" دراسة الاتزان والديناميكا الحرارية لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي من المحاليل المائية بواسطة الامتزاز على أوراق الشاي المستهلكة"

ربيع الهادي الغرياني [1] ، الناجح الطيب عبدالقادر[1] ، تسنيم محمد شاهين[1] خديجة محمد السموعي[2]

قسم الكيمياء- كلية التربية جنزور/ جامعة طرابلس[1]

قسم الكيمياء - كلية التربية طرابلس/ جامعة طرابلس[2]

المستخلص:

في هذه الدراسة، تم استخدام مسحوق أوراق الشاي الأسود المستهلكة كمادة مازة لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي من المحاليل المائية باستخدام طريقة تقنية الامتزاز، حيث أجريت تجارب الامتزاز تحت عدة ظروف شملت تراكيز ابتدائية مختلفة للصبغة، وأوزان مختلفة من المادة المازة، وأزمنة تلامس متعددة، بالإضافة إلى قيم مختلفة للأس الهيدروجيني (pH) عند درجة حرارة الغرفة.

أظهرت النتائج أن أفضل ظروف الامتزاز تحققت باستخدام 0.01 جم من المادة المازة لكل 100 مل من محلول الصبغة عند قيمة pH تساوي 10 كما بينت النتائج أن أوراق الشاي المستهلكة تمتلك كفاءة عالية في إزالة صبغة الكريستال البنفسجي حيث بلغت نسبة الإزالة 92.6 %.

كما أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وتحدث بشكل تلقائي. تعكس هذه النتائج الطبيعة الثرموديناميكية للجزيئات الممتزة على سطح أوراق الشاي، مما يشير إلى سلوكها المتوازن والحركي أثناء التفاعل مع السطح.

الكلمات الافتتاحية: صبغة الكريستال البنفسجي، الإمتزاز، أوراق الشاي الاسود، الديناميكية الحرارية.

1. المقدمة: Introduction

يمثل التلوث المائي أحد أخطر التحديات البيئية التي تواجه العالم اليوم، حيث تتعرض مصادر المياه لتدهور متزايد بسبب التصريف العشوائي للمواد الكيميائية دون معالجة كافية (ناصري& حمادة،2019، ص.3). ومن بين هذه الملوثات، تبرز الأصباغ العضوية، التي تحمل مخاطر بعيدة المدى، بما في ذلك تأثيرها السرطاني على الإنسان. تعد صبغة الكريستال البنفسجي، التي تستخدم على نطاق واسع في الصناعات الورقية والنسيجية، مثالاً بارزاً على هذه الأصباغ، حيث يتم التخلص من نسبة كبيرة منها في مياه الصرف الصحي، مما يعزز من الحاجة الملحة لإيجاد حلول فعالة للتخلص منها (الخراز&عمار،2017: ص.280; Mohammed&Lokman, 2015,P.31-32).

يعد الإمتزاز الإجراء المناسب الذي يعطي أفضل النتائج حيث يمكن استخدامه لإزالة الأنواع المختلفة من الأصباغ، والميزة الرئيسية لتقنية الإمتزاز هي التصميم البسيط، سهل التشغيل، رخص التكلفة ومتعددة الاستخدامات وتعد طريقة الإمتزاز على السطوح الصلبة (قليلة الكلفة التي لها سعة إمتزاز عالية) من الطرق الشائعة في تنقية المياه الملوثة. حيث درست مخلفات النواتج الزراعة ومنها الخشب، الصنوبر، قشور الموز، قشور الرمان، نشارة الخشب، (السويح، 2022، ص.3-4; Ishan, 2013,P.5-6، الكركدية، و اوراق الشاي (مادري، 2016).

1.1. أهمية البحث: The importance of research

إن الحاجة المتزايدة للمياه النقية للإستخدامات البشرية والبيئية تحتم علينا البحث عن حلول مبتكرة ومستدامة لمعالجة الملوثات. يقدم هذا البحث مساهمة نوعية من خلال استغلال مورد متاح وغير مكلف، أوراق الشاي الأسود المستعملة، لتحويلها إلى أداة فعالة لمعالجة المياه الملوثة. لا يقتصر ذلك على تقليل تأثير الملوثات الخطرة، بل يعزز أيضا مفهوم إعادة التدوير والاستدامة.

2.1. أهداف البحث: Aims of research

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية استعمال مسحوق أوراق الشاي الأسود المستهلكة كمادة مازة لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي من المحاليل المائية ودراسة تأثير بعض العوامل مثل (تركيز الصبغة، زمن التلامس، درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني) على كفاءة الإمتزاز.

3.1. الدراسات السابقة: Literature Review

أجريت دراسة عن استخدام أورق الشاي الأسود المستهلكة كمادة مازة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق تحت ظروف مختلفة من التراكيز، وزمن التلامس، ودرجة الحموضة، قد حقق نتائج مميزة، حيث بلغت كفاءة الإزالة حوالي 94% (الخراز&الشريف، 2024: ص1-9).

كما أجريت دراسة عن استخدام قشور الفول السوداني كمادة مازة لامتزاز صبغتي الكريستال البنفسجي والميثيل البرتقالي من المحاليل المائية. وأظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز تزداد مع زيادة تركيز الصبغة وارتفاع درجة الحرارة، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز بالنسبة لصبغة البنفسج البلوري هي عملية ماصة للحرارة (الخراز&عمار،2017: ص.287-289).

وأجريت دراسة عن استخدام مسحوق الشاي كمادة مازة لإزالة بعض العناصر الثقيلة، حيث أظهرت الدراسة فعاليته العالية في معالجة المياه الملوثة بناء على عوامل مختلفة مثل التركيز وزمن التلامس وأكدت النتائج كفاءة مسحوق الشاي كمادة مازة غير مكلفة وقابلة للتطبيق في إزالة الملوثات من المياه (الشريف&حيدر،2018: ص.173-180)

2. الجزء العملي: Experimental part

1.2. الأجهزة والمواد والمعدات المستعملة

1.2.1. المواد الكيميائية: Chemicals

ماء مقطر خالي من الايونات، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، حمض الهيدروكلوريك (HCl)، صبغة الكريستال البنفسجي (Crystal violet) .

21.2. الأجهزة: Instrumentation

ميزان إلكتروني حساس، جهاز رج مزود بحمام مائي، فرن تجفيف، جهاز قياس الأس الهيدروجيني، جهاز طرد مركزي،

جهاز مطيافية الأشعة المرئية والفوق البنفسجية.

31.2. الأدوات الزجاجية والمعدات:

ماصة بحجوم مختلفة، قمع، دوارق زجاجية بحجوم مختلفة، كؤوس زجاجية بحجوم مختلفة، منخل معدني، قطارة.

2.2. تحضير المادة المازة Preparation of adsorbent material:

تم جمع أوراق الشاي الأسود المستهلكة وتنظيفها بعناية من خلال غسلها عدة مرات بالماء المقطر لإزالة الشوائب السطحية. بعد ذلك تم غلي الأوراق في الماء المقطر لتعزيز إزالة الملوثات القابلة للذوبان، بعدها تم معالجة الأوراق بمذيب ثنائي إيثيل إيثر لإزالة المركبات العضوية غير القطبية، بعدها تم الغسيل النهائي بالماء المقطر لضمان نقاءه.

تم تجفيف الأوراق في فرن تجفيف عند درجة حرارة 110 درجة مئوية لمدة ساعة لضمان إزالة الرطوبة المتبقية، ثم تركت لتبرد في هواء جاف لمدة 24 ساعة لتحقيق الاستقرار الحراري. بعد ذلك تم طحن الأوراق ونخلها باستخدام منخل بحجم 150 ميكروميتر للحصول على جسيمات متجانسة الحجم. حفظ المسحوق الناتج في زجاجة بلاستيكية محكمة الإغلاق للحفاظ على خصائصه، واستخدم لاحقا في تجارب الامتزاز.

3.2. تحضير المحاليل القياسية:Preparation of Standard Solutions

تم تحضير محلول قياسي لصبغة الكريستال البنفسجي (Crystal violet, CV) بتركيز 1000 جزء في المليون (ppm) ودلك من خلال إذابة 1.0 جرام من الصبغة في 1.0 لتر من الماء المقطر.

بعد ذلك تم تخفيف المحلول القياسي لتحضير محاليل ذات تراكيز مختلفة (1،3،5،7، 10) جزء في المليون (حيث تم أخذ حجم مناسب من المحلول القياسي وتخفيفه بالماء المقطر للوصول إلى الحجم النهائي المطلوب وهو 100 مل لكل تركيز.

ينشأ منحنى المعايرة لصبغة الكريستال البنفسجي بعد قياس الامتصاصية للمحاليل المحضرة باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible) عند طول موجي 582 نانومتر(Mohammed&Lokman, 2015,P.32) يستخدم هذا المنحنى لتحديد التراكيز المتبقية من الصبغة بعد عمليات الامتزاز على سطح أوراق الشاي المستعملة.

3. النتائج والمناقشة: Results and Discussion

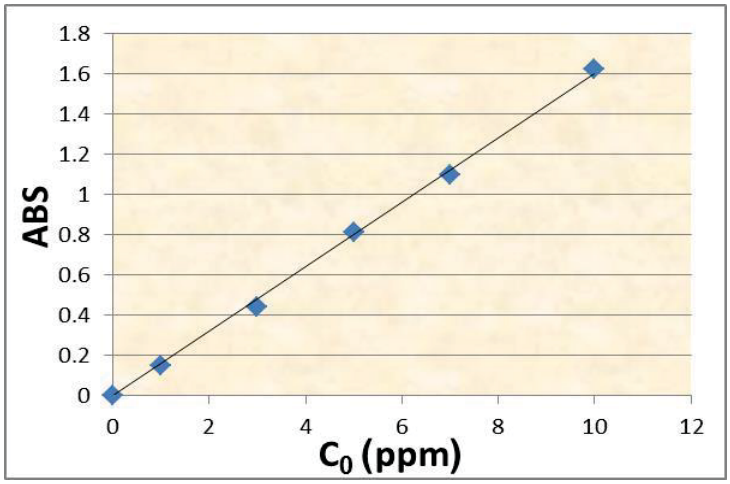
1.3. قياس الامتصاصية: Absorbance Measurement

تم قياس الامتصاصية لمحاليل صبغة الكريستال البنفسجي بتراكيز مختلفة تتراوح بين 1.0 إلى 10 جزء في المليون (ppm) عند طول موجي قدره 496 نانومتر، كما هو موضح في الجدول (1).

جدول (1) قيم الامتصاصية لتراكيز مختلفة من صبغة الكريستال البنفسجي:

C_o (ppm)	1.0	3.0	5.0	7.0	10
Absorbance	0.125	0.448	0.714	1.070	1.526

تم رسم العلاقة البيانية بين الامتصاصية والتركيز، كما هو موضح في الشكل (1)، أظهرت النتائج توافقاً مع قانون بير لامبرت، حيث أظهرت البيانات علاقة خطية، ومعادلتها الخطية تساوي ($y = 0.1602\ x$) ومعامل الارتباط لها ($R^2 = 0.899$)لتحديد تركيز الصبغة في المحاليل.



الشكل 1: منحى المعايرة لصبغة الكريستال البنفسجي.

2.3. دراسة الامتزاز: Adsorption Study

في دراسة إمتزاز الصبغات على سطح مادة معينة، يتم حساب كمية الإمتزاز (سعة الامتزاز)(Q_e, mg/g) والنسبة المئوية للإمتزاز (كفاءة الامتزاز) (E%) باستخدام

معادلات محددة بناء على تركيز المادة الممتزة قبل وبعد العملية وذلك وفقاً للمعادلات (1،2) التالية:

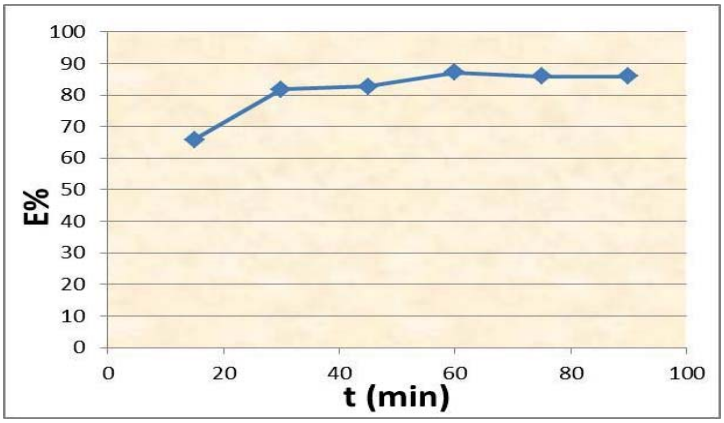
$$Q_e = \frac{(Co - Ce)\ V}{m} \qquad (1)$$

$$E\% = \frac{(Co - Ce)}{Co} \times 100 \qquad (2)$$

حيث أن: C_o التركيز الابتدائي ، C_e التركيز عند الاتزان لصبغة الكريستال البنفسجي بوحدة (ميللجرام /لتر) ، **V** حجم المحلول بالملليتر، **m** وزن المادة المازة بالجرام (Al-Taweel& Jassim,P.644).

1.2.3. تأثير زمن التلامس: Effect of contact time

تم دراسة تأثير زمن التلامس على كفاءة امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي عند تركيز 7.0 جزء في المليون (ppm) باستخدام 0.01 جرام من المادة المازة، مع فترات تلامس تتراوح في المدي من (15 الي 90 دقيقة). أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز بلغت حوالي % 85 وظلت ثابتة تقريبا بين 30 الي 90 دقيقة، كما هو موضح في الشكل (2).

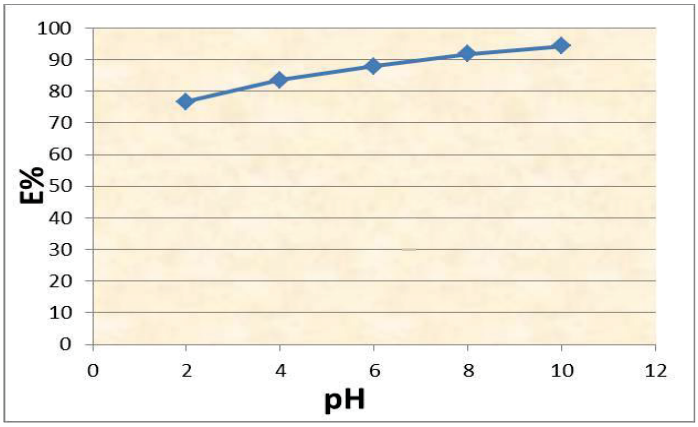


الشكل (2) تأثير زمن التلامس على نسبة إزالة صبغة الكريستال البنفسجي.

تشير هذه النتائج إلى أن جزيئات الصبغة تنتقل من المحلول إلى المادة المازة، حيث تصل العملية إلى حالة الاتزان خلال 30 دقيقة تقريبا. يعُزى ذلك إلى التوازن بين قوى التوزيع والتشتت، مما يؤدي إلى استقرار كفاءة الامتزاز بعد هذه الفترة.

2.2.3. تأثير الرقم الهيدروجيني: Effect of pH

تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على عملية امتزاز صبغة البنفسج البلوري باستخدام 20 مل من محلول الصبغة بتركيز 7.0 جزء في المليون (ppm) وكتلة مادة مازة مقدارها 0.01 جرام، مع الرج لمدة 30 دقيقة ضمن نطاق pH يتراوح من (2 الي 10). أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز تزداد في الوسط القاعدي (pH > 7) ، حيث بلغت 94.3% عند pH = 10، بينما انخفضت في الوسط الحمضي (pH < 7)، كما هو موضح في الشكل (3).

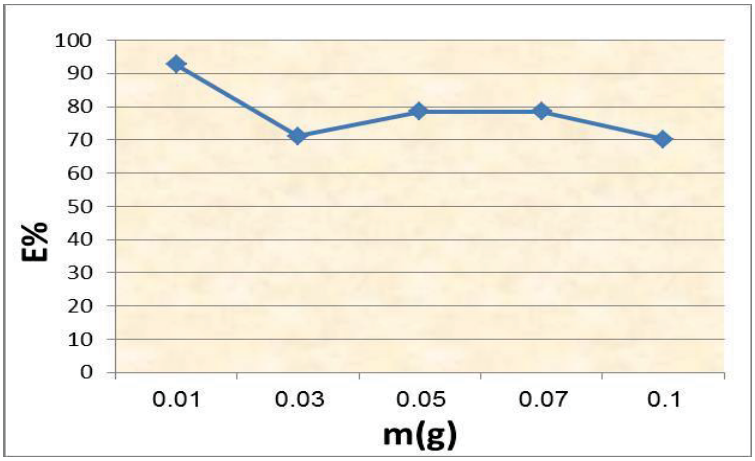


الشكل (3) تأثير الرقم الهيدروجيني على نسبة ازالة الكريستال البنفسجي.

يمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) في الوسط الحمضي تؤدي إلى تنافسها مع جزيئات الصبغة على المواقع الفعالة للمادة المازة، مما يقلل من كفاءة الامتزاز ، في المقابل يقل تركيز أيونات الهيدروجين في الأوساط القاعدية مما يتيح لجزيئات الصبغة الوصول بسهولة أكبر إلى المواقع الفعالة على سطح المادة المازة، وبالتالي زيادة كفاءة الامتزاز.

3.2.3. تأثير كتلة المادة المازة: Effect of adsorbent weight

تم دراسة تأثير كتلة المادة المازة على كفاءة الامتزاز باستخدام كميات مختلفة من مسحوق أوراق الشاي تتراوح بين (0.01 –0.1 جرام)، مع تركيز ثابت للصبغة عند 7 جزء في المليون .(ppm) أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز تزداد مع نقصان كتلة المادة المازة، حيث بلغت 92.16% عند استخدام 0.01 جرام من المادة المازة كما هو موضح في الشكل (4).



الشكل (4): تأثير كتلة المادة المازة على نسبة إزالة صبغة الكريستال البنفسجي.

3.3. دراسة الديناميكية الحرارية: Thermodynamic Study

تأثير درجة الحرارة على إمتزاز أوراق الشاي الأسود المستهلكة من صبغة الكريستال البنفسجي يمكن تفسيرها بالتغير بالدوال الثرموديناميكية وهي التغير في طاقة جبس الحرة (ΔG)، التغير في الأنثالبى (ΔH)، التغير في الإنتروبي (ΔS) والتي اختبرت بواسطة المعادات (3-5) التالية : Mortimer,2009,P.33; Atkins, 1990,P.229-230).

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_d \qquad (3)$$

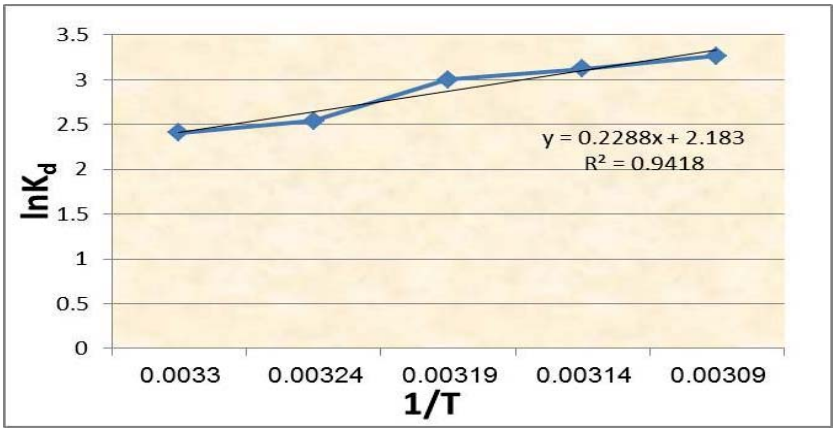
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \qquad (4)$$

$$\ln K_d = Q_e / C_e \qquad (5)$$

حيث أن:

Kd: ثابت معامل التوزيع،R: ثابت الغازات (8.314 J/mol. K)، T: درجة الحرارة المطلقة بالكلفن .

يتم حساب قيم كل من الدوال القياسية (ΔS^{o} & ΔH^{o}) من خلال الميل والتقاطع على التوالي للمعادلة الخطية عند رسم ($\ln K_d$) مقابل (1/T) وفقاً للمعادلة 4 ، الموضحة في الشكل (7).



الشكل (7): حساب الدوال الديناميكا الحرارية لصبغة الكريستال البنفسجي.

كما يتم حساب التغير في الإنتروبي (ΔG^o) باستخدام المعادلة (6) الأتية:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (6)$$

الجدول (2) يوضح قيم الدوال الديناميكا الحرارية لمحلول صبغة الكريستال البنفسجي:

T(K)	C_e	Q_e	K_d	$\ln K_d$	ΔH^o KJ/mol	ΔS^o KJ/mol	ΔG^o KJ/mol
303	0.868	9.686	11.15	2.411	+36.53	+ 0.140	-6.077
308	0.763	9.721	67.24	2.545			-6.715
313	0.486	9.81	20.18	3.005			-7.918
318	0.431	9.82	22.78	3.125			-8.264
323	0.376	9.84	26.17	3.265			-8.767

الجدول (2) يوضح قيم كل من الدوال الديناميكا الحرارية (ΔH^o & ΔS^o & ΔG^o)، نلاحظ من الجدول أن قيم ΔH^o موجبة، مما يشير إلى أن العملية ماصة للحرارة، حيث تتطلب امتصاص طاقة من البيئة المحيطة لتعزيز استقرار النظام، يعُزى ذلك إلى أن القوى المهيمنة في هذه العملية هي قوى ضعيفة مثل قوى فاندر فالس والروابط الهيدروجينية، وهذا يتوافق مع النتائج السابقة التي أظهرت زيادة كفاءة الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة .

كما بينت النتائج في الجدول (2) أيضاً أن قيمة التغير في الطاقة الحرة لجبس ΔG^o سالبة ولكن صغيرة، مما يدل على أن عملية الامتزاز تحدث تلقائياً، ولكنه ليس مدفوعاً بقوة كبيرة. وهذا يتفق مع أن القوى المسؤولة عن الامتزاز غالبا ما تكون فيزيائية في طبيعتها. كما أظهرت القيمة الواردة في الجدول (2) للتغير في الإنتروبي (ΔS^o) صغيرة جداً، مما يعكس أن التغير في درجة العشوائية أو الترتيب داخل النظام أثناء الامتزاز محدود للغاية.

الخلاصة: Conclusion

بناء على هذه الدراسة، يمكن استنتاج أن أوراق الشاي الأسود المستهلكة تعتبر مادة مازة فعالة وكفؤة لإزالة صبغة الكريستال البنفسجية من المحاليل المائية باستخدام تقنية الامتزاز. وكشفت نتائج الدراسة أنه يمكن استخدام أوراق الشاي المستهلكة كمادة مازة مبتكرة منخفضة التكلفة ذات قدرة إمتزاز عالية. وكانت العوامل الأمثل المؤثرة على عملية الامتزاز في هذه الدراسة هي الرقم الهيدروجيني = 10، وجرعة المادة المازة (0.01 جم)، والتركيز الأولي (7 جزء في المليون) والحجم (20 مل). ومن خلال النتائج المتحصلة عليها في هده الدراسة يبرز هذا البحث كإضافة علمية مهمة تسهم في تطوير تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي، مما يفتح المجال أمام استخدام مواد بديلة ذات تكلفة منخفضة وتأثير إيجابي على البيئة.

المراجع: References

المراجع العربية:

- ابتسام الناصري، إيمان حمادة. (2019). إمتزاز صبغة البلورة البنفسجُة من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود. رسالة ماجستي، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، الجمهورية الجزائرية.

- عبد الفتاح الخراز، المهدي عامر، رجاء أبوشية.(2017). دراسة إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقال والبلورة البنفسجية على سطح قشور الفول السوداني، جامعة مصراته، ليبيا.

- كريمة السويح، اكرم الحجاجي.(2022). دراسة تقييم كفاءة الامتزاز اوراق الشاي المستهلكة في معالجة اصباغ المحاليل المائية الملوثة. المجلة الدولية للعلوم والتقنية.

-. مادري.ع. ح. (2016) دراسة إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على أسطح محضرة من مخلفات اوراق الكركديه والشاي الأحمر والأخضر"، رسالة ماجستير جامعة مصراته.

- محمد الخراز, ع., مفتاح الشريف, خ., حسين مادري, ع & .,ساسي, م. س. (2024). تقييم كفاءة مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من النفايات السائلة: دراسة تجريبية لعوامل الأيزوثيرم والحركية والديناميكية الحرارية ،المجلة العربية للبحث العلمي.

- خالد الشريف، إبراهيم حيدر. (2018). دراسة امتزاز أيونات الحديد والكوبلت والنحاس باستخدام مسحوق الشاي والقهوة. المؤتمر السنوي الثاني حول النظريات وتطبيقات العلوم الإنسانية والحيوية، كلية العلوم، جامعة مصراته.

- حسن شحاتة. (2016). كيمياء السطوح والحفز دار الفجر للنشر والتوزيع القاهرة.

المراجع الأجنبية:

- Mohammed, A. &Lokman, H. (2015). Adsorption of crystal violet on used black tea leaves from acidic solution equilibrium, thermodynamic and Mechanism studies, University of Dhaka, Bangladesh. Int. J. Sci.

- Habib Dakhil, I. **(2013)** Adsorption of methylene blue day from wastewater by spent tea leaves. University of Al-Muthanna. journal of kerbala university

- Al-Taweel, S. S. J., Jassim, L. S., & Trade, H. A. (2007). A study of adsorption of crystal violet from aqueous solution on kaolin. National Journal of Chemistry.

- peter.Watkins.(1990) Physikalische Chemie.VCH GmbH.

- Mortimer, R. G. (2009). Mathematics for physical chemistry, Third Edition Academic Press.