض الشكل 7 التمثيل الخطي لنموذج فريندلش.



الشكل 6. التمثيل الخطي لنموذج لانجمير لامتماز أزرق الميثيلين على جسيمات ZnO النانوية.



الشكل 7. التمثيل الخطي لنموذج فريندلش لامتماز أزرق الميثيلين على جسيمات ZnO النانوية.

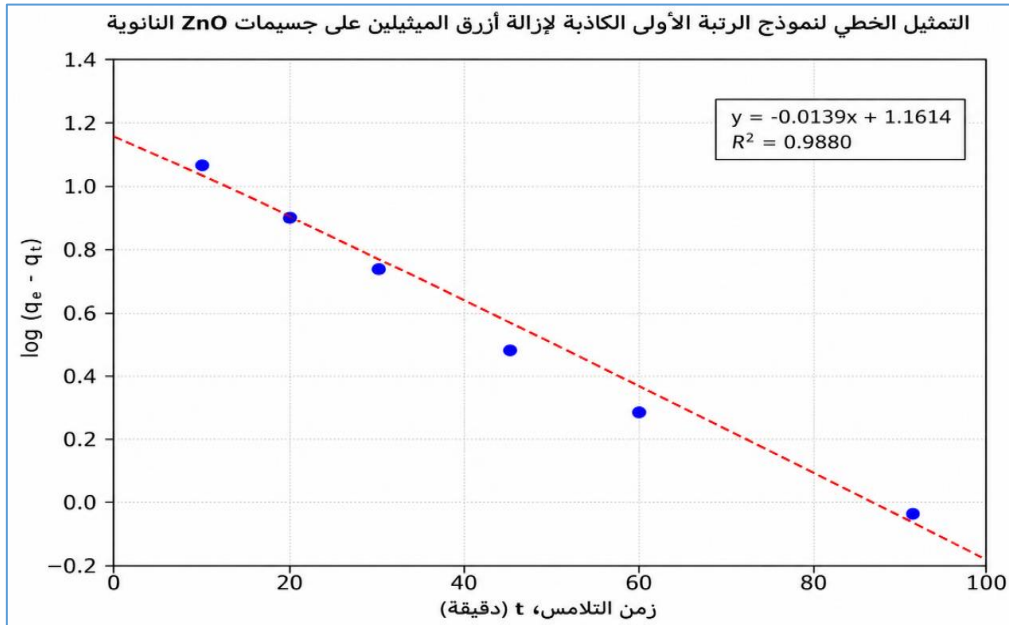
8. النماذج الحركية

يعرض جدول 8 ثوابت نموذجي الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة لإزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

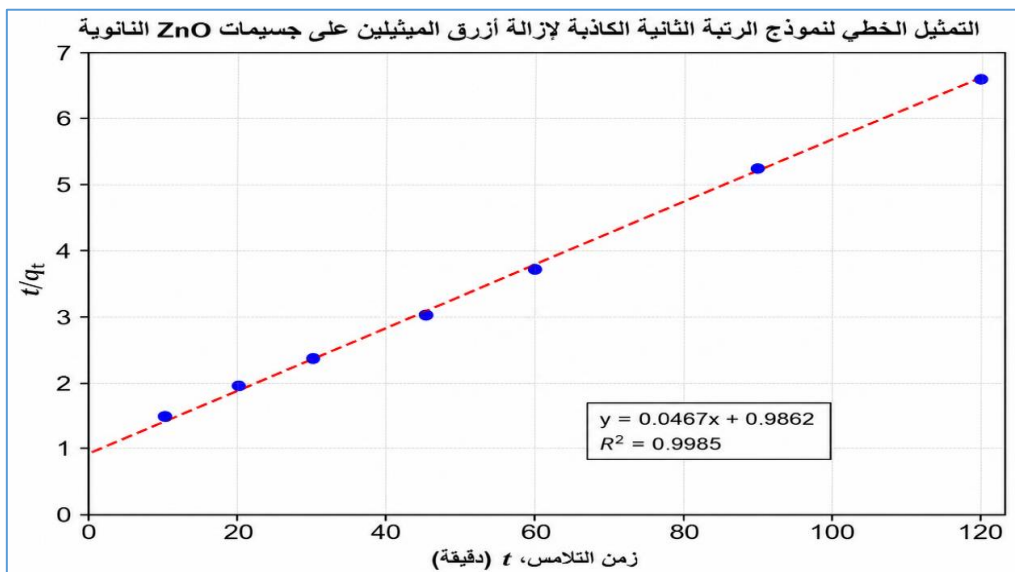
جدول 8. ثوابت النماذج الحركية لإزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

النموذج الحركي	الثابت	القيمة
الرتبة الأولى الكاذبة	q_e المحسوبة	14.50 mg/g
الرتبة الأولى الكاذبة	k_1	0.0320 min ⁻¹
الرتبة الأولى الكاذبة	R^2	0.9880
الرتبة الثانية الكاذبة	q_e المحسوبة	21.43 mg/g
الرتبة الثانية الكاذبة	k_2	0.00221 g mg ⁻¹ min ⁻¹
الرتبة الثانية الكاذبة	R^2	0.9985

بلغ معامل الارتباط لنموذج الرتبة الأولى الكاذبة $R^2 = 0.9880$ ، في حين بلغ معامل الارتباط لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة $R^2 = 0.9985$. ويعرض الشكل 8 التمثيل الخطي لنموذج الرتبة الأولى الكاذبة، بينما يعرض الشكل 9 التمثيل الخطي لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة.



الشكل 8. التمثيل الخطي لنموذج الرتبة الأولى الكاذبة لإزالة أزرق الميثيلين.



الشكل 9. التمثيل الخطي لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة لإزالة أزرق الميثيلين.

9. توصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية

يعرض جدول 9 بيانات حيود الأشعة السينية (XRD) لجسيمات ZnO النانوية. وتظهر القمم الرئيسية عند زوايا 2θ مميزة لبنية أكسيد الزنك.

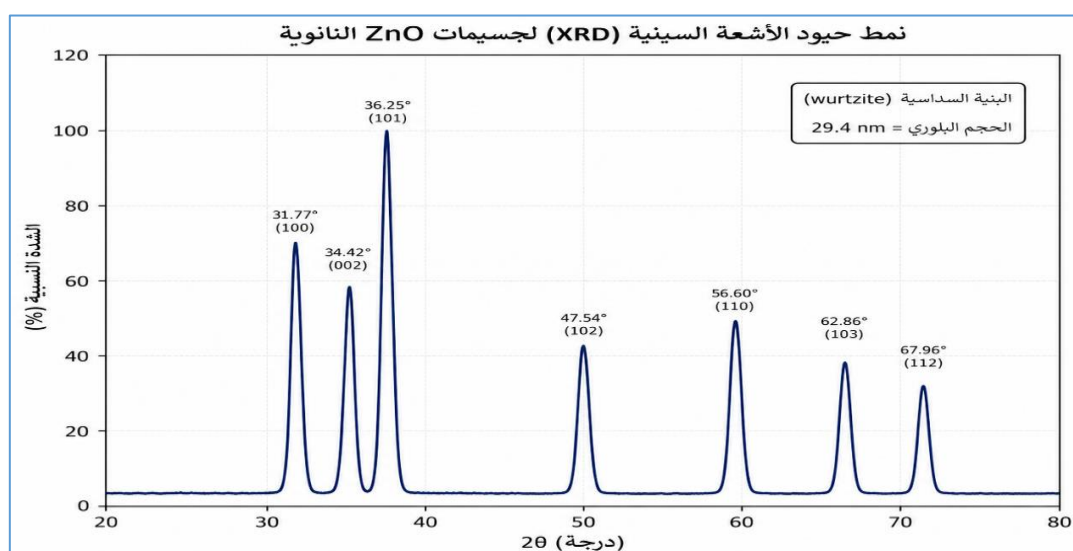
جدول 9. بيانات حيود الأشعة السينية لجسيمات ZnO النانوية

الشدة النسبية (%)	FWHM(degree)	المستوى البلوري (hkl)	2θ(degree)
67	0.310	100	31.77
55	0.298	002	34.42
100	0.285	101	36.25
39	0.334	102	47.54
46	0.362	110	56.60
34	0.381	103	62.86
27	0.405	112	67.96

بلغ الحجم البلوري المحسوب من القمة عند $2\theta = 36.25^\circ$ باستخدام معادلة شيرر:

$$D = 29.4 \text{ nm}$$

ويعرض الشكل 10 نمط حيود الأشعة السينية لجسيمات ZnO النانوية.



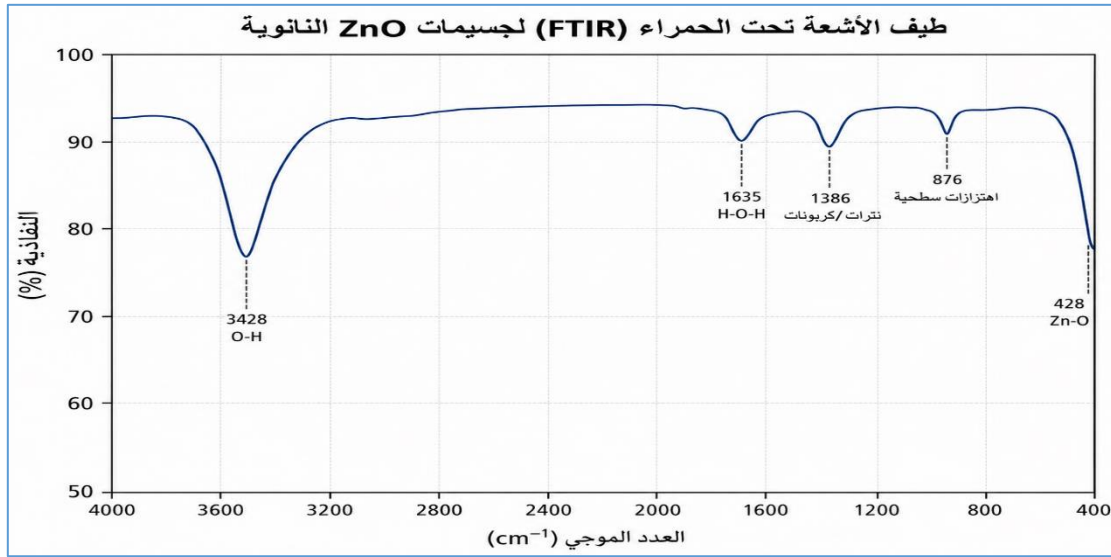
الشكل 10. نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لجسيمات ZnO النانوية.

يعرض جدول 10 القيم الرئيسية في طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لجسيمات ZnO النانوية.

جدول 10. نتائج تحليل FTIR لجسيمات ZnO النانوية

رقم الموجة (cm^{-1})	التعيين
3428	امتداد رابطة $O - H$ للماء الممتص على السطح
1635	انثناء رابطة $H - O - H$
1386	بقايا نترات أو كربونات سطحية ضعيفة
876	اهتزازات سطحية ضعيفة
428	امتداد رابطة $Zn - O$

ويعرض الشكل 11 طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات ZnO النانوية.



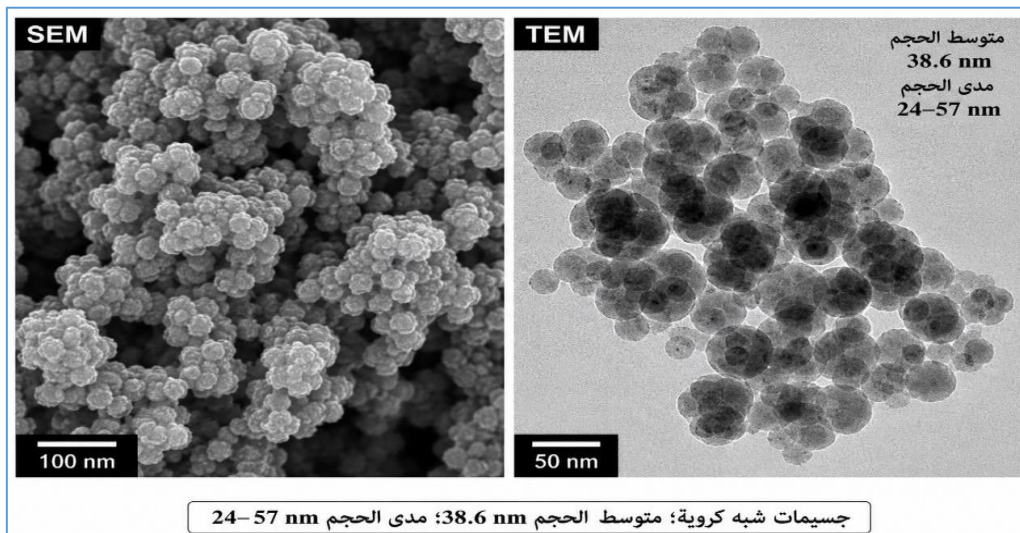
الشكل 11. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لجسيمات ZnO النانوية.

يعرض جدول 11 الخصائص المورفولوجية لجسيمات ZnO النانوية اعتمادًا على بيانات SEM/TEM.

جدول 11. الخصائص المورفولوجية لجسيمات ZnO النانوية.

النتيجة	الخاصية
جسيمات شبه كروية	الشكل الظاهري
38.6 nm	متوسط حجم الجسيمات
24-57 nm	مدى الحجم
متوسطة	درجة التكتل
غير منتظم نسبيًا	حالة السطح

ويعرض الشكل 12 الصور المجهرية لجسيمات ZnO النانوية.



الشكل 12. صور SEM/TEM لجسيمات ZnO النانوية.

10. ملخص النتائج الرئيسية

يعرض جدول 12 ملخصاً لأهم النتائج التجريبية الخاصة بإزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

جدول 12. ملخص النتائج الرئيسية لإزالة أزرق الميثيلين بواسطة جسيمات ZnO النانوية.

العامل المدروس	أفضل قيمة أو حالة	أعلى إزالة (%)
زمن التلامس	120 min	90.60
جرعة ZnO	1.00 g/L	95.20
الرقم الهيدروجيني	pH = 9	93.20
التركيز الابتدائي الأقل	5 mg/L	92.20
الحالة الأساسية	120 min، pH = 7، 0.5 g/L، 10 mg/L	90.60

أظهرت النتائج أن كفاءة إزالة أزرق الميثيلين في الحالة الأساسية بلغت 90.60%، عند تركيز ابتدائي 10 mg/L، وجرعة ZnO مقدارها 0.5 g/L، ورقم هيدروجيني pH = 7، وزمن تلامس 120 min. كما بلغت أعلى كفاءة إزالة 95.20% عند جرعة ZnO مقدارها 1.00 g/L، في حين بلغت أعلى كفاءة إزالة ضمن دراسة الرقم الهيدروجيني 93.20% عند pH = 9.

مناقشة النتائج

أظهرت نتائج منحنى المعايرة علاقة خطية ممتازة بين تركيز أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) والامتصاصية عند 664 nm، حيث بلغ معامل الارتباط $R^2 = 0.9999$. ويؤكد ذلك موثوقية استخدام الطريقة الطيفية في تقدير تراكيز الصبغة المتبقية وحساب كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز.

أوضحت نتائج تأثير زمن التلامس أن كفاءة الإزالة ارتفعت تدريجياً لتصل إلى 90.60% بعد 120 min، مع زيادة سعة الامتزاز إلى 18.12 mg/g. ويعكس ذلك زيادة فرص تلامس جزيئات الصبغة مع المواقع النشطة على سطح جسيمات ZnO النانوية مع الزمن، إلى أن يقترب النظام من الاتزان.

كما أظهرت زيادة جرعة ZnO من 0.10 إلى 1.00 g/L ارتفاع كفاءة الإزالة من 40.50% إلى 95.20%، نتيجة زيادة عدد المواقع السطحية المتاحة للارتباط بالصبغة. وفي المقابل، انخفضت سعة الامتزاز المحسوبة لكل وحدة كتلة مع زيادة الجرعة، وهو سلوك شائع في الامتزاز ويعود إلى انخفاض كمية الصبغة المتاحة لكل وحدة كتلة من الممتز عند الجرعات الأعلى.

بيّنت نتائج تأثير التركيز الابتدائي أن النسبة المئوية للإزالة انخفضت من 92.20% عند 5 mg/L إلى 72.33% عند 30 mg/L، بينما ارتفعت سعة الامتزاز من 9.22 إلى 43.40 mg/g. ويشير ذلك إلى أن زيادة تركيز الصبغة تعزز كمية الصبغة الممتزة، لكنها قد تؤدي في الوقت نفسه إلى اقتراب المواقع النشطة من التشبع، مما يخفض النسبة المئوية للإزالة.

أظهر الرقم الهيدروجيني تأثيراً واضحاً في كفاءة الإزالة؛ إذ ارتفعت الإزالة من 56.20% عند pH = 3 إلى 93.20% عند pH = 9، ثم انخفضت قليلاً عند pH = 11. ويمكن تفسير انخفاض الكفاءة في الوسط الحمضي بمناقسة أيونات الهيدروجين (H^+) لجزيئات الصبغة على المواقع السطحية، في حين يكون الوسط المتعادل إلى القاعدي أكثر ملاءمة لارتباط أزرق الميثيلين بسطح ZnO.

أكدت عينات الضبط أن إزالة الصبغة مرتبطة أساساً بوجود جسيمات ZnO النانوية، حيث لم تتجاوز الإزالة في محلول أزرق الميثيلين دون ZnO نسبة 1.40%، بينما بلغت 90.60% في وجود ZnO. كما أن الامتصاصية المنخفضة لعينة ZnO مع الماء المقطر تشير إلى عدم وجود تداخل بصري مؤثر في القياس. أظهرت بيانات الاتزان أن نموذج لانجمير وصف عملية الامتزاز بصورة أفضل من نموذج فريندلش، إذ بلغت قيمة R^2 لنموذج لانجمير 0.9995، مقارنة بـ 0.9569 لنموذج فريندلش، مع سعة امتزاز قصوى

$q_{max} = 52.72 \text{ mg/g}$ ويشير ذلك إلى أن امتزاز أزرق الميثيلين على ZnO يميل إلى الحدوث على مواقع سطحية محددة وبصورة قريبة من الامتزاز أحادي الطبقة. أما التحليل الحركي، فقد أوضح أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة كان أكثر ملاءمة من نموذج الرتبة الأولى الكاذبة، حيث بلغ $R^2 = 0.9985$ ، مقارنة بـ 0.9880 . كما أن قيمة q_e المحسوبة من نموذج الرتبة الثانية الكاذبة (21.43 mg/g) كانت أقرب إلى القيمة التجريبية (18.12 mg/g)، مما يدل على أن التفاعل السطحي بين الصبغة ومواقع ZnO النشطة يؤدي دورًا مهمًا في معدل الإزالة. دعمت نتائج التوصيف كفاءة الإزالة، حيث أظهرت بيانات XRD تكوّن أكسيد الزنك ذي البنية السداسية من نوع wurtzite، مع حجم بلوري قدره 29.4 nm . كما أكد طيف $FTIR$ وجود رابطة $Zn - O$ عند 428 cm^{-1} ، إلى جانب مجموعات $O - H$ السطحية، بينما أوضحت بيانات SEM/TEM أن الجسيمات شبه كروية ومتوسطة الحجم 38.6 nm . وتشير هذه الخصائص إلى طبيعة نانوية وسطح فعال مناسب لارتباط جزيئات أزرق الميثيلين. بوجه عام، تبين النتائج أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية أظهرت كفاءة مرتفعة في إزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية، خصوصًا عند زيادة الجرعة وتحسين pH ، وأن سلوك الإزالة يتوافق بدرجة أكبر مع نموذج لانجمير ونموذج الرتبة الثانية الكاذبة.

الاستنتاجات والتوصيات

أظهرت نتائج هذه الدراسة أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) تمتلك كفاءة جيدة في إزالة صبغة أزرق الميثيلين ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) من المحاليل المائية ضمن الظروف المدروسة. فقد بلغت كفاءة الإزالة 90.60% عند تركيز ابتدائي للصبغة 10 mg/L ، وجرعة ZnO مقدارها 0.5 g/L ، ورقم هيدروجيني $pH = 7$ ، وزمن تلامس 120 min . كما أدت زيادة جرعة ZnO إلى تحسين كفاءة الإزالة، حيث وصلت إلى 95.20% عند جرعة 1.00 g/L . وضمن قيم الرقم الهيدروجيني المدروسة، تحقق أفضل أداء عند $pH = 9$ ، بنسبة إزالة بلغت 93.20% .

أوضحت نتائج الاتزان أن نموذج لانجمير كان الأكثر ملاءمة لوصف امتزاز أزرق الميثيلين على جسيمات ZnO النانوية، حيث بلغت قيمة معامل الارتباط $R^2 = 0.9995$ ، وبلغت السعة القصوى للامتزاز $q_{max} = 52.72 \text{ mg/g}$. ويشير ذلك إلى أن عملية الإزالة تميل إلى الحدوث على مواقع سطحية محددة وبصورة قريبة من الامتزاز أحادي الطبقة. كما بين التحليل الحركي أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة قدم وصفًا أفضل لسلوك الإزالة مقارنة بنموذج الرتبة الأولى الكاذبة، بقيمة $R^2 = 0.9985$. ودعمت نتائج التوصيف باستخدام XRD ، و $FTIR$ ، و SEM/TEM الطبيعة النانوية والبنية السداسية لـ ZnO وملاءمة خصائصها السطحية لعملية إزالة الصبغة.

بناءً على ذلك، يمكن اعتبار جسيمات أكسيد الزنك النانوية مادة فعالة لإزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية تحت الظروف المختبرية المدروسة. ومع ذلك، توصي الدراسة باختبار كفاءة هذه الجسيمات في عينات مياه صرف حقيقية تحتوي على أصباغ متعددة ومكونات متداخلة، ودراسة إمكانية إعادة استخدام المادة النانوية بعد التجديد. كما يُوصى بتوسيع نطاق الدراسة ليشمل تأثير درجة الحرارة، والقوة الأيونية، ووجود الأملاح والمواد العضوية المصاحبة، إضافة إلى تقييم جدوى التطبيق على نطاق أكبر قبل اقتراح استخدامها في نظم معالجة عملية.

المراجع

Ahmadı, S., & Igwegbe, C. A. (2020). Removal of methylene blue on zinc oxide nanoparticles: Nonlinear and linear adsorption isotherms and kinetics study. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 38(1), 289–303. <https://izlik.org/JA23MW68PP>

- Alwash, A. (2025). Impact of calcination temperature on the structural and photocatalytic properties of ZnO synthesized from gum Arabic for methylene blue dye removal. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 17, 100625. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100625>
- Chemingui, H., Rezma, S., Lafi, R., Alhalili, Z., Missaoui, T., Harbi, I., Smiri, M., & Hafiane, A. (2023). Investigation of methylene blue adsorption from aqueous solution onto ZnO nanoparticles: Equilibrium and Box–Behnken optimisation design. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(12), 2716–2741. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1897121>
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Dunston, A. K., Marimuthu, V., Murugesan, S., & Sivasamy, N. (2025). Effective utilization of green synthesized zinc oxide nanoparticles for sequestering methylene blue dye from pharmaceutical industry. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 30, e20240654. <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0654>
- Freundlich, H. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Rorissa, G. L., Tesema, E. A., Prasad, D. M. R., Hunde, A. R., Beyena, S. Y., Biru, M. A., Mekonnen, D. T., & Adnuallem, T. L. (2025). Removal of methylene blue dye from textile industry wastewater using green synthesized Teff straw assisted ZnO nanoparticle. *Scientific Reports*, 15, 26230. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-11746-9>
- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918, 98–100.
- Turna, T., Solmaz, A., & Baran, A. (2025). Rapid adsorption of methylene blue by synthesizing zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. waste. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22, 10049–10066. <https://doi.org/10.1007/s13762-025-06492-4>

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

Compliance with ethical standards

Disclosure of conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions, and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of ALBAHIT and/or the editor(s). ALBAHIT and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions, or products referred to in the content