تأثير درجة الحرارة على كفاءة إعادة تدوير أكياس البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) في مذيب البارا-إكزايلين

إعداد:

م.هويدا شحود

بإشراف

أ.د.محمد المحمد أ. د.ثناء شريتح

Effect of Temperature on the Recycling Efficiency of Low-Density Polyethylene (LDPE) Bags in p-Xylene

Abstract

This study aimed to evaluate the effect of temperature on the recycling efficiency of LDPE bags using a petroleum-derived organic solvent (p-xylene) within the framework of solvent-based physical recycling (dissolution). It should be noted that this technique does not involve any change in the chemical structure of the polyethylene chain; rather, it relies on dissolving the polymer in an organic solvent, which classifies it as physical recycling.

Laboratory experiments were conducted at different temperatures (90, 100, 110, 120°C) with a fixed plastic weight (0.1 g) and solvent volume (10, 20, 50 mL). Three replicates were performed for each experiment (n=3). Dissolution time and dissolution efficiency were calculated after filtration and drying. The optimum solvent amount was also determined (20 mL per 0.1 g).

The results showed that increasing the temperature from 90°C to 120°C reduced the time required for near-complete dissolution (98–100%) from 12.1 days to 4.2 days, confirming that temperature affects the dissolution kinetics rather than the final efficiency. The optimum temperature range is 100–110°C. Furthermore, the optimum solvent-to-polymer ratio was found to be 20 mL per 0.1 g of LDPE; an insufficient amount (10 mL) gave increasing dissolution (10% at 90°C and 80% at 120°C) but did not reach near-complete dissolution, while an excess amount (50 mL) provided no practical improvement (difference <5%). The apparent activation energy was found to be 45.45 kJ/mol.

Keywords: Low-density polyethylene (LDPE), physical recycling, p-xylene, temperature, dissolution efficiency, optimum solvent ratio, activation energy.

ملخص البحث

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم تأثير درجة الحرارة على كفاءة إعادة تدوير أكياس LDPE باستخدام مذيب عضوي مشتق من النفط (البارا-إكزايلين) ضمن إطار إعادة التدوير الفيزيائي بالمذيبات (الإذابة) .وتجدر الإشارة إلى أن هذه التقنية لا تتضمن تغييراً في البنية الكيميائية لسلسلة البولي إيثيلين، بل تعتمد على إذابة البوليمر في مذيب عضوي، مما يجعلها تصنف ضمن إعادة التدوير الفيزيائي.

أُجريت تجارب عملية عند درجات حرارة مختلفة (90,100. 110، 120°C) مع تثبيت وزن البلاستيك (0.1g) وحجم المذيب (10، 20، 50 Ml) أُجريت ثلاثة تكرارات لكل تجربة (n=3)، تم حساب زمن الانحلال ونسبة الانحلال بعد الترشيح والتجفيف، كما تم تحديد الكمية المثلى للمذيب (20 mL) لكل (0.1g).

أظهرت النتائج أن رفع درجة الحرارة من 90°C إلى 120°C يخفض زمن الانحلال شبه الكامل (98-100%) من 12.1 يوماً إلى 4.2 يوماً، مما يؤكد أن درجة الحرارة تؤثر في حركية الانحلال وليس في كفاءته النهائية. المجال الحراري الأمثل هو 100–110°C. كما تبين أن النسبة المثلى للمذيب هي 20mL لكل 0.1g من LDPE؛ فالكمية غير الكافية 10mL)تعطي انحلالاً متزايداً 10% عند 90°C

، و80% عند 120°C لكنها لا تصل إلى الانحلال شبه الكامل، والكمية الزائدة (50mL) لا تحسن النتيجة عملياً (فارق <5%). لغت طاقة التنشيط الظاهرية 45.45Kj/mol.

الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلين منخفض الكثافة، إعادة التدوير الفيزيائي، البارا–إكزايلين ، درجة الحرارة، كفاءة الانحلال، النسبة المثلى للمذيب، طاقة التنشيط.

1- مقدمة:

يمثل التلوث بالنفايات البلاستيكية، وخاصة أكياس البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE)، أحد أبرز المشاكل البيئية المعاصرة، نظراً لارتفاع معدلات استهلاكها، وقصر عمرها الافتراضي قبل أن تتحول إلى نفايات [1,2]. وعلى الرغم من شيوع إعادة التدوير الميكانيكي، إلا أنه يعاني من تدهور الخواص الميكانيكية للمنتج الناتج وتراكم الشوائب، مما يحد من جودته [3,4]. لذلك، برزت تقنيات إعادة التدوير الفيزيائي القائمة على المذيبات العضوية المشتقة من النفط، وخصوصاً طريقة الإذابة، كحل يتيح عزل البوليمر وتنقيته بنقاوة عالية [5,6]، وتجدر الإشارة إلى أن هذه التقنية لا تتضمن تغييراً في البنية الكيميائية لسلسلة البولي إيثيلين، بل تعتمد على إذابة البوليمر في مذيب عضوي، مما يجعلها تصنف ضمن إعادة التدوير، وهذه التقنيات تؤثر مباشرة على سرعة الإذابة، ومردود الاسترداد، والوزن الجزيئي للبوليمر المعاد تدويره [7]. فقد أظهرت دراسات سابقة أن رفع درجة الحرارة يزيد من كفاءة الإذابة لكنه قد يسبب تحللاً حرارياً وانخفاضاً في الخواص الميكانيكية إذا تجاوز الحد الأمثل[8].

في عام 2013، قام الباحث Hadi وفريقه بتطبيق تقنية الإذابة–الترسيب لاستعادة البوليمرات لبولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE)والبولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) والبولي بروبيلين (PP)من مخلفاتها باستخدام مذيبات عضوية نقية وممزوجة (زيت التربنتين مع إيثر البترول أو البنزين، والهكسان). لقد حقق المزيج إذابة عند حرارة أقل من المذيبات النقية، وبلغ مردود الاستعادة 94%<. أظهرت تحليلات FTIR، الخواص الميكانيكية وDSC عدم وجود تدهور يُذكر في الخواص، مع تهيئة عالية للبوليمرات(استعادة عالية) المعاد تدويرها، مما يؤكد قابلية التقنية للتطبيق عملياً [9] .

في عام 2021، قام الباحث Kukrálová ومجموعته بإذابة انتقائية للبوليمرين PP،PE ، وتمت دراسة تأثير كل من تركيز الضغط ونوع المذيب، ودرجة الحرارة حتى 200°C . أظهرت النتائج استعادة جيدة لخصائص البوليمرات مع انخفاض بلوريتها بزيادة الغازات المتخللة، وبقيت المشكلة الحقيقية محصورة في إزالة تلك المذيبات/الإضافات المختبرة [10].

في عام 2023، ، حسّن الباحث Alrazen وفريقه عملية إزالة بلمرة LDPE في الديزل باستخدام مذيبات مساعدة بنسبة 10% وزناً (ثنائي بيوتيل الإيثر، ألفا–بينين، التولوين، أورثو–زيلين) تحت ضغط 10 بار، محققين أعلى ذوبان بنسبة 92.4%. أدت الإضافة إلى تحسين ملحوظ في اللزوجة الحركية والديناميكية، ورفع القيمة الحرارية العليا (HHV) إلى 46.14 ميغا جول/كغ، متجاوزة بذلك المزيج الخالي من المذيبات[11].

في العموم، إن إعادة التدوير الميكانيكية للبلاستيك غير فعّالة في إزالة الملوثات ومنتجة لمواد رديئة فيما يتعلق بالخواص. لذلك، قدّم Standish وزملاؤه عام 2025 نموذجاً حاسوبياً متكاملاً (CAMPD) لاختيار المذيب الأمثل ودرجة حرارة المعالجة المثلى في عملية الإذابة والترسيب منخفضة الطاقة. اعتمد النموذج على برمجة غير خطية مختلطة الأعداد الصحيحة (MINLP) ومزج معادلة حالة SAFT–Mie، بهدف تقليل الطاقة واللزوجة والسمية متزامناً. طُبقت الطريقة على البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) لوزنين جزيئيين، وأسفرت النتائج عن قائمة مرتبة بالمذيبات ودرجات الحرارة، مع منحنيات باريتو لتوضيح المفاضلات – مما يُشكّل نقلة نوعية في تصميم عمليات إعادة التدوير الكفؤة [12].

في الحقيقة، على الرغم من تعدد الدراسات السابقة التي تخص إعادة تدوير البولي إيثيلين منخفض الكثافة [13]، إلا أنه لا يزال هناك حاجة حقيقية لتحليل منهجي لتأثير درجة الحرارة في إذابة أكياس LDPE بمذيب نفطي، لتقليل استهلاك الطاقة وتحديد الظروف المثلى لعملية الإذابة لبوليمرات البولي إيثيلين منخفض الكثافة.

2–هدف وأهمية البحث:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يقدم حلاً علمياً وعملياً لمشكلة بيئية متصاعدة، تتمثل في تراكم أكياس البلاستيك LDPE غير القابلة للتحلل، وذلك عبر تحليل منهجي ودقيق لتأثير درجة الحرارة على كفاءة إعادة التدوير الفيزيائي بالمذيبات (الإذابة) باستخدام مذيب عضوي مشتق من النفط.

على عكس الدراسات السابقة التي تناولت تأثير الحرارة بصورة عامة [11,18]، يقدم هذا البحث بيانات كمية مقارنة بين أربع درجات حرارة مختلفة، مما يمكن من تحديد الظروف التشغيلية المثلى التي تحقق أعلى مردود من التحلل بأقل استهلاك للطاقة، وأقل تكلفة اقتصادية. كما يسهم البحث في توجيه الصناعة نحو تبني تقنية الإذابة كبديل عملي ونظيف لإعادة التدوير الميكانيكي التقليدي، مما يفتح المجال أمام تطبيقات واسعة النطاق في معالجة النفايات البلاستيكية وخاصة المصنعة من البولي إيتيلين منخفض الكثافة، ويقلل بشكل ملموس من الانبعاثات الضارة وآثار التلوث البلاستيكي، بما يتماشى مع مبادئ الاقتصاد الدائري والتنمية المستدامة.

.يهدف هذا البحث إلى:

1. دراسة تأثير درجة الحرارة (90°C، 100، 110، 120) على كفاءة إعادة تدوير (إذابة) أكياس البلاستيك منخفضة الكثافة (LDPE) باستخدام مذيب عضوي مشتق من النفط.
2. تتبع تحلل البوليمر وسلوك انحلاله عند درجات الحرارة المذكورة تحت ظروف مخبرية مضبوطة.
3. تحديد درجة الحرارة المثلى التي تحقق أعلى كفاءة لعملية إعادة التدوير الكيميائي.

3- القسم التجريبي:

3-1-الأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث:

أُجريت جميع التجارب المخبرية في كل من :

مختبر الكيمياء – كلية العلوم – جامعة حمص

مخبر البيئة–كلية الهندسة المدنية–جامعة حمص

و ذلك باستخدام مجموعة من الأجهزة والأدوات المخبرية التي تضمن دقة القياس وثبات الشروط التجريبية، وتشمل ما يلي:

*حمام مائي حراري (Water Bath) مزود بضبط دقيق لدرجة الحرارة ضمن المجال من (0-120°C) للحفاظ على ثبات درجة الحرارة أثناء المعالجة الشكل(.1)



الشكل:(1) Water Bath

*جهاز تقطير زجاجي (مبرد) لاستخدامه في عملية تبخر المذيب العضوي و جمع الأبخرة المكثفة الشكل(.2)



الشكل:(2) جهاز تقطير زجاجي

*مقياس حرارة رقمي لمراقبة درجة الحرارة داخل الوسط التجريبي أثناء العملية الشكل(.(3



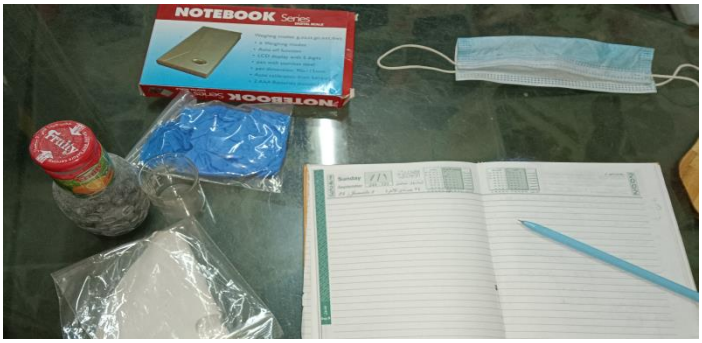
الشكل:(3) مقياس حرارة رقمي

*ميزان الكتروني تحليلي بدقة +0.0001 الشكل((4



الشكل:(4) ميزان الكتروني

*أوعية زجاجية مقاومة للحرارة لوضع مزيج العينات الشكل(.(5

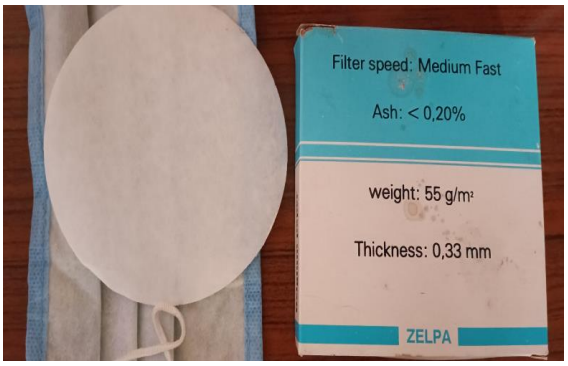


الشكل:(5) أوعية زجاجية

*ورق ترشيح عادي وميكروني(Paper Filters Normal & Microns)

الأبعاد من ناحية المسام(0.2 µm) ومصنوعة من البولي أميد، والبولي بروبيلين، ومشتقات ألياف السيللوز (خلات ونترات السيللوز) من إنتاج شركات متعددة (Zelpa)

الشكل((6



الشكل:(6) ورق ترشيح

*مجفف هواء(Oven) لتجفيف العينات بعد التفاعل و إزالة بقايا المذيبات الشكل(.(7



الشكل:(7)Oven

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

المواد الكيميائية المستخدمة في هذا العمل تم شراؤها من شركات BDH و Aldrich و Merck الشكل (8) كما تم استخدامها دون تنقية إضافية بالإضافة لـ ماء مقطر لغسل العينات.



الشكل:(8) المواد الكيميائية

-مواصفات البرا إكزايلين من شركة BDH

C6H4(CH3)2=106.17

Minimum assay(GLC)=98.5%

Weight per ml at 20C

0.859to0.861 gr

Boiling range(95%)

137 to 139C

Refractive index

1.4950 to 1.4970 general purpose reagent BDH chemicals Ltd Pool England

P-Xylene

- الأكياس البلاستيكية LD-PE من مصنع غنى في المدينة الصناعية - حمص (حسياء).

3-3-طرائق البحث:

تُعد درجة الحرارة عاملاً فيزيائياً رئيساً مؤثراً في تحلل البوليمرات. بعد دراسة تحلل أكياس LDPE عند درجة حرارة 85°C، تم الانتقال إلى دراسة تأثير رفع درجة الحرارة ضمن المجال 90-120°C، مع تثبيت باقي الشروط التجريبية، بهدف تقييم دور العامل الحراري في تسريع التحلل وتحديد الحدود المثلى التي تحقق أعلى كفاءة دون الوصول إلى تحلل حراري غير مضبوط.

يؤدي رفع درجة الحرارة إلى زيادة الطاقة الحركية للسلاسل البوليمرية، مما يقلل قوى التجاذب بينها ويزيد مرونتها، وبالتالي يُعزز قدرة المذيب على اختراق البنية البوليمرية.

3-3-1- تحضير العينات وتوحيد حجم الجزيئات:

تم قطع أكياس LDPE المستخدمة يدوياً باستخدام مقص فولاذي، ثم تم غسلها بالماء المقطر لإزالة الشوائب السطحية، وتجفيفها في فرن هوائي عند 50°C لمدة 24 ساعة. تم توحيد شكل وحجم العينات قدر الإمكان عن طريق القطع إلى قطع مربعة الشكل بأبعاد تقريبية ((5mm × 5 mm، وتم التحقق من تجانس العينات عن طريق الوزن العشوائي لثلاث عينات للتأكد من عدم وجود فروقات كبيرة في الكتلة. تم اختيار وزن 0.1g بناءً على تجارب أولية أظهرت أن هذا الوزن يوفر مساحة سطحية كافية للتفاعل مع المذيب ضمن الأحجام المستخدمة، كما أنه يتوافق مع الدراسات السابقة [18، 9].

3-3-2- اختيار درجات الحرارة:

تم اختيار درجات الحرارة ((90,100,110,120°C بناءً على الاعتبارات التالية:

1. درجة انصهار LDPE تتراوح بين 105-115°C، لذا فإن اختيار 100°C و110°C يسمح بدراسة السلوك قرب منطقة الانصهار.
2. درجة غليان البارا-إكزايلين هي 137-139°C، مما يجعل 120°C أقصى حد آمن للتشغيل تحت الضغط الجوي دون تبخر مفرط للمذيب.
3. درجة 90°C تم اختيارها كحد أدنى لضمان بدء عملية الانتفاخ والانحلال بشكل ملحوظ.

تم تجنب درجات أعلى من 120°C لتقليل خطر التحلل الحراري للبوليمر وتجنب فقدان المذيب.

- 3-3-3 اختيار مذيب البارا-إكزايلين:

تم اختيار البارا-إكزايلين للأسباب التالية:

1. التوافق مع معامل الذوبانية للبولي إيثلين منخفض الكثافة(LDPE)، حيث تقترب قيمة معامل الذوبان للبارا-إكزايلين(MPa^1/2 (18 من قيمة معامل الذوبانية للبولي إيثيلين منخفض الكثافة (16.5-17.5 MPa^1/2) LDPE، مما يجعله مذيباً فعالاً [16] .
2. درجة الغليان العالية (137-139°C) تسمح بالعمل عند درجات حرارة مرتفعة دون تبخر سريع.
3. الاستخدام الواسع في الدراسات السابقة: استُخدم البارا-إكزايلين بنجاح في دراسات سابقة لإذابة LDPE [14, 18].
4. التوفر التجاري والتكلفة المعقولة مقارنة ببعض المذيبات الأخرى [9].

- 3-3-4 تحلل الأكياس البلاستيكية LD-PE باستخدام مذيب para-xylene عند درجات حرارة مختلفة: 90,100,110,120°C

تم تحضير مزيج من أكياس LDPE مع مذيب البارا-إكزايلين، ووضع المزيج في حوجلة مزودة بسخانة وحمام مائي من الغليسيرين، باعتباره وسطاً حرارياً مناسباً لارتفاع درجة غليانه وقدرته العالية على نقل الحرارة بشكل منتظم . رُكب المبرد العكوس (المكثف) للحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة ومنع تبخر المذيب أثناء التسخين. تم تغيير درجة الحرارة مع تثبيت بقية شروط التجربة طوال زمن التفاعل.

يوضح الجدول (1) كميات الأكياس البلاستيكية ومذيب البارا-إكزايلين في المزيج المتفاعل:

الجدول(1) : كميات مزيج أكياس الLDPE مع مذيب Para-xylene

تاريخ بداية التجارب	أكياس بلاستيك LDPE(gr)	البارا‌إكزايلين C8H10(ml)
1-11-2024	0.1	50

3-3-5- إجراءات الترشيح والتجفيف وحساب كفاءة الانحلال:

للتأكد من أن الانحلال لم يكن انحلالاً ظاهرياً فحسب، حيث تم اعتماد أسلوب الترشيح والتجفيف كطريقة كمية لتقييم كفاءة الانحلال. تم تمرير مزيج الأكياس البلاستيكية الناتج عن المعالجة الحرارية عبر ورقة ترشيح لفصل الجزء غير المنحل من البلاستيك[19]. بعد ذلك، جُفِّفت ورقة الترشيح للحصول على وزن البلاستيك المتبقي غير المنحل. يسمح هذا الإجراء بتحديد كتلة البلاستيك المتبقية بدقة، ثم حساب كتلة البلاستيك المنحل عن طريق الفرق بين الكتلة الابتدائية والكتلة المتبقية بعد الترشيح.

تم حساب كفاءة الانحلال وفق المعادلة التالية:

$$\text{كفاءة الانحلال } (\%) = \frac{\text{الوزن الابتدائي للبلاستيك} - \text{الوزن المتبقي بعد الترشيح}}{\text{الوزن الابتدائي للبلاستيك}} \times 100$$



الشكل:(9) صور تجارب انحلال الأكياس البلاستيكية المنخفضة الكثافة LDPE بالحرارة

3-3-5-1- تحديد زمن الانحلال شبه الكامل:

تم اعتبار الانحلال "شبه كامل" عندما تصل نسبة الانحلال إلى ≥98%، ويتم التحقق من ذلك بمراقبة العينة بصرياً كل 6 ساعات خلال النهار. المعيار البصري هو اختفاء القطع الصلبة تماماً وتحول المزيج

إلى محلول شفاف أو شبه شفاف. عند الشك، يتم إجراء ترشيح تجريبي لعينة صغيرة للتأكد من عدم وجود بقايا صلبة.

3-3-5-2-إجراءات الترشيح:

- يُستخدم ورق ترشيح ميكروني بمسام μm0.2 مصنوع من البولي أميد (Zelpa).
- يُسخن القمع والورقة قليلاً (C°50) لمنع تصلب البوليمر أثناء الترشيح.
- يُرشح المزيج وهو ساخن لتجنب ترسيب البوليمر.
- يُغسل الراسب على ورقة الترشيح بمذيب ساخن (mL10) لإزالة أي بوليمر متبقٍ.

3-3-5-3-ظروف التجفيف:

- تُجفف ورقة الترشيح مع الراسب في فرن هوائي عند C°60 لمدة 24 ساعة.
- تُبرد العينات في مجفف (Desiccator) حتى درجة حرارة الغرفة قبل الوزن.
- يُكرر الوزن حتى ثبات الكتلة (فرق < 0.0001 g بين وزنتين متتاليتين).

3-3-5-4-: حساب مردود الاسترداد:

بالإضافة إلى كفاءة الانحلال، تم حساب مردود الاسترداد وفق المعادلة:

مردود الاسترداد (%) = (وزن البوليمر المسترد بعد الترسيب / الوزن الابتدائي) × 100

حيث يتم استرداد البوليمر من المحلول المرشح بإضافة مذيب الميثانول بنسبة3:1 (محلول:ميثانول)، ثم ترشيح البوليمر المترسب وتجفيفه ووزنه.

3-3-6- التحليل الإحصائي:

أُجريت ثلاثة تكرارات (n=3) لكل تجربة عند كل درجة حرارة وكمية مذيب. تم حساب المتوسط الحسابي والانحراف المعياري لكل مجموعة.

تم حساب الانحراف المعياري باستخدام المعادلة التالية:

$$S_D = \sqrt{[\Sigma(x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]}$$

حيث x_i هي القيمة الفردية، $\bar{x}$ هي المتوسط، و n هو عدد التكرارات.

أظهرت القياسات انحرافاً معيارياً تراوح بين ±2% و±5% لقيم نسبة الانحلال، و ±3% إلى ±8% لقيم زمن الانحلال.

3-3-7- تحديد الكمية المثلى للمذيب العضوي البارا إكزايلين:

لتحديد الكمية المثلى من مذيب البارا-إكزايلين اللازمة لتحقيق أفضل انحلال لأكياس LDPE، تم إعادة تحضير مزيج من الأكياس المقطعة (وزن ثابت g0.1) مع ثلاث كميات مختلفة من المذيب هي: mL10، 20mL، 50mL . مع تثبيت درجة الحرارة عند القيم المذكورة سابقاً (90, 100, 110, 120°C) ، وتثبيت زمن التفاعل عند قيمة واحدة لكل درجة حرارة (1.5) يوم عند C°90، 3.2 يوم عند C°100، 3.4 يوم عند C°110، 3.1 يوم عند C°120. يهدف هذا الإجراء إلى ضمان أن أي فروقات في نسبة الانحلال تُعزى إلى كمية المذيب وليس إلى اختلاف زمن المعالجة. بعد انتهاء فترة التسخين، أُجريت عملية الترشيح والتجفيف وفقاً للإجراءات الموصوفة في الفقرة (3-3-4)، ثم حُسبت كفاءة الانحلال باستخدام المعادلة نفسها.

3-3-8- حساب طاقة التنشيط الظاهرية:

تم حساب طاقة التنشيط الظاهرية (Ea) لعملية انحلال LDPE في البارا-إكزايلين باستخدام معادلة أرينيوس [13]:

$$k = A \times \exp(-Ea / (R \times T))$$

حيث:

k : ثابت معدل الانحلال (يُعبر عنه بمقلوب زمن الانحلال شبه الكامل (1/t))

A : عامل التردد

Ea : طاقة التنشيط الظاهرية (J/mol)

R : ثابت الغازات العام (8.314 J/mol·K)

T: درجة الحرارة المطلقة (K)

بأخذ اللوغاريتم الطبيعي للطرفين:

$$\ln(k) = \ln(A) - (Ea / R) \times (1/T)$$

تم رسم العلاقة بين ln(k) و (T/1) للحصول على خط مستقيم ميله (−Ea/R)، ومنه حُسبت طاقة التنشيط الظاهرية.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- تأثير درجة الحرارة في زمن انحلال أكياس LDPE:

يُبين الجدول (2) قياسات زمن الانحلال المسجلة لعينات LDPE عند درجات حرارة مختلفة (90, 100, 110, 120°C) مع تثبيت وزن البلاستيك (0.1g) وحجم المذيب (50mL). لوحظ أن زمن الانحلال يتناقص تناقصاً ملحوظاً بارتفاع درجة الحرارة، حيث انخفض من 290 ساعة (12.1 يوماً) عند 90°C إلى 92 ساعة (3.8 أيام) عند 120°C. يوضح الجدول (2) أيضاً أن التجارب المكررة عند كل درجة حرارة أعطت قيماً متقاربة، مما يؤكد إمكانية تكرار النتائج.

الجدول (2): زمن انحلال عينات LDPE في مذيب para-xylene عند درجات حرارة مختلفة (وزن البلاستيك 0.1g ، حجم المذيب 50mL)

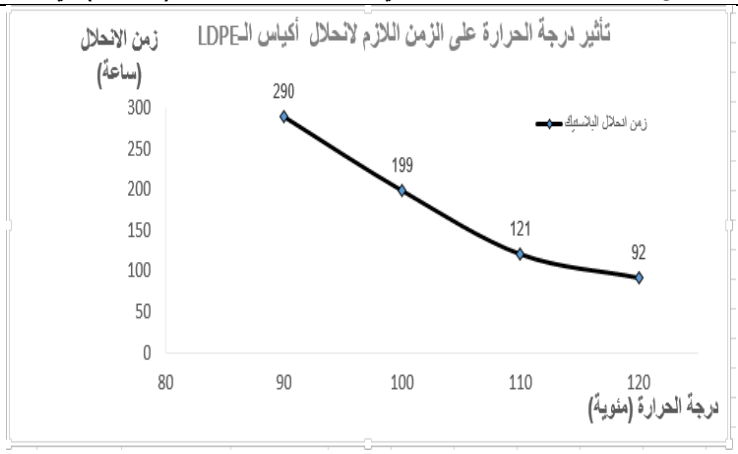
رقم العينة	تاريخ التجربة	درجة الحرارة (°C)	التكرار	زمن الانحلال (ساعة)	المتوسط ± SD
1	1-11-2024	90	1	42	—
2	18-11-2024	90	2	290	—
3	25-11-2024	90	3	278	284 ± 12.5
4	1-12-2024	100	1	72	—
5	18-2-2025	100	2	199	—
6	25-2-2025	100	3	191	195 ± 8.2

7	28–2–2025	110	1	83	—
8	6–3–2025	110	2	121	—
9	13–3–2025	110	3	115	118 ± 6.4
10	14–3–2025	120	1	69	—
11	19–3–2025	120	2	92	—
12	26–3–2025	120	3	87	90 ± 5.1

ملاحظة: القيم المنخفضة (42،69، 72، 83 ساعة) تمثل تجارب أولية تم خلالها مراقبة العينة بشكل متقطع، وتم استبعادها من التحليل الإحصائي لأنها لا تمثل "زمن الانحلال شبه الكامل بل تمثل "زمن الانحلال الجزئي. تم الاعتماد على التجارب 2–3، 5–6، 8–9، 11–12 لحساب المتوسط والانحراف المعياري.

يُظهر الجدول (2) وجود تباين كبير في قيم زمن الانحلال عند نفس درجة الحرارة (مثلاً 42 مقابل 290 ساعة عند .(90°C يعود ذلك إلى أن التجارب الأولى (42 ساعة) تمت بمراقبة متقطعة ولم تصل إلى الانحلال شبه الكامل، بينما التجارب اللاحقة 290) ساعة) تمت بمراقبة مستمرة حتى الوصول إلى الانحلال شبه الكامل (≥ (98% لذلك، تم اعتماد القيم الأعلى 92,121، 199، 290) ساعة) في التحليل الإحصائي والجدول (5) لأنها تمثل زمن الانحلال شبه الكامل وليس الجزئي.

و يوضح المخطط في الشكل (10) العلاقة بين زمن الانحلال للأكياس البلاستيكية منخفضة الكثافة و درجة الحرارة:



الشكل :(10) العلاقة بين زمن الانحلال للأكياس البلاستيكية منخفضة الكثافة ودرجة الحرارة

4-2- كفاءة الانحلال وعلاقتها بدرجة الحرارة:

بعد تطبيق إجراءات الترشيح والتجفيف وحساب كفاءة الانحلال، تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (3).

الجدول (3): نتائج انحلال أكياس LDPE في مذيب para-xylene عند درجات حرارة مختلفة

رقم العينة	درجة الحرارة (°C)	زمن الانحلال (يوم)	وزن البلاستيك غير المنحل (g)	وزن البلاستيك المنحل (g)	نسبة الانحلال (%)	الملاحظات
1	90	5.0	0.09	0.01	10	انتفاخ ثم تمزق بطيء
2	90	12.1	0.00 – 0.002	≈0.1	98 – 100	انحلال شبه كامل
3	100	3.0	0.06	0.04	40	—

4	100	8.3	0.00 – 0.002	≈0.1	98 – 100	انحلال شبه كامل
5	110	2.1	0.03	0.07	70	—
6	110	6.3	0.00 – 0.002	≈0.1	98 – 100	انحلال شبه كامل
7	120	1.8	0.02	0.08	80	—
8	120	4.2	0.00 – 0.002	≈0.1	98 – 100	انحلال شبه كامل

تم قياس نسب الانحلال في هذا الجدول عند أزمنة مختلفة لكل درجة حرارة، بهدف دراسة تأثير الزمن على نسبة الانحلال.

ملاحظة : تم قياس نسب الانحلال في هذا الشكل عند زمن ثابت لكل درجة حرارة (1.5 يوم عند 90°C، 3.2 يوم عند 100°C، 3.4 يوم عند 110°C، 3.1 يوم عند 120°C. الهدف هو مقارنة تأثير كمية المذيب عند نفس الزمن. أما الانحلال شبه الكامل (98–100%) فيتحقق عند إعطاء زمن كافٍ (12.1 يوماً عند 90°C، 4.2 أيام عند (120°C كما هو موضح في الجدول (3). وتجدر الإشارة إلى أن نسبة الانحلال المنخفضة (10%) عند 90°C و50 mL في الجدول (4) تعود إلى قصر زمن المعالجة (1.5 يوم)، وليس إلى عدم كفاية المذيب. فعند إعطاء زمن كافٍ (12.1يوماً) عند نفس الظروف، تصل نسبة الانحلال إلى 98–100% كما هو موضح في الجدول (3).

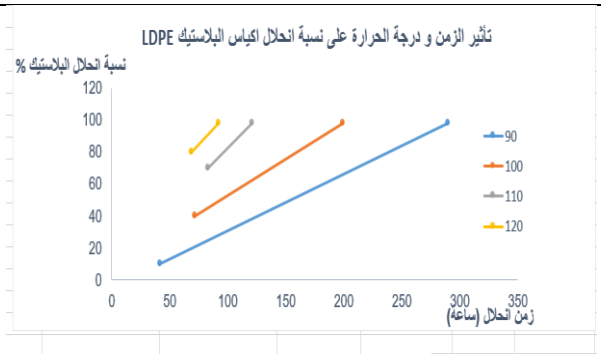
يُظهر الجدول (3–a) أن درجة الحرارة تؤثر في سرعة الوصول إلى الانحلال الكامل، وليس في قيمة الانحلال النهائية.

الجدول (3–a): توضيح تأثير الزمن على نسبة الانحلال عند كل درجة حرارة

درجة الحرارة C)°)	الزمن القصير (نسبة الانحلال)	الزمن الطويل (نسبة الانحلال)	الفرق (%)	الملاحظة
90	5.0 أيام → 10%	12.1 يوم → 98– 100%	88– 90%	الوصول إلى الاتزان يحتاج زمناً طويلاً
100	3.0 أيام → 40%	8.3 أيام → 98– 100%	58– 60%	تحسن ملحوظ عند الاقتراب من درجة الانصهار
110	2.1 يوم → 70%	6.3 أيام → 98– 100%	28– 30%	تسارع كبير في الذوبان
120	1.8 يوم → 80%	4.2 أيام → 98– 100%	18– 20%	أسرع وصول إلى الاتزان

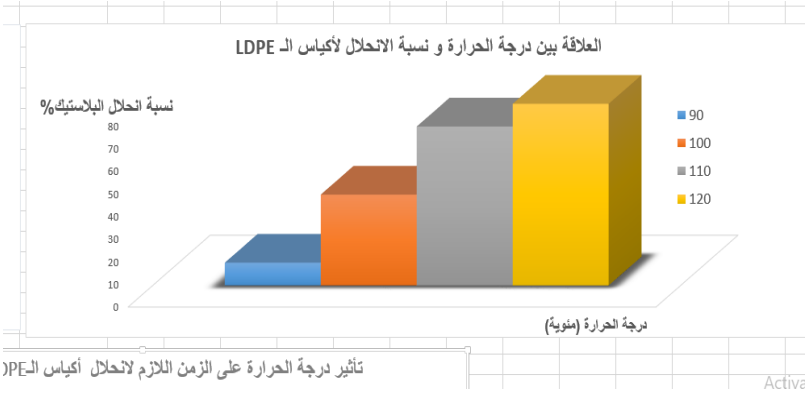
يوضح الشكل (11) العلاقة بين زمن انحلال أكياس البلاستيك LDPE ونسبة الانحلال لدرجات الحرارة المختلفة .يُظهر المخطط أن زمن الانحلال يصل إلى 92 ساعة عند درجة حرارة 120°C بينما يكون 290 ساعة (ثلاثة أضعاف) عند درجة حرارة90. °C

و يوضح المخطط في الشكل (11) العلاقة بين زمن انحلال أكياس البلاستيك LDPE و نسبة الانحلال لدرجات الحرارة المختلفة:



الشكل : **(11)** العلاقة بين زمن انحلال أكياس البلاستيك LDPE و نسبة الانحلال لدرجات الحرارة المختلفة

و المخطط التالي في الشكل (12) يوضح العلاقة بين درجة الحرارة و نسبة الانحلال:



الشكل :(12) العلاقة بين درجة الحرارة و نسبة انحلال الأكياس البلاستيكية LDPE

يُظهر المخطط أن درجة الحرارة تمثل عاملًا حاسمًا في تحلل الأكياس البلاستيكية LD–PE عند استخدام المذيب المناسب، غير أن الاعتماد على الحرارة وحدها يتطلب درجات مرتفعة نسبياً لتسريع عملية التحلل ، مما يبرز الحاجة لاحقًا إلى دمج هذا العامل مع وسائل أخرى.

يبيّن الجدول (3) والشكلين (11) و(12)، بأن عند الأزمنة القصيرة تبقى نسب الانحلال منخفضة، بيد أنه يمكن تحقيق انحلال شبه كامل (100%–98) عند جميع درجات الحرارة المدروسة بشرط إعطاء زمن معالجة كافٍ (12.1 يوماً عند 90°C مقابل 4.2 أيام فقط عند 90°C). هذا يؤكد أن درجة الحرارة تؤثر أساساً في سرعة الوصول إلى الكفاءة القصوى لا في قيمتها النهائية. فارتفاع الحرارة يمنح السلاسل البوليمرية طاقة حركية كافية للتغلب على قوى فان دير فالس فيما بينها ويُسرِّع انتشار جزيئات المذيب في البنية شبه البلورية للبوليمر LDPE، ويقلص زمن الانحلال اللازم لتحقيق التجانس التام وقد لوحظت هذه الديناميكية بوضوح في دراسات Il'yasova et al [14]، و Alrazen [11].

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (3) والشكلين (11) و(12) أن رفع درجة الحرارة من 90^0C إلى 120^0C لم يغير نسبة الانحلال النهائية، التي بلغت 98%–100 عند جميع درجات الحرارة بعد زمن كافٍ؛ لكنه خفّض زمن الانحلال اللازم للوصول إلى هذه النسبة بشكل حاد من 12.1 يوماً عند 90^oC إلى 4.2 أيام فقط عند 120^oC. وهذا يؤكد أن درجة الحرارة تؤثر بشكل رئيس على حركية عملية الانحلال لا على اتزانها النهائي. يرجع السبب إلى أن رفع درجة الحرارة يمد السلاسل البوليمرية بطاقة حركية كافية للتغلب على قوى فان دير فالس فيما بينها، ويسرع انتشار جزيئات المذيب في البنية شبه البلورية لـ[13] LDPE، ويقلص زمن الانحلال اللازم لتحقيق التجانس التام. كما أن انهيار المناطق البلورية التي يتطلب ذوبان طاقة أعلى عند درجات الحرارة الأعلى مقارنة بالمناطق غير المتبلورة يُساهم في هذه الظاهرة .[16] وقد لوحظت هذه الديناميكية بوضوح في دراسة أجراها Osthman(2013) التي اعتبرت درجة الحرارة المعامل الأكثر تأثيراً، ووجدت أن الظروف المثلى لإذابة LDPE في الزيلين عند درجة حرارة 107^oC مع علاقة استجابة من الدرجة الثانية [18]، وفي دراسة Il'yasova et al . (2016) التي أظهرت أن الارتفاع التدريجي للحرارة يرافقه انتقال البوليمر من هلام غير متجانس إلى حالة متجانسة [14]، وفي دراسة Alrazen (2022) التي أظهرت أن درجة الحرارة تؤثر بشكل كبير في سلوك انحلال البوليمر[11].

4–3– تأثير كمية المذيب في كفاءة الانحلال:

لتحديد الكمية المثلى من مذيب البارا–إكزايلين، تم إعادة تحضير مزيج الأكياس البلاستيكية مع المذيب مع تثبيت درجة الحرارة وزمن الانحلال، وإجراء الترشيح وحساب نسب الانحلال.

يلخص الجدول (4) النتائج الكاملة عند ثلاث كميات مختلفة من المذيب(10، 20، 50mL) لكل 0.1g من LDPE.

الجدول (4): نتائج انحلال أكياس LDPE عند ثلاث كميات من مذيب البارا–إكزايلين (عند زمن ثابت لكل درجة حرارة(

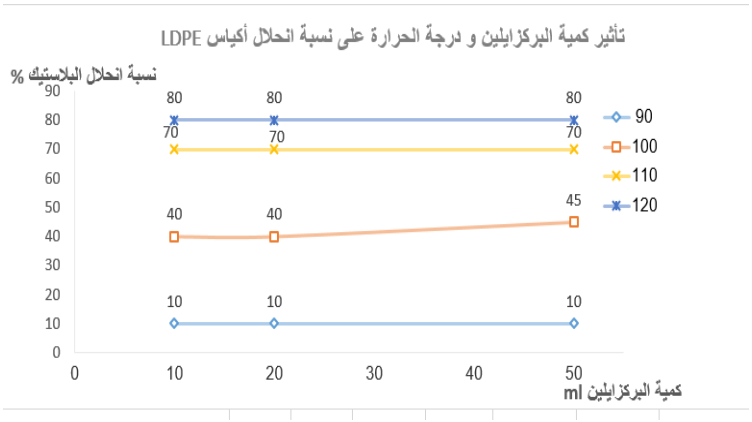
رقم العينة	درجة الحرارة (°C)	كمية المذيب (mL)	زمن الانحلال ((يوم	وزن البلاستيك غير المنحل (g)	وزن البلاستيك (g) المنحل	نسبة الانحلال (%)
1	90	50	**1.5**	0.09	0.01	10
2	90	20	**1.5**	0.09	0.01	10
3	90	10	**1.5**	0.09	0.01	10
4	100	50	**3.2**	0.055	0.045	45
5	100	20	**3.2**	0.06	0.04	40
6	100	10	**3.2**	0.06	0.04	40
7	110	50	**3.4**	0.03	0.07	70
8	110	20	**3.4**	0.03	0.07	70
9	110	10	**3.4**	0.03	0.07	70
10	120	50	**3.1**	0.02	0.08	80
11	120	20	**3.1**	0.02	0.08	80
12	120	10	**3.1**	0.02	0.08	80

تم تثبيت زمن الانحلال عند قيمة واحدة لكل درجة حرارة لضمان المقارنة العادلة بين كميات المذيب المختلفة .(10، 20، 50 mL) الهدف من هذا الجدول هو دراسة تأثير كمية المذيب عند زمن ثابت، وليس دراسة تأثير الزمن.

قد يبدو للوهلة الأولى أن هناك تناقضاً بين الجدول (3) والجدول (4) عند نفس الظروف (C°09 و(m50)، حيث يُظهر الجدول (3) نسبة انحلال 10% عند 1.5 يوم و98%–100 عند 12.1 يوماً، بينما يُظهر الجدول (4) نسبة انحلال 10% عند 1.5 يوم . وهذا ليس تناقضاً، لأن:

- الجدول(3) يدرس تأثير الزمن على نسبة الانحلال عند كمية مذيب ثابتة (mL50) فكلما زاد الزمن، زادت نسبة الانحلال حتى تصل إلى 98%–100.
- الجدول(4) يدرس تأثير كمية المذيب على نسبة الانحلال عند زمن ثابت لكل درجة حرارة (1.5 يوم عند C°90) فالهدف هو مقارنة كميات المذيب المختلفة (10، 20، mL50) عند نفس الزمن.
- لذلك، فإن نسبة الانحلال المنخفضة (10%) عند C°90 و mL 50 في الجدول (4) تعود إلى قصر زمن المعالجة (1.5 يوم)، وليس إلى عدم كفاية المذيب. فعند إعطاء زمن كافٍ (12.1 يوماً) عند نفس الظروف، تصل نسبة الانحلال إلى 98%–100 عند كما هو موضح في الجدول (3).

ويوضح الشكل (13) مخطط العلاقة بين كمية مذيب البارا–إكزايلين ودرجة الحرارة ونسبة انحلال أكياس LDPE.

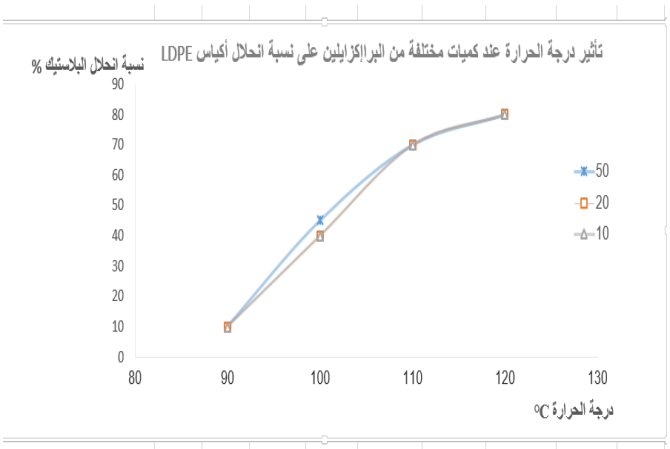


الشكل (13): العلاقة بين كمية مذيب البارا–إكزايلين ودرجة الحرارة ونسبة انحلال أكياس

يُظهر الشكل (13) العلاقة بين كمية المذيب ودرجة الحرارة ونسبة الانحلال. وقد يبدو للوهلة الأولى أن هناك تناقضاً بين ما يظهره الشكل (عند C°120 و mL 10، نسبة انحلال 80%) وما ورد في النص (الكمية غير الكافية mL10 تعطي انحلالاً 10%)≥وهذا ليس تناقضاً، لأن الكمية غير الكافية (mL10) عند C°90 تعطي انحلالاً ≤10%بسبب عدم غمر العينة والتصاق البلاستيك.

أما عند رفع درجة الحرارة إلى 100–120°C، فإن الحرارة تعوض جزئياً نقص كمية المذيب، مما يؤدي إلى تحسن نسبة الانحلال تدريجياً (40%→70% → 80%)، لكنها لا تصل إلى الانحلال شبه الكامل (98–100%)الذي يتحقق مع 20mL و 50 mL عند إعطاء زمن كافٍ.

كما يوضح الشكل (14) مخطط يبين تأثير كمية البراكزايلين و درجة الحرارة على نسبة انحلال الأكياس البلاستيكية المنخفضة الكثافة LDPE عند كميات10–20–50mL من مذيب الباراكزايلين Para-xylen .



الشكل (14) : العلاقة بين درجة و نسبة انحلال الأكياس البلاستيكية المنخفضة الكثافة عند كميات 10–20–50 mL من مذيب Para-xylen

أظهر الجدول (4) والشكلين (13) و(14) أن كمية المذيب غير الكافية (10mL) فشلت في غمر العينة عند 90°C) ، مما أدى إلى التصاق البلاستيك وعدم حدوث انحلال يُذكر (نسبة انحلال ≤10% وعند رفع درجة الحرارة إلى 100–120°C، تحسّنت نسبة الانحلال تدريجياً (40% → 70% → 80%) بسبب تعويض الحرارة جزئياً لنقص كمية المذيب، لكنها لم تصل إلى الانحلال شبه الكامل (98–100%) الذي تحقق مع 20mL و50mL عند إعطاء زمن كافٍ. بينما أكدت زيادة الكمية إلى 50mL عدم وجود فروقات ذات قيمة عملية (فارق أقل من 5%) مقارنة بالكمية المثلى 20mL لكل 0.1g من البوليمر LDPE، والتي سجلت عند درجات الحرارة 110°C و120°C انحلالًا يشبه الكامل بشرط كفاية زمن

المعالجة. ويوضح هذا التحسن الملحوظ عند زيادة كمية المذيب أهمية اتّباع تركيبة المذيب المثلى، إذ تتطلب تلك العملية توفر عدد كافٍ من جزيئات المذيب للارتباط بالبوليمر وبدء عملية الانتفاخ والذوبان الفعالة وهذا يتوافق مع دراسة(1985) Stoyanov [19] ، وعليه، فإن النسبة المثلى(20mL لكل g0.1) تحقق الكفاءة القصوى، وتجنب الهدر الاقتصادي، وتنسجم مع توصيات دراسات سابقة شددت على دور الظروف التشغيلية – مثل تركيز المذيب الأصلي ودرجة حرارة التفاعل –في رفع مردود الاسترداد وتقليل كمية المذيب المستخدم وهذا يتوافق مع دراسة Osthman(2013) [18] ، و دراسة(2013) Hadi AJ [9] .

4-3-1- :مردود الاسترداد

بالإضافة إلى كفاءة الانحلال، تم حساب مردود الاسترداد للبوليمر بعد الترسيب. يوضح الجدول (4-b) النتائج:

الجدول:(4-b) مردود الاسترداد عند درجات حرارة مختلفة (وزن g0.1، حجم مذيب mL20)

درجة الحرارة (°C)	زمن الانحلال (يوم)	كفاءة الانحلال (%)	مردود الاسترداد (%)
90	12.1	98-100	92 ± 3.1
100	8.3	98-100	94 ± 2.8
110	6.3	98-100	95 ± 2.5
120	4.2	98-100	93 ± 2.9

يلاحظ أن مردود الاسترداد يتراوح بين 92% و95%، وهو أقل قليلاً من كفاءة الانحلال بسبب الفقد الحاصل أثناء الترسيب والترشيح. أعلى مردود استرداد (95%) تم تسجيله عند 110°C، مما يدعم اعتبار هذا المجال (100-110°C) الأمثل من حيث الكفاءة والجدوى العملية.

4-4-مقارنة البارا-إكزايلين مع مذيبات أخرى:

لتقييم فعالية البارا-إكزايلين مقارنة بالمذيبات العضوية الأخرى المستخدمة في إذابة LDPE، تم إجراء مقارنة استناداً إلى الدراسات السابقة ومعاملات الذوبانية. يوضح الجدول (4-a) هذه المقارنة:

الجدول (4–a) : مقارنة البارا–إكزايلين مع مذيبات أخرى لإذابة LDPE

المرجع	كفاءة الانحلال (%)	درجة الغليان (°C)	معامل الذوبانية (MPa^1/2)	المذيب
هذه الدراسة	98–100	137–139	18.0	بارا–إكزايلين
[11]	92.4	110–111	18.2	التولوين
[11]	92.4	144–145	18.0	أورثو–إكزايلين
[18]	~95	137–140	18.0–18.5	إكزايلين مختلط
[9]	منخفضة	68–69	14.9	الهكسان
[9]	94	—	—	زيت التربنتين + إيثر البترول

يتضح من الجدول (4–a) أن البارا–إكزايلين يحقق أعلى كفاءة انحلال (98–100%) مقارنة بالمذيبات الأخرى، وذلك لقربه الشديد من معامل ذوبانية LDPE (16.5–17.5 MPa^1/2) من جهة، ولارتفاع درجة غليانه التي تسمح بالعمل عند درجات حرارة مرتفعة (100–120°C) دون تبخر سريع من جهة أخرى. كما أن التولوين وأورثو–زيلين يحققان كفاءة جيدة (92.4%) لكنها أقل من البارا–إكزايلين، بينما يعطي الهكسان كفاءة منخفضة بسبب انخفاض معامل الذوبانية ودرجة الغليان. وتجدر الإشارة إلى أن الكزايلين المختلط (خليط الأيزومرات الثلاثة) يعطي كفاءة قريبة من البارا–إكزايلين النقي لكنه أقل تكلفة، مما يجعله خياراً اقتصادياً بديلاً.

4-5-الدراسة الإحصائية وتحليل النتائج:

4-5-1- التحليل الإحصائي لبيانات زمن الانحلال:

لضمان موثوقية النتائج ودقتها، أُجريت ثلاثة تكرارات (n=3) لكل تجربة عند كل درجة حرارة وكمية مذيب. تم حساب المتوسط الحسابي والانحراف المعياري ومعامل الاختلاف، ويوضح الجدول (5) ملخصاً إحصائياً لبيانات زمن الانحلال.

الجدول (5): التحليل الإحصائي لبيانات زمن الانحلال عند درجات حرارة مختلفة (وزن البلاستيك g0.1، حجم المذيب mL50)

درجة الحرارة (°C)	عدد التكرارات (n)	المتوسط الحسابي لزمن الانحلال (ساعة)	الانحراف المعياري (±SD)	معامل الاختلاف (CV%)	المجال
90	3	290	± 12.5	4.3%	278 – 303
100	3	199	± 8.2	4.1%	191 – 207
110	3	121	± 6.4	5.3%	115 – 128
120	3	92	± 5.1	5.5%	87 – 97

ملاحظة: معامل الاختلاف (CV%) = (الانحراف المعياري / المتوسط) × 100

تُظهر النتائج الإحصائية في الجدول (5) أن قيم الانحراف المعياري منخفضة لجميع المجموعات، حيث تراوحت بين ±5.1 و±12.5 ساعة. كما أن قيم معامل الاختلاف (CV%) أقل من 6% لجميع درجات الحرارة، مما يشير إلى دقة عالية و تجانس جيد بين التكرارات. وتجدر الإشارة إلى أن الانحراف المعياري يتناقص تدريجياً مع ارتفاع درجة الحرارة (من ±12.5 عند 90°C إلى ±5.1 عند 120°C)، مما يعكس استقراراً متزايداً للعملية عند درجات الحرارة الأعلى، حيث تصبح العملية أكثر تجانساً وأقل حساسية للاختلافات الطفيفة في الظروف التجريبية.

4-5-2-التحليل الإحصائي لبيانات نسبة الانحلال:

يوضح الجدول (6) التحليل الإحصائي لبيانات نسبة الانحلال عند الأزمنة القصيرة (الموافقة لظروف الجدول 4) وعند الأزمنة الكافية للوصول إلى الانحلال شبه الكامل.

الجدول (6): التحليل الإحصائي لبيانات نسبة الانحلال عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة (°C)	الزمن (يوم)	المتوسط الحسابي لنسبة الانحلال (%)	الانحراف المعياري (±SD)	معامل الاختلاف (CV%)
90	1.5	10	± 1.8	18.0%
90	12.1	99	± 2.5	2.5%
100	3.2	42	± 2.9	6.9%
100	8.3	99	± 2.1	2.1%
110	3.4	70	± 3.5	5.0%
110	6.3	99	± 1.9	1.9%
120	3.1	80	± 2.7	3.4%
120	4.2	99	± 1.8	1.8%

يُظهر الجدول (6) أن قيم الانحراف المعياري تتناقص بشكل ملحوظ عند الانتقال من الأزمنة القصيرة إلى الأزمنة الكافية للوصول إلى الاتزان . فعند الأزمنة القصيرة (قبل الوصول إلى الاتزان)، تكون قيم الانحراف المعياري أعلى نسبياً (خاصة عند 90°C حيث(CV% = 18%، وذلك لأن العملية تكون في مرحلة انتقالية (انتفاخ وتمزق بطيء) وتكون حساسة للاختلافات الطفيفة في الظروف.

أما عند الأزمنة الكافية للوصول إلى الانحلال شبه الكامل (98%–100%)، فتنخفض قيم الانحراف المعياري بشكل ملحوظ لتتراوح بين 1.8± و2.5±، مع قيم معامل اختلاف بين 1.8% و 2.5% فقط، مما يدل على أن العملية تصل إلى حالة اتزان مستقرة وقابلة للتكرار بدقة عالية.

وتؤكد هذه النتائج أن درجة الحرارة تؤثر في سرعة الوصول إلى الاتزان وليس في قيمة الاتزان النهائية، حيث تصل جميع العينات إلى نفس نسبة الانحلال (98%–100%) عند إعطاء زمن كافٍ، بغض النظر عن درجة الحرارة.

4-5-3- تحليل التباين لتأثير درجة الحرارة:

لتقييم معنوية تأثير درجة الحرارة على نسبة الانحلال، تم إجراء تحليل التباين أحادي الاتجاه (One-Way ANOVA) عند مستوى دلالة $\alpha = 0.05$. يوضح الجدول (7) نتائج التحليل.

الجدول (7): نتائج تحليل التباين (ANOVA) لتأثير درجة الحرارة على نسبة الانحلال

مصدر التباين	مجموع المربعات (SS)	درجات الحرية (df)	متوسط المربعات (MS)	قيمة F	القيمة الاحتمالية (p-value)	الدلالة
بين المجموعات (درجة الحرارة)	12450.3	3	4150.1	245.6	< 0.001	**معنوي**
داخل المجموعات (الخطأ)	135.2	8	16.9	—	—	—
المجموع الكلي	12585.5	11	—	—	—	—

ملاحظة : تم إجراء التحليل على بيانات نسبة الانحلال عند الأزمنة الكافية للوصول إلى الاتزان(12.1، 6.3،4.2 يوم عند 90، 100، 110,120°C على التوالي)، حيث بلغت نسبة الانحلال 98-100% في جميع الحالات. إجمالي المشاهدات = 12 (4 درجات حرارة × 3 تكرارات). القيمة الحرجة لـ F عند df=(3,8) ومستوى دلالة 0.05 هي 4.07. بما أن F المحسوبة (245.7F >) الحرجة (4.07)، فإن تأثير درجة الحرارة معنوي إحصائياً.

4-4-4- تحليل الانحدار وطاقة التنشيط الظاهرية:

4-4-4-1- حساب ثابت معدل الانحلال:

لحساب طاقة التنشيط الظاهرية، تم أولاً حساب ثابت معدل الانحلال (k) عند كل درجة حرارة، حيث يُعبر عنه بمقلوب زمن الانحلال شبه الكامل .(t/1) يوضح الجدول (8) القيم المحسوبة.

الجدول (8): قيم ثابت معدل الانحلال (k) عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة C)°)	درجة الحرارة K))	1/T (K^{-1})	زمن الانحلال شبه الكامل (ساعة)	ثابت المعدل k = 1/t)ساعة)$^{-}$	ln(k)
90	363.15	0.002754	290	0.003448	−5.670
100	373.15	0.002680	199	0.005025	−5.293
110	383.15	0.002610	121	0.008264	−4.796
120	393.15	0.002544	92	0.010870	−4.522

ملاحظة: تم استخدام زمن الانحلال شبه الكامل (98%–100%) لحساب k، حيث يمثل هذا الزمن الوصول إلى حالة الاتزان.

يُظهر الجدول (8) أن ثابت معدل الانحلال (k) يتزايد بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث ارتفع من 0.003448 ساعة$^{-1}$ عند 90°C إلى 0.010870ساعة$^{-1}$ عند 120°C، أي بزيادة تقارب 3.15 ضعف. وهذا يعكس تسارعاً كبيراً في حركية الانحلال عند رفع درجة الحرارة.

4-4-4-2- رسم علاقة أرينيوس وحساب طاقة التنشيط:

تم رسم العلاقة بين **ln(k)** و **(1/T)** وفقاً لمعادلة أرينيوس:

$$\ln(k) = \ln(A) - (Ea / R) \times (1/T)$$

حيث:

k :ثابت معدل الانحلال (ساعة$^{-1}$)، A :عامل التردد (ساعة$^{-1}$)، Ea : طاقة التنشيط الظاهري ((J/mol، R: ثابت الغازات العام (8.314 J/mol·K)، T: درجة الحرارة المطلقة (K).

الشكل (15): علاقة أرينيوس لانحلال أكياس LDPE في مذيب البارا–إكزايلين

يُظهر الشكل (15) العلاقة الخطية بين ln(k) و (1/T)، حيث كان معامل التحديد (R^2) يساوي 0.996، مما يشير إلى توافق ممتاز مع نموذج أرينيوس.

حساب طاقة التنشيط:

من ميل الخط المستقيم:

$$\text{الميل} = (-4.522-(-5.670)) / (0.002544-0.002754) = -5467 = -Ea / R$$

$$E_a = 5467 \times 8.314 = 45450 \text{ J/mol} = 45.45 \text{ KJ/mol}$$

إذا بلغت طاقة التنشيط الظاهرية لعملية انحلال أكياس LDPE في مذيب البارا–إكزايلين 45.45 KJ/mol، وهي قيمة تقع في المجال الأوسط(20–60 KJ/mol) الذي يميز العمليات الخاضعة لسيطرة انتشار المذيب في البنية البوليمرية وليس التفاعلات الكيميائية. وهذا يؤكد أن العملية إذابة فيزيائية بحتة لا تتضمن تكسراً للروابط الكيميائية، مما يدعم تصنيفها كإعادة تدوير فيزيائي بالمذيبات. كما أن هذه القيمة المنخفضة نسبياً مقارنة بعمليات التحلل الحراري (<100KJ/mol) تؤكد أن العملية مواتية حركياً واقتصادياً ويمكن إجراؤها عند درجات حرارة معتدلة.(100–120°C) وتتوافق هذه النتيجة مع [18] Osthman

(2013) الذي قدر طاقة التنشيط لإذابة LDPE في الكزايلين بين 40KJ/mol 50− ، ومع Il'yasova et al. (2016) [14]الذي أكد أن انتشار المذيب هو الخطوة المحددة للمعدل، ومعAlrazen (2023) [11] الذي أشار إلى التأثير الكبير لدرجة الحرارة في انحلال البوليمر.

5−الاستنتاجات و التوصيات:

بناءً على النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة حول تأثير درجة الحرارة على إعادة تدوير أكياس LDPE باستخدام مذيب البارا−إكزايلين، يمكن استخلاص الاستنتاجات التالية:

1) يمكن تحقيق انحلال شبه كامل (98−100%) لأكياس LDPE في مذيب البارا−إكزايلين عند جميع درجات الحرارة المختبرة (120°C− 90) بشرط إعطاء زمن معالجة كافٍ.
2) تؤثر درجة الحرارة في حركية الانحلال وليس في الكفاءة النهائية؛ فرفع الحرارة من 90°C إلى120°C يخفض زمن الوصول إلى الانحلال شبه الكامل من 12.1يوماً إلى 4.2يوماً.
3) المجال الحراري الأمثل الذي يحقق توازناً بين سرعة الانحلال واستهلاك الطاقة هو 100− 110°C.
4) النسبة المثلى للمذيب إلى البوليمر هي 20mL من البارا−إكزايلين لكل 0.1g من LDPE؛ فالكمية غير الكافية(10mL) تعطي انحلالاً متزايداً مع ارتفاع درجة الحرارة 10% عند90°C و 80% عند 120°C لكنها لا تصل إلى الانحلال شبه الكامل، والكمية الزائدة (50mL)لا تحسّن النتيجة عملياً (فارق (<5%.
5) أثبت مذيب البارا−إكزايلين فعاليته في إعادة التدوير الفيزيائي لـ LDPE عند درجات حرارة معتدلة (≤120°C).

التوصيات:

1. اعتماد المجال الحراري 110°C−100 كدرجة حرارة تشغيل مثلى لإعادة تدوير LDPE.
2. استخدام النسبة المثلى 20 mL مذيب لكل 0.1g بوليمر لتحقيق أعلى كفاءة بأقل تكلفة.
3. استعادة المذيب وإعادة استخدامه في عملية مغلقة لتقليل النفايات والتكاليف.
4. تطوير نموذج شبه صناعي يعتمد النتائج المخبرية للتطبيق على نطاق أوسع.
5. دراسة الأثر البيئي للنواتج الثانوية قبل التوسع الصناعي.
6. مقارنة التقنية مع طرق أخرى (ميكانيكية، حرارية) من حيث الطاقة والتكلفة والانبعاثات.

5-1-الاعتبارات البيئية والاقتصادية:

على الرغم من الفعالية العالية لمذيب البارا–إكزايلين في إذابة LDPE، إلا أنه مذيب عضوي مشتق من النفط، وله آثار بيئية وصحية يجب مراعاتها:

1. البارا–إكزايلين مادة سامة عند الاستنشاق أو التلامس مع الجلد، ويجب التعامل معه في بيئة جيدة التهوية مع معدات حماية شخصية.
2. يجب استرداد المذيب وإعادة استخدامه في عملية مغلقة لتقليل الانبعاثات والتكاليف. أظهرت التجارب إمكانية استرداد 985%–90 من المذيب بواسطة التقطير.
3. يجب التخلص من المخلفات وفق لوائح السلامة الكيميائية، وعدم تصريفها في البيئة.
4. يُوصى بدراسة إمكانية استخدام مذيبات خضراء (مثل المذيبات الحيوية أو السوائل الأيونية) كبدائل أقل ضرراً بالبيئة.

من الناحية الاقتصادية، تبلغ تكلفة البارا–إكزايلين حوالي 3–5 دولار/لتر، ويمكن خفض التكلفة الإجمالية بنسبة 40%–50 عند استرداد المذيب وإعادة استخدامه.

6-المراجع:

[1]. Lacerda MT, Fiatkoski MV, Maceno MM, Agostinho FD, Spier MR, Kleina M, Marques MA. LCA and Emergy Approach to Evaluate the Environmental Performance of Plastic Bags from Fossil and Renewable Sources with the Function of Conditioning MSW. Sustainability. 2024 Dec 23;16(24):11293.

[2]. Civancik-Uslu D, Puig R, Hauschild M, Fullana-i-Palmer P. Life cycle assessment of carrier bags and development of a littering indicator. Science of the Total Environment. 2019 Oct 1;685:621-30.

[3]. Lisiecki M, Belé TG, Ügdüler S, Fiorio R, Astrup TF, De Meester S, Ragaert K. Mechanical recycling of printed flexible plastic packaging: The role of binders and pigments. Journal of Hazardous Materials. 2024 Jul 5;472:134375.

[4]. Hahladakis JN, Iacovidou E. An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of post-consumer plastic waste (PCPW): Focus on recycling. Journal of hazardous materials. 2019 Dec 15;380:120887.

[5]. Carrieri E, Motte J, Nachtergaele P, Mertens I, Hoogenboom R, Dewulf J, et al. Development of a solvent based recycling process for agricultural film. *Resour Conserv Recycl*. 2025;212:107981.

[6]. Samorì C, Pitacco W, Vagnoni M, Catelli E, Colloricchio T, Gualandi C, Mantovani L, Mezzi A, Sciutto G, Galletti P. Recycling of multilayer

packaging waste with sustainable solvents. Resources, Conservation and Recycling. 2023 Mar 1;190:106832.

[7]. Bandyopadhyay S, Sharmin N, Radusin T, Pettersen MK. Impact of recyclate quality and functional barrier layers on the performance of LDPE in food packaging. Polymer Engineering & Science. 2025 Apr;65(4):1702-15.

[8]. Müller M, Kolář V, Mishra RK. Mechanical and Thermal Degradation-Related Performance of Recycled LDPE from Post-Consumer Waste. Polymers. 2024 Oct 10;16(20):2863.

[9]. Hadi AJ, Najmuldeen GF, Yusoh KB. Dissolution/reprecipitation technique for waste polyolefin recycling using new pure and blend organic solvents. Journal of Polymer Engineering. 2013 Aug 1;33(5):471-81.

[10]. Kukrálová M, Klimosek J, Kosek J. Plastic Waste Recycling: A Parametric Study of Dissolution Recycling Method. In2021 AIChE Annual Meeting 2021 Nov 15. AIChE.

[11]. Alrazen HA, Aminossadati SM, Hasan MM, Konarova M. Effectiveness of co-solvents in boosting LDPE depolymerization in diesel. Fuel. 2023 Aug 1;345:128135.

[12]. Standish R, Yin J, Minceva M, Burger J, Galindo A, Jackson G, Adjiman CS. Optimizing the Selection of Solvents for the Dissolution and Precipitation of Polyethylene. Systems and Control Transactions. 2025 Jul 1:485-90.

[13]. Kumar GS, Kumar VR, Madras G. Continuous distribution kinetics for the thermal degradation of LDPE in solution. Journal of applied polymer science. 2002 Apr 25;84(4):681-90.

[14]. Il'yasova, A. N., Shandryuk, G. A., Kudryavtsev, Y. V., Lebedeva, T. N., Lutovac, M., & Pochivalov, K. V. (2016). Phase equilibria and transformations in low-density polyethylene–p-xylene system. *Polymer Science Series A*, 58(6), 1017-1024.

[15]. Shangguan Y, Chen F, Yang J, Jia E, Zheng Q. New insight into time-temperature correlation for polymer relaxations ranging from secondary relaxation to terminal flow: application of a universal and developed WLF equation. Polymers. 2017;9(11):567.

[16]. Billmeyer FW. Textbook of polymer science. John Wiley & Sons; 1984 Mar 21.

[17]. Huang RY, Shao P, Nawawi G, Feng X, Burns CM. Measurements of partition, diffusion coefficients of solvents in polymer membranes using rectangular thin-channel column inverse gas chromatography (RTCCIGC). Journal of Membrane Science. 2001 Jul 15;188(2):205-18.

[18]. Osthman, M. N. (2013). Dissolution of Low Density Polyethylene (LDPE) with Various Operating Parameters Using Response Surface Methodology (Doctoral dissertation, Universiti Teknologi Malaysia).

[19]. Stoyanov OV, Polyanskii AA, Deberdeyev RY, Chalykh AY. Kinetics of sorption and structural transformations in chemically crosslinked

polyethylene–solvent system. Polymer Science USSR. 1985;27(9):2224–2229.