

امتزاز بعض أيونات المعادن الثقيلة على سطح طفلة مدينة درنة - ليبيا

إبراهيم علي الصرصور⁽¹⁾

محمد علي قاسم⁽²⁾

صابر السيد منصور⁽²⁾

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v20i1.825>

الملخص

تعد طفلة الكاولينيت من المواد رخيصة الثمن وتتواجد بوفرة كبيرة كما أن لها خواص سطحية مميزة تجعلها من المواد المازة الجيدة لذا تم أخذ عينات من طفلة الكاولينيت من مدينة درنة ومعالجتها حرارياً عند درجة حرارة الغرفة و 200 و 500 درجة مئوية . ولدراسة امتزاز العناصر الثقيلة على سطح الطفلة تم تحضير محاليل مائية من بعض أملاح الفلزات (النحاس ، النيكل والخرصين) وأظهرت نتائج أيزوثرم الإمتزاز أن السعة القصوى للإمتزاز هي 672 ، 620 و 589 (ppm) لأيونات النحاس والنيكل والخرصين على الترتيب بالنسبة لعينة الطفلة غير المعالجة حرارياً ، وكانت 672 ، 500 و 459 (ppm) لعينة الطفلة المعالجة عند 200 درجة مئوية وكانت 427 ، 401 و 333 (ppm) لعينة الطفلة المعالجة عند 500 درجة مئوية . ومن خلال الدراسة كان ترتيب إمتزاز أيونات العناصر على الصورة التالية : النحاس < النيكل < الخرصين كما أن عينة الطفلة غير المعالجة حرارياً أظهرت أعلى امتزاز وبمقارنة أيزوثرمات الإمتزاز لكل من فرندلك ولانجمير أظهرت النتائج أن امتزاز هذه العناصر يتبع أيزوثرم لانجمير نظراً لأنه يظهر أقل حيود .

(1) قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا ، ص.ب. 919 .

(2) كلية الصيدلة ، جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا ، ص.ب. 919 .

© المؤلف (المؤلفون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)

المقدمة

تلوث المياه بالعناصر الثقيلة مثل الحديد، الكوبلت، الرصاص، النحاس،... إلخ بصورة كبيرة لأسباب متعددة مثل تآكل أنابيب المياه المدفونة في باطن الأرض، عوامل التعرية، مياه الصرف الصناعي بما تحمله من كثير من الملوثات⁽¹⁾ لقد بذلت جهود كثيرة لمعالجة تلوث المياه وتجنب مخاطرها على النبات والحيوان والإنسان⁽²⁻³⁾. وهناك طرق متعددة للتخلص من المعادن الثقيلة من مياه الشرب الملوثة ومياه الصرف الصحي والصناعي من هذه الطرق الترسيب، الفصل بالأغشية، التبادل الأيوني، التعويم والامتزاز⁽⁴⁻⁸⁾ تعد التكلفة الاقتصادية للمادة المازة من أهم العوامل المحددة لعملية الامتزاز، ومن ثم من الأفضل البحث عن مواد مازة تتوفر بسهولة ولها خصائص سطحية مميزة مثل سعة الامتزاز العالية وانخفاض التكلفة وسهولة التخلص منها بعد عملية الامتزاز، وهناك العديد من المواد تتوفر فيها هذه الشروط من أهمها طفلة الكاولينيت. كما أن هناك العديد من الدراسات التي أجريت على إمتزاز أيونات العناصر الثقيلة على سطح الكاولينيت⁽⁹⁻¹⁰⁾ ولقد أجريت دراسات على خواص التبادل الأيوني لسطح الكاولينيت⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. وتعتمد سعة التبادل الأيوني على نوع العنصر ونوع المادة المازة وظروف التفاعل. ويعتبر الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل المحددة لسعة الامتزاز لذلك يتم ضبطه في حدود من 4-7 لأن ارتفاع

الرقم الهيدروجيني عن ذلك قد يؤدي إلى ترسيب العنصر تحت الدراسة⁽¹²⁾. ترتبط ميكانيكية الإمتزاز لهذه العناصر على نوع قوى الإمتزاز التي تربط المعدن بسطح الكاولينيت فيزيائياً أو كيميائياً. والهدف من هذه الدراسة هو دراسة الخواص السطحية من ناحية الإمتزاز لطفلة الكاولينيت المنتقاة من مدينة درنة بالجمهورية العظمى ثم تطبيق أيزوثيرم لانجمير وفرندلك ومقارنتهما لمعرفة أيهما ينطبق تماماً على عملية الإمتزاز للعناصر تحت الدراسة (النحاس، النيكل والخارصين).

المواد وطرق البحث

1- تجهيز عينات الطفلة

تم أخذ عينات الطفلة من مدينة درنة وغربلتها إلى 0.1 إلى 0.2 ملليمتر، وتقسيماً إلى ثلاثة أجزاء تم حرق الجزء الأول عند 200 درجة مئوية لمدة ساعتين والجزء الثاني عند 500 درجة مئوية في نفس المدة والجزء الثالث عند درجة حرارة الغرفة وتم الإشارة لهم بالرموز Clay-R, Clay-200, Clay-500.

2- المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة

تم تحضير عينات من كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، كلوريد النيكل $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، وكلوريد الزنك ZnCl_2 مذابة في مياه منزوعة

- الأيونات وبدرجة تركيز 0.1 مولاري لجميع العينات .
يتم حساب نسبة الإزالة لكل أيون U% باستخدام المعادلة :

$$U\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

حيث C_o التركيز الابتدائي لأيون الفلز ، C_e التركيز النهائي لنفس الأيون بوحدة حجم/ لتر .

4- أيزوثرم الإمتزاز

تم تطبيق كل من أيزوثرم لانجمير وأيزوثرم فرنلدك على العينات تحت الدراسة للوقوف على معرفة إلى أي نوع منهما تنتمي هذه الدراسة .

النتائج والمناقشة

1- تحليل عينات الطفلة

يوضح الجدول رقم (1) نتائج تحليل الأشعة السينية لعينة الطفلة تحت الدراسة معبرا عنها بجزء في المليون من أكسيد العنصر باستخدام جهاز X-Ray Fluorescence, Model 2400, Philips, USA .

جدول 1 نتائج تحليل عينة الطفلة (جزء في المليون من أكسيد العنصر)

العينة	Fe	Ti	Mg	Ca	Al	Na	K	Si
الطفلة	3.9	1.9	0.7	12.4	7.1	0.6	1.0	25.1

- 2- نسبة الإزالة U% معلومة من الطفلة (0.2 جم) ويوضح الجدول رقم لمعرفة السعة القصوى للإزالة U% لعينات الطفلة تؤخذ تركيبات مختلفة من أيون الفلز مع كمية U% مع عينات الطفلة تحت الدراسة .

3- تقنية الإمتزاز المستخدمة في الدراسة

تعتمد هذه التقنية على المراحل التالية:

- توزن كمية مناسبة من الطفلة (0.2 جم) وتوضع في زجاجة من البولي إيثيلين سعة 100 مل .
- يضاف للزجاجة حجوم مختلفة من محلول الفلز وتكمل بالماء منزوع الأيونات إلى 50 مل .
- تغطي الزجاجة وتوضع على الهزاز لمدة 3 ساعات وعند درجة حرارة الغرفة .
- بعد انتهاء زمن الاهتزاز اللازم يتم ترشيح العينة وأخذ 5 مل من الرشيح ومعايرتها عن طريق تفاعلات تكوين المترابكات باستخدام محلول EDTA 0.05 M .

جدول 2 نسبة الإزالة لأيونات العناصر الثقيلة على سطح الطفلة

المادة المازة أيون العنصر الممتز	Clay-R			Clay-200			Clay-500		
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
تركيز الأيون قبل الإمتزاز	610	802	662	423	530	622	409	479	506
تركيز الأيون بعد الإمتزاز	85	100	62	60	75	83	96	95	89
تركيز الأيون الممتز	525	702	600	363	455	539	313	384	417
نسبة الإزالة %	86	87.5	91	85.8	85.8	86.7	76.5	80.2	82.4

وأول هذه الأيزوثرمات التي تم دراستها أيزوثرم لانجمير (Langmuir) والذي يمكن توضيحه بالعلاقة :

$$q_e = (K_L \cdot C_e) / (1 + a_L \cdot C_e) \quad (1)$$

ويمكن تحويل العلاقة السابقة إلى معادلة خطية كما يلي

$$C_e/q_e = 1/K_L + (a_L/K_L)C_e \quad (2)$$

ويرسم العلاقة بين C_e/q_e و C_e ويمكن حساب ثوابت لانجمير a_L , K_L ، ويوضح شكل رقم (2) العلاقة بين C_e/q_e و C_e والتي تعطى خطأ مستقيماً خلال قيم مختلفة من التركيز، ومن الشكل الناتج يمكن حساب الثوابت a_L , K_L كما يتضح من جدول رقم (3) وتمثل القيمة q_{max} القيمة القصوى للإمتزاز للعينات تحت الدراسة .

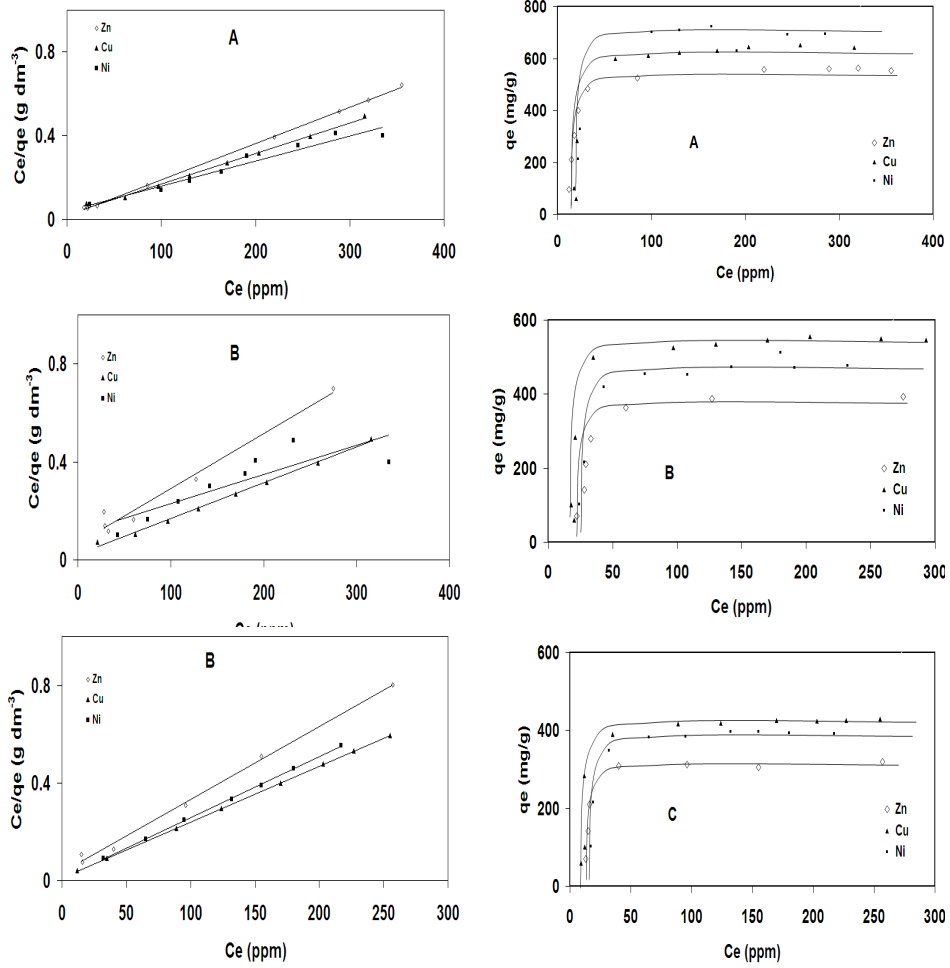
الخاصية الهامة لأيزوثرم لانجمير يمكن التعبير عنها بقيمة R طبقاً للمعادلة رقم (3) التالية :

$$R = 1 / (1 + a_L \cdot C_{ref}) \quad (3)$$

ومن النتائج الموضحة في الجدول رقم (2) نجد أن أيون عنصر النحاس هو أكثر الأيونات إمتزازاً كما أن الأيونات تأخذ الترتيب التالي النحاس < النيكل < الخارصين، هذا بالإضافة إلى أن عينة الطفلة غير المعالجة حرارياً Clay-R أظهرت إمتزازاً لأيونات العناصر تحت الدراسة أعلى من العينات المعالجة وقد يعود ذلك إلى إنخفاض مساحة سطح العينات المعالجة حرارياً (10).

3- أيزوثرم الإمتزاز

تم قياس أيزوثرم الإمتزاز عند درجة حرارة الغرفة (20 درجة مئوية) للأيونات تحت الدراسة على سطح الطفلة (Clay-R, Clay-200 and Clay-500) والشكل رقم (1) يبين أيزوثرمات الإمتزاز لكل عينة، ويعتبر تحليل هذه الأيزوثرمات من الأهمية بمكان لمعرفة إلى أي نظام ينطبق أيزوثرم العينات تحت الدراسة .



شكل 1 أيزوترم إمتزاز أيونات العناصر على سطح الطفلة Clay-500 (C) و Clay-200 (B) و Clay-R (A) شكل 2 أيزوترم لانجيمير لإمتزاز أيونات العناصر على سطح الطفلة Clay-500 (C) و Clay-200 (B) و Clay-R (A)

جدول 3 نتائج أيزوثرم لانجمير

العينة	الأيون الممتز	K_L	a_L	q_{max}	R	Corr. Coef.	q_{ref}	C_{ref}	Deviation
Clay-R	Zn^{2+}	59.5	0.101	589	0.042	0.99	575	225	2.3 %
	Ni^{2+}	24.2	0.039	620	0.127	0.99	690	175	17.2%
	Cu^{2+}	41	0.061	672	0.062	0.99	600	250	% 10.7
Clay-200	Zn^{2+}	14.7	0.032	459	0.20	0.98	400	125	14.8%
	Ni^{2+}	9	0.018	500	0.27	0.97	475	150	5 %
	Cu^{2+}	41	0.061	672	0.09	0.99	550	175	18.1%
Clay-500	Zn^{2+}	31	0.093	333	0.097	0.99	320	100	3.9 %
	Ni^{2+}	112.3	0.28	401	0.028	0.99	380	125	5.2 %
	Cu^{2+}	85.5	0.20	427	0.038	0.99	425	125	0.4 %

وبين جدول (3) قيم R لجميع العينات ومنها يتضح أن إمتزاز هذه الأيونات المدروسة Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} له أفضلية عالية نظرا لأن قيمة R تكون في حدود $(0 < R < 1)$.

الأيزوثرم الآخر الذي تم تطبيقه على إمتزاز العناصر الثقيلة على الطفلة هو أيزوثرم فرنديك (Freundlich) والذي يمكن الإشارة إليه بالمعادلة

التالية :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

هذه المعادلة يمكن تحويلها إلى معادلة خطية بعد أخذ لوغاريتم الطرفين لتصبح على الصورة

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + (1/n) \text{Log } C_e \quad (5)$$

حيث K_F , n هما ثوابت فرنديك .

محاكاة النتائج
 باستخدام قيم ثوابت أيزوثرم لانجمير وفرنديك يمكن رسم الأيزوثرم النظري باستخدام قيم C_e كما هو واضح من الأشكال رقم (4-6).
 توضح هذه الأشكال مقارنة بين النقاط العملية الناتجة لكل من أيزوثرم لانجمير وفرنديك مع النتائج النظرية المتوقعة ، ويلاحظ من الأشكال أن أيزوثرم لانجمير هو أفضل أيزوثرم ينطبق مع النتائج العملية المتحصل عليها بالمقارنة بأيزوثرم فرنديك .

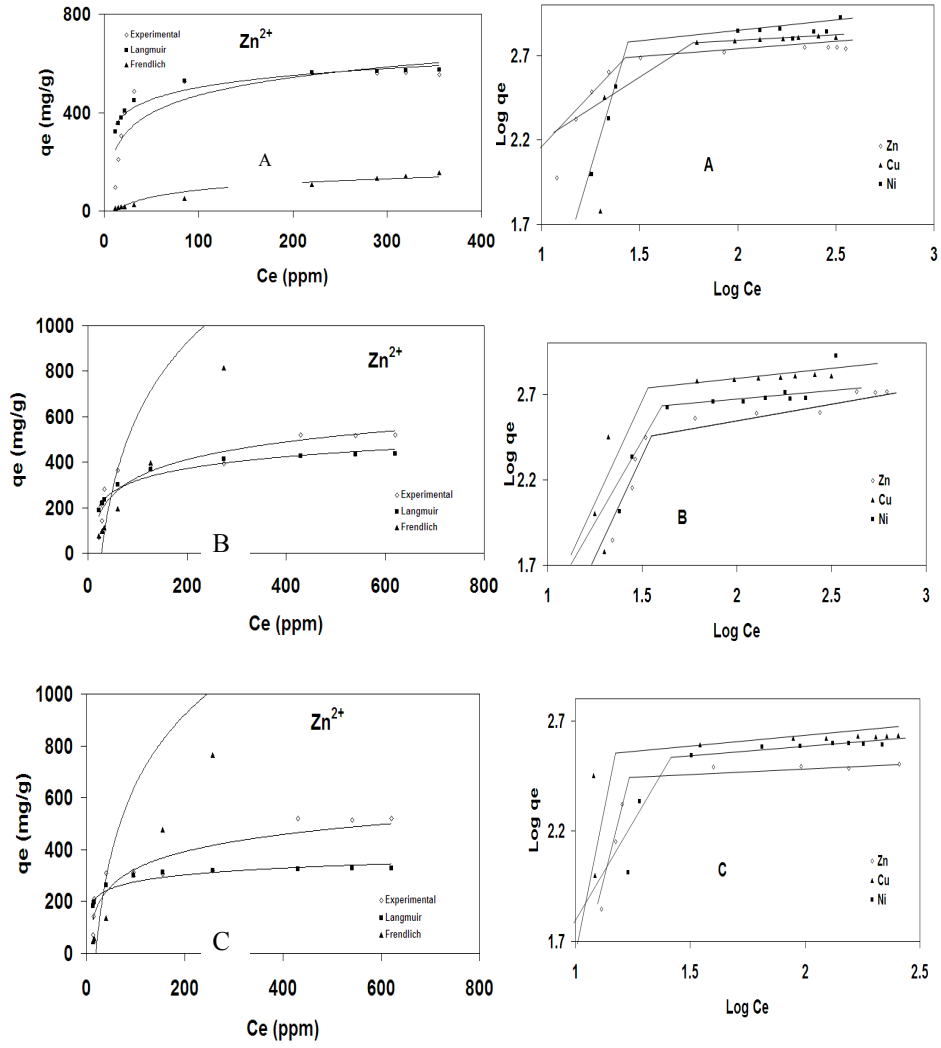
وتطبيق المعادلة رقم (5) على نتائج التحليل ورسم العلاقة بين $\log q_e$ مع $\log C_e$ يمكن الحصول على خطين مستقيمين لكل منحنى كما يتضح من الشكل رقم (3) كما تم حساب

جدول 4 نتائج أيزوثرم فرنذلك

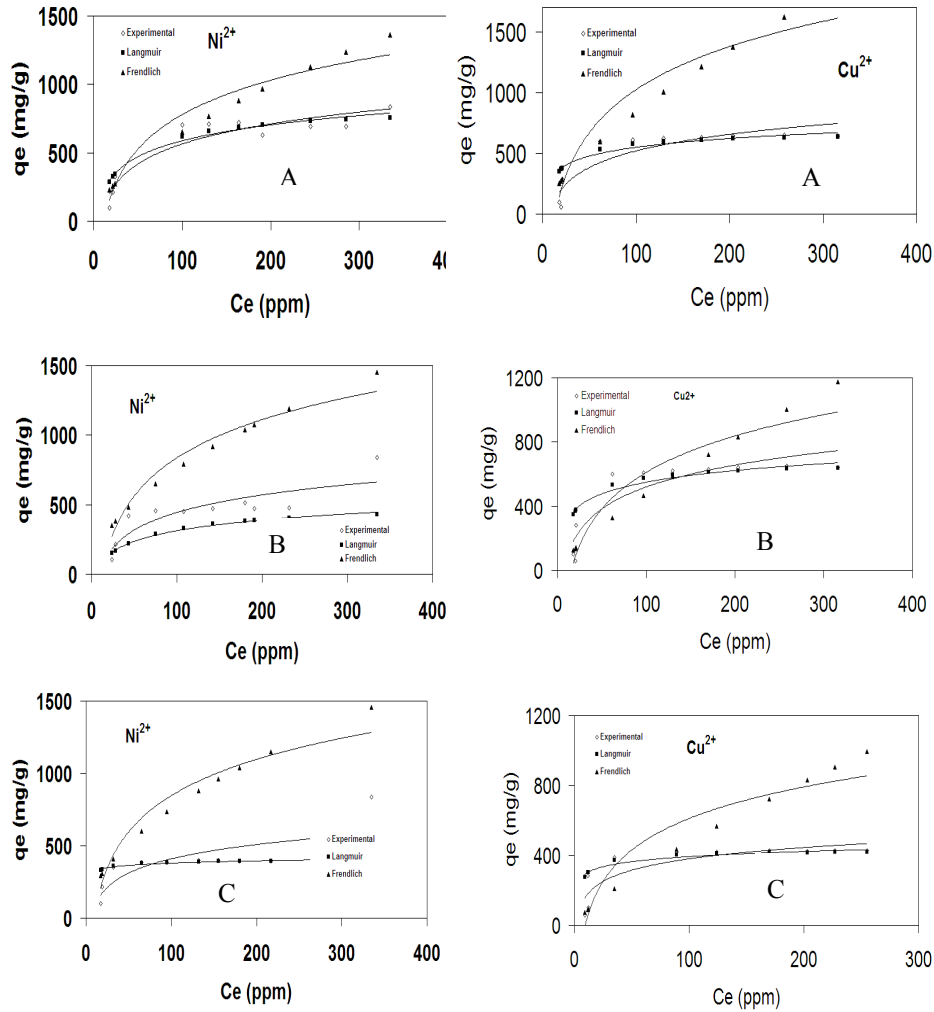
العينة	الأيون المتميز	الجزء الأول من الخط				الجزء الثاني من الخط			
		K _F	n	Conc range	Corr. Coef.	K _F	n	Conc range	Corr. Coef.
Clay-R	Zn ²⁺	1.69	1.3	32	0.99	399	16.86	316	0.98
	Ni ²⁺	38.9	1.63	25	0.97	533	16.92	316	0.98
	Cu ²⁺	34	1.44	63	0.99	444	14.51	316	0.99
Clay-200	Zn ²⁺	25.5	1.52	40	0.99	295	19.2	398	0.99
	Ni ²⁺	21.7	1.37	50	0.97	340	15.4	316	0.99
	Cu ²⁺	11.2	1.09	32	0.99	435	13.8	398	0.99
Clay-500	Zn ²⁺	42.5	4.2	20	0.98	66	3.2	251	0.97
	Ni ²⁺	63	2.2	32	0.98	309	21	126	0.98
	Cu ²⁺	180	5.1	16	0.98	322	19.4	126	0.99

الخلاصة

- عينة الطفلة غير المعالجة حرارياً Clay-R أظهرت أعلى إمتزاز لأيونات العناصر الثقيلة وقد يعود ذلك لارتفاع مساحة سطحها بالمقارنة بعينات Clay-200, Clay-500 .
- مقارنة الأيزوثرمات المختلفة مع المتحصل عليه عملياً يمكن استنتاج أن أيزوثرم لآلجمير هو الذي يتطابق تماماً مع النتائج العملية .
- أيونات النحاس أكثر الأيونات إمتزازاً على السطح ويليه النيكل ثم الخارصين .
- من نتائج تحليل أيزوثرمات الإمتزاز (لآلجمير وفرنذلك) لإمتزاز أيونات بعض العناصر الثقيلة Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ على سطح عينات طفلة من مدينة درنة - ليبيا والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة (درجة حرارة الغرفة و200 و500 درجة مئوية) يمكن استنتاج ما يلي :



شكل 3 أيزوثرم فرندللك لإمتزاز أيونات العناصر على سطح شكل 4 مقارنة النتائج العملية مع النظرية لإمتزاز أيون الزنك على الطفلة (A) Clay-R و (B) Clay-200 و (C) Clay-500



شكل 6 مقارنة النتائج العملية مع النظرية لإمتزاز أيون النحاس على Clay-R (A) و Clay-200 (B) و Clay-500 (C)

شكل 5 مقارنة النتائج العملية مع النظرية لإمتزاز أيون النيكل على Clay-R (A) و Clay-200 (B) و Clay-500 (C)

Adsorption of Some Heavy Metal Ions onto Dernah's Clay

Ibraheim A. El-Sarsour⁽¹⁾ Mohammad A. Kasem⁽²⁾ Saber E. Mansour

Abstract

Kaolinite clay is considered as a good adsorbent material since it is easily available at low cost and high capacity . Clay samples were taken from Dernah (Libya) and thermally treated in 200 and 500 °C in addition to room temperature . Equilibrium isotherms have been determined for the adsorption of some heavy metal ions, namely, Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions onto clays treated at different temperatures . The obtained results show that the maximum adsorption capacity for Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} , were 672, 620 and 589 ppm (for Clay-R), 672, 500 and 459 ppm (for Clay-200) and 427, 401 and 333 ppm (for Clay-500). Also, the untreated sample exposes higher adsorption than other calcined samples . Moreover, the order of the capacity is $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. The experimental results have been fitted with Langmuir and Freundlich isotherms . The Langmuir isotherm better fitted the experimental data since the average percent deviations were lower than with Freundlich isotherm .

⁽¹⁾ Chemistry Department, Faculty of Science, Omar Almokhtar University , P.O. Box 919 Elbaida – Libya

⁽²⁾ Department of Plant Protection Agriculture , Omar Almokhtar University , P.O. Box 919 Elbaida – Libya

المراجع

- Ives, M., Rodda, J., Edmonds, A. and V.Long (1999), "Comparison of Methods for Measuring Corrosion in Drinking Water". A paper presented at the NACE conference, Ottawa, Canada.
- Youssef A. M., El-Wakil A. M., El-Sharkawy E. A. and Farag A.B., (1996), *Ads. Sci. & Technol.* 13: 115.
- Jang A., Seo Y. and Bishop P. L., (2005) *Environmental pollution* 133: 117.
- Zhou D., Zhang L., Zhou J. and Guo S., (2004), *Water Research* 38: 2643.
- Linstedt K. D., Houok C. P., and O'Connor J. T., (1981) *J. Water Pollut. Control Fed.* 43: 1507.
- Cartwright P. S., (1981) *Plating Surf. Fin.* 68: 40.
- EAA Economic of wastewater treatment alternative for the electroplating industry, (1979) EPA technology transfer,.
- Ghazy S. E., Samra S. E. and El-Morsy S. M., (2001), *Adsorption Sci. & Technol.* 19: 721.
- Hanzlík P., Jehlička J., Weishauptová Z. and Šebek O., (2004) *PLANT SOIL ENVIRON.* 50: 257.
- Kamel M. M., Ibrahim M.A., Ismael A.M., and El-Motaleeb M.A., (2004) *Ass. Univ. Bull. Environ. Res.* 7: 101.
- Hedge R.E.M., and Mclellan M., (1976) *Archaeometry*, 18: 203.
- Giles C.H., MacEvan, T.H., Nakhwa. S.N. and Smit, D., (1960) *J. Chem. Soc.*, 3973.
- Treybal, R.E. (1968) *Mass Transfer Operations*, 2nd Ed., New York..