

**الكتلة الحيوية المادة الممتازة غير المكلفة والصديقة للبيئة لأوراق الشاي المستهلكة
لمعالجة المحاليل المائية الملوثة بالأصبغ**

**Zero-Cost and a Friendly Environmental Consumed Tea Leaves
Adsorbent for Treatment of Polluted Aqueous Solutions with
Dyes**

جمال أبودية^{1*}، أحلام سكيب²، أميمة عبد العزيز³
Jamal A. Abudaia¹, Ahlam A. skib², Omayma A. Abdul-Aziz^{3*}

¹قسم الكيمياء الإشعاعية، مركز تاجورا للأبحاث النووية، طرابلس، ليبيا
^{2,3}المعهد العالي للتقنيات الزراعية الغيران، ليبيا

¹Radiochemical Department, Tajoura Nuclear Research Center, Tripoli, Libya
^{2,3}High Institute of Agricultural Technology Alghayran, Tripoli, Libya

*Corresponding author: omaima.ali72ly@gmail.com

Received: October 28, 2022

Accepted: November 30, 2022

Published: December 04, 2022

الملخص

تمت في هذه الدراسة تحقيقات للبحث في فاعلية "أوراق الشاي المستهلك" (Consumed Tea Leave CTL) كمادة أمتزاز لإزالة صبغة البلورة البنفسجية (Crystal Violet, CV) من المحاليل المائية. أجريت سلسلة من التجارب بنظام الدفعة الواحدة لاختبار تأثيرات جرعات من (CTL) (من 10 إلى 50) ملجم، درجة أس هيدروجيني pH (من 3.5 إلى 8.5)، زمن التماس (من 5 إلى 30) دقيقة، وأخيراً تراكيز المادة الممتازة وهي صبغة (CV) (من 50 إلى 100) ملجم/ل. من خلال النتائج، أوضحت عملية الامتزاز قدرة عالية لامتزاز (CV)، وأن حالة التوازن فيها تم الحصول عليه خلال 20 دقيقة تقريباً لمختلف تراكيز (CV) قيد الدراسة. إضافة إلى ذلك، تؤكد عملية امتزاز (CV) أن امتزازها يزداد بزيادة جرعة (CTL)، درجة pH، زمن الالتماس، وأخيراً التراكيز المبدئية من (CV)، تم التحقق من إمكانية استخدام معادلاتي خط نقاط تعادل الحرارة وهما (Lungmuir) و (Freundlich)، وقد كانت معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لـ (Lungmuir) الأكثر ملائمة للنتائج المتحصل عليها مع قيمة ارتداد خطية قدرها $R^2 = 0.9935$. كانت قيمة سعة الامتزاز القصوى ذات الغطاء الأحادي للمادة الممتازة على سطح متناسق للمادة الامتزازية والمتحصل عليها من نموذج معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لنموذج (Lungmuir) تساوي 119 ملجم/جم من (CV). إستنتاجاً: اتضح أن لمادة الامتزاز (CTL) القدرة للاستخدام كمادة كثيرة الوفرة لاسيما على المستوى المحلي، يمكن الحصول عليها بدون أي تكلفة وهي صديقة للبيئة.

الكلمات المفتاحية: البلورة البنفسجية، أوراق الشاي المستهلكة، الامتزاز، نظام الدفعة الواحدة

Abstract

This investigations examines the efficiency of the consumed tea leaves (CTL) locally obtained from some houses after preparation of tea beverage in the removal of a basic dye model called Crystal violet (CV) from its aqueous solution. A series of experiments were conducted in a batch mode system to assess the effects of CTL adsorbent dose (10-50) mg, pH (3.5-8.5), contact time (5-30) min, and CV initial concentrations (50-100) mg/l, The results showed that the sorption exhibited high efficiency for CV adsorption and the equilibrium state could be achieved in approximately 20 minutes for the different CV initial

concentrations. CV uptake was proved to increase with the increase in CTL dose, pH, contact time and CV initial concentration. The applicability of Lungmuir and Freundlich isotherm equations was investigated, and the Lungmuir isotherm exhibited a better fit with the experimental data with linear regression value (R^2) of 0.9935. The maximum isotherm capacity (q_m) obtained from Lungmuir isotherm model, assuming that adsorption occurs on localized sites with no interaction between adsorbate molecules and maximum adsorption occurs when the surface is covered by a monolayer of adsorbate, was 119 mg/g for CV. Therefore, CTL has the potential to be used as a local abundant low-cost eco-friendly adsorbent for the removal of CV from aqueous solutions.

Keywords: Crystal violet, Consumed Tea Leaves, Adsorption, Batch mode

1. مقدمة

إن الصرف المستمر للمياه الملونة ومياه الأصباغ العادمة من مصانع الطباعة الورقية، المخصبات الزراعية، الطلاءات، الأغذية، والمنسوجات، تعتبر الأخيرة إحدى أضخم الصناعات الاستراتيجية للعديد من الدول، في المقابل تعد أيضاً أحد أضخم الصناعات التي تسهم في إنتاج كميات هائلة جداً من المياه الملوثة عند نهاية عمليات الصباغة، ويمكن لمثل هذه الملوثات أن تنتشر داخل مكونات البيئة من تربة ومياه (سطحية أو جوفية)، كما تسهم أيضاً في الإضرار والهالك للكائنات الحية داخل المحيط المائي؛ الحاضن النهائي من المياه، وعبر السلسلة الغذائية فهي تتميز بخاصية التراكم داخل خلايا الكائنات الحية لتسبب مخاطر صحية على البشر والحيوان [1]، أن هذه الحقيقة تدفع الحاجة لتنفيذ عمليات معالجة للمياه الملوثة بالأصباغ قبل صرفها للبيئة، ويبقى توفير المياه النظيفة للعديد من النشاطات من أعظم التحديات التي يهدف إليها الباحثون في جميع أرجاء العالم ونتيجة للمجهودات الجادة للباحثين والمبتكرين حول العالم في مجال التحكم في التلوث وإدارته، ومن ضمن التقنيات العديدة المتوفرة للتحكم في تلوث المياه، تعتبر عملية "الامتزاز" Adsorption الأفضل مقارنة بأخرى لكونها ملائمة جداً، سهلة التشغيل، وبسيطة التصميم، ورخيصة، ويمكن لعملية الامتزاز أن تزيل/تقلل العديد من أشكال الملوثات في السنوات الحديثة [2، 3]، وواحد من أهم المواد الامتزازية والتي يتم التركيز على استغلالها وهي متوفرة بشكل كبير جداً في الطبيعة ورخيصة التكلفة هي المواد النباتية وبقاياها ومخلفات المنتجات الزراعية. كما تعتبر تلك المواد صديقة للبيئة وتحل محل المواد الامتزازية التقليدية والباهظة الثمن، بمعنى آخر يتم استخدامها على أسس اقتصادية وبيئية صحيحة [4]، تلك المزايا تخص ما يسمى بالمواد الامتزازية الخضراء، من أمثلتها المنشورة في المراجع العلمية: أوراق الشجر المتساقطة *Posidonia Oceanic L.* [5]، أوراق أشجار الصنوبر [6]، قشور حبوب الأرز [7]، أوراق شجر الصمغ العربي *Acacia Nilotica L.* [8]، قشور البرتقال [9]، أنوية الزيتون [10]، أنوية البلح أو التمور [11]، بقايا القهوة المستهلكة [12]، وأوراق الشاي المستهلك، على المستوى المحلي والإقليمي لم يكن هناك وفرة كافية للمنشورات العلمية المتعلقة بإمكانية استخدام أوراق الشاي المستهلك كمواد أولية امتزازية على سبيل المثال لإمتزاز المعادن [13]، وبشكل خاص لإمتزاز الأصباغ [14]، يعتبر الشاي الأكثر استهلاكاً بعد مياه الشرب، ويشهد على ذلك الانتاج السنوي من أوراق الشاي الذي يقدر بحوالي 3000000 طن [15]، بعد تحضير شراب الشاي أوراق الشاي المستهلكة تصبح من البقايا وتسمى بالمخلفات الزراعية الصلبة غالباً ما يتم التخلص من تلك المخلفات عبر رميها في الفضاءات الترابية أو حرقها، تم اقتراح بقايا أوراق الشاي المستهلكة ونشرها في عدد من التقارير العلمية كمواد أولية امتزازية متوفرة بكثرة وسهلة الحصول عليها دون تكلفة عالية وكذلك سهولة الاستخدام في الدراسات في عمليات "الإمتزاز" وإزالة المعادن الثقيلة [13] والأصباغ من محاليلها المائية [14].

تهدف الدراسة إلى تقييم كفاءة أوراق الشاي المستهلكة كمادة امتزازية Adsorbent Material في معالجة الأوساط المائية الملوثة بالأصباغ العضوية، والحد من تفاقم مشكلة التخلص العشوائي لمخلفات أوراق الشاي المستهلكة. تم دراسة تأثير مجموعة من العناصر مثل الأس الهيدروجيني pH، كتلة المادة الامتزازية، تراكيز المادة الممتزة، وزمن الالتصاق على عملية الامتزاز.

1. الأجهزة والأدوات وطريقة العمل.

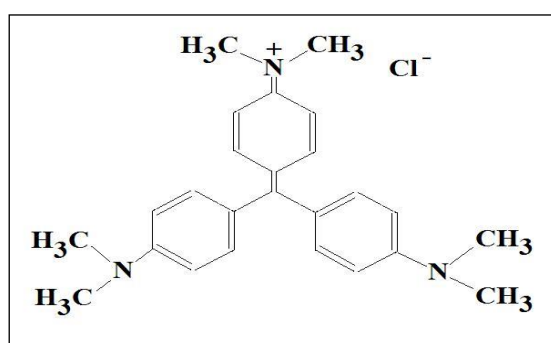
1.2 الأجهزة وأدوات العمل.

في هذه الدراسة، تم استخدام عدد من الأجهزة ومنها ما يلي: (1) مطياف القياس بالأشعة فوق البنفسجية/المرئي من نوع (Specord 205, UV-Analytikjena, Germany) لقياس تراكيز صبغة (CV) عند طول الموجي $\lambda = 586$ نانومتر؛ (2) جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH) من نوع (740 Inolab) موديل (WTW model) وباستعمال إلكترود مزدوج من موديل (SenTix 20 pH model double electrode) الذي تم معايرته بواسطة محلول منظم عياري لغرض قياس درجة (pH) للمحاليل المعنية بالدراسة؛ (3) جهاز هزاز رقمي من نوع (GFL 3005 model).

(Germany)، تم الحصول على (CV) تجارياً من شركة (B.D.H) المحدودة للكيمويات بإنجلترا، بينما تم الحصول على (CTL) من نوع الشاي الأسود؛ المستوردة من دولة سيريلانكا، من إحدى البيوت المحلية بالمدينة.

2.2 عمليات التحضير للمادة الإمتزازية ومحلول المادة الممتزة.

تم غسل (CTL) جيداً بالماء الساخن لإزالة العوالق واللون الخاص بشراب الشاي. تم تكرار الخطوة السابقة عدة مرات حتى افتراضياً تكون المادة خالية من اللون، تم غسل أوراق الشاي بالمياه المقطرة عدة مرات وتجفف في الهواء الطلق لفترة 24 ساعة. وأخيراً، تم تجفيف أوراق الشاي في الفرن عند درجة حرارة 105 م° لمدة 24 ساعة، يسمى مركب صبغة (CV) كيميائياً كاتيون ثلاثي الفينيل الميثيل، وزن جزئي 408 جم، وطول موجي أقصى يساوي ($\lambda_{max} = 586 \text{ nm}$)، تم استخدام هذه المادة الصبغية في هذه الدراسة كمركب نموذج عن صنف الأصباغ القاعدية بشكل خاص ومركب عضوي بشكل عام، وبالتالي لم يكن هناك حاجة لإجراء أي عمليات تنقية أو ما شابه. الشكل (1) يبين التركيبة الجزيئية لصبغة البلورة البنفسجية (CV)، تم تحضير المحلول الرئيسي لصبغة (CV) (1000 ملجم/لتر) بإذابة الكمية الوزنية بشكل دقيق لصبغة (CV) في ماء ثنائي التقطير. تم تحضير محاليل الدراسة ذات التراكيز المختلفة من صبغة (CV) بتخفيف محلول الصبغة الرئيسي لإنتاج التركيز المناسب. كل المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة كانت من صنف المواد عالية النقاوة.



شكل (1): التركيبة الكيميائية لصبغة البلورة البنفسجية (CV)

3.2 طريقة العمل "الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة"

في هذه الدراسة، تم تنفيذ عمليات الامتزاز بواسطة هزاز رقمي عند معدل رج ثابت قدره 150 دورة في الدقيقة الواحدة، ودرجة حرارة غرفة (25 ± 2) م° لفترات زمن التماس مختلفة (5 - 30) دقيقة ورقم أس هيدروجيني من (3.5 إلى 8.5) باستخدام دوارق مخروطية سعتها 250 مل. تم القيام بكل عمليات الامتزاز من خلال خلط كميات مختلفة من المادة الامتزازية من (CTL) وهي (10 - 50) ملجم مع محاليل تحتوي على تراكيز أولية مختلفة من صبغة (CV) من (50 إلى 100) ملجم/ل. وبعد الانتهاء من عمليات الامتزاز، تم تقدير التراكيز المتبقية من صبغة (CV) في كل دورق مخروطي معني بالدراسة بواسطة جهاز مطياف القياس بالأشعة فوق البنفسجية/المرئي (UV/visible spectrophotometer) وذلك بعد إتمام عملية الترشيح لكل دورق باستخدام ورقة ترشيح من نوع (Whatman filter paper).

تم تقدير سعة الامتزاز (CTL) " عند حالة التوازن، q_e (ملجم/جم) كما يلي:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad \dots \dots \dots (1)$$

بينما تم تقدير نسبة الامتزاز (%) كما يلي:

$$\% \text{ Adsorption} = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

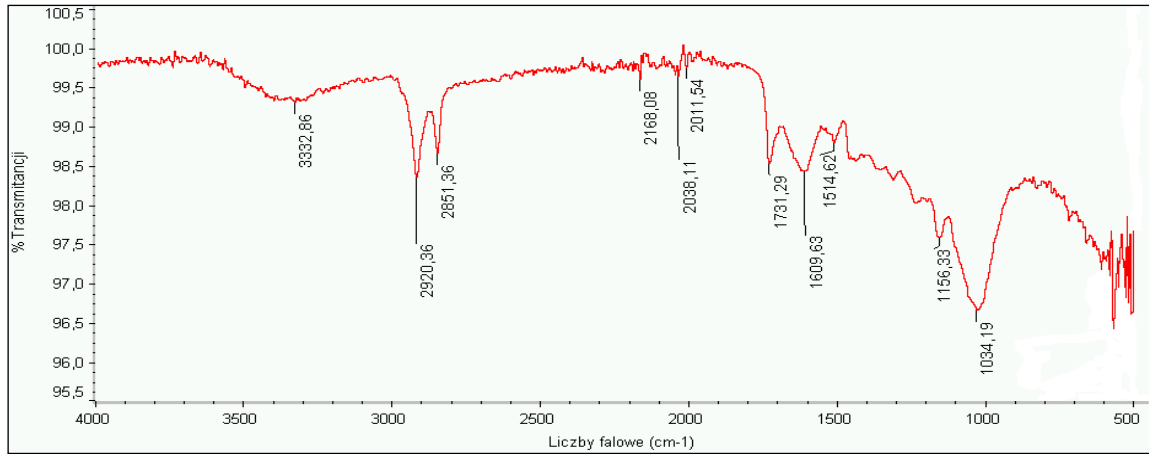
تم دراسة بعض العوامل والمتغيرات الفيزيائية مثل: كتلة المادة الامتزازية (CTL)، التراكيز الأولية للمادة الممتزة (CV)، درجة الأس الهيدروجيني (pH)، زمن الالتماس وتأثيراتها على عملية الامتزاز.

3. النتائج والمناقشة:

1.3 خصائص المادة الامتزازية "أوراق الشاي المستهلك CTL"

1.1.3 التحليل بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR spectroscopy analysis

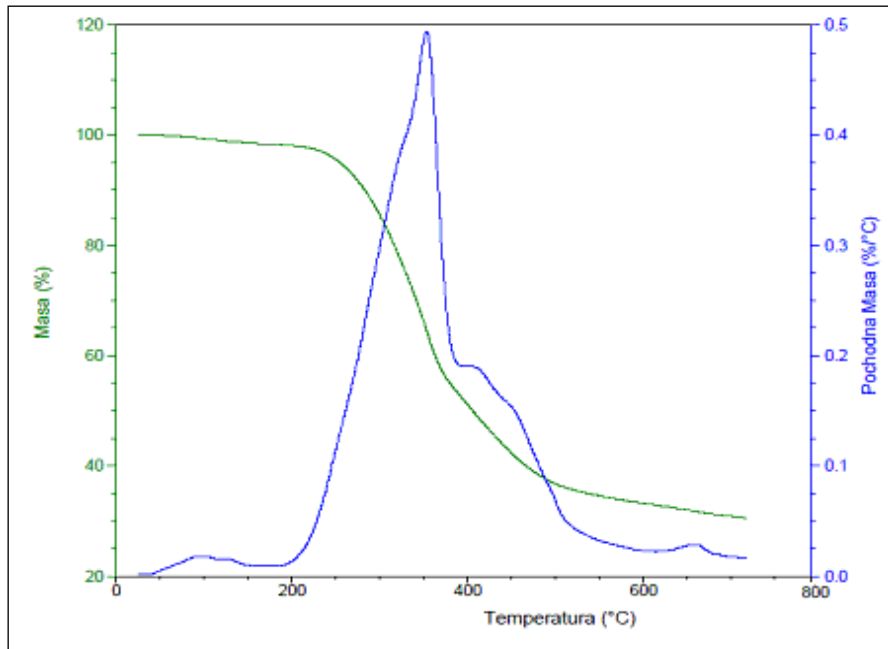
تم استعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy) لتحديد المجموعات الوظيفية المتواجدة ضمن تراكيب المواد العضوية ل (CTL) في حدود (400 - 4000) لكل سم عدد موجي (سم^{-1}) [16]. الشكل (2) يوضح الأطياف المميزة ل (CTL) " فيمكن استنتاج أن دراسة مطياف (CTL) اثبتت وجود وبشكل اساسي مجموعة كحولية (-OH) ومجموعة كربونيلية (-C=O) والتي يرجح أن تكون المسؤولة عن عمليات الامتزاز والترابط مع صبغة (CV) عبر روابط كيميائية.



شكل (2): مطياف الأشعة تحت الحمراء للمادة الامتزازية CTL قبل عملية الامتزاز

2.1.3 التحليل القياسي الحراري الوزني TG analysis

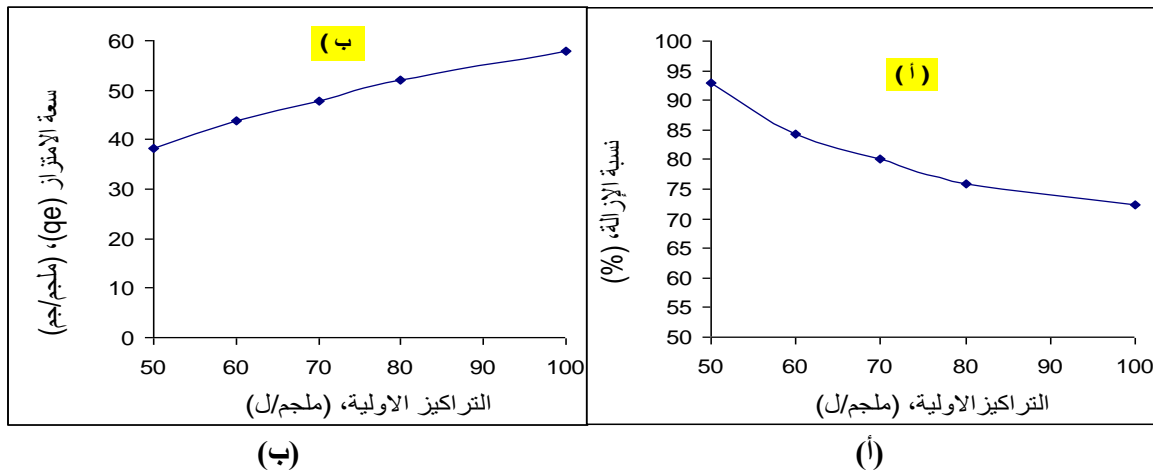
تم العمل بالتحليل القياسي الحراري الوزني (Thermo-gravimetric analysis) للمادة الامتزازية (CTL) بتسخين العينة حتى درجة حرارة قدرها 600 م° تحت دفع من غاز النيتروجين يعادل 100 مل/دقيقة في فرن من نوع خاص بدرجة حرارة من (30 – 800) م° بدايةً، ومن خلال الشكل (3) يمكن ملاحظة وجود هبوط قليل في وزن العينة الامتزازية بنسبة تصل إلى 3.0% تقريباً بين بداية درجة الحرارة وحتى 200 م° تنسب إلى الفاقد من الماء والرطوبة وبعض المواد المتطايرة ب (CTL) والتي تم تقديرها في جزء إضافي (من الدراسة) بواسطة التقديرات الوزنية. أدت الحرارة ما فوق ذلك (< 200 م°) إلى هبوط حاد جداً في وزن المادة الامتزازية بنسبة 65% لتمثل إزالة وهضم المكونات الرئيسية للعينة بفعل إزالة الماء (Dehydration) وإزالة مجموعات الكربوكسيل (Decarboxylation) وإزالة المجموعات الكربونية (Decarbonisations) [19]، وبالتالي عند درجات حرارة التجفيف بالفرن العادي وهي 105 م°، لن يكون هناك أي تغيرات كيميائية ولا تغيرات هيكلية لتحدث بفعل تلك الدرجة من الحرارة، بالإضافة إلى أن درجات الحرارة المنخفضة (> 105 م°) المستعملة للتجفيف، ستسهم في تفادي إزالة وهضم كل من السيليلوز (Cellulose) واللجنين (Lignin)، المسئولين عن عملية امتزاز صبغة (CV)، تبين منحنيات اشتقاق الأوزان أثنتين من حواف الحرارة الماصة؛ أحدها حافة حادة عند درجة حرارة 300 م° وتنسب إلى كسر وهضم السيليلوز والأخرى كحافة كثيفة عند درجة حرارة 450 م° وتنسب إلى كسر وهضم اللجنين (Lignin) كما ظهرت في نتائج دراسة سابقة [20].



شكل (3): منحني التحليل القياسي الحراري الوزني (TGA) عند 650 م°، الوزن الأولي للمادة الامتزازية 15 ملجم.

2.3 تأثير تراكيز أولية من صبغة البلورة البنفسجية (CV)

تم استخدام تراكيز (50، 60، 70، 80، 100) ملجم/ل من مادة الامتزاز (CTL) عند درجة حرارة الغرفة (26 ± 2) م°، درجة (pH 6.5)، زمن التماس قدره 30 دقيقة، معدل رج يساوي 150 دورة في الدقيقة وباستعمال جرعة من (CTL) كتلتها 50 ملجم. تم إيضاح تأثير هذه التراكيز على النسب المئوية من الامتزاز لصبغة (CV) في الشكل (4، أ)، بينما تم إيضاح العلاقة بين تلك التراكيز من المادة الممتزة (CV) والسعة الامتزازية (CTL) في الشكل (4، ب)، من الشكل (4، أ)، يمكن ملاحظة أن نسبة إمتزاز صبغة (CV) انخفضت من 92,9% إلى 79,2% (معادلة 2) مع زيادة التراكيز الأولية لصبغة (CV) من 50 ملجم/ل إلى 100 ملجم/لتر. بالرغم من ذلك، أظهرت تحاليل إضافية للبيانات باستخدام المعادلة (1)، بأن كمية الصبغة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة الإمتزازية (q_e) ارتفعت من قيمة قدرها 38.14 ملجم/جم إلى قيمة قدرها 57.90 ملجم/جم (شكل 4، ب)، مع زيادة التراكيز الأولية من 50 ملجم/لتر إلى 100 ملجم/لتر. يمكن أن ينسب ذلك إلى حقيقة إن التراكيز الأولية تعمل على تزويد قوى دافعة مهمة للتغلب على مقاومة الكتلة المتنتقلة لجزيئات صبغة (CV) بين المحلول المائي والطور الصلب، كما تم تفسيره في بعض الدراسات العلمية [15، 21، 22].



شكل (4):

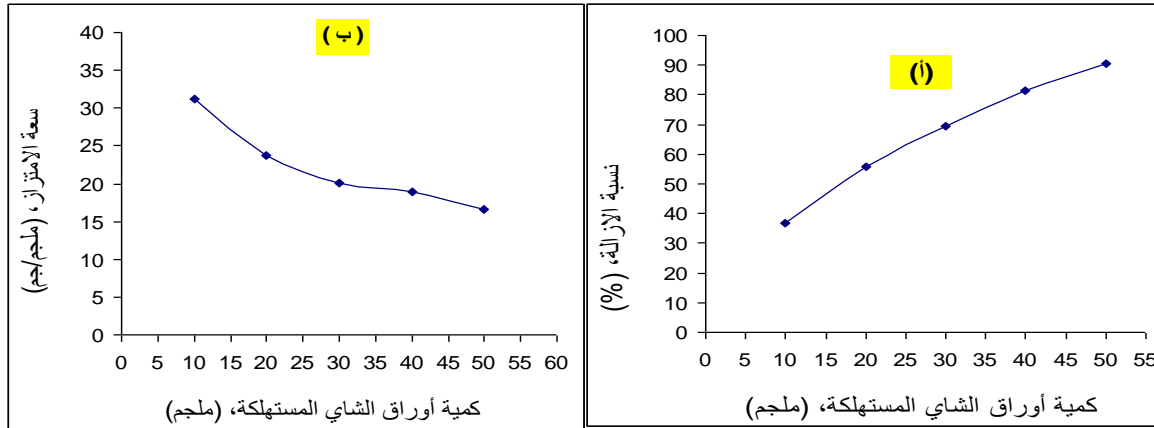
(أ): الاختلاف في إمتزاز صبغة (CV) كدالة مع تراكيز الصبغة ذاتها (نسبة الإزالة).

(ب): تأثير تراكيز صبغة (CV) على سعة الامتزاز (q_e).

• [CTL] = 50 ملجم، درجة حرارة = (26 ± 2)، درجة أس هيدروجيني pH = 6.5، زمن التماس = 30 دقيقة، معدل رج = 150 دورة/دقيقة]

3.3 تأثير جرعة المادة الإمتزازية "أوراق الشاي المستهلكة (CTL).

في الشكل (5) تم توضيح تأثير واختبار كميات مختلفة من (CTL) من (10 إلى 50) ملجم على سعة الامتزاز لصبغة (CV)، (q_e). تم الحصول على هذه البيانات من خلال معطيات الدراسة: درجة أس هيدروجيني (pH) ثابتة قدرها 6.5، معدل رج قدره 150 دورة في الدقيقة، زمن التماس قدره 30 دقيقة، درجة حرارة محلول عند درجة حرارة الغرفة العادية (26 ± 2) م°، وتركيز صبغة (CV) قدره 50 ملجم/ل، من خلال الشكل (5)، يمكن ملاحظة أنه كلما تم زيادة كمية (CTL) من (10 إلى 50) ملجم، انخفضت معها تراكيز المادة الممتزة لصبغة (CV) المتبقية في المحلول بالدورق من 50 ملجم/ل إلى 4.8 ملجم/ل. يرجع السبب في ذلك إلى زيادة عدد الأماكن النشطة المتوفرة لإمتزاز جزيئات صبغة (CV) بوفرة كمية المادة الإمتزازية من (CTL) لتسبب بدورها ارتفاع في نسبة الإزالة (%) لجزيئات (CV) [22، 23]. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام معادلة (3) لحساب سعة الامتزاز (q_e) (CTL) والتي من خلالها يمكن ملاحظة بأن السعة كانت بقيمة قدرها 27.3 ملجم/جم عند استخدام 10 ملجم من (CTL)، وقيمة قدرها 19.4 ملجم/جم عند استخدام 50 ملجم من (CTL). يرجع عدم وفرة الأماكن النشطة في (CTL) أثناء عملية الامتزاز (CV) كنتيجة لتشابك وتداخل الأماكن النشطة عند زيادة كمية الجرعات الخاصة بالمادة الامتزازية والتي بدورها تسهم في خفض المساحة السطحية وبالتالي كمية المادة الممتزة من البلورة البنفسجية (CV) المراد إمتزازها بواسطة المادة الامتزازية من (CTL) [24، 25].



(ب)

(أ)

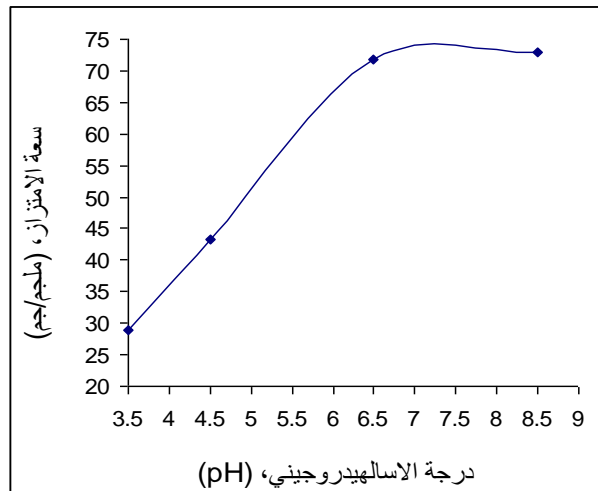
شكل (5):

(أ) تأثير جرعة المادة الامتزازية لأوراق الشاي (CTL) على عملية الامتزاز (نسبة الإزالة).
 (ب) الاختلاف في إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) كدالة مع كمية المادة الامتزازية لأوراق الشاي المستهلكة (CTL).

• [تركيز صبغة البلورة البنفسجية (CV) = 50 ملجم/ل، درجة حرارة = (26 ± 2) ، درجة أس هيدروجيني pH = 6.5، زمن التماس = 30 دقيقة، معدل رج = 150 دورة/دقيقة].

4.3 تأثير درجة الأس الهيدروجيني (pH)

تعتبر درجة الأس الهيدروجيني (pH) عامل مهم جداً في تحفيز عملية الامتزاز لجزيئات صبغة البلورة البنفسجية (CV) تحت ظروف التشغيل، عبر تأيين مجموعات الأمين المتمركزة في الحلقات العطرية بالجزئي (شكل 1). يتم تأيين المجموعات الأمينية الثلاثة عند درجة (pH) منخفض (حامضي) وأن عددها يقل من ثلاثة إلى واحد بارتفاع درجة (pH)، تم تعديل درجة (pH) لمحلول الامتزاز من صبغة (CV) (بتركيز 100 ملجم/ل) عند 3.5، 5.0، 6.5 و 8.5، بينما تم إجراء عملية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة عند درجة حرارة الغرفة (26 ± 2) م°، معدل رج عند 150 دورة في الدقيقة، وزمن التماس قدره 30 دقيقة (شكل 6)، من خلال التجارب المعملية، تم ملاحظة وجود ألوان مختلفة لمحلول صبغة (CV) بتغيير (pH) من 3.5 إلى 8.5 والتي توافقت مع ما جاء في أحد التقارير العلمية [26]. الشكل (6) يثبت أن سعة الامتزاز (q_e) لصبغة (CV) تزداد بزيادة درجة (pH)؛ عند (pH) أقل من 6.5 ينخفض تركيز المتبقي من صبغة (CV) بزيادة درجة (pH) من 3.5 إلى ما هو أقل أو يساوي 6.5، وأن عند درجة (pH) اعلى من ذلك يبقى تركيز المتبقي من صبغة (CV) في ثبات إلى حدا ما. يعزى ذلك إلى حقيقة أن: عند درجة (pH) منخفضة (3.5 و 5.0)، فإن تأيين أماكن الارتباط النشطة يكون محفز وبالتالي فإن عدد تلك الأماكن النشطة الفاعلة في الارتباط بصبغة (CV) يكون في انخفاض. وفي المقابل، عندما تكون درجة (pH) مرتفعة (أكثر من 6.5) فإن احتمالية أن تكون (CTL) منزوعة التأيين (أي مشحونة بشحنة سالبة) وأن ذلك بلا شك يسهم في تحفيز عملية التجاذب الألكتروستاتية الخاصة بجذب جزيئات صبغة (CV) الكاتيونية [25 - 27].

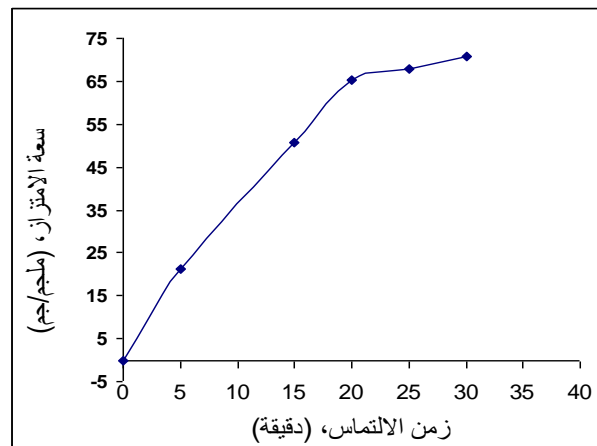


شكل (6): تأثير درجة الأس الهيدروجيني pH على سعة الامتزاز لأوراق الشاي المستهلكة (CTL).

- [تركيز صبغة (CV) 100 ملجم/ل، كمية (CTL) 50 ملجم، درجة حرارة الغرفة (26 ± 2)، معدل رج 150 دورة في الدقيقة، وزمن التماس 30 دقيقة].

5.3 تأثير زمن الالتماس

تم إجراء عملية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة عند أزمنة التماس مختلفة من (5 – 30) دقيقة. تم إيضاح تأثير زمن الالتماس على سعة الامتزاز (q_e) لصبغة (CV) عند تركيز أولي لصبغة (CV) قدرها 100 ملجم/ل في الشكل البياني (7)، يمكن ملاحظة أن سعة الامتزاز (q_e) تزداد بسرعة بزيادة زمن الالتماس حتى 20 دقيقة، يتبين فيما بعد أن عملية الامتزاز تستمر بشكل بطيء حتى تدريجياً تصل العملية مرحلة التشبع (Saturation) وفي هذه الحالة سعة الامتزاز وصلت حالة التوازن (Equilibrium) والتي تم التوصل إليها بعد زمن قدره 20 دقيقة عند ظروف التشغيل، عند بداية عملية الامتزاز، كان معدل سعة الامتزاز أعلى نظراً للمساحة السطحية الأعلى ولوفرة الأماكن النشطة المعنية بالترايب للمادة الامتزازية (CTL) [26، 28]، بالإضافة للقوى المحركة التي زُودت بفعل التركيز الأولي عند البداية. هذه القوى تعمل على التغلب على مقاومة الكتلة الانتقالية الخاصة بصبغة (CV) بين المحلول والطور الصلب [23]، والبيانات كانت توافق عدد التقارير العلمية المنشورة منها على سبيل المثال ما توصل إليها شارما ورفاقه (Sharma *et al.*, 2009) عندما استنتجوا أن صبغة الميثيلين الأزرق (MB) تم امتزازها على الكربون المنشط وأن حالة التوازن تم التوصل إليها بعد 60 دقيقة عندما كانت التراكيز الأولية للصبغة تقدر بحوالي 150 ملجم/لتر [29]. بينما استنتج رامل ورفاقه (Rammel *et al.*, 2011) أن زمن الالتماس وقدره 15 دقيقة كان كافياً للحصول على حالة التوازن لامتزاز صبغة (CV) على المادة الامتزازية "طحلب (*Chaetophora elegans* algae) [26]. وفي تقرير آخر، استنتجت سعيدة ورفاقها (Saeedeh *et al.*, 2013) بأن حالة التوازن لصبغة الميثيلين الأزرق (MB) وبنسبة إمتزاز قدرها 72% بواسطة (CTL) قد تم التوصل إليها بعد 60 دقيقة [30]. بينما الباحثين عليا والقديساوي (Alaa and Al-gidsawi, 2011) استنتجوا حقيقة أن حالة التوازن في محلول صبغة (CV) قد تم التوصل إليها في خلال 30 دقيقة عندما تم استخدام الكربون المنشط المكون من أنوية التمور "Activated carbon date stones, ACDS" كمادة امتزازية [31]. إلا أن في سنة 2006 مول ورفاقه (Mall *et al.*, 2006) استنتجوا أن زمن الالتماس ولمدة 4 ساعات كانت كافية للوصول إلى حدا ما إلى حالة التوازن لإمتزاز كل من صبغة (CV) وصبغة جي البرتقالي (Orange-G) بواسطة رماد الباقاز المتطاير (Bagaase fly ash) [32].



شكل (7): تأثير زمن الالتماس على نسبة الإزالة لصبغة البلورة البنفسجية (CV) بواسطة أوراق الشاي المستهلكة (CTL).

- [تركيز صبغة (CV) 100 ملجم/ل، درجة اس هيدروجيني للمحلول pH = 6.5، معدل رج 150 دورة/دقيقة، درجة حرارة المحلول (26 ± 2)°م].

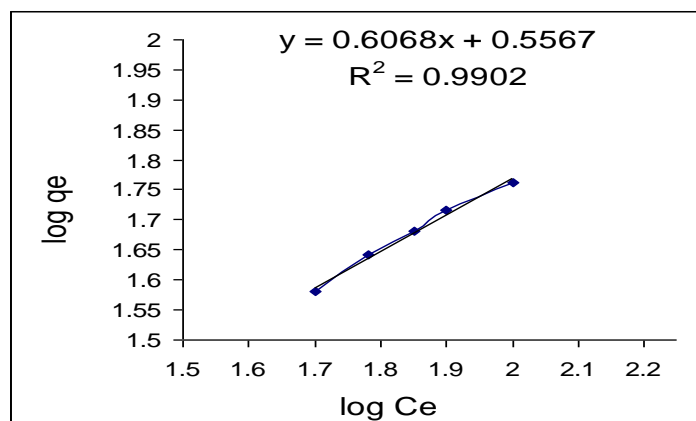
6.3 تحليل تعادل الحرارة (Isotherm Analysis).

يوضح الشكل (8,9) رسم بياني خطي تم الحصول عليه من خلال العلاقة ما بين (C_e/q_e) و (C_e) والعلاقة ما بين ($\log q_e$) و ($\log C_e$). قدرت قيمة الارتداد الخطي (Linear regression value) لكل علاقة بحوالي (0.9935) و (0.9902) على التوالي. تم استخدام كل من قيمة المنحدر وقيمة التقاطع من خلال العلاقة الخطية وذلك لحساب الثابت في معادلتني خط تعادل الحرارة وهما (Lungmuir) و (Freundlich) [33]. تم عرض البيانات المتحصل عليها من خلال المعادلتين في الجدول (1).

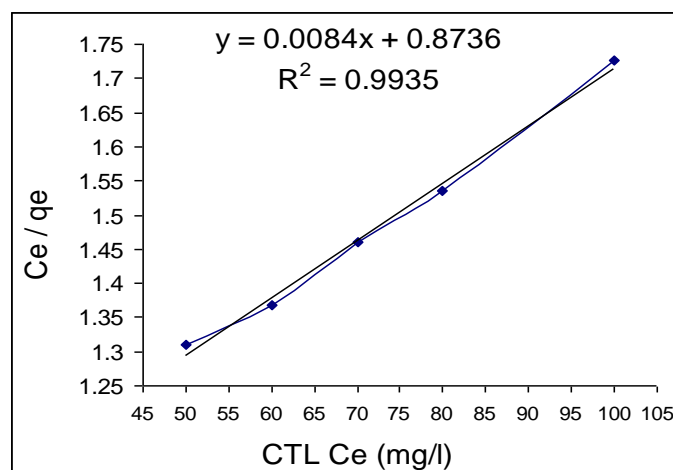
جدول (1): القيم الواردة في معادلتني خط نقاط تعادل الحرارة (Isotherm equations) وهما (Lungmuir) و (Freundlich)، ذات العلاقة بتعادل الحرارة عند امتزاز صبغة (CV) بواسطة المادة الامتزازية (CTL).

نموذج Freundlich			نموذج Lungmuir		
R ²	N	K _f (l/g)	R ²	I/C _e (l/mg)	q _{max} (mg/g)
0.9902	1.648	1.745	0.9935	0.0096	119

تم عرض قيم الثوابت (Constants) الخاصة بمعادلتني خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج (Lungmuir) ونموذج (Freundlich) على أساس البيانات المتحصل عليها في الجدول (1). تم تقدير قيم ثوابت معادلة خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج (Lungmuir) وهما يمثلان سعة الامتزاز القصوى (q_{max} (mg/g)) والانجذاب الخاص بالمواقع النشطة (I/C_e (l/mg)) من خلال الرسم البياني الذي يربط العلاقة بين (C_e/q_e) و (C_e). يتضح أن سعة الامتزاز القصوى (q_{max}) لصبغة (CV) بواسطة (CTL) كانت تقدر بحوالي 119 ملجم/جم. بينما تم تقدير قيمة الانجذاب الخاص بالمواقع النشطة (I/C_e) بحوالي 0.00962 لتر/ملجم، وبالمقارنة، فإن قيمتي (K_f (l/g)) و (n) لمعادلة خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج (Freundlich) تم استخدامهما لتمثالا لسعة الامتزازية وشدة الامتزاز وصلاحيتهما على التوالي. أنه من المعروف جداً أنه كلما كانت القيمة الخاصة بـ (n) قريبة للصفر، كلما يصبح النظام الخاص بتفاعلات الامتزاز نظام متغاير الخواص [34].



شكل (8): رسم بياني يمثل تعادل الحرارة لنموذج (Freundlich) لامتزاز الصبغة (CV) بأوراق الشاي المستهلكة (CTL)



شكل (9): رسم بياني يمثل تعادل الحرارة لنموذج (Langmuir) لامتزاز الصبغة (CV) بأوراق الشاي المستهلكة (CTL)

من خلال الأشكال البيانية (8) و (9) يتضح أن قيمة (R²) الخاصة بمعامل الارتداد الخطي لنموذج (Langmuir) كانت اعلى من تلك الخاصة بنموذج (Freundlich) وعليه فهي تقترح أن معادلة خط نقاط تعادل الحرارة (Isotherm

equations) لنموذج (Lungmuir) يقدم نموذج جيد لنظام الامتزاز (وهي تفترض ان الامتزاز يتم بفعل التغطية ذات الغطاء الأحادي (Monolayer coverage) للمادة الممتزة على سطح متناسق للمادة الامتزازية. جدول (2): يوضح مقارنة السعة القصوى (q_{max}) لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) لإمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) المسجلة في هذه الدراسة مع تلك المسجلة في التقارير العلمية لأنظمة إمتزاز أخرى.

المادة الامتزازية	سعة الامتزاز q_{max} (mg/g)	المرجع
<i>Citrus Lanatus Rind</i> For CV (1)	11.99 (at 50 °C)	25
<i>Acacia nilotica</i> leaves for CV (2)	33	8
Coffee ground activated carbon (3)	23	12
<i>Arundo donax</i> root carbon (4)	8.7	35
Spent tea leaves for CV (5)	119	الدراسة الحالية

ويتضح من خلال تلك المقارنة بأن (CTL) لها سعة امتزاز عالية وهي تمثل مادة أمتزاز جيدة خاصة لامتزاز صبغة (CV).

4. الخلاصة

من خلال نتائج الدراسة تبين أنه بالإمكان استعمال بقايا أوراق الشاي المستهلكة (CTL) كمواد غير مكلفة بالمطلق تم جمعها والحصول عليها من أحدي البيوت المحلية بالمدينة واستخدامها بنجاح وفاعلية كمواد أمتزازية لإزالة وخفض تراكيز صبغة البلورة البنفسجية (CV) من المحاليل المائية. تم التأثير علي فاعلية عملية الامتزاز بفعل مجموعة من العوامل الفيزيائية مثل تراكيز المادة الممتزة، كمية المادة الممتزة، درجة الأس الهيدروجيني (PH)، وزمن الالتماس. تم استنتاج أن أقصى نسبة إزالة تم الحصول عليها عند درجة أس الهيدروجيني (PH) قدرها 6.5.

ترتفع نسبة الازالة لصبغة البلورة البنفسجية (CV) بزيادة كمية أوراق الشاي المستهلكة (CTL)، زمن الالتماس، وزيادة التراكيز الأولية للصبغة. تم تقدير الثوابت وكذلك العوامل الخاصة بمعادلتى خط نقاط تعادل الحرارة وهما (Langmuir) و(Freundlich) وتبين أن أفضل بيانات نقطة التوازن (Equilibrium data) كانت ممثلة بمعادلة خط نقاط تعادل الحرارة (Langmuir)

من خلال هذه الدراسة يمكن استنتاج أن بقايا أوراق الشاي المستهلكة (CTL) مواد متوفرة بكثرة في كل بيت من بيوت المدينة ولا تحتاج لأي تكلفة مادية والأكثر أهمية أنها مادة أمتزازية فعالة جدا في إزالة صبغة البلورة البنفسجية (CV) من محاليلها المائية.

المراجع

- [1] Kadirvelu K. and Namsivayam, C. (2003). Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd (II) from Aqueous Solution. *Advances in Environmental Research*. 7: 471-478.
- [2] Senthilkumar S.P., Kalaamani, K.P., Porkodi, P.R. Varadarajan and C.V. Subburaam (2006). Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye from phase onto Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste. *Bioresource. Technol.*, 971: 1618 – 1625.
- [3] Sharma, Y.C., Uma, S.N. Upadhyay, F. Gode, (2009), Adsorptive removal of a basic dye from water and wastewater by activated carbon, *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* 4: 21-28.
- [4] Bailey, S.E., Olin, T.I., Bricka, M., Adrian, D. (1999), a review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. *water res.* 33: 2469-2479.

- [5] Cavas L. Karabay Z. Alyuruk H., Dogan H., Demir G.K., (2011), Thomas and Artificial Neutral Network Models for the Fixed-bed Adsorption of Methylene Blue by a Beach Waste *Posidonia Oceanic L. Dead Leaves*. *Chem. Eng. J.*, 171: 557-562.
- [6] Deniz, F., and Karaman S. (2011), Removal of Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution by Pine Tree Leaves. *Chem. Eng. j.*, 170: 67-74.
- [7] Han, R., Wang, W., Yu, W., Shi, J., Liu, H. (2007), Biosorption of Methylene Blue From Aqueous Solution onto Rice Husk in a Fixed-Bed Column, *Journal of Hazardous Material*, 14(3): 713.
- [8] Ashly, L.P, and Thirumalisamy S. (2012), Adsorption of Hazardous Cationic Dyes from Aqueous Solution onto *Acacia Nilotica* Leaves as an eco Friendly Adsorbent, *Sustain. Environ. Res* 22(2):113-122.
- [9] Xiaomin, L., Yang, T., Xiuju, C., Dandan, L., Fang, L., and Wenjing, S. (2008), Preparation and Evaluation of Orange Peel Cellulose Adsorbents for Effective Removal of Cadmium, Zinc, Cobalt, and Nickle, *Colloids and Surface A: PhysicoChem. Eng. Aspects*, 317: 512 – 521
- [10] Amjad H. El-Sheikh, Alan P. Newman, Hafid K. Al-daffae, Suki Phull, Neil Cresswell. (2004). Characterization of Activated Carbon Prepared from a Single Cultivar of Jordanian Olive Stones by Chemical and Physicochemical Techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 71: 151 – 164.
- [11] Abudaia, J.A., Al-Ezzaby, K., Suliman, M., Al-Shreide, A., Dawad, E., (2014), Assessments of Activated Carbon Prepared from Date Stones in Adsorption of Indoor Radon, *Al-Nawah Journal*, Tajoura Nuclear Research Center, The Libyan Atomic Energy Establishment, Tripoli-Libya, 11(15): 33 - 42.
- [12] Reffas, A., V. Benarde, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batische and L. Duclaux (2010). Carbons Prepered from Coffee Grounds by H₃PO₄ Activation: Characterization and Adsorption of Methylene Blue and Nylosan Red N-2RBL. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3): 779-788
- [13] Rafie, R.M., (2012), Removal of Heavy Metals from Waste Water Using Black Tea Waste, *Arab J. Sci Eng*, 37:1505-1520.
- [14] Kumar S., Jain, A. (2010). Sorptive Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution Using Spent Tea Leaves: Part I Optimization of Sorption Conditions & Kinetics Studies, *Acta Chim. Slov.*, 57: 751-757
- [15] Wang, X., Li, D., and Zhang, Z., (2008). Green Tea and Black Tea, In: Tea and Tea Products: Chemistry and Health-Promoting Properties, Ho, C.T., J.K. Lin and F. Shahidi (EDs). *CRC Press*, Poca Raton, FL., ISBN: 9780849380822, pp. 1-8.
- [16] Speight James G. (2005). *Lange`s Handbook of chemistry*, 16th ed. pp. (8–41) – (8-61), by McGraw – Hill, Inc.
- [17] Puziy, M., Poddubnaya, OJ., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F. and Tascon, L.M., (2002). Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid I. Surface Chemistry and Ion Binding Properties, *Carbon*, 40: 1439-1505.
- [18] Jia, Y.F. & Thomas, K.M., (2006). Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon. *Langmuir*, 16: 1114-1122.

- [19] **Miller and Ballan, (1997)**. A generalized Biomass Purolulus Model Based on Superimposed Cellulose, Hemi-Cellulose and Lignin Kinetics, *Combust. Sci. Technol.*, 126: 97-137.
- [20] **Antonio Zuorro, Roberto Lavecchia, Franco Medici, Luigi Piga, (2013)**. Spent Tea Leaves as a Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of Azo Dyes from Wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 32: 19-24.
- [21] **Hameed, H., Mahmoud, K. and Ahmed L., (2008)**. Sorption of Basic Dye from Aqueous Solution by Pommel Peel in a Batch System. *Colloid Surface. A*, **316**: 78-84.
- [22] **Ashely L.P., Thirumalisamy S. (2012)**. Adsorption of Hazardous Cationic Dyes from Aqueous Solution onto *Acacia nilotica* Leaves as an Eco Friendly Adsorbent. *Sustain Environ. Res.* **22(2)**: 113-122.
- [23] **Ponnusami, V., Gunasekar, V., and Srivastava, S.N., (2009)**, Kinetics of Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Gulmohar (*Detonix regia*) Plant Leaf Powder: Multivariat Regression Analysis, *J. Hazard. Mater.* 169: 119-127
- [24] **Satish P., Vaijanta D., Sameer R., and Naseems P. (2011)**. Kinetics of adsorption of Crystal Violet from aqueous solution using different natural materials. *Inter. J. Environ. Sci.*, **1(6)**: ISSN 0976-4402.
- [25] **Bharathi, K.S. and Ramesh S.P. (2012)**. Equilibrium, Thrmodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Basic Dye by *Citrus Lanatus Rind*. *Iranica Journal of Energy & Environment.* **3(1)**: 23-24
- [26] **Rammel R.S., Zatiti, S.A., El-Jamal, M.M. (2011)**. Biosorption of Crystal Violet by *Chaetophora Elegans Algae*. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* **46(3)**: 283-292.
- [27] **Uddin, M.T., Rukanuzzaman, M., Khan, M.M.R., and Islam, M.A. (2009)**. Removal of Methylene Blue by Tea Waste. *J. Hazard. Mater.* **164**: 53-60.
- [28] **Bharathi, K.S. and Ramesh S.P. (2012)**. Equilibrium, Thrmodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Basic Dye by *Citrus Lanatus Rind*. *Iranica Journal of Energy & Environment.* **3(1)**: 23-24
- [29] **Sharma C., Uma, N. Upadhyay, F. Gode, (2009)**. Adsorptive Removal of a Basic Dye from Water and Wastewater by Activated Carbon, *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* **4**: 21-28.
- [30] **Saeedeh Hashemian, Majeed Karimi Ardakani, Hamila Salehifar, (2013)**. Kinetics and Thermodynamics of Adsorption Methylene Blue onto Tea Waste/CuFe₂O₄ Composite. *American Journal of Analytical Chemistry*, **4**: 1-7.
- [31] **Alaa Jewad K. Al-gidsawi (2011)**. A study of ability of Adsorption of Some Dyes on Activated Carbon from Date Stones. *Australian Journal of Basic and Applied Science*, **5(11)**: 1397-1403.
- [32] **Mall, I.D., V.C. Srivatava and N.K. Agarwal, (2006)**. Removal of Orange-G and Methyl Violet Dyes by the Adsorption onto Bagasse Fly Ash: Kinetics Study and Equilibrium Isotherm Analysis. *Dyes Pigments*, **69(3)**: 210-223.
- [33] **Haurul, N., and Kelly, L.K.M., (2011)**, Adsorption of Basic Red 46 by Granular Activated Carbon in a Fixed Bed Column, *International inference on Envuronnemental and Industrial Innovation (PCBEE)*, 12: IACSIT Press. Singapore.

[34] **Muhammed Ahmed, Misbahul A. Khan, Umar Farooq and Makshoof Athar (2012).** Carbonized Green Tea Dredge, a Potential Adsorbent for Removal of Remazol Brilliant Yellow Dye. *J. Mater. Environ. Sci.* **3(1)**: 149-156.

[35] **Zhang, J., Y. Li, C.L. Zhang and Y.M. Jing, (2008).** Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution onto Carbon Prepared from *Arundo donax* Root. *J. Hazard. Mater.*, **150(3)**: 774-782.