Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions Using Syrian Phosphate Ore

Ali Zhairy [*]
Dr. Muhammad Ghafar [**]
Dr. Hussam Alrakkad [***]

(Received 2 / 7 / 2025. Accepted 14 /9/ 2025)

□ ABSTRACT □

Crystal Violet is an industrial organic dye widely used in the textile and medical fields; however, its accumulation in water poses a major environmental and health risk.

Syrian phosphate ore particularly the one extracted from the Khneifis mines in the Palmyra region was used to study the adsorbent of positively charged crystal violet dye from aqueous solutions using the static method and at laboratory temperature(25^{o}C). The results showed that the adsorption process is fast at the beginning and reached equilibrium after 120 minutes. The experiments were carried out within a range of pH (pH=4 to 10), It was observed that the adsorption efficiency increases with the increase of pH values. The maximum adsorption capacity (8 mg/g) was achieved at 25°C and an initial concentration of 50 mg/L.

The adsorption rate increased with increasing adsorbent mass until reaching a steady state, the results showed that, the adsorption process was consistent with the Langmuir isotherm model, reflecting the formation of a monomolecular adsorption layer, and confirming that the Syrian phosphate ore is a promising national resource that can be exploited for environmental pollution treatment applications.

Keywords: Natural phosphate, Cationic dye, Crystal Violet, Removal, Adsorption.

Copyright **:**Latakia University journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[*] **PhD student - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - University of Lattakia (Formerly Tishreen) – Lattakia-Syria.** ali.zhairy@gmail.com ,ali.zhairy@latakia-univ.edu.sy

[**] **Associate Professor - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Lattakia University (Formerly Tishreen) – Lattakia-Syria**.

[***] **Assistant Professor - Department of Chemistry – Faculty of science - Lattakia University (Formerly Tishreen) – Lattakia-Syria**.

امتزاز صباغ البنفسجي البلوري من المحاليل المائية باستخدام الفوسفات السوري الخام

علي زهيري*

الدكتور محمد غفر**

الدكتور حسام الركاد***

(تاريخ الإيداع 2 / 7 / 2025. قبل للنشر في 14 / 9 / 2025)

□ ملخّص □

يُعد صباغ البنفسجي البلوري (Crystal Violet) من الأصبغة العضوية الصناعية واسعة الاستخدام في مجالات النسيج والطب، إلا أن تراكمه في المياه يُشكّل خطراً بيئياً وصحياً كبيراً.

تم استخدام خام الفوسفات السوري المستخرج من مناجم خنيفيس في منطقة تدمر، لامتزاز صباغ البنفسجي البلوري موجب الشحنة من المحاليل المائية باستخدام الطريقة الساكنة وعند درجة حرارة المخبر (25^oC). أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز سريعة في البداية وتصل إلى حالة التوازن بعد 120 دقيقة. نُفذت التجارب ضمن مجال من درجات الحموضة (pH=(4–10، ولوحظ أن كفاءة الامتزاز تزداد مع ارتفاع قيمة pH، حيث بلغت أعلى سعة امتزاز (8mg/g) عند درجة حرارة $25C^o$ وتركيز ابتدائي 50mg/g.

ازدادت كمية الامتزاز بزيادة كتلة المادة المازة حتى الوصول إلى حالة الاستقرار. وأظهرت النتائج توافق العملية مع أنموذج لانغمويير، مما يعكس تشكّل طبقة امتزاز أحادية الجزيئات، ويؤكد أن خام الفوسفات السوري يمثل مورداً وطنياً واعداً يمكن استغلاله في تطبيقات معالجة التلوث البيئي.

الكلمات المفتاحية: الفوسفات الطبيعي، صباغ كاتيوني، البنفسجي البلوري، إزالة، امتزاز.

حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

* **طالب دكتوراه – قسم الكيمياء البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة اللاذقية** (تشرين سابقاً)– **اللاذقية–سوريا.**
ali.zhairy@gmail.com ali.zhairy@latakia-univ.edu.sy

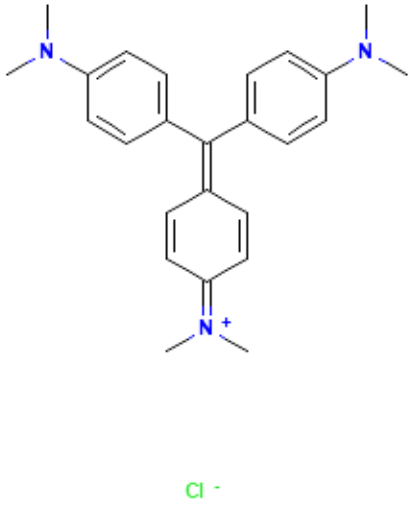
** **استاذ مساعد – قسم الكيمياء البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة اللاذقية** (تشرين سابقاً)**– اللاذقية–سوريا.**

*** **مدرس – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة اللاذقية** (تشرين سابقاً)– **اللاذقية–سوريا.**

مقدمة:

تُستخدم الأصبغة الصناعية على نطاق واسع في العديد من القطاعات مثل صناعة النسيج، الطباعة، البلاستيك، مستحضرات التجميل، الصناعات الدوائية، وصناعة الورق. ومن بين هذه الأصبغة، تتميز الأصبغة الكاتيونية (أو القاعدية) بشدة لونها العالية وقدرتها على الارتباط مع الأسطح سالبة الشحنة، مما يجعلها ذات أثر بيئي كبير عند طرحها في المياه. إذ يؤثر وجود الأصبغة حتى بتراكيز منخفضة في المياه على شفافيتها، ويعيق نفاذ الضوء، ويقلل من التمثيل الضوئي للكائنات النباتيَة المائية. كما أن العديد من الأصبغة ونواتج تحللها تُعد سامة، أو مطفرة، أو مسرطنة، مما يهدد صحة الإنسان والبيئة [1,2].

يُعد صباغ البنفسجي البلوري (Crystal Violet) أحد أبرز الأصبغة الكاتيونية، ويُعرف أيضًا (جينتيان فيوليت) (Gentian Violet). ينتمي هذا الصباغ إلى مجموعة أصبغة ثلاثي الفينيل ميثان، ويملك الصيغة الجزيئية $C_{25}H_{30}ClN_3$، ويوضح (الشكل 1) صيغته الهيكلية والوزن الجزيئي 407.98 غ/مول. يُستخدم البنفسجي البلوري في مجالات عديدة مثل التلوين البيولوجي، كمطهر وكصبغة في الصناعات النسيجية والورقية. ويمتاز بلونه البنفسجي القوي وثباته الكيميائي، مما يجعله مقاومًا لعمليات المعالجة التقليدية لمياه الصرف. وبالإضافة إلى بقائه اللوني، أظهرت دراسات أنه ذو آثار ضارة مثل السُمية الخلوية والتسبب في تلف الحمض النووي، مما يستدعي ضرورة إيجاد طرائق فعالة لإزالته من المياه الصناعية[3].



(الشكل 1) الصيغة الهيكلية لصباغ البنفسجي البلوري

تمت دراسة عدة طرائق لإزالة هذا الصباغ وغيره من الأصبغة من المياه، مثل: التحلل المائي عمليات الأكسدة المتقدمة والتحفيز الضوئي، التحلل الحيوي [4,5,6,7,8]. ورغم أن العديد من هذه الطرائق فعالة، إلا أنها ترتبط ببعض السلبيات كارتفاع التكلفة وتعقيد التشغيل وإنتاج نواتج ثانوية ضارة، أو ضعف الكفاءة عند التراكيز المنخفضة، ومن بين هذه الطرائق، تبرز طريقة الامتزاز كإحدى أكثر الطرائق الواعدة نظرًا لبساطتها وكفاءتها وانخفاض تكلفتها. تقوم هذه الطريقة على ارتباط جزيئات الصباغ بسطح مادة صلبة تُعرف بالمادة المازة"، وتُعد مناسبة لمعالجة كميات كبيرة من المياه وبطاقة منخفضة، مع إمكانية استرجاع المادة المازة، لاستخدامها لعدة مرات.

في السنوات الأخيرة، تزايد الاهتمام باستخدام الخامات الطبيعية في التطبيقات البيئية اذ تعد الخامات الطبيعية من أهم المواد المازة الاقتصادية المستخدمة في عمليات إزالة الملوثات مثل الأصبغة الكاتيونية وتشمل على الزيوليت والبنتونايت والفوسفات الخام [9,10,11].

تمثل خامات الفوسفات الطبيعي في سوريا مادة مازة واعدة [12,13]، إذ تحتوي هذه الخامات على فوسفات الكالسيوم (هيدروكسي أباتيت)[14]، ولها سطح مشحون سلبيًا عند درجات pH معتدلة إلى قاعدية، ما يمنحها قدرة على جذب الأصبغة الكاتيونية. كما أن بنيتها المسامية وقدرتها على التبادل الأيوني تعزز فعاليتها في إزالة صباغ البنفسجي البلوري من المحاليل.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في إيجاد حلول فعالة اقتصادية وبيئية لمعالجة مياه الصرف الصناعي الملوثة بالأصبغة الكاتيونية، ولا سيما صباغ البنفسجي البلوري، لما له من تأثيرات بيئية وصحية ضارة. يُسهم استخدام الفوسفات الطبيعي السوري كمادة مازة منخفضة التكلفة في تعزيز مفهوم المعالجة المستدامة. كما يوفّر البحث قاعدة علمية لتطوير مواد محلية فعالة في إزالة الملوثات العضوية من المياه

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

المواد المستخدمة:

صباغ البنفسجي البلوري، حمض كلور الماء، هيدروكسيد الصوديوم. كلوريد الصوديوم.

الفوسفات الخام:

تم الحصول على عينات من الفوسفات الطبيعي من الشركة العامة للفوسفات من منجم خنيفيس في محافظة حمص منطقة تدمر، وتم تزويدنا بالهوية الكيميائية بعد إجراء عدة تحاليل لها ضمن الشركة العامة للفوسفات وذلك وفق ماهو موضح في (الجدول1):

الجدول1 النسب المئوية لمكونات الفوسفات (الشركة العامة للفوسفات)

المكون	P_2O_5	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	F	Cl	CO_2	H_2O
النسبة المئوية	33.26	52	6	0.12	0.1	0.65	2.61	0.039	7.17	7.4

تم طحن عينة الفوسفات الخام وغربلتها باستخدام مجموعة من المناخل ذات الأقطار المختلفة، واختيرت عينة الفوسفات الخام ذات الحجم الحبيبي اقل من 300 ميكرومتر لأغراض الدراسة دون أي معالجة حرارية أو كيميائية.

الأجهزة المستخدمة:

جهاز امتصاص ضوئي مرئي فوق بنفسجي من نوع (Shimadzu-1700) في المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة اللاذقية، هزاز ميكانيكي نوع yellow OS 2 basic في المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة اللاذقية.

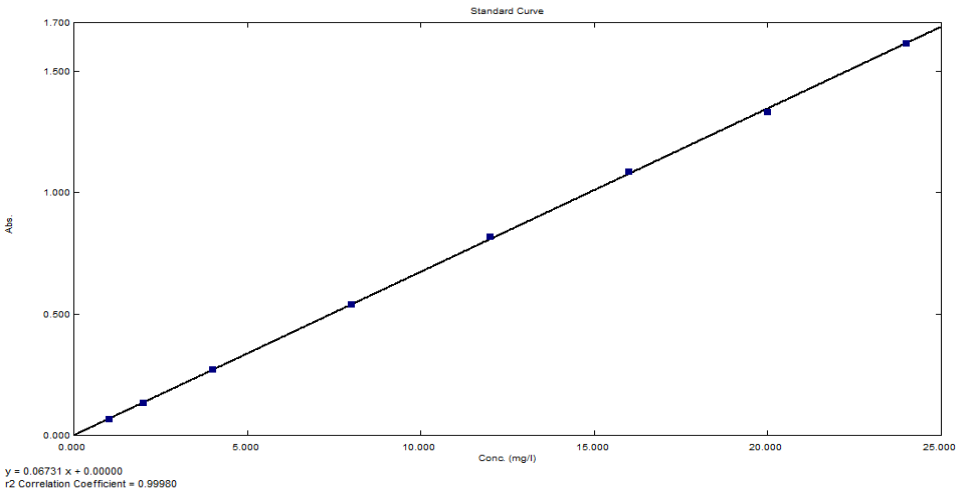
قياس نقطة الشحنة الصفرية PZC لخام الفوسفات :

تعرف نقطة الشحنة الصفرية بأنها درجة الحموضة التي يكون عندها سطح المادة المازة متعادل الشحنة، أي لا يحمل أي شحنة موجبة أو سالبة صافية. وتعد هذه النقطة من الخصائص الكيميائية السطحية المهمة، إذ تؤثر بشكل كبير على اليات الامتزاز وانتقائية المادة المازة تجاه الملوثات المختلفة.

تم تحديد PZC لعينات الفوسفات الخام باستخدام طريقة تغير الرقم الهيدروجيني (pH drift method)[15]، التي تُستخدم على نطاق واسع نظرًا لدقتها وبساطتها. حيث تم تحضير سلسلة من المحاليل بتركيز (0.01M) منNaCl وأضيف كل من HCl وNaOH لضبط قيم pH بقيم ابتدائية مختلفة (2، 4، 6، 8، 10، 12). أخذ من كل محلول حجم (50 ml) وأضيف له (0.1 g) من الفوسفات الخام، ثم وضعت العينات على الهزاز بسرعة 300 دورة في الدقيقة لمدة 24 عند درجة حرارة المخبر (25^oC). بعد ذلك، تم قياس الرقم الهيدروجيني النهائي لكل عينة، ورُسم مخطط ΔpH (الفرق بين pH الابتدائي والنهائي) مقابل pH الابتدائي. تم تحديد نقطة الشحنة الصفرية من تقاطع المنحني مع الخط الأفقي عند ΔpH = 0، وهي النقطة التي تتساوى فيها القيم الابتدائية والنهائية للرقم الهيدروجيني، ويُشار إليها بـ PZC

تحديد الشروط المثلى للامتزاز:

تم تحضير محلول مائي لصباغ بنفسجي البلوري بتركيز ابتدائي 1000mg/Lعند$25C^o$، واستخدم لتحضير سلسلة من المحاليل العيارية ذات تراكيز مختلفة mg/L (2,4,8,12,16,20,24) بطريقة التمديد ثم تم رسم العلاقة بين التركيز والامتصاصية لرسم المنحني العياري كما هو موضح في (الشكل 2). نفّذت تجارب الامتزاز بطريقة الدُفعات (Batch method) بإضافة 0.1 g من الفوسفات الخام إلى 50 ml من كل محلول من المحاليل المحضرة. جرى تحريك العينات باستخدام هزاز ميكانيكي بسرعة 300 دورة في الدقيقة لفترة زمنية محددة عند درجة حرارة المخبر (25^oC)، ثم رُشحت المحاليل وقيست تراكيز الصباغ المتبقي في الرشاحة باستخدام مطياف امتصاص مرئي–فوق بنفسجي عند طول موجي 580 nm حيث تم أخذ ثلاث قراءات لكل عينة.



(الشكل 2) السلسلة العيارية لصباغ البنفسجي البلوري

دراسة تأثير زمن التماس (زمن التوازن):

يُعد زمن التماس من العوامل الأساسية في دراسة عمليات الامتزاز على السطوح الصلبة، إذ يحدد المدة اللازمة لوصول النظام إلى حالة التوازن السطحي بين المادة المازة والمادة الممتزة، حيث تم تحضير محلول بتركيز قدره

50mg/L لصباغ البنفسجي البلوري بحجم 50ml، دون تغير على قيمة pH بعد تحضيره وأُضيف إلى كل منها 0.1g من الفوسفات الخام، اذ وُضعت العينات على هزاز ميكانيكي مع التحريك المستمر عند درجة حرارة المخبر(25°C)، وتم سحب عينات في فترات زمنية مختلفة. بعد كل فترة، فُصل الطور الصلب بالتثفيل والترشيح، وتم تحديد تركيز الصباغ المتبقي في الرشاحة باستخدام تقنية مناسبة (الامتصاص الضوئي اللوني) (UV–Vis Spectrophotometry). وقد اعتُبرت اللحظة التي تصبح فيها القيم مستقرة زمنيًا (أي لا يتغير التركيز التوازني بشكل ملموس) هي زمن التوازن، وتم إجراء جميع التجارب اللاحقة عند هذا الزمن الثابت.

تأثير قيمة pH على عملية الامتزاز

دُرِس تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول ضمن المجال (4–10)، مع تثبيت زمن التماس من التجربة السابقة. وفي درجة حرارة المخبر (25°) تم ضبط قيمة pH باستخدام محاليل من HCl و NaOH بتركيز 0.1M وذلك بإضافة كميات مناسبة منها إلى المحلول قبل إضافة المادة المازة (الفوسفات الخام). بعد ضبط الحموضة، أضيفت كمية محددة من الفوسفات الخام(0.1g) إلى المحلول، وتم تحريك العينات على هزاز ميكانيكي حتى الوصول إلى التوازن. ثم فُصل الطور الصلب بواسطة التثفيل والترشيح، وتم تحديد تركيز الصباغ المتبقي في الرشاحة باستخدام مطياف الامتصاص الضوئي اللوني.

تأثير كمية الفوسفات الخام:

تمت دراسة تأثير كمية الفوسفات الخام على إزالة صباغ البنفسجي البلوري عند تركيز ابتدائي قدره 50mg/L، ودرجة حرارة 25C° مع تثبيت الزمن ودرجة الحموضة من التجارب السابقة. أُضيفت عدة كميات مختلفة من الفوسفات الخام g(2–1.8–1.6–1.4–1.2–1–0.8–0.6–0.4–0.2–0.1) إلى المحاليل الحاوية على الصباغ ذات التركيز الابتدائي 50mg/L ، ثم وُضعت العينات على هزاز ميكانيكي مع التحريك المستمر عند درجة حرارة المخبر(25°C)، لتصل إلى حالة التوازن. بعد ذلك، أُجريت عملية التثفيل والترشيح، ثم قُيِّس التركيز المتبقي من الصباغ في كل محلول باستخدام مطياف الامتصاص الضوئي اللوني.

تأثير التركيز الابتدائي:

حُضِّرت سلسلة من محاليل صباغ البنفسجي البلوري بتراكيز ابتدائية مختلفة (10,25,50,75,100,150) mg/L، وبحجم ثابت قدره 50ml لكل محلول. واعتمد زمن التماس ودرجة الحموضة المثلى من التجارب السابقة. أضيف إلى كل محلول كمية مقدارها 0.1g من الفوسفات الخام، وتم تحريك المحاليل حتى الوصول إلى حالة التوازن على هزاز ميكانيكي عند درجة حرارة المخبر(25°C). بعد ذلك، أُجريت عمليتا التثفيل والترشيح، ثم قُيِّس التركيز المتبقي من الصباغ في الراشح باستخدام الطريقة الطيفية. بناءً على النتائج، حُسبت نسبة الإزالة والكمية الممتزة من صباغ البنفسجي البلوري وفق العلاقتين (1) و(2).

نسبة الإزالة من العلاقة (1):

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} * 100 \qquad (1)$$

كمية الامتزاز من العلاقة (2):

$$q = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \qquad (2)$$

حيث:

R نسبة الإزالة %	C_e تركيز التوازن بواحدة mg/L
q كمية الامتزاز بواحدة mg/g	C_0 التركيز الاولي بواحدة mg/L
V حجم المحلول المستخدم بالليتر	m كمية الفوسفات الخام المستخدم بواحدة الغرام

النتائج والمناقشة:

قياس الشحنة الصفرية:

يلاحظ من ((الشكل *3*) وجد أن نقطة الشحنة الصفرية (PZC ≈6.2) ويمكن تفسير ذلك بأن تفاعلات اضافة وإزالة البروتون هي نتيجة لسلوك حمض/أساس الذي تقوم به مجموعات الهيدروكسي السطحية وفق مايلي[16]:

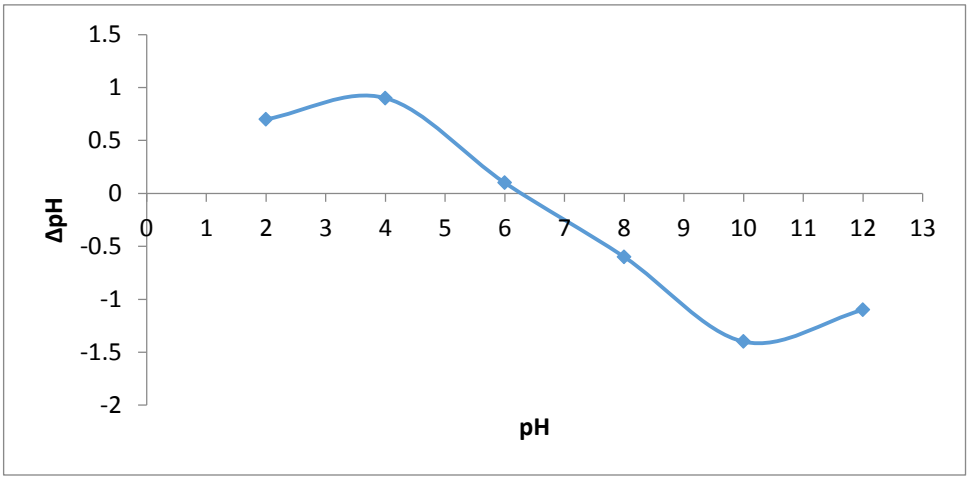
عند pH < 6.2: تكون الشحنة السطحية للفوسفات موجبة. نتيجة انتقال شوارد الهيدروجين الموجبة من المحلول إلى سطح الفوسفات تتعرض المجموعات الهيدروكسيلية للفوسفات إلى برتنة مما يؤدي الى ارتفاع pH المحلول كما هو موضح في المعادلة (1):

$$MOH + H^+ \longleftrightarrow MOH_2^+ \qquad (1)$$

عند pH > 6.2: تصبح الشحنة السطحية سالبة. تفقد المجموعات الهيدروكسيلية للفوسفات بروتوناتها وتنتقل البروتونات إلى المحلول، وتنخفض قيمة pH المحلول وفق المعادلة(2):

$$MOH + OH^- - \longleftrightarrow MO^- + H_2O \qquad (2)$$

عند pH = 6.2: يكون سطح الفوسفات متعادلًا كهربائيًا تتعادل الشحنات السطحية الموجبة والسالبة.



(الشكل 3) مخطط حساب الشحنة الصفرية

تحديد الشروط المثلى للامتزاز:

تأثير زمن التماس:

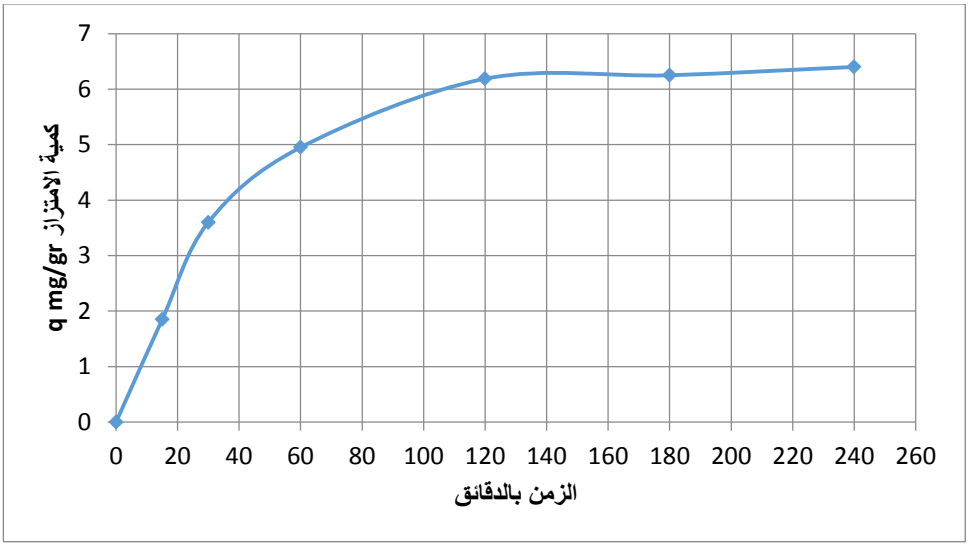
من منحني علاقة الزمن مع كمية الامتزاز الموضح في ((الشكل *4*) يلاحظ وجود ثلاث مراحل لعملية الامتزاز تحدث بتابعية الزمن يمكن تفسير كل مرحلة بما يلي [17,18]:

المرحلة الاولى: (0–60 دقيقة تقريباً) وهي مرحلة سريعة في هذه المرحلة، يوجد عدد كبير من المواقع النشطة الفارغة على سطح خام الفوسفات وأهمها مجموعات الهيدروكسيل ما يؤدي إلى امتزاز سريع لجزيئات الصباغ باعتبار أن سرعة الامتزاز تتناسب مع تركيز المادة الممتزة والسطح الشاغر من المادة المازة وغياب التنافر بين جزيئات الصباغ.

المرحلة الثانية: (60–120 دقيقة) تبدأ المواقع الفعالة بالامتلاء، ويقل معدل الانتقال بين الصباغ وسطح المادة. تصبح عملية الامتزاز أبطأ وتقترب من حالة التوازن.

المرحلة الثالثة: (بعد 120 دقيقة) يصل النظام إلى حالة توازن حيث لا يحدث تغيير كبير في كمية الصباغ الممتزّة رغم مرور الوقت. أي نصل إلى حالة التوازن حيث أن الامتزاز والانتزاز (المج) يحدثان بنفس المعدل.

وبالتالي فإن كمية الامتزاز تزداد مع الزمن حتى تصل إلى قيمة ثابتة تبلغ حوالي q=6 mg/g، وذلك بعد مرور 120 دقيقة. بناءً على ذلك، تم اعتماد 120 دقيقة كزمن للتوازن، وأُجريت جميع التجارب اللاحقة عند هذا الزمن.

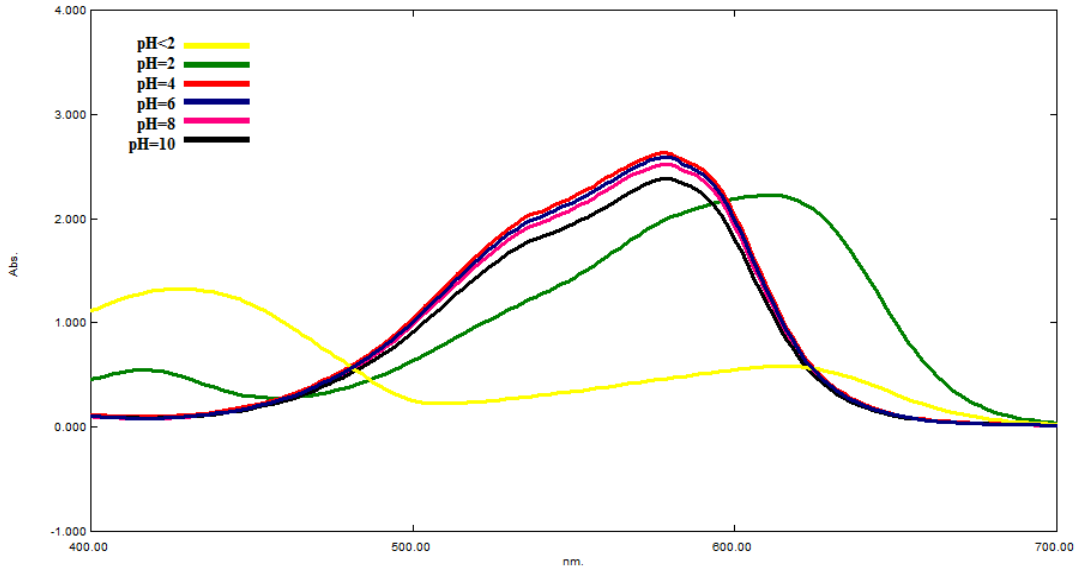


(الشكل 4) تغير كمية امتزاز صباغ البنفسجي البلوري كتابع للزمن

تأثير درجة pH:

تم اجراء التجارب في درجة حرارة المخبر ($25^{o}C$) وفي مجال حموضة يتراوح ضمن المجال (pH=(4–10 ويعزى السبب في اختيار هذا المجال أن اللون يتغير بتغير درجة الحموضة اذ يتحدد لون الصبغة بناءً على حموضة المحلول. في الأوساط القاعدية القوية، تقوم أيونات الهيدروكسيل النيوكليوفيلية بمهاجمة ذرة الكربون المركزية الموجبة في الجزيء، مما يؤدي إلى تشكل الصيغة عديمة اللون من ثلاثي فينيل الميثانول للصبغة. أما في الاوساط شديدة الحموضة وعند قيمة pH~2، يكون الصباغ بلون أخضر، ويُلاحظ وجود قمة امتصاص عند 620 نانومتر. أما في وسط عالي الحموضة (pH<2)، فيتحول الصباغ إلى اللون الأصفر، ويظهر لها عندئذٍ قمة امتصاص عند 420 نانومتر، ويظهر ((الشكل *5*) لون الصباغ تبعا لتغير قيمة pH في حين يظهر ((الشكل *6*) منحنيات المسح الطيفي للصباغ عند درجات الحموضة المختلفة.

(الشكل 5) تغير لون الصباغ تبعا لدرجة الحموضة

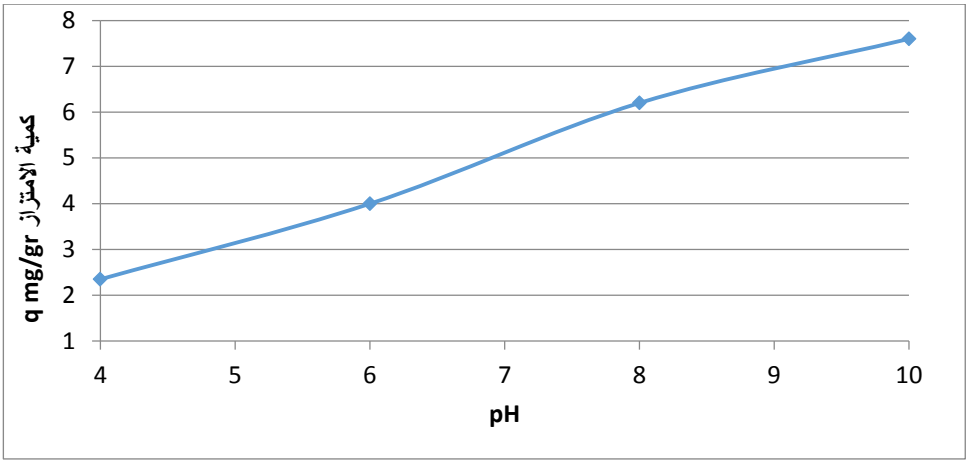


(الشكل 6) منحنيات المسح الطيفي للصباغ عند درجات حموضة مختلفة

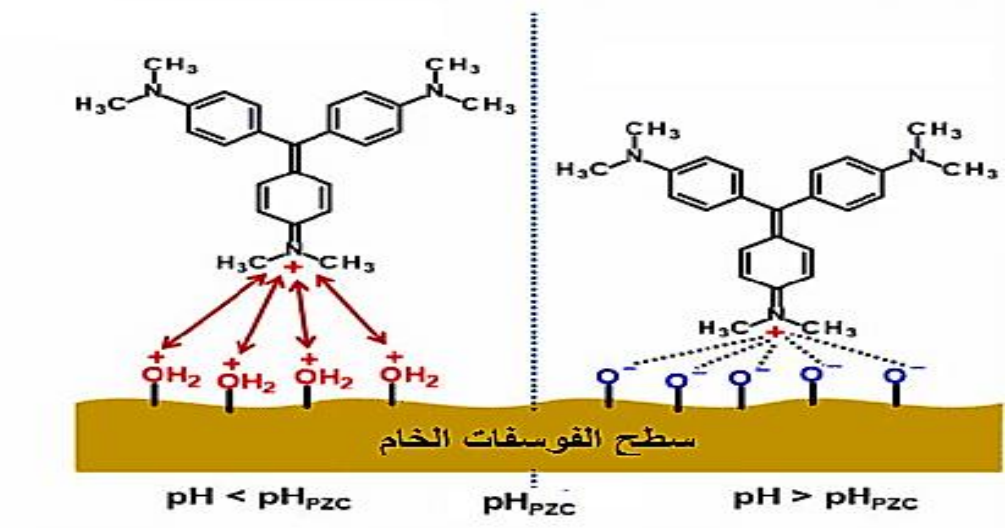
تنتج الألوان المختلفة لصباغ البنفسجي البلوري عن اختلاف حالاتها الشاردية، أي عدد الذرات المشحونة في الجزيء. فعندpH<2 ويكون اللون أصفر)، تحمل جزيئة الصباغ ثلاث شحنات موجبة ($H^+R^+H^+$). أما عند pH~2) ويكون اللون أخضر)، فيقابل الصباغ شكلًا تكون فيه الجزيئة مشحونة بشحنتين موجبتين (R^+H^+). وعند pH>2 تكون ذرة نيتروجين واحدة فقط مشحونة (R^+). [19,20]، لذلك تم اختيار مجال الحموضة pH=(4−10) حيث يبقى لون الصباغ وشكله الجزيئي ثابت

عند دراسة امتزاز صباغ البنفسجي البلوري على سطح الفوسفات الخام، يلحظ ازدياد كمية الامتزاز بزيادة درجة الحموضة pH ((الشكل *7*) ويعزى ذلك إلى تغير الشحنة السطحية للفوسفات بتغير درجة الحموضة. فعند قيم pH<PHpzc، يكون سطح الفوسفات الخام موجب مما يحدث تنافر بين الصباغ والسطح، وبالتالي ينخفض الامتزاز، أما عند قيم pH>PHpzc ، فيكتسب سطح الفوسفات الخام شحنة سالبة، مما يزيد من الفة الصباغ الموجب تجاه الامتزاز على السطح السالب[11] كما هو موضح في ((الشكل *8*)، ويعزى ارتفاع كمية الامتزاز عند قيم pH=10

إلى انخفاض الكثافة اللونية للصباغ نتيجة لارتفاع تركيز شوارد الهيدروكسيد في المحلول[4] واكتساب السطح شحنة سالبة وبالتالي تنخفض قيمة الامتصاصية المقاسة على جهاز الامتصاص الضوئي اللوني كما هو موضح في ((الشكل *6*) حيث يظهر منحني المسح الطيفي للصباغ عند قيمة pH=10 بذروة امتصاص أقل من درجات الحموضة التي تتراوح بين4 و 8، بناءً على هذه النتائج تم اعتماد قيمة pH=8 كدرجة حموضة لاجراء جميع التجارب اللاحقة عندها.



(الشكل 7) تغير كمية امتزاز الصباغ تبعا لدرجة الحموضة pH

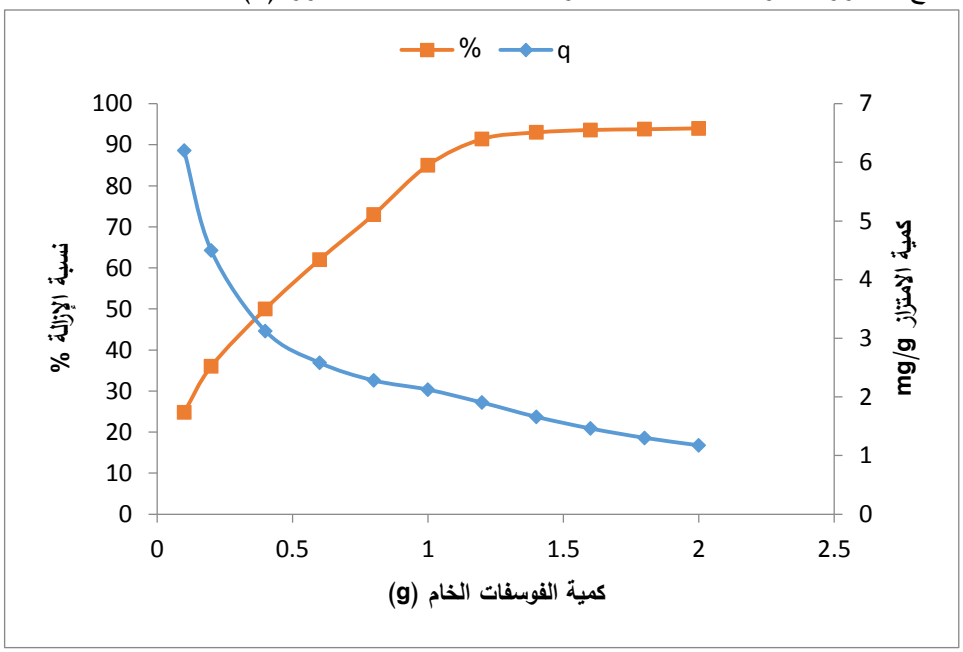


(الشكل 8) امتزاز صباغ البنفسجي البلوري على سطح الفوسفات تبعا لتغير الشحنة السطحية

تأثير كمية الفوسفات الخام:

عند دراسة تأثير كمية الفوسفات الخام تم تثبيت زمن التماس عند ساعتين وقيمة الحموضة عند pH=8 وتركيز الصباغ عند 50mg/L ودرجة الحرارة ($25^{o}C$) ثم تم اجراء التجارب ويوضح ((الشكل *9*) أن النسبة المئوية لإزالة صباغ البنفسجي البلوري تزداد تدريجيًا مع زيادة كمية الفوسفات الخام المضافة، حتى تصل إلى قيمة شبه ثابتة عند كتلة حوالي 1.4g، دون حدوث زيادة إضافية ملحوظة في الإزالة. ويُعزى هذا السلوك إلى أن زيادة كمية الخام تؤدي إلى زيادة المساحة السطحية المتاحة للتماس مع الصباغ، مما يوفر عددًا أكبر من المواقع الفعالة للامتزاز وتزداد نسبة

الإزالة. وبالتالي تقل C_e مع ثبات C_0. وبعد نقطة معينة، تصل عملية الإزالة إلى حالة شبه مستقرة، وذلك رغم بقاء عدد من المواقع الامتزازية غير المشبعة وهذا يظهر من انخفاض كمية الامتزاز (q) [11].

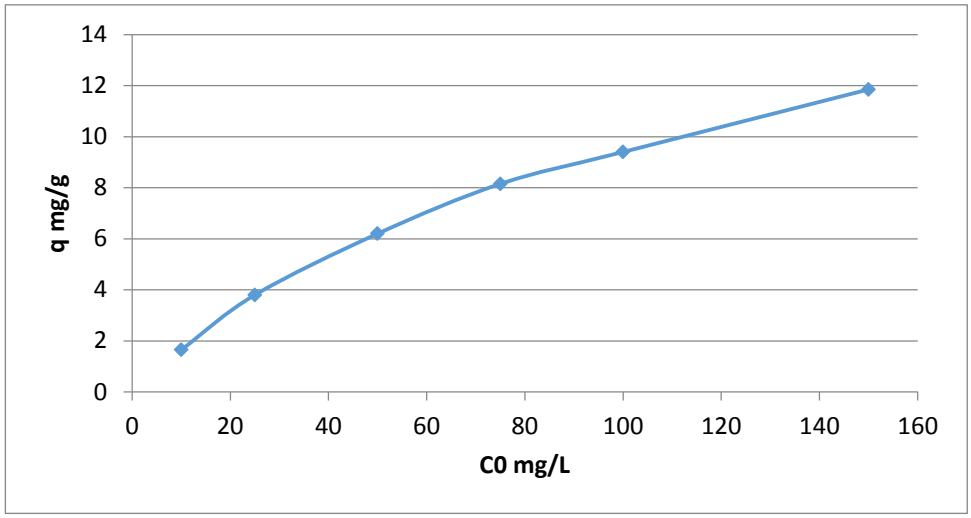


(الشكل 9) تغير نسبة الازالة وكمية الامتزاز تبعا لتغير كمية الفوسفات

تأثير التركيز الابتدائي :

درس تأثير التركيز الابتدائي في درجة حرارة المخبر (25^oC) عند زمن تماس ساعتين وقيمة للحموضة pH=8 وحجم محلول 50ml وتراكيز ابتدائية متدرجة (10,25,50,75,100,150) mg/L، وكمية من الفوسفات الخام 0.1gويعزى سبب اختيار هذه الكمية من الفوسفات الخام هو أنه عند التراكيز الصغيرة للصباغ سيكون عدد جزيئات الصباغ قليل مقارنة بعدد المواقع الفعالة على سطح المادة الصلبة، وكل الجزيئات ستجد مواقع فارغة للارتباط، وبالتالي نسبة الإزالة ستكون مرتفعة ولكن كمية الامتزاز منخفضة لأن التركيز الكلي صغير أصلا، وعند التراكيز المرتفعة للصباغ تبدأ المواقع الفعالة على السطح بالامتلاء حتى الوصول لحالة تشبع ولا تستطيع الجزيئات الجديدة الارتباط، وبالتالي ترتفع كمية الامتزاز، عندئذ حتى لو زاد تركيز المحلول فإن كمية الامتزاز لا تزداد كثيرا.

ويُبيّن ((الشكل *10*) أن كمية صباغ البنفسجي البلوري الممتزَّة تزداد مع زيادة التركيز الابتدائي في المحلول، مما يدل على أن الفوسفات الخام يُظهر فعالية جيدة في امتزاز الصباغ من المحاليل المائية عند درجة حرارة الغرفة. حيث تتراوح كمية الامتزاز بين 1.65mg/gعند تركيز ابتدائي قدره 10mg/L، وتصل إلى ما يقارب 12mg/g عند تركيز ابتدائي قدره 150mg/L.



(الشكل 10) تغير كمية الامتزاز كتابع للتركيز الاولي

ومن الأنموذج الخطي لمعادلة لانغمويز[9]:

$$\frac{1}{q}=\frac{1}{q_{\max}}+\frac{1}{q_{\max}}*\frac{1}{k}*\frac{1}{C_e}$$

حيث:

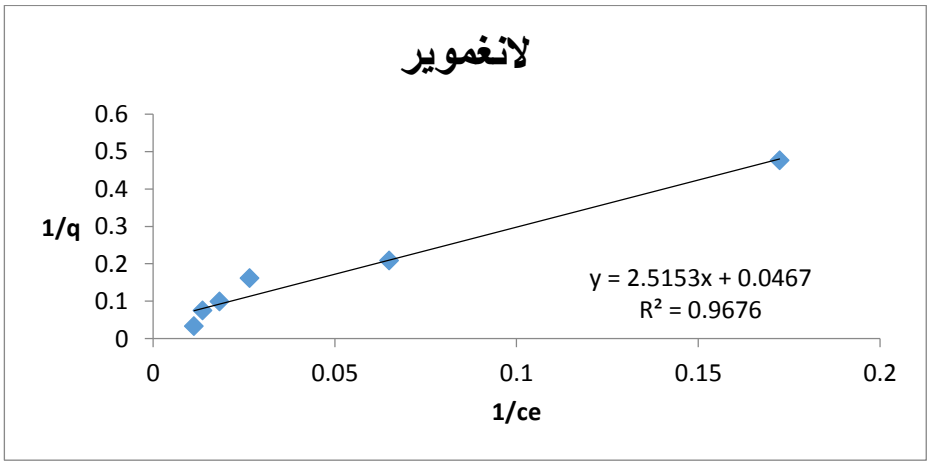
q كمية الامتزاز واحدتها (mg/g)

q_{max} السعة الامتزازية العظمى واحدتها (mg/g)

C_e التركيز التوازني واحدته (mg/L)

K ثابت التوازن الامتزازي (ثابت لانغمويز)، والذي يعكس درجة الألفة بين المادة الممتزة والسطح الماز.

برسم العلاقة السابقة في الاحداثيات$(1/q, 1/C_e)$ يمكن تعيين كل من السعة الامتزازية العظمى q_{max} وثابت لانغمويز K من خلال حساب قيم الميل والتقاطع للخط المستقيم كما هو موضح في (الشكل 11):



الشكل 11 علاقة لانغمويز الخطية لامتزاز صباغ البنفسجي البلوري على الفوسفات الخام

يظهر الشكل أن أنموذج لانغمويز الخطي قابل للتطبيق في هذه الحالة، كما تبين قيمة معامل الارتباط العالية $R^2=0.9676$

ومن خلال المعادلة الخطية لأنموذج لانغمويز، حيث يكون الميل $m = \frac{1}{q_{\max} * K}$ واعدادات التقاطع $I = \frac{1}{q_{\max}}$

وبالتالي يكون $q_{max}=21.4mg/g$, $K=0.018$

يفترض أنموذج لانغمويز أن عملية الامتزاز تتم من خلال ارتباط الجزيئات الممتزَّة بمواقع سطحية محددة، حيث يمكن لكل موقع أن يرتبط بجزيئة واحدة فقط، مع تساوي الطاقة السطحية في جميع المواقع الامتزازية، ومن دون تفاعل متبادل بين الجزيئات الممتزة. وعند تشبع تلك المواقع، تتشكل طبقة أحادية الجزيئات على السطح، ويتوقف الامتزاز ليأخذ المنحني شكلًا أفقيًا عند النهاية[9].

في المقابل، يُعد أنموذج فريندلش أنموذجاً تجريبيًا بحتًا الذي يُستخدم لوصف معادلة الامتزاز، له ثابتان أساسيان: K (أو Kf) و n (أو 1/n). يوفر هذان الثابتان فهمًا أعمق لعملية الامتزاز. يشير "K" إلى السعة الامتزازية العظمى، بينما يعكس الثابت "n" (أو مقلوبه، 1/n) شدة أو ملاءمة الامتزاز وتباين سطح المادة المازة (أي المركز غير المتجانسة طاقياً)، و يشير انخفاض "n" (أو ارتفاع 1/n) إلى أن السطح غير متجانس طاقياً وكثافة امتزاز أعلى، مما قد يشير إلى تقارب أقوى للمادة المازة مع المادة الممتزة.

يُعبر عن أنموذج فريندلش رياضيًا بالعلاقة الخطية التالية:

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

حيث:

K_f: ثابت فريندلش ويعكس سعة الامتزاز

n: مقلوب ميل الخط، ويُعبر عن شدة أو نوع الامتزاز.

يتم رسم العلاقة بين $(logc_e, Logq_e)$ للحصول على خط مستقيم، ومن الميل (1/n) والتقاطع ($\log K_f$) يتم حساب الثوابت.

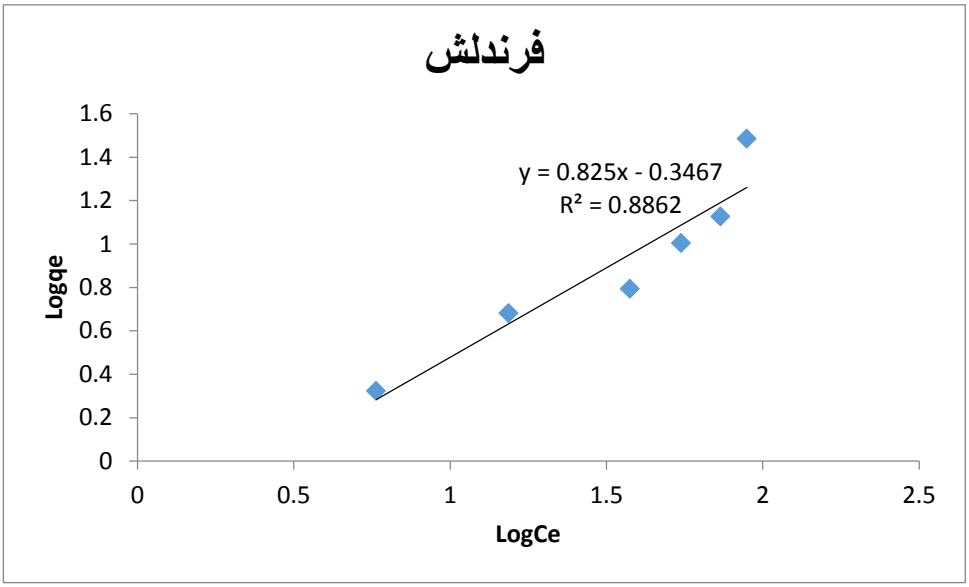
ويُفسر معامل n كما يلي:

إذا كانت $n>1$، فإن ذلك يشير إلى أن الامتزاز يحدث بطريقة طبيعية ومواتية، حيث تزداد القدرة الامتزازية مع زيادة التركيز، ما يدل على وجود امتزاز متعدد الطبقات على مواقع غير متجانسة.

أما إذا كانت $n=1$، فإن الامتزاز يكون خطيًا ويحدث بنفس الشدة بغض النظر عن التركيز، مما يشير إلى توزيع موحد للمواقع الفعالة.

وفي حال كانت $n<1$، فإن ذلك يُشير إلى امتزاز تنافسي أو إلى صعوبة في ارتباط الممتزات بالسطح[22].

تم تمثيل البيانات تجريبيًا برسم كما هو موضح في (الشكل 12) وتم استخراج الثوابت من خلال ميل وتقاطع الخط البياني



الشكل 12 علاقة فرندلش الخطية لامتزاز صباغ البنفسجي البلوري على خام الفوسفات

وبحساب القيم نجد أن:

$$K_f=0.45,\ n=1.2\ ،\ R^2=0.8862,$$

يتضح من خلال النتائج والحسابات لبيانات الامتزاز باستخدام كل من أنموذجي لانغمور وفريندلش، أن معامل الارتباط (R^2) لأنموذج لانغمور كان أعلى وأقرب إلى الواحد مقارنةً بأنموذج فريندلش. وبالتالي، يمكن الاستنتاج أن عملية امتزاز صباغ البنفسجي البلوري تحت الشروط التجريبية المدروسة تتبع آلية لانغمويرية، والتي تفترض تكوّن طبقة أحادية الجزيئات على سطح الممتز، مع تماثل في طاقات المواقع الامتزازية وعدم وجود تفاعلات متبادلة بين الجزيئات الممتزة.

ويظهر الجدول(2) مقارنة نتائج دراستنا مع دراسات سابقة.

جدول2 مقارنة نتائج الدراسة مع دراسات سابقة

المادة المازة	qmax mg/g	المرجع
مزيج بنتونايت وألجينات معالج حراريا وبالإشعاع	462	[10]
طين نانوي معالج كيميائياً	206	[23]
مسحوق اوراق نبات *Aerva javanica* المنشط بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH)	315.2	[24]
خام الفوسفات الطبيعي السوري بدون معالجة	21.4	الدراسة الحالية

تُظهر نتائج هذه الدراسة أن القيمة العظمى لسعة الامتزاز(q max) لخام الفوسفات الطبيعي السوري بلغت (21.4mg/g)، وهي أقل بشكل ملحوظ من القيم الواردة في بعض الدراسات المرجعية التي تراوحت بين (206–462)mg/g ويُعزى هذا التباين بالدرجة الأولى إلى طبيعة المادة المازة، إذ اعتمدت معظم الدراسات السابقة على مواد نانوية أو مواد معدلة كيميائيًا أو حراريًا أو بالإشعاع، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة المساحة السطحية النوعية وفتح المسامات وإزالة الشوائب، بالإضافة إلى زيادة عدد المجموعات الفعالة على السطح، وهو ما يرفع من كفاءة الامتزاز. في المقابل، استُخدم في هذه الدراسة خام الفوسفات بصورته الطبيعية دون أية معالجة، مما يعني مسامية

أقل، شحنة سطحية أضعف، ووجود شوائب معدنية (كالكربونات والسيليكا وأكاسيد المعادن) التي قد تحجب بعض المواقع الفعالة وتقلل من كفاءة الامتزاز.

ورغم انخفاض القيمة الناتجة مقارنة بالدراسات المرجعية، فإن لهذه النتيجة أهمية عملية، إذ تبرز إمكانية استغلال خام طبيعي متوفر محلياً وذو تكلفة منخفضة في عمليات المعالجة المائية. كما تفتح المجال أمام تحسين الخصائص الامتزازية لهذا الخام عبر تطبيق استراتيجيات تعديل ومعالجة مستقبلية (حرارية، كيميائية أو فيزيائية) لرفع كفاءته وجعله منافساً للمواد الماصة المطورة.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- أظهرت نتائج تجربة امتزاز صباغ البنفسجي البلوري على الفوسفات الخام أن عملية الامتزاز تتم بسرعة نسبية، حيث يُلاحظ الوصول إلى حالة التوازن خلال زمن قصير لا يتجاوز ساعتين.
- تبين أن لقيمة الرقم الهيدروجيني (pH) تأثيرًا ملحوظًا على سلوك الامتزاز، إذ تنخفض كمية الصباغ الممتز في الوسط الحمضي، قبل أن تبدأ بالتزايد في الوسط القلوي.
- لوحظ أن كمية الصباغ الممتز تزداد بازدياد كتلة خام الفوسفات المستخدم، حتى تصل إلى قيمة ثابتة تقريبًا عند كمية تساوي 1.4 غرام، مما يشير إلى تشبع السطح الماز بالمواقع الفعالة.
- تبين أن كمية الصباغ الممتز تزداد مع ارتفاع التركيز الابتدائي، وكان شكل منحني الامتزاز الناتج قريبًا من شكل منحني لانغمويز، مما يشير إلى توافق النتائج مع هذا الأنموذج.
- أكدت معالجة البيانات التجريبية باستخدام أنموذجي لانغمويز وفريندلش أن سلوك الامتزاز يتبع أنموذج لانغمويز بشكل أوضح، مما يدل على أن الامتزاز يتم وفق آلية أحاديّة الطبقة، حيث بلغت السعة الامتزازية العظمى نحو 21mg/g

التوصيات:

- يُوصى بإجراء تجارب إضافية للامتزاز عند تراكيز ابتدائية أعلى لصباغ البنفسجي البلوري، وذلك بهدف تقييم كفاءة المادة المازة في ظروف تحميل أعلى ومحاكاة البيئات الصناعية الأكثر واقعية.
- من المقترح توسيع نطاق الدراسة ليشمل امتزاز ملوثات أخرى مثل المبيدات العضوية والأصبغة الأنيونية، وذلك للتحقق من فعالية الفوسفات الخام السوري في إزالة أنواع متعددة من الملوثات.
- يُستحسن إجراء دراسات حركية إضافية للامتزاز، إلى جانب تحديد بعض المعاملات الترموديناميكية مثل ΔG، ΔH، ΔS، بالإضافة إلى طاقة تنشيط العملية (Ea)، من أجل فهم أعمق لآلية الامتزاز وطبيعته (تلقائي، ماص أو ناشر للحرارة، فيزيائي أو كيميائي).
- يُقترح تطبيق طريقة الامتزاز الديناميكي (Dynamic Method) باستخدام أعمدة ممتلئة بالمادة الصلبة، ومقارنة نتائجها مع نتائج الطريقة الساكنة (Batch Method) المستخدمة في هذا البحث، مما يساهم في تقييم أداء المادة المازة في أنظمة مستمرة أقرب إلى التطبيقات الصناعية.

References:

[1] E. O. Alegbe and T. O. Uthman, "A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes," *Heliyon*, vol. 10, no. 13, 2024.

[2] J. Manzoor and M. Sharma, *Impact of textile dyes on human health and environment. IGI Global Scientific Publishing, 2020.

[3] S. Mani and R. N. Bharagava, "Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 237, pp. 71–104, 2016.

[4] D. F. Latona, "Kinetic study of the discoloration of crystal violet dye in sodium hydroxide medium," *J. Chem. Appl. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, p. 2, 2018.

[5] M. J. den Uijl, A. Lokker, B. van Dooren, P. J. Schoenmakers, B. W. Pirok, and M. R. van Bommel, "Comparing different light-degradation approaches for the degradation of crystal violet and eosin Y," *Dyes Pigments*, vol. 197, 109882, 2022.

[6] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, and M. Bouchy, "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process," *Dyes Pigments*, vol. 49, no. 2, pp. 117–125, 2001.

[7] N. Méndez-Lozano, M. Apátiga-Castro, E. E. Pérez-Ramírez, M. de la Luz-Asunción, K. M. Soto, A. Manzano-Ramírez, et al., "Efficient degradation of methylene blue using titanium-substituted hydroxyapatite for water purification," *Results in Chemistry.*, vol. 15, 102197, 2025.

[8] K. Shahrour, C. Hachem, and F. Karabet, "Degradation of dyestuff materials by Fenton oxidation, Part 4," *Damascus Univ. J. Basic Sci.*, vol. 24, 2008. (in Arabic)

[9] I. Raheb and S. Soleiman, "Adsorption of methylene blue and iodine from solution on Syrian zeolite," *Tishreen Univ. J. Stud. Sci. Res.*, vol. 29, 2007. (in Arabic)

[10] R. Fabryanty, C. Valencia, F. E. Soetaredjo, J. N. Putro, S. P. Santoso, A. Kurniawan, et al., "Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite–alginate composite," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 6, pp. 5677–5687, 2017.

[11] H. Bensalah, M. F. Bekheet, S. A. Younssi, M. Ouammou, and A. Gurlo, "Removal of cationic and anionic textile dyes with Moroccan natural phosphate," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2189–2199, 2017.

[12] M. Safi, M. B. Rao, and K. Rao, "High grade phosphate from Syrian phosphate at eastern mines," *Chennai India* pp. 230–235, 2006.

[13] A. Watti, M. Alnjjar, and A. Hammal, "Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment," *Arab J. Chem.*, vol. 9, pp. S637–S642, 2016.

[14] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K. El Abassi, R. M'hamdi, et al., "A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 350, no. 1–3, pp. 73–78, 2009.

[15] V. Aghazadeh, S. Barakan, and E. Bidari, "Determination of surface protonation-deprotonation behavior, surface charge, and total surface site concentration for natural, pillared and porous nano bentonite heterostructure," *J. Mol. Struct.*, vol. 1204, 127570, 2020.

[16] A. Hutin, "Difference between isoelectric point (IEP), point of zero charge (PZC), and isoionic point (IIP)," *The Little Corner of Science: Vol. Application Notes φ-χ: Theory*, Zenodo, vol. 1, pp. 1–5, 2022.

[17] O. S. Omer, M. A. Hussein, B. H. Hussein, and A. Mgaidi, "Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K," *Arab J. Chem.*, vol. 11, no. 5, pp. 615–623, 2018.
[18] O. Amrhar, H. Nassali, and M. S. Elyoubi, "Adsorption of a cationic dye, methylene blue, onto Moroccan illitic clay," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, p. 3054, 2015.
[19] E. Q. Adams and L. Rosenstein, "The color and ionization of crystal-violet," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1452–1473, 1914.
[20] G. N. Lewis and M. Calvin, "The color of organic substances," *Chem. Rev.*, vol. 25, no. 2, pp. 273–328, 1939.
[21] G. F. Malash and M. I. El-Khaiary, "Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 2, pp. 537–545, 2010.
[22] I. Raheb, S. Suleiman, and I. Esmaeel, "Removal of phenol from aqueous solutions using natural Syrian zeolite," *Tishreen Univ. J. Res. Sci. Basic Sci. Ser.*, vol. 40, no. 1, pp. 65–76, 2018. (in Arabic)
[23] A. Q. Alorabi, M. S. Hassan, M. M. Alam, S. A. Zabin, N. I. Alsenani, and N. E. Baghdadi, "Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, p. 2789, 2021.
[24] H. S. Al-Shehri, E. Almudaifer, A. Q. Alorabi, H. S. Alanazi, A. S. Alkorbi, and F. A. Alharthi, "Effective adsorption of crystal violet from aqueous solutions with effective adsorbent: equilibrium, mechanism studies and modeling analysis," *Environ. Pollut. Bioavail.*, vol. 33, no. 1, pp. 214–226, 2021.