

إزالة التلوث بالبنزالديهايد من المياه الصناعية باستخدام بعض المواد الطبيعية

قدوري زيدان خلف ، عبد القادر محمد عبد القادر , علاء عبد الكريم إبراهيم

قسم الكيمياء ، كلية التربية ، الجامعة العراقية

alqader7@gmail.com

الخلاصة

حظيت مشكلة تلوث المياه باهتمام كبير من قبل الباحثين وذلك لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية ويأخذ تلوث المياه صوراً متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية أو المبيدات أو المنظفات أو التلوث بالمواد النفطية أو غيرها من المخلفات الصناعية المختلفة. في دراسات سابقة تناولت أحد تطبيقات ظاهرة الامتزاز في المحاليل باستخدام المواد الطبيعية كعوامل مازة لتخليص المواد الصناعية من بعض ملوثاتها وقد تناول البحث قابلية امتزاز بعض الملوثات في محاليلها المائية على سطح بعض المواد المبتذلة في الطبيعة كمسحوق نوى التمر لغرض تقليل تركيزها في المياه الصناعية، إذ تعد من الملوثات للبيئة المائية. وقد درست قابلية مطحون نوى التمر على امتزاز مادة البنزالديهايد إحدى نواتج بعض المياه الصناعية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية في تعيين أيزوثيرمات الامتزاز ، ومن ثم مقارنة أيزوثيرمات الامتزاز بايزوثيرمات فرنديش. وقد درست بعض المتغيرات الفيزيائية المهمة مثل تغيير الدالة الحامضية وتأثير درجة الحرارة وحجم المادة المازة على كمية المادة الممتزة ومقدار فعالية المادة المازة لتلك المواد حيث أظهرت امكانية استخدام تلك المواد لتنقية المياه الصناعية. الكلمات المفتاحية: تلوث المياه بالمواد الصناعية ، الاستالديهايد ، نوى التمر ، ايزوثيرمات الامتزاز.

المقدمة Introduction

يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة ، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان الهواء أو الماء أو التربة نتيجة وجود بعض المواد

العضوية او اللاعضوية الضارة او بسبب الازدياد او النقص في نسب بعض المكونات الاساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحصل ذلك من خلال تدخلات الانسان او بعض الظواهر الطبيعية^(١)

حظيت مشكلة تلوث المياه باهتمام كبير من قبل الباحثين وذلك لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية وياخذ تلوث المياه صوراً متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية او المبيدات او المنظفات او التلوث بالمواد النفطية او غيرها من المخلفات الصناعية المختلفة^(٢).

ان تصاعد مشكلة التلوث في العقود الاخيرة دفع العديد من الباحثين الى التفكير في ايجاد السبل الملائمة لإزالة هذا النوع من الملوثات والذي اصبح من المشاكل الحقيقية خاصة عند مستويات وتراكيز قليلة. ومن اهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو الامتزاز (Adsorption) على الاسطح النباتية فضلا عن بعض تقنيات الكيمياء الفيزيائية كالتشبع بالاوزون (Ozonation)^(٣) والتنافذ العكسي (Reversive Osmosis)^(٤) والامتزاز على الكربون المنشط^(٥-٨) والسيلكا جل^(٩) والطين^(١٠) وغيرها.

ويعد الامتزاز من اهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرق الاخرى بالإضافة الى كلفتها الاقتصادية الواضحة. وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً الى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ ولا تكاد تخلو اي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات المياه قبل طرحها الى البيئة.

ويعد الامتزاز من اهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستعملة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الاخرى فضلا عن كلفته الاقتصادية الواضحة. وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً الى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ ولا تكاد تخلو اية صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات المياه قبل طرحها الى البيئة.

الامتزاز Adsorption

الامتزاز عبارة عن ظاهرة ناتجة عن قوى الترابط الناشئة بين جزيئات او ذرات او ايونات مادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة (adsorbate) وسطح صلب مسامي يطلق عليها المادة المازة (adsorbent) وتعتمد درجة الامتزاز على العلاقة بين المساحة السطحية للمادة المازة وطبيعة وحجم المادة الممتزة وتمتلك عدد من المواد المتوفرة تجارياً مواصفات تؤهلها للاستعمال كمادة مازة جيدة مثل الفحم المنشط والسيلكا جيل (Silica gel) وانواع معينة من الاطيان وتسمى العملية المعاكسة للامتزاز بالابتزاز (Desorption) وتتضمن انفصال المادة الممتزة عن السطح الماز ويتطلب ذلك ارجاع الطاقة المتحررة الى النظام.

يكون الامتزاز عادة مصحوباً بتغير بالطاقة الحرة للسطح (ΔG) الذي يحدث عليه الامتزاز، كما يرافقه نقص في الانتروبي (ΔS) لان الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح الماز وبذلك تفقد بعض درجة حريتها مقارنة بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز ونتيجة لتناقص الطاقة الحرة والانتروبي في وقت واحد فان ذلك يترتب عليه نقصان في المحتوى الحراري (الانثاليبي (ΔH)) حسب العلاقة التالية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots 1$$

واستنادا الى هذه العلاقة ستكون قيمة الإنثالبي ذات قيمة سالبة وبشكل عام تكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة (Exothermic process) وهذا لا يمنع ان تكون بعض انواع الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic process) (٣٠-٢٨).

انواع الامتزاز Type of Adsorption

ان نوع الارتباط وقوته بين جزيئات المادة الممتزة والمادة المازة يعطي دلالة على نوع الامتزاز، حيث يبدأ بالأواصر الاضعف (قوى فاندر فال Vander Walls Forces) او ما يسمى الامتزاز الفيزيائي (Physisorption) وحتى الاواصر الاقوى في حالة الامتزاز الكيميائي (Chemisorption) ويقسم الامتزاز استنادا الى نوع الارتباط بين الجزيئات او الذرات او الايونات الممتزة على سطح المادة المازة والحرارة المصاحبة لعملية الامتزاز الى قسمين:

الامتزاز الفيزيائي: Physisorption

يحدث هذا النوع من الامتزاز على سطوح بعض المواد الخاملة بسبب تشبع ذراتها الكترونيا، وذلك نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها، ويتم الامتزاز على هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي او ما يسمى (بقوى فاندر فال Vander Walles force) ويغلب هذا النوع من الامتزاز في حالة الانظمة غير القطبية. ومما يميز هذا النوع من الامتزاز المحتوى الحراري الذي يقدر باقل من (40 Kj/mole). لذلك فان طاقة تنشيطه واطنة ويحدث بكفاءة عند درجات الحرارة الاعتيادية ويمكن ان يكون بشكل احادي او متعدد الطبقات وهو غير انتقائي (non-selective) ويشبه عملية تكاثف الابخرة على سطوح السوائل (٣٢،٣١).

الامتزاز الكيميائي Chemisorption

يحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا، اذ تميل هذه السطوح الى تكوين اواصر تساهمية مع المواد الممتزة، وتحدث هذه العملية بصورة كبيرة على سطوح المواد الصلبة، ويعد هذا النوع من الامتزاز الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي لذا فانه يحتاج الى طاقة تنشيط عالية. ان حرارة الامتزاز لهذا النوع تكون اكبر بكثير من حرارة الامتزاز الفيزيائي اذ تكون اكبر من (80Kj/mole)، وتمتاز بالانتقائية (Selectivity) فهو يحدث على سطح معين عند توفر الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة. وينتهي الامتزاز الكيميائي باكمال طبقة جزيئية على السطح (احادي الطبقة) (٣٥).

الامتزاز من المحلول Adsorption from Solution

عملية امتزاز مذاب في محلول على سطح صلب عملية هامة جدا. ويمكن تتبع مثل هذه العملية، على سبيل المثال، في حالة استعمال الفحم المشط لازالة الملونة من المحاليل، وفي حالة تقنية الفصل المعروفة

بالكروموتوغرافيا والتي تعمل على الاستفادة من قابليات الامتزاز النسبي للمذابات في المحلول على السطوح المختلفة. ويمكن تصور امتزاز المواد غير الالكتروليتية على السطح الفاصل بين محلول ومادة صلبة من زاويتين:

الاولى: يقتصر فيها الامتزاز على طبقة جزيئية واحدة تكون في تماس مع سطح المادة الصلبة والطبقات التي تلي هذه الطبقة تكون موجودة داخل هذا المحلول وضعيفة الارتباط بالطبقة الممتزة.

اما الزاوية الثانية: فتتطوي على تكوين طبقة بسلك عدة جزيئات وان الفعل المتبادل بين المذاب وسطح المادة الصلبة يقل عندما يتجاوز مثل هذا السلك وان التناقص يكون تدريجيا وهذه الصورة تشبه الامتزاز الفيزيائي للأبخرة على سطح المواد الصلبة⁽³⁷⁻³⁹⁾.

العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز : Factors Influencing the Adsorption Process

درجة الحرارة Temperature

عملية الامتزاز عملية باعثة للحرارة (Exothermic) ما لم ترافقها عملية امتصاص او انتشار داخل مسامات الطور الصلب وبشكل عام ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى نقصان في كمية الامتزاز لان زيادة الحرارة تؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح مما يؤدي الى احتمالية انفصالها عن السطح الماز وعودتها الى المحلول. اما اذا كانت عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic) فان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى اختراق الجزيئات الممتزة للطور الصلب بنسبة اكبر وبذلك تزداد سرعة انتشارها فيه يتبعها زيادة الامتزاز⁽⁴⁰⁾.

طبيعة المادة الممتزة The Nature of Adsorption

لطبيعة المادة الممتزة من حيث الشكل والحجم والاستقطابية وتوفر المجاميع الفعالة والوزن الجزيئي فضلا عن قابليتها على الذوبان في المذيبات المختلفة دورا كبيرا وفعالا في تحديد كفاءة الامتزاز والتداخل مع سطح المادة المازة وقد يقود هذا التفاوت في الصفات لاسيما في الانظمة المتعددة المكونات الى حدوث امتزاز انتقائي لإحدى المكونات دون الاخرى^(41,42).

طبيعة السطح الماز The Nature of Adsorption

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ووجود مجاميع قطبية على السطح، كما يتأثر بالمساحة السطحية وحجم المسامات وتوزيعها على السطح من حيث الانتظام او التجانس وعدمه، وقد اثبتت الكثير من الدراسات ان السطوح المسامية توفر مساحة سطحية اكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح غير المسامية وهذا يعتمد على حجم الجزيئية الممتزة، وأشكال المسام ومقاساتها⁽⁴³⁻⁴⁵⁾ كما يتأثر الامتزاز بشحنة السطح والشحنة الغالبة عليه⁽⁴⁶⁾.

تركيز المادة الممتزة Adsorbate Concentration

بصورة عامة ان زيادة تركيز المادة الممتزة يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز ويعود سبب ذلك الى زيادة معدل الانتشار على السطح ومن ثم سيكون الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان اطول⁽⁴⁷⁾.

تأثير الدالة الحامضية PH Effect of PH

تؤثر حامضية المحلول في عملية الامتزاز عند تغير قيمتها وذلك لتأثيرها في كل من المادة الممتزة والسطح الماز فمن المعروف ان السطوح غير المتجانسة تحتوي على مواقع ذات شحنات موجبة وأخرى سالبة لذا فان تغير حامضية المحلول تؤثر في عملية التجاذب والتنافر مع هذه المواقع، كما قد يؤثر في تأين المادة الممتزة. ان هذه العوامل مجتمعة تؤثر في سعة الامتزاز النسبة بين كمية المادة الممتزة بوحدات (mg) الى وزن المادة المازة بوحدات (g)⁽⁴⁸⁾.

الشدة الايونية Ionic Strength

تؤثر الشدة الايونية في عملية الامتزاز، فعندما تكون ذوبانية الاملاح الايونية المستعملة تفوق ذوبانية المادة المذابة (الممتزة) في المذيب فان ذلك سوف يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز وقد يؤدي الى نقصان في سعة الامتزاز، اذ يمكن ان تمتز ايونات الملح المستعمل على السطح الماز⁽⁴⁷⁾.

ان الهدف من البحث هو استخدام مواد مبتذلة ورخيصة كسطوح مازة قابلة للاستعادة مرة اخرى لتنقية المياه الصناعية الملوثة من المواد الضارة كالبنزولديهايد.

الجزء العملي Practical Part

Chemical and Instrumental :المواد المستخدمة: الاجهزة

استعملت العديد من الأجهزة في دراسة الامتزاز وهي جهاز الرج مزود بحمام مائي مسيطر على درجة حرارته نوع (Dun off Metabolic Shaking Incubator GCA/precision Scientific) و جهاز ضبط الحرارة (Chicago,U.S.A Thermostat L.K.B.2209 Multitemp.) وجهاز الاشعة فوق البنفسجية- المرئية ثنائي الحزمة (Pye Unicam 8700 U.V/Vis. Double Beam,) وميزان حساس (Spectrophotometer Electronic Balance A&D Company Limited) و جهاز (pH-meter Jenway 3310) بالاضافة الى منخل الفصل (Germany Durable) وتم استخدام مطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR laboratory sieves mesh 20 µm - 125 mm) نوع (FT-IR Spectrometer FT7600 Lambda). كما استعملت مواد عالية النقاوة وهي البنزولديهايد (Benzaldehyd C₇H₆O) شركة (CDH) البريطانية والماء المقطر (D.W)، بالاضافة الى نوى التمر العراقي بعد عملية الغسل والتجفيف والطحن وفصله الى احجام مختلفة.

حضرت جميع المحاليل لكل المركبات المستخدمة في هذه الدراسة بإذابة حجم معين من المركب في لتر واحد من الماء المقطر وذلك لتحضير محاليل ذات تركيز لها قيمة امتصاص ($A > 2$) ومن هذه المحاليل تم تحضير المحاليل المخففة لكل مركب وبتركيز مختلف وذلك بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر. تركت هذه المحاليل مدة ٢٤ ساعة لكي تتجانس. حيث تم أخذ حجم ١.٠٤١٥ مل ومزج بوساطة الماء المقطر وأكمل الحجم الى حد العلامة في قنينة حجمية سعة ١٠٠٠ مل ليصبح التركيز **PPM ١٠٠٠** كمحلول خزين بعدها تم سحب 3 مل من المحلول وخفف الى حد العلامة في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل بوساطة الماء المقطر ليصبح التركيز **PPM 30** كمحلول عمل.

تعيين λ_{max} ومنحنى المعايرة لكل مركب:

لغرض تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده أطول امتصاص (λ_{max}) تم تسجيل طيف الامتصاص لكل مركب باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية / المرئية ضمن المدى (200-800nm) باستخدام خلية من الكوارتز سمكها (1cm) ويأخذ التركيز المناسب لكل مركب. ولتعيين منحنيات المعايرة تم تحضير خمسة تراكيز من كل مركب من المركبات المدروسة المستخدمة في هذه الدراسة وتم تثبيت الامتصاص لكل منها عند (λ_{max}) لكل مركب وذلك برسم المنحنى القياسي بين الامتصاصين (Absorbance) والتركيز (Concentration) اي تطبيق قانون بير-لامبرت (Beer-Lambert law) وقد تم الحصول على كل منحنيات المعايرة من الجهاز ثم اجريت عليه التصحيح الالي في رسم المنحنيات باستخدام طريقة المربعات الصغرى (Least square method) ويتم حساب الامتصاصية المولارية (Molar absorptivity) حيث ان معامل الامتصاص الذي درست عنده مادة البنزل ديهيد هو (٢٦٥nm).

تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان: Determination of Equilibrium time

لتحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم اختيار بعض التراكيز المناسبة لكل مركب في تماس مع (٠.٠٥غم) من مسحوق نوى التمر وضعت في جهاز الرج (Shaker) عند درجة حرارة ٢٩٨ مطلقاً ثم اخذت عينات من كل مركب في فترات زمنية متتالية.

ايزوثيرمات الامتزاز: Adsorption Isotherm

حضرت خمسة محاليل من كل مركب في قناني حجمية سعة (250ml) وبتركيز مختلفة خاصة بكل مركب، بعد ذلك تم تجهيز خمسة دوارق زجاجية اخرى سعة (50ml) وبدقة تم وزن (0.05gm) من مسحوق نوى التمر في كل دورق من الدوارق الخمسة، ووضعت الدوارق في الهزاز (Thermo stated Shaker) لمدة ساعة ونصف عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ ، وبعد ذلك تم ترشيح المحاليل بطريقة التركيز (Decantation) باستخدام اوراق ترشيح وبعدها تم تحديد تركيز كل محلول من منحنى المعايرة باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية / المرئية بعد عمل ال (Base line).

حساب الكمية الممتزة:

اجريت دراسة امتزاز المركبات المبيئة في الجدول (٢-١) على سطح مسحوق نوى التمر بدرجة 25C⁰ وتم حساب كمية المادة (Q) المقابلة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان (C_e) بواسطة العلاقة التالية:

$$Q_e = \frac{V_{sol} (C_0 - C_e)}{m} \quad \text{---} \quad 2$$

حيث ان V_{sol} الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L) ، C₀ تركيز المحلول الابتدائي (μl/l) ، C_e تركيز المحلول عند الاتزان (μl/l) ، m كتلة المادة الممتزة (g) ، Q_e كمية المادة الممتزة (μl/g).

تأثير درجة الحرارة على الامتزاز:

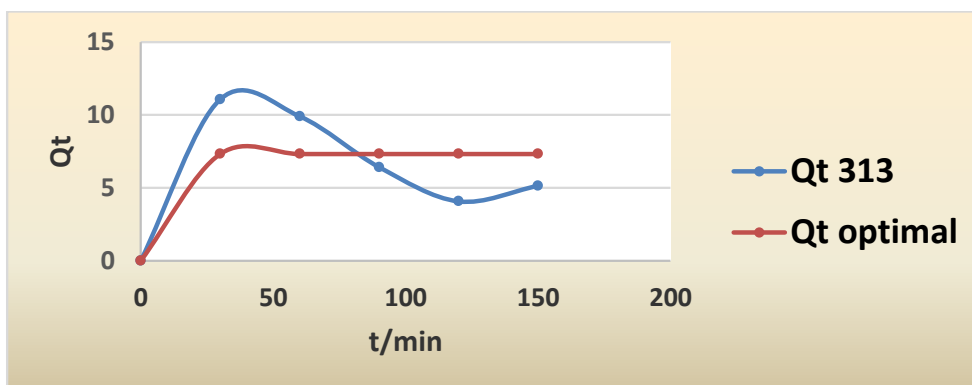
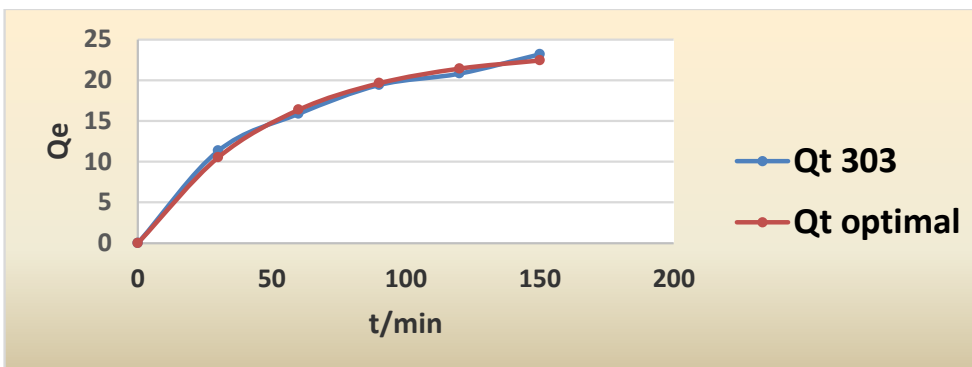
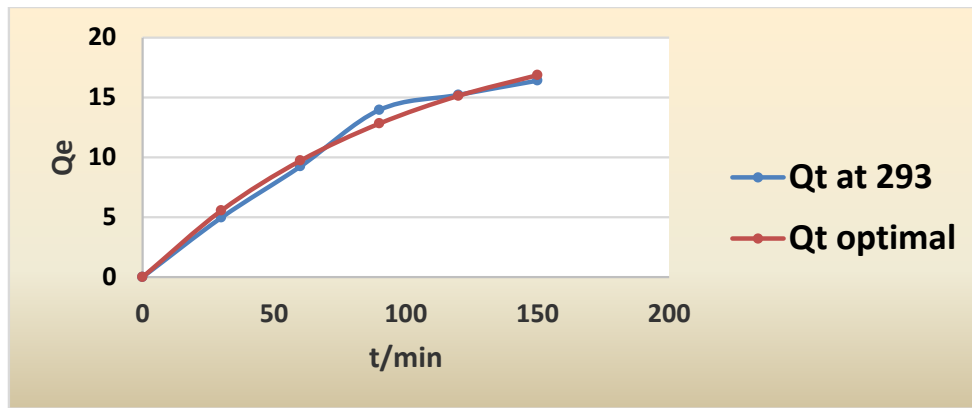
اجريت تأثير درجة الحرارة على الامتزاز لمركب البنزل ديهيد المستخدم في هذه الدراسة على سطح مسحوق نوى التمر (125mm) حيث تمت الدراسة في ثلاث درجات حرارية مختلفة (293 303, 313)K كلفن. حيث تم ضبط درجة الحرارة بواسطة الثرموميتر (Thermostat) لجهاز الهزاز.

النتائج والمناقشة Results & Dissociation

تحديد زمن الاتزان Determination of Equilibrium time

تم اجراء عملية الامتزاز لحساب زمن اتزان المادة الممتزة (البنزالديهيد) على سطح نوى التمر في المحلول المائي المتعادل ضمن المدى الحراري K(293 303, 313) وبتركيز ابتدائي (30 PPM)، وبسرعة تحريك (100rpm) وبحجم حبيبي اقل من 125 μm.

ورسنت نسبة كمية الامتزاز معبرا عنه (Q_t) ضد زمن التماس بين المحلول والسطح الماز (t). كما في الشكل (1) عند درجات حرارية مختلفة، وقد اتضح من هذه الاشكال ان المدة الزمنية التجريبية اللازمة للوصول الى حالة الاتزان كانت ساعتين. إذ ان الاحمر في الاشكال التالية يبين سلوك نظام الامتزاز المنظم حسب النموذج الحركي الغير خطي. اما الخط الازرق يمثل القيم التجريبية لكمية الامتزاز المادة على السطح. ويلاحظ عند الدرجة الحرارية (313 K) بزيادة زمن التحريك نقصان في كمية الامتزاز اي حدوث منحنى ابتزاز وهذا متوقع نظرا لان السطح المستخدم سطح نباتي حاوي على كثير من الحوامض والالديهيدات حيث بازدياد درجة الحرارة يزداد تحلل السطح الى مكوناته.

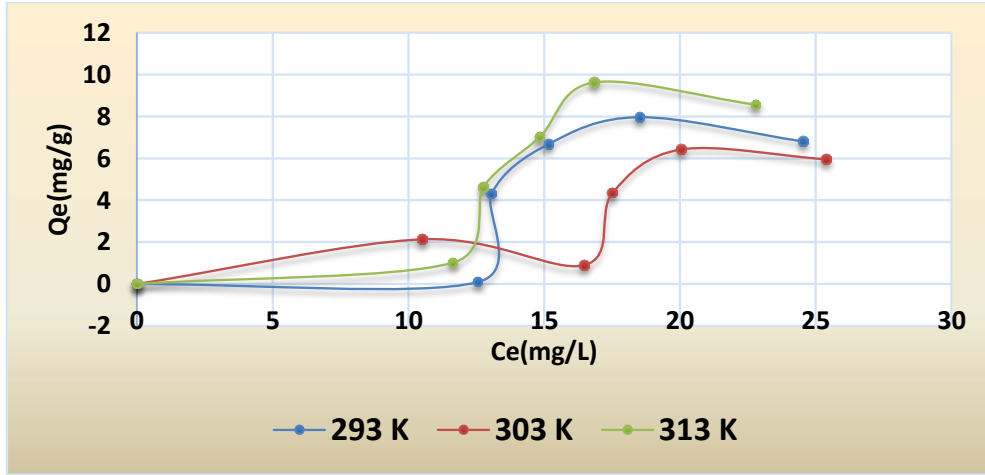


شكل(1): تمثل منحنيات زمن التماس لمركب البنزالديهايد على سطح نوى التمر

Adsorption Isotherm

ايزوثيرم الامتزاز

اجريت دراسة امتزاز البنزالديهايد من محلوله المائي على سطح نوى التمر ضمن المدى الحراري K (293, 303, 313) وبتراكيز ابتدائية (10, 15, 20, 25, 30 ppm) في المحلول المائي وعلى الحجم الحبيبي اقل من 125µm وبسرعة دوران (100 rpm). و رسمت كمية المادة الممتزة (Q_e) مقابل تركيز الاتزان (C_e) للحصول على الشكل العام لمنحنيات الامتزاز⁽³⁹⁾ وكما مبين في الشكل رقم (٢).



شكل (٢): يمثل ايزوثيرمات الامتزاز لامتماز البنزالديهيد على سطح نوى التمر

اثبتت النتائج ان الامتزاز عند الدرجات الحرارية (293, 313)K يتبع نمط S_2 حيث هذا يعني ترسب الدقائق الممتزة على السطح بشكل مائل او عمودي . وعند الدرجة الحرارية (303)k يتبع نمط L_4 وهذا يعني ترسب الدقائق الممتزة على سطح الماز بشكل افقي. حسب تصنيف جيلز (Giles)^(٣٩-٤١).

وبصورة عامة يزداد كمية الامتزاز بازياد درجة الحرارة اي ان نوع الامتزاز ماص للحرارة Endothermic وهذا يشير الى ان طبيعة السطح المستخدم طبيعة مسامية يفتح مواقع للامتزاز بازياد درجة الحرارة، مع حدوث شذوذ بسيط في درجة الحرارة (303) K عند تركيز ١٧ PPM وما اعلى منه تقل كمية الامتزاز هذا يفسر زيادة ذوبانية البنزالديهيد في المحلول بدلا من ان يمتز على السطح وبالتالي تقل كمية الامتزاز.

ويلاحظ ايضا ان كمية الامتزاز عند الدرجات الحرارية (293, 308) K تكون قليلة جدا في التراكيز الواطئة او تكاد ان تكون معدومة لكنها تظهر امتزاز عالي عند التراكيز العالية، على العكس تماما عند الدرجة الحرارية (303) k حيث يظهر سلوك معاكس عن ما سبق اذ يظهر عند التراكيز الواطئة كانت كمية الامتزاز عالية بالمقارنة مع الدرجات الاخرى لكنه عند تراكيز اعلى تكون كمية الامتزاز اقل مقارنة مع الدرجات الاخرى.

ويذكر ان هناك العديد من النظريات التي فسرت ايزوثيرمات الامتزاز منها:

Freundlich Isotherm

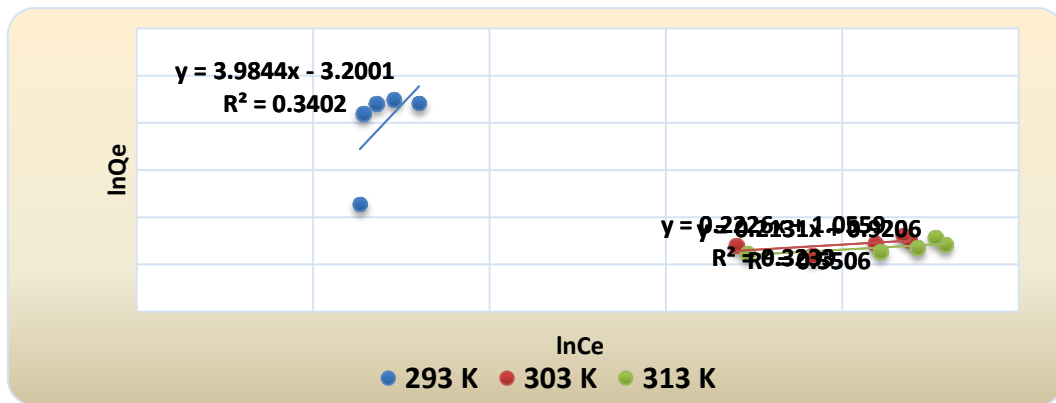
نموذج ايزوثيرم فرندلش

طبقت معادلة فرندلش لامتماز البنزالديهيد على سطح نوى التمر ضمن المدى الحراري الاتي (293, , 303, , 313 K) كما مبينة في الشكل (٣) واستخرجت ثوابت فرندلش المتمثلة بـ (n) والتي تعبر عن شدة الامتزاز وهي مقدار التقوس للمنحني الذي يتشعب به السطح. و (K_f) الذي يعبر عن سعة الامتزاز للسطح، من ميل وتقاطع رسم $\ln Q_e$ ضد $\ln C_e$ والثوابت مبينة في الجدول (١) حسب المعادلة الاتية:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots 3$$

جدول رقم (1): قيم الثوابت العملية لنموذج فرنديش وقيم معامل الارتباط R^2 لامتماز البنزالديهايد على سطح نوى التمر

R^2	n	Kf(L/g)	T/k
0.34	0.25	0.04	293
0.32	0.688	50.44	303
0.55	0.39	4.2	313



شكل رقم (3): ايزوثيرم فرنديش لامتماز البنزالديهايد على سطح نوى التمر عند درجات حرارة مختلفة

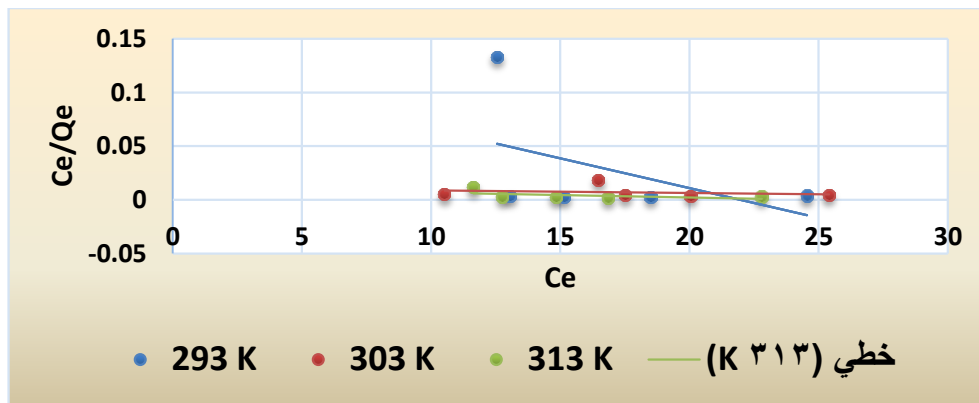
Langumier Isotherm

انموذج ايزوثيرم لانكماير

طبقت معادلة لانكماير لامتماز مادة البنزالديهايد على سطح نوى التمر ضمن المدى الحراري الاتي (293, 303, 313 K) واستخرجت ثوابت لانكماير من ميل وتقاطع رسم C_e/Q_e ضد C_e وحسب معادلة لانكماير لامتماز حسب الشكل (4):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{e\max} \cdot k_l} + \frac{C_e}{Q_{e\max}} \dots \dots \dots 4$$

ووجد ان امتزاز جزيئة البنزالديهايد على سطح نوى التمر لا يتبع انموذج لانكماير (Anti- Langumier) وتوجد عدة بحوث تدل على ان الامتماز لا ينطبق على نموذج لانكماير⁽⁴⁵⁾.



شكل رقم (٤): يمثل ايزوثيرم لانكماير لامتماز جزيئة البنزالديهيد على سطح نوى التمر

تفسير الدوال الترموديناميكية:

درس تأثير درجة الحرارة على امتزاز البنزالديهيد على سطح نوى التمر عند درجات حرارة مختلفة (293, 303, 313) K، وقد سجلت النتائج التجريبية كما في الجدول (٢) الذي يمثل الثوابت الترموديناميكية لسطح الماز.

وعند رسم قيم $\ln K$ مقابل $\frac{1}{T}$ نحصل على خط مستقيم ومن ميل هذا الرسم نحصل على حرارة الامتماز (ΔH) حسب معادلة فانن هوف :

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{Constant} \dots \dots \dots 5$$

حيث constant: ثابت فانن هوف ، اما طاقة جيبس الحرة نحصل عليها من خلال المعادلة الاتية :

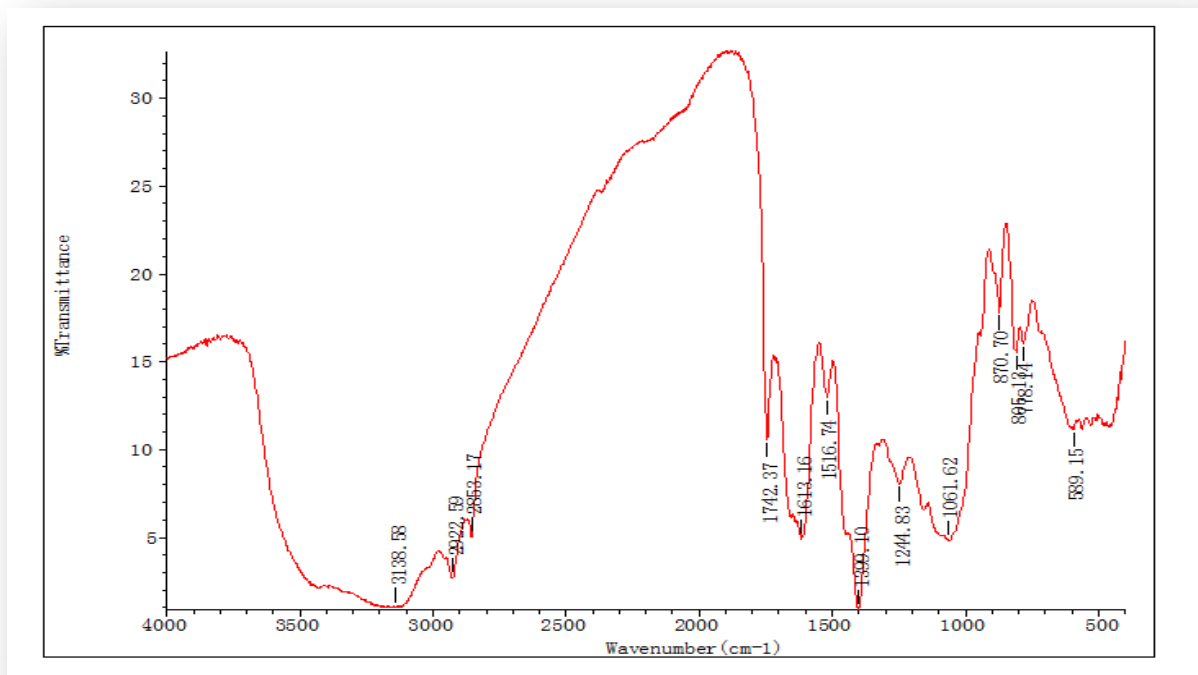
$$\Delta G = -nRT \ln K \dots \dots \dots 6$$

وبالتالي نحصل على قيمة التغير في الانتروبي من خلال معادلة جيبس للاتزان :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots 7$$

جدول (٢) يبين الدوال الثرموديناميكية لامتماز البنزالديهيد على سطح نوى التمر				
$\Delta S(\text{J/mol.K})$	$\Delta H(\text{J/mol})$	$\Delta G(\text{J/mol})$	K	T/K
81.54716	9804.674	-14088.6	324.89	293
78.35524		-13937	252.75	303
81.61817		-15741.8	423.78	313

و يلاحظ من الجدول ان قيمة الانثالبي قيمة موجبة وهذا يدل على ان عملية الامتماز عملية ماصة للحرارة (Endothermic). وان قيمة طاقة جيبس الحرة ΔG سالبة وهذا يشير الى ان عملية الامتماز تلقائية وتزداد التلقائية بازياد درجة الحرارة، وهذا ما يؤكد قيمة ثابت التوازن الثرموديناميكي (K) حيث يلاحظ يزداد الثابت بازياد درجة الحرارة. وكل هذا يفسر تلقائية عملية امتماز جزيئة البنزالديهيد على سطح نوى التمر. وتشير قيمة الانتروبي (ΔS) انها قيمة موجبة مما يدل على ازدياد عشوائية الجزيئة الممتزة على السطح وأيضا تزداد بازياد درجة الحرارة. وان معظم هذه العمليات التلقائية تفسرها طبيعة السطح والجزيئة الممتزة حيث ان الجزيئة الممتزة تحتوي على مجموعة الالديهيد التي من الممكن ان تكون اواصر هيدروجينية (Hydrogen Bonding) مع السطح الماز وذلك لاحتواء السطح على حوامض كثيرة في تركيبه كما في الشكل رقم (٥) الذي يمثل دراسة صورة لتكوين نوى التمر في جهاز الاشعة تحت الحمراء مما يؤدي الى جعل الترابط كبير بين السطح الماز والمادة الممتزة.



الشكل رقم (٥): يمثل مخطط طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لنوى التمر

حركية الامتزاز Adsorption Kinetic

درست حركية امتزاز البنزلديهيد على سطح نوى التمر عند الدرجات الحرارية (293, 303, 313K) وبتركيز ابتدائي 30 ppm في المحلول المتعادل للمادة الممتزة وكان الحجم الحبيبي اقل من 125µm وسعة تحريك 100 rpm وكانت المنحنيات كما ذكر سابقا في منحنيات زمن التماس. تم معالجة هذه المنحنيات بطريقة Nonlinear regression (42,43) حسب معادلات المرتبة الاولى ذات الصيغة العامة :

$$Q_t = Q_e [1 - e^{-Kt}] \dots \dots \dots 8$$

إذ ان: (Q_t) : تمثل كمية المادة الممتزة عند الزمن t ، (Q_e) : كمية المادة الممتزة عند التوازن، t : الزمن

K : ثابت السرعة الظاهري ذو المرتبة الاولى لعملية الامتزاز. والذي يساوي

$$K = \left[\frac{C_e}{Q_e} + \frac{M}{V} \right] K \dots \dots \dots 9$$

إذ ان: k : يمثل ثابت سرعة الامتزاز، C_e : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان بوحدة (mg/kg) ، Q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/kg) ، M : كتلة المادة الممتزة بوحدة (Kg) ، V : حجم محلول الامتزاز بوحدة (L) .

وتم حساب الانحراف المعياري للنقاط التجريبية بواسطة القانون

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(Q_t \text{ practical} - Q_{t \text{ theo}})^2}{N}} \dots \dots \dots 10$$

و تمثل: قيم كمية المادة الممتزة العملية عند الزمن t ، تمثل قيم كمية المادة الممتزة النظرية المحسوبة وفق المعادلة (3-6) عند الزمن t ، N تمثل عدد عينات التجربة .

و يمكن استخراج قيم طاقة التنشيط للسطح من خلال معادلة ارينيوس:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \dots \dots \dots 11$$

اذ ان (k) تمثل ثابت معدل الامتزاز بوحدة (min^{-1}) ، (A) معامل ارينوس، (Ea) طاقة التنشيط بوحدة $(J.\text{mol}^{-1})$ ، (R) الثابت العام للغازات بوحدة $(J. K^{-1}. \text{Mol}^{-1})$ ، (T) درجة الحرارة بوحدة الكلفن (K) ومن

رسم قيم $\ln k$ مقابل قيم مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) نحصل على خط مستقيم ميله $(\text{slope} = -E_a/R)$ كما في الجدول (٣).

جدول (٣) يمثل الثوابت الحركية لامتزاز البنزالديهايد على سطح نوى التمر			
T/K	SD	Qe optim.	K(min ⁻¹)
293	0.59	16.8	7.081
303	0.55	22.4	14.94667
313	2.4	7.3	2760226

حيث يلاحظ من الجدول زيادة ثابت معدل الامتزاز بازدياد درجة الحرارة، ويلاحظ قيمة حاجز الطاقة او طاقة التنشيط عالي وهذا يعني تحتاج الجزيئة الممتزة طاقة عالية لاجتياز هذا الحاجز.

الاستنتاجات Conclusion

- ١- بينت النتائج ان عملية الامتزاز تتطلب ساعتين للوصول الى حالة التوازن .
- ٢- كان السلوك العام حسب معادلة ارينيوس هو زيادة سرعة عملية الامتزاز بزيادة درجة الحرارة.
- ٣- وجد ان ايزوثيرمات الامتزاز تتبع نمط S_2 و L_4 حسب تصنيف جايلز.
- ٤- يتوافق ايزوثيرم الامتزاز حسب نموذج فرندلش ولا يتوافق حسب نموذج لانكماير للامتزاز.
- ٥- وجد ان قيمة (ΔH) ماصة للحرارة Endothermic Adsorption
- ٦- وجد ان عملية الامتزاز تلقائية من خلال قيمو طاقة جيبس الحرة (ΔG) حيث كانت قيمة سالبة.
- ٧- قيمة الانتروبي (ΔS) تكون لعملية الامتزاز موجبة.

التوصيات والدراسات المستقبلية Recommendation

- ١- استخدام مواد ممتزة ملوثة للبيئة وتجربتها على السطح المستخدم.
- ٢- امكانية تعديل السطح من خلال عمليات حرقه او تنشيطه او ممكن ادخال بين طبقاته مادة فعالة سطحيا لزيادة كفاءة الامتزاز.
- ٣- غسل السطح والتخلص من الايونات الموجودة فيه والشوائب ودراسة الامتزاز عليه.
- ٤- استخدام سطوح طبيعية اخرى مبنذلة وقابلة للاعادة الاستخدام كقشور ثمرة الخروع وقشور الجوز وغيرها.

- 1- S. N. Irving, "Industrial pollution", Van Nostrand, Reinhold Company, PP 203-204(1974).
- 2- P.C.Vandervier, R.Bianchi, W.J.Verstraet chem. Tech. Biotechnol,72, 289-302(1996).
- 3- P.A. Meginn, J. state of world 2002.
- 4- T.A , Albanis, D.G. Hela, T.M.Sakellabides ,T.G.Danis,Global Nest S. The int. J., 2,273(2000).
- 5- P.Mavrous, Environ, Technol. 15,601(1994).
- 6- I.G.Laing Rev. Prog. Coloration,21,56(1991).
- 7- F.A.Digiano,E.Y.Kong,J. of American water and wastewter Association., 38,313(1986).
- 8- U.Abdo, S.nosier., Y.Eltawil, S.Fadt.and M.Elkhairy, j .of Environ . Scien and Health 32,1159(1997).
- 9- A.Khan,T.Albahri,A.Alhaddad.,Water Res.,31,20102(1997).
- 10- T.G.Danis, T.A.Albanis ,M.G.Kouryia Environ.Technol.,19,25(1998).
- 11- J.Osick ,I.L cooper., "Adsorption",Johnwiley and sons, New York . ,(1982).
- 12- J.Ren, Q.Zho, D.D.Goe ,L.Tao, M.W.Zhang., Advanced Materials Research,volume 1065-1069,page 1867-1870(2015).
- 13- C.E.Warren,"Biology and Pollution and its control".W.B.sunders company,London ,Page 434(1971).
- 14- D.W.Connel,"Basic concept of environmental chemistry",New York. Lewis Publisher, Page 339(1997).
- 15- A.Turk,J.Turk and Witters, "Ecology Pollution environmental", W. B.sunders company,London, Page 217(1972).
- ١٦- الهمر، مثنى عبدالرزاق،"التلوث البيئي"،دار وائل للنشر،صفحة ١٧١ عمان (٢٠٠٠).
- 17- D.clifford, J.S. Thwmas, S.C.Environ,Technol.,20,1072(1986).
- 18- L.Bretherick,"Hand book of Reactive chemical Hazard",2 Ad ed., London(1979).
- 19- R.K.Boutwell,D.K.Bosch,Cancer Res.,19,413,(1959).
- 20- S.Marshall,"Pollution Controlin the organic chemical (Industry)" London.,(1974).
- 21- G.R.Peyton,W.H.Glaz,Sci.Envion,Vol.Technol,22(7),761 (1988).
- 22- A.Mokorini, Esplugas. ,Water science and Technology,35,95(1997).
- 23- T.Bray,J.Am.chem. Soc.,62(9),3357(1980).

- 24- J.J.Mcearthy,W.F.Cowen,and chain,G.S.K. Proc.Ind Wast conf., 32 ,310(1977).
- 25- K.E.Lipezynkak,J.R.Bolton.,Environ.Sci.Technol.,20,259 (1992).
- 26- F.G.,Helfferich, Chemical Engineering Process(CEP),50,91(1977).
- 27- F.Muade,J.Yasuhisa,Electrochem.Soc., 128(8)1731(1981).
- 28- P.W. ATKINS .,"Physical chemistry" 8th edition,Oxford university Press,Oxford,(2006).
- 29- G.M.Barrow "physical chemsity" 5th edith Mc.Graw-Hill,Inc.New York .PP:418-424(1988).
- 30- K.K. Sharma ,L.K.Sharma.,"Atwxt book of physical chemistry",8th edition Vani educational books,India,PP:551-553,(1986).
- 31- D.Basmadjian,"The little Adsorption Book", London university, London,PP 336-372,(1996).
- 32- A.W.Adamson,Adsorption ,A.P.Gast.,"Physthical chemistry of Surface"6th ed.,John willey and son .Inc.,New York,PP:370-340,(2001).
- 33- G.Z. Kadhim,"A study of adsorption of some heavy metal on selected Iraqi surfaces", M.Sc. thesis, College of Science for Women- University of Baghdad, Iraq (2010) .
- 34- R.P.H.Gasser,"AnIntroduction to chemisorption and Catalysis by meatals" Claredon press,London,PP:9(1985).
- 35- C.N.Sawyer, A.M., P. L, Chemistry for Environmental Engineering. McGraw-Hill, New York . 3rd ed: 1161-1165 (1979).
- 36- U.Abdo,S.Nasier,Y.J.Environ.Sc.and Health 32,1159(1997).
- ٣٧- ح.م.صالح، "كيمياء السطوح والعوامل المساعدة " الطبعة الاولى، جامعة بغداد، ص١٣.
- 38- H.B.Weiser., Atext Book of Colloid Chemistry" 2^{ed},John Wiley,Inc. ,New York,PP:89-92(1956).
- 39- Q. Iqba, , P. Bernstein, Y. Zhu, and J. Rahamim, (2015), "Quantitative analysis of mechanical and electrostatic properties of poly(lactic) acid fibers and poly(lactic) acid—carbon nanotube composites using atomic force microscopy", Nanotechnology, V. 26, N. 10, P. 1-8.
- 40- E. H. Wright and A. V. Powel, (1972), "Solid-solution interface equilibria for aromatic molecules adsorbed from non-aromatic media: Aromatic hydrocarbons" J. Chem. Soc. Faraday-Trans., V. 70, P. 1461-1471.
- 41- C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa and D. Smith, (1960), "Studies In Adsorption, Part XI:A System Of Classification Of Solution Adsorption

Isotherm Mechanisms And In Measurement Of Specific Surface Area Of Solids”, J. Chem.Soc., V. 786, P. 3973-3993.

42- C. H. Giles, and D. Smith, (1974), “A General Treatment An Classification Of The Solute Adsorption Isotherm”, J. Colloid And Interface Science, V. 47(3) P.755-765.

43- B. A. Fil, M. Korkmaz and C. Özmetin, (2016), “Application of Nonlinear Regression Analysis for Methyl Violet (MV) Dye Adsorption from Solutions onto Illite Clay”, Journal of Dispersion Science and Technology, V. 37, P. 991–1001.

44- O. Amrhar, H. Nassali, M. S. Elyoubi, (2015), “Modeling of adsorption isotherms of Methylene Blue onto Natural Illitic Clay: Nonlinear regression analysis”, AMRHAR & al. / Mor. J. Chem., V. 3 (3), P. 582-593.

45- J. Nowak, K. Gedicke, and D. Antos, (2007), “Synergistic effects in competitive adsorption of carbohydrates on an ion-exchange resin”, Journal of Chromatography A, 1164 224–234.

Benzaldehyde pollution Removal from Industrial Water Using Some Natural Materials

Qadori Zydaan Kaluf, Abdul Qader M. A-Qader , Alla Abd Alkareem Ibrahim

Chemistry Department, College of Education, Iraqia University, Baghdad-IRAQ

alqader7@gmail.com

Abstract

In previous studies, one of the applications of the phenomenon of adsorption in solutions using natural materials as catalysts for the removal of industrial materials from some of the pollutant. The study examined the potential adsorption of some pollutants in their water solutions on the surface of some substances in nature such as dates nuclei powder for the purpose of reducing their concentration in industrial waters. The susceptibility of crushed date nuclei to the adsorption of Benzaldehyde which is, one of the products of some industrial water using ultraviolet (UV) spectroscopy, was studied in the determination of adsorption isotherm, and then compared it to the Frindlich adsorption isotherm. Some important physical variables, such as acidity change, temperature effect, and the size of the adsorption material, have been studied on the amount of adsorption material and the amount of the effect of the adsorption material on these materials, showing the possibility of using these materials to purify industrial water.