

تغيرات خواص البنية النسيجية للغضار السعودي المحمل ببوليمير الألمنيوم

الدكتور حسام الدين قواص*

الدكتور محمد نورس حسون**

الدكتورة سميرة سليمان***

(تاريخ الإيداع 9 / 3 / 2008. قُبل للنشر في 2008/6/2)

□ الملخص □

درسنا تحميل بوليمير الألمنيوم على عينة من الغضار السعودي من محافظة سرات عبيدة، وتأثير عملية التحميل على عوامل البنية النسيجية، وذلك من خلال تحليل بيانات امتزاز غاز الآزوت عند الدرجة 77K. تبين أن العينة المحملة بالألمنيوم تبدي خواصاً مختلفة كلياً عن العينة الخام حيث تزداد المساحة السطحية النوعية من 43.96 m²/g للعينة الخام SAD إلى 248.56m²/g للعينة المحملة SAD-AI-30. ويتحول منحنى الامتزاز من النوع IV إلى النوع I حيث تزداد المسامية الدقيقة من 21% في العينة SAD إلى 84% في العينة SAD-AI-30، كما يتغير نصف قطر المسام الوسطي من 3.58 nm إلى 1.15 nm وتزداد كمية الغاز الممتز بشكل كبير. تختلف الآثار الحرارية للعينة SAD عن العينة SAD-AI-30 وذلك من خلال دراسة منحنيات TG-DTA كما تبدي العينة SAD-AI-30 ثباتاً حرارياً كبيراً، أن تحسن خواص البنية النسيجية للعينة الغضارية المدروسة يسمح بإمكانية استخدام هذه العينة في مجالات مختلفة مثل عمليات الامتزاز والفصل والحفز الكيميائي.

الكلمات المفتاحية: غضار، امتزاز، تحميل بالألمنيوم، التحليل الحراري التفاضلي.

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين-اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - كلية الزراعة الثانية- جامعة حلب- حلب -سورية.

*** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية - سورية.

Changing of Textural Properties of Saudi Aluminum Polymer- Loaded Clay

Dr. Husam Al-deen Qawwas *
Dr. Mohammed Nawras Hassoon **
Dr. Samira Suleiman***

(Received 9 / 3 / 2008. Accepted 2/6/2008)

□ ABSTRACT □

We studied a sample of clay from Surat-Ubeida Region in Saudi Arabia. We studied the textural properties; we had analyzed the adsorption data of nitrogen gas at 77K. The sample loaded with aluminum showed different properties. We noticed increase of specific surface area from 43.96 m²/g to 248.56 m²/g and changing in the shape of adsorption isotherm from IV-type to I-type and increase in the micro porosity from 21% to 84%, decreasing in mean pore radius and increasing of adsorbed amount of gas.

We had different thermal effects for the samples, which we noticed from TG-DTA data, and the SAD-A30 shows high thermal stability. The improvement in the textural properties allows the use of this sample in different fields such as adsorption, separating and catalysis.

Key words: clay, adsorption, loaded, aluminum, TG-DTA.

* Associate Professor, Chemistry Department, Faculty Of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Associate Professor, Faculty Of Agriculture-, University Of Aleppo, Aleppo, Syria.

*** Associate Professor, Chemical Department, Faculty Of Science, Teshreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يتألف الغضار غالباً من وحدات بناء مؤلفة من Al_2O_3 ثمانية الوجوه محاطة بوحدتين من رباعيات الوجوه SiO_2 وترتبط هذه الوحدات ببعضها بواسطة جسور أوكسجينية مشكلة ما يعرف بالوريقة الغضارية، التي ترتبط بوريقة أخرى بروابط فاندرفالس.

تتميز الغضاريات بخاصية الانتفاخ وزيادة الحجم عند امتصاص الماء والمركبات العضوية والمعدنية، ما يؤدي إلى زيادة المسافة بين الوريقات بشكل كبير. تحمل معظم الغضاريات شحنة سالبة على سطحها نتيجة لاستبدال شوارد معدنية مشاركة بالبناء بشوارد ذات تكافؤ أقل، ويستفاد من هذه الشحنة في عمليات التبادل الشاردي ويمكن استغلالها في مجال الزراعة، فوجود شاردة الصوديوم في التربة يجعلها قاسية وكتيمة وعند استبدالها بشوارد الكالسيوم والمغنيزيوم (إزالة القساوة) تتخلل التربة وتسمح للهواء والأمطار أن تنفذ من خلالها وتصبح التربة خصبة صالحة للزراعة [1]. يجب الإشارة إلى أن شاردة الكالسيوم تعطي الغضار لدونة جيدة يستفاد منها في عمليات شق الطرق العامة بإضافة الكلس إلى التربة يمنع انزلاق وتشقق الطبقات [2]. يمكن استغلال الشحنة السالبة على سطح الغضار بإدخال جزيئات ضخمة بين الوريقات الذي بدوره سيؤدي إلى زيادة السطح النوعي وتزايد في حجم المسامات بشكل كبير [3].

بناءً على ذلك تم تعميم مفهوم التجسير الذي يتلخص في عملية إدخال بوليميرات مختلفة بين الوريقات الغضارية وتكون عملية غير عكوسة ومستقرة في درجات الحرارة العالية، ولقد استعملنا بوليمير الألمنيوم الذي اكتشف عام 1960، والذي يملك البنية التالية $[Al_{13}O_4(OH)_{24}12H_2O]^{+7}$ [4]، وتتمثل بنية هذا البوليمير بوجود ذرة ألمنيوم رباعية الوجوه محاطة ب 12 ذرة ثمانية الوجوه وقطر هذا البوليمير يساوي 9 \AA [5].

من المعلوم أن الغضاريات تحتوي في بنيتها الداخلية على مسامات دقيقة تعطيها أهمية كبيرة في عمليات الفصل والتنقية والحفز الكيميائي [6]، ولقد تبين عام 1980 أن التجسير بوساطة Al_{13} يزيد من المسامية الكلية وأن نسبة الميكرومسامية ترتبط بكثافة وكيفية توضع الدعامة الجسرية [7]، ويمكن أن ينتج عن عملية التجسير تشوه في ترتيب الوريقات الغضارية فتتشكل بنية ماكرو مسامية من مرتبة 26μ .

هدف البحث وأهميته:

يهدف البحث إلى تحسين خواص البنية النسيجية للغضار السعودي ودراسة التغيرات في الخواص السطحية وذلك بإمتزاز الأزوت عند الدرجة $77K$ وتحديد البنية المسامية، ومعرفة الآثار الحرارية المرافقة من خلال دراسة منحنيات التحليل الحراري التفاضلي. تكمن أهمية البحث في إمكانية الاستفادة من المركبات الغضارية المتوفرة بكثرة في الطبيعة واستغلالها في العمليات المختلفة.

طرائق البحث ومواده:

أخذنا عينة من الغضار الخام من مدينة سرات عبيدة في المملكة العربية السعودية ورمزنا لها بالرمز SAD. حضرنا محلول من بوليمير الألمنيوم من خلال مزج محلول كلوريد الألمنيوم (0.1M) ومحلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1M) ونسبة $OH/Al=1.2$ ، أي تم إضافة 600 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1M) إلى 500 ml

من محلول كلوريد الألمنيوم قطرة، قطرة مع التحريك المستمر عند الدرجة 20°C للحصول على محلول رائق من البوليمير Al_{13} (شرط عدم تشكل هلام الألومينا). عالجنا العينة الخام SAD بمحلول البوليمير المحضر حيث كانت كمية الألمنيوم في المحلول المضاف تساوي 30 m.eq (Al^{+3}) لكل غرام من العينة الغضارية الخام مع التحريك المستمر عند الدرجة 20°C لمدة ست ساعات. قمنا بفصل الغضار المعالج وتم غسله بالماء المقطر حتى خلو الرشاحة من شوارد الكلوريد والألمنيوم ثم تركت العينة لتجف في الدرجة العادية لمدة أسبوع وأعطيت الرمز SAD-AI-30.

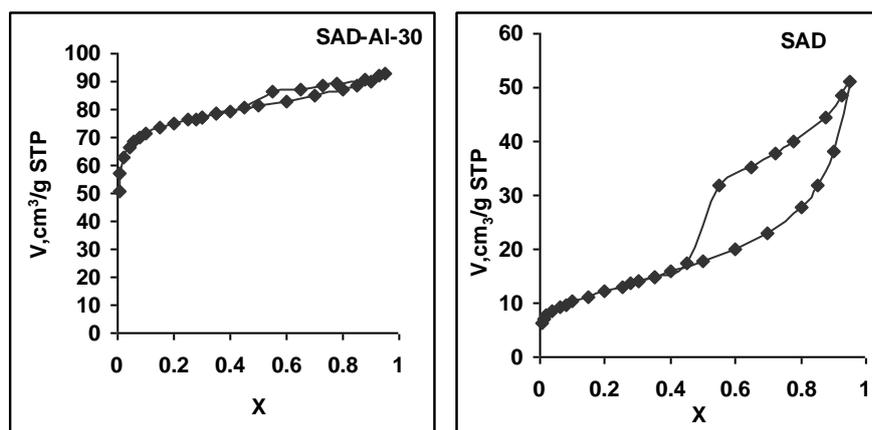
درسنا البنية المسامية للعينتين قبل وبعد التجسير، وذلك من خلال تحليل بيانات الامتزاز لغاز الآزوت عند الدرجة 77K باستخدام جهاز آلي مبرمج من نوع Gemini بعد تفريغ العينتين عند الدرجة 250°C بوساطة مفرغة ملحقة بالجهاز لمدة ست ساعات. كما درسنا الآثار الحرارية الناتجة عن تسخين العينتين بتقانة التحليل الحراري الوزني التفاضلي TG-DTA باستخدام جهاز من نوع Labsys. وضعت العينة في بوتقة من البلاتين وسخنت ضمن برنامج حراري في المجال ($25-1000^{\circ}\text{C}$) بمعدل تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باستخدام تدفق من غاز الأرجون.

النتائج والمناقشة:

1- البنية النسيجية

يبين الشكل (1) منحنيات الامتزاز للعينتين SAD ، SAD-AI-30 ، ويظهر من هذا الشكل أن منحنى الامتزاز للعينة SAD ينتمي إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ [8]، بينما ينتمي منحنى الامتزاز للعينة SAD-AI-30 إلى النوع I حسب التصنيف ذاته.

يتميز منحنى الامتزاز للعينة SAD بوجود أنشوطه تخلفية عريضة والذي يدل على وجود المسامات من النوع ميزو بشكل رئيسي، ويظهر على المنحني ازدياداً في قيمة الامتزاز بعد قيمة الضغط النسبي $P/P_0=0.5$ ؛ نتيجة التكتاف الشعري في المسامات الانتقالية، وتتعلق الأنشوطه التخلفية عند قيمة الضغط النسبي السابقة، وذلك عند اكتمال تشكل الطبقة الأحادية وبداية التكتاف الشعري.



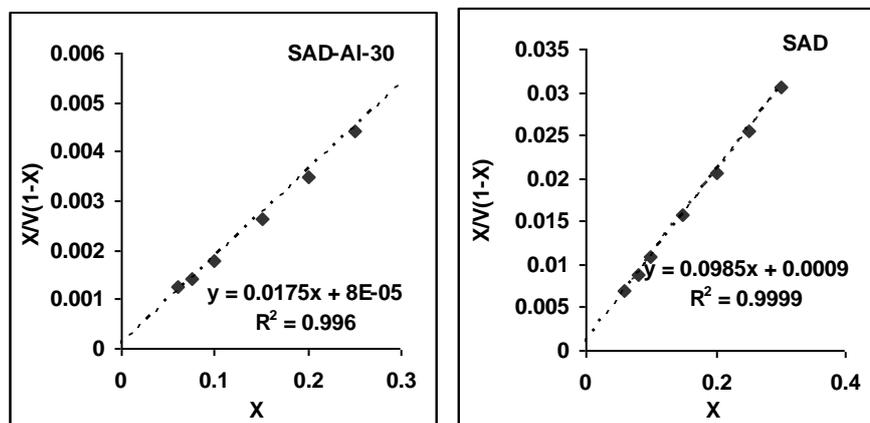
الشكل (1) : منحنيات الامتزاز للعينتين قبل وبعد المعالجة

نلاحظ وجود ركة على منحنى الامتزاز لهذه العينة عند قيم الضغط النسبي المنخفضة، وبدل تدور هذه الركة على وجود المسامية الدقيقة ويكون السطح النوعي مساوياً $43.96\text{m}^2/\text{g}$. بينما يتغير شكل منحنى الامتزاز بشكل واضح للعينة SAD-AI-30. ويتحول إلى الشكل اللانغموري ، ويتميز بوجود هضبة أفقية وأنشوطه تخلفية أفقية

طويلة وضيقة، نتيجة احتواء العينة على بعض مسامات من النوع ميزو. بينما تكون النسبة الغالبة من المسامية الدقيقة.

يبين الشكل (2) رسومات BET الخطية وفق العلاقة

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} X \quad (1)$$



الشكل (2) : رسومات BET الخطية للعينتين

ويظهر من خلال الشكل (2) أن الرسومات تكون خطية بشكل واضح والنقاط غير مبعثرة في مجال تطبيق علاقة BET الخطية ($0.05 \leq p/p_0 \leq 0.3$). استخدمت هذه الرسومات لحساب المساحة السطحية النوعية للعينة الغضارية الخام والمعالجة ببوليمير الألمنيوم. حسبنا قيمة ثابت BET للعينتين باستخدام الميل والتقاطع لهذه المستقيمات، وحسبنا سعة الطبقة الأحادية V_m التي استخدمت لحساب المساحة السطحية النوعية من خلال العلاقة:

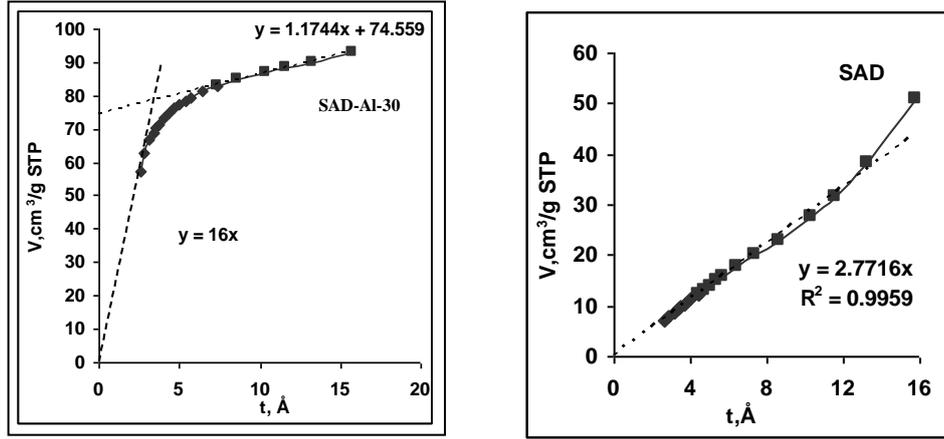
$$S_{BET} (m^2/g) = 4.37 V_m \quad (2)$$

استخدمنا طرائق المنحني القياسي α_s و t-method لحساب المساحة السطحية النوعية باستخدام العلاقتين:

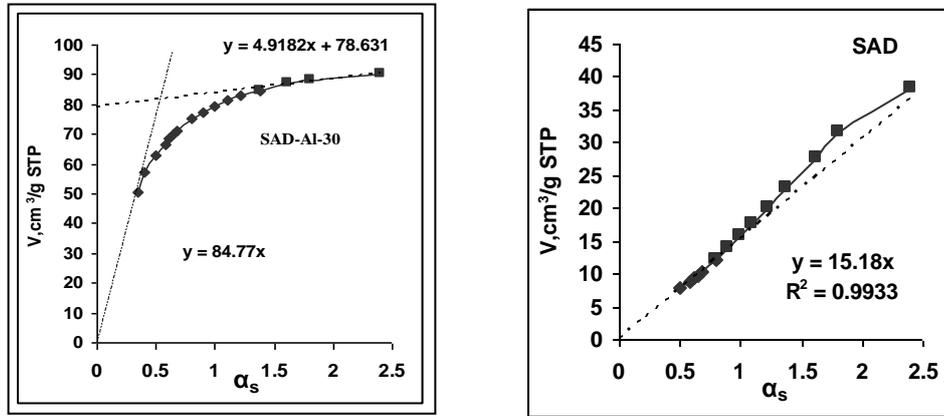
$$S_t = 15.47 \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

$$S_\alpha = 2.89 \frac{dV}{d\alpha} \quad (4)$$

ويبين الشكل (3) رسومات V-t وفق طريقة t-method ويبين الشكل (4) رسومات V- α_s وفق طريقة α .



الشكل (3) : رسومات V-t للعينتين



الشكل (4) رسومات V-αs للعينتين

نلاحظ من الشكل (3) و (4) أن رسومات t و α_s للعينة SAD تتحرف نحو الأعلى والذي يدل على احتواء العينة بشكل أساسي على المسامية الانتقالية، بينما تتحرف هذه المنحنيات للعينة SAD-AI-30 نحو الأسفل نتيجة وجود المسامية الدقيقة، ولقد استخدمنا منحنيات α_s لحساب حجم المسامات الدقيقة في العينة SAD-AI-30 وذلك من تقاطع الخط البياني الثاني مع المحور V وكان حجم المسامات الدقيقة مساوياً $78.63 \text{ cm}^3/\text{g}$ ويكون $V_o/V_p=84.6\%$.

يوضح الجدول (1) قيم المساحة السطحية للعينتين SAD , SAD-AI-30.

الجدول (1) قيم المساحة السطحية للعينتين

SAMPLE	V_m cm^3/g	S_{BET} m^2/g	S_t m^2/g	$S\alpha$ m^2/g	C_{BET}
SAD	10.06	43.96	42.87	43.87	110
SAD-AI-30	56.88	248.56	247.5	244	220

يظهر الجدول (1) أن المساحة السطحية النوعية للعينة SAD تساوي $43.96 \text{ m}^2/\text{g}$. ثم تزداد وبشكل كبير للعينة SAD-AI-30 لتصبح $248.56 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ويعزى السبب في ذلك إلى وجود البوليمير الألوميني بين الطبقات الغضارية والذي يؤدي من جهة إلى تباعد الطبقات، ويعمل على تشكيل جسور بين هذه الطبقات والتي تشكل جدراناً لمسامات جديدة، تكون بمعظمها من النوع الدقيق.

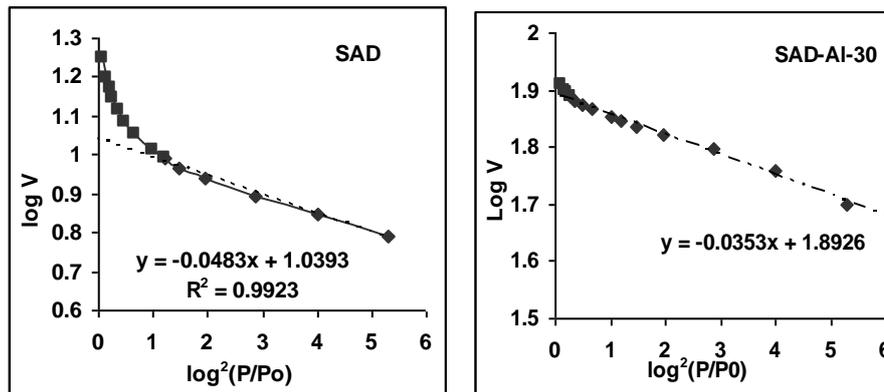
نلاحظ أيضاً أن قيم المساحة السطحية المحسوبة وفق الطرائق المختلفة متطابقة تقريباً مع اختلاف الأساس النظري لهذه الطرائق، وتكون قيمة $C_{BET}=110$ للعينة SAD بينما $C_{BET}=220$ للعينة SAD-AI-30 والذي يفصح عن التأثيرات المتبادلة بين الماز والممتز ويظهر أن التأثيرات المتبادلة ماز - ممتز تزداد عند تحول المسامية من الانتقالية إلى الدقيقة.

استخدمنا علاقة دوبينين-رادوشكيفيتش [9] التالية:

$$\log V = \log V_0 - D \log(P_0 / P)^2 \quad (5)$$

حساب نسبة المسامية الدقيقة في العينتين SAD , SAD-AI-30.

يظهر من الشكل (5) أن منحنى DR للعينة SAD ينحرف نحو الأعلى في منطقة الضغوط النسبية المتوسطة والمرتفعة، الأمر الذي يؤكد وجود مسامية غالبية من النوع الانتقالي بينما يكون منحنى DR للعينة SAD-AI-30 خطياً تقريباً في كامل مجال الضغط النسبي المدروس الأمر الذي يؤكد وجود نسبة عالية من المسامية الدقيقة، وتم حساب قيمة ثابت دوبينين في العلاقة السابقة.



الشكل (5) منحنيات علاقة DR للعينتين

حسبنا نصف قطر المسام الوسطي r_p للعينتين من العلاقة:

$$r_p (nm) = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}} \right) \cdot 10^3 \quad (6)$$

حيث تمثل V_p حجم المسامات الكلية عند قيمة الضغط النسبي الأعظمي $p/p_0=0.95$ وقد تم تحويله إلى الحالة السائلة بعد ضربه بالثابت $15.47 \cdot 10^{-4}$ ثم حسبنا الطاقة المميزة للامتزاز E_0 من العلاقة:

$$E_0 = 2.85741 / (D)^{0.5} \quad (7)$$

ومن ثم نسبة المسامية الدقيقة في العينتين. تعد القيم المحسوبة سابقاً من عوامل البنية النسيجية الأساسية. نلاحظ من الجدول (2) أن جميع عوامل البنية المسامية للعينة SAD-AI-30 قد تغيرت بشكل كبير فإزداد حجم المسامات الكلية V_p وحجم المسامات الدقيقة V_0 وتناقص نصف قطر المسام الوسطي حيث أصبح من رتبة

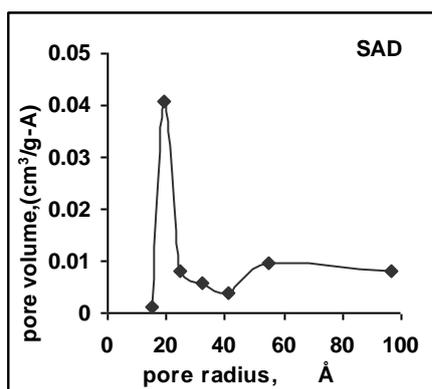
المسامات الدقيقة 1.15nm بينما كان من مرتبة المسامات الانتقالية 3.58nm، وازدادت نسبة المسامية الدقيقة بشكل كبير حتى بلغت 84%، ونلاحظ أن

الجدول (2) عوامل البنية النسيجية للعينتين

Sample	V_p ml/g	V_o ml/g	r_p nm	D	E_o kj/mol	v_o/v_p %
SAD	0.0787	0.0169	3.58	0.0483	13	21.47
SAD-AI-30	0.1438	0.1208	1.15	0.0353	15.2	84

هناك توافقاً بين قيمة حجم المسامات الدقيقة المحسوبة وفق طريقة α_s والتي بلغت $78.631\text{cm}^3/\text{g}$ ، ووفق طريقة DR والتي بلغت $78.09\text{cm}^3/\text{g}$. يبين الجدول (2) أيضاً أن الطاقة المميزة للامتزاز E_o تقع في مجال الامتزاز الفيزيائي.

درسنا توزيع حجم المسام في العينة SAD والتي تحتوي بشكل أساسي على المسامية الانتقالية وذلك وفق طريقة BJH [9]، والتي تعتمد على علاقة كلفن في حساب توزيع حجوم المسام، ويبين الشكل (6) توزيع حجوم المسامات للعينة SAD.



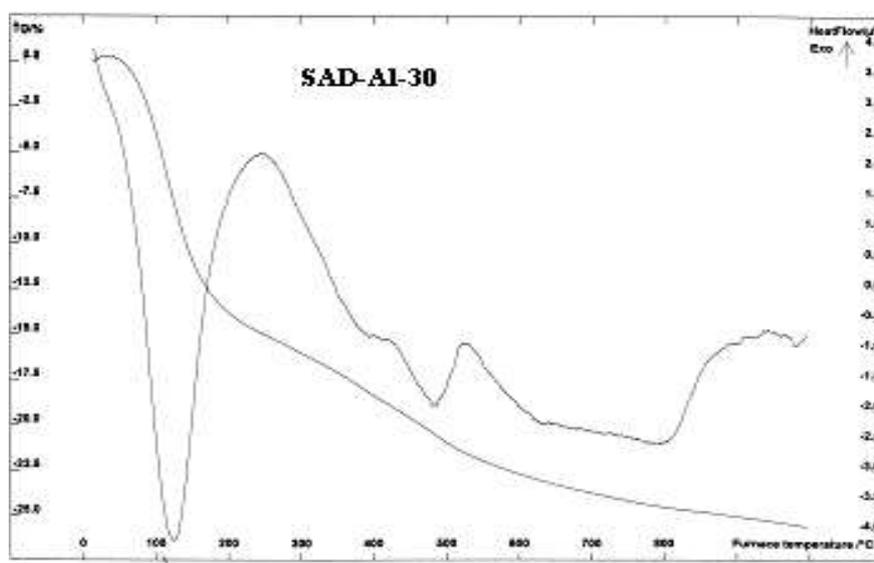
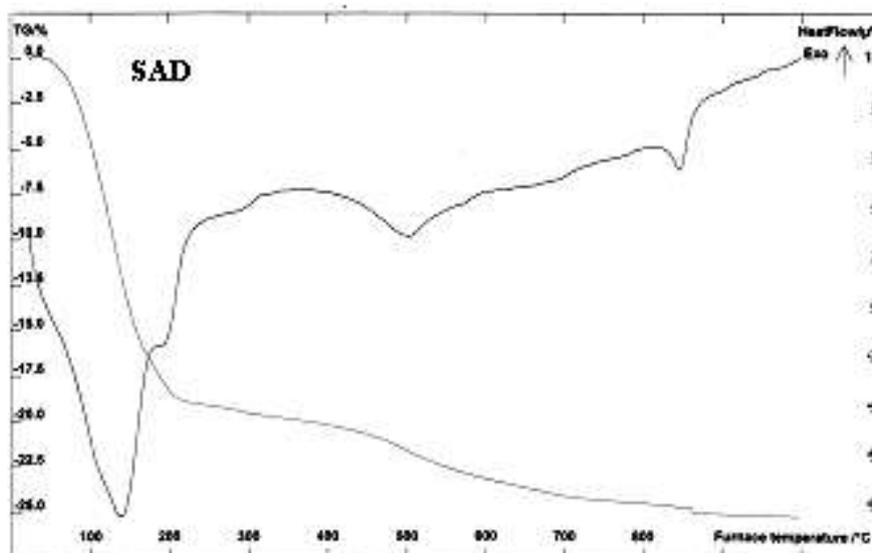
الشكل (6) توزيع حجوم المسام للعينة SAD

يظهر من الشكل (6) أن العينة SAD تحتوي على قمة كبيرة وضيقة لها نهاية عظمى عند القيمة 23Å وتظهر أيضاً قمة عريضة في المجال $(40-80)\text{Å}$. بينما لم ندرس توزيع حجوم المسام للعينة SAD-AI-30 لأنها تتألف بشكل أساسي من المسامية الدقيقة والتي لا تطبق علاقة كلفن على هذا النوع من المسامات.

2- التحليل الحراري الوزني-التفاضلي TG-DTA

يبين الشكل (7) أن منحنى TG للعينتين متشابهاً ويمثل الفاقد الوزني الحراري عند درجات حرارية مختلفة، وتكون كمية الفاقد الوزني الكلي حوالي 28%. أما منحنى DTA للعينة SAD وهي العينة الخامية غير المعالجة فيتألف من عدة آثار حرارية ماصة للحرارة. يكون الأثر الأول في المجال $50-150\text{ }^\circ\text{C}$ وله نهاية عظمى عند الدرجة $140\text{ }^\circ\text{C}$ والذي يدل على فقد الماء الممتز فيزيائياً، ويظهر الأثر الثاني عند الدرجة $200\text{ }^\circ\text{C}$ ويكون صغيراً ويمثل

خروج الماء المرتبط، أما الأثر الثالث فيكون في المجال $250-320^{\circ}\text{C}$ وله نهاية عظمى عند الدرجة 280°C ويمثل خروج الماء الممتز كيميائياً، أما الأثر الرابع فيكون في المجال $450-550^{\circ}\text{C}$ وله نهاية عظمى عند الدرجة 490°C ويمثل أيضاً فقد المجموعات الهيدروكسيلية السطحية، ويختلف عن الأثر الثالث بقوة ارتباط هذه المجموعات، أما الأثر الحراري الخامس فيظهر في المجال $800-900^{\circ}\text{C}$ وله قمة واضحة عند الدرجة 850°C والذي يدل على فقد المجموعات الهيدروكسيلية البنائية.



الشكل (7) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للعينتين

أما منحنى العينة SAD-Al-30 فله أثر حراري أول في المجال $50-150^{\circ}\text{C}$ وله نهاية عظمى عند الدرجة 120°C والذي يمثل فقد الماء الممتز فيزيائياً، أما الأثر الثاني فيظهر في المجال $450-550^{\circ}\text{C}$ وله نهاية عظمى

عند الدرجة °C 480 ويمثل فقد الماء في بنية البوليمير الألوميني، ويظهر أثر ثالث أيضاً في المجال °C 600-850 ويمثل الفاقد التدريجي للمجموعات الهيدروكسيلية من البوليمير وسطح الغضار.

الاستنتاجات والتوصيات:

- يتمتع الغضار المدروس بسطح نوعي صغير نسبياً، ويحتوي على نسبة أساسية من الميزو مسام، ويكون منحنى الامتزاز للغضار الخام من النوع IV المميز لحدوث التكاثر الشعري في المسام الانتقالي.
- عند دخول الجسر الألوميني إلى ما بين الوريقات الغضارية نلاحظ أن هذا البوليمير يعمل على تباعد هذه الوريقات من جهة وتشكيل جسور بين هذه الوريقات والتي تشكل جدراناً أساسية لتشكل البنية المسامية الدقيقة بشكل كبير، وهذا ما يظهر من التغير الواضح في شكل منحنى الامتزاز وتحوله إلى الشكل اللانغمويري، ومن جهة أخرى الازدياد الكبير في قيمة المساحة السطحية النوعية، حيث ازدادت من القيمة $43.96 \text{ m}^2/\text{g}$ إلى $248.58 \text{ m}^2/\text{g}$.
- تظهر العينة المجسرة آثار حرارية مختلفة عن الآثار الحرارية للعينة الخام.
- تتمتع العينة المجسرة بثبات حراري حتى الدرجة °C 900.
- يمكن لهذا التغير الكبير في عوامل البنية النسيجية والازدياد في قيمة السطح النوعي والثبات الحراري للعينة الغضارية المجسرة أن يفتح آفاقاً جديدة لهذا النوع من الغضار في الاستخدام في مجالات مختلفة منها الفصل والتنقية والانتقائية الحفزية.

المراجع:

- [1]. TIGHT, D. *Preparation etracterisssation de catalyseurs de craquages obtenus a partir d argiles*. These d Etat, Universite de Montpellier. 1986.
- [2]. HASSOUN, N. *Silicates lamellaires Pontes*. These docteur de l' universite D' Orleans, 1989, 3-21.
- [3]. REGINALD,G;JACK,W,D. European patent N° 0083970.
- [4]. JOHANSSON, G. *On the crystal structure of some basic aluminum salts*. Acta Chem.Scand. 1960, V.14,769-773.
- [5]. VAUGHAN,D,E,W;lussier,J. *Pillared unterlayered clay products*, 1981, U.S, Patent N° 4271043.
- [6]. BRUCH,R and WARBURTON, C.T. *Pillared clays demetallisation catalysts*. Applied catalysis 1987,V.33, 395-404.
- [7]. PINNAVAIA,T,and RAYTHATHA,R,H, *Delaminated clay materials*. 1986, U.S.Patent N° 4629712
- [8]. GREGG, S, S, J; SING, K, S, W. *Adsorption, surface area and porosity*, Academic press, London, New York, 1984.15.
- [9]. BARRETT, E, P; JOYNER, L, G; and HALENDA, P, P. *The determination of pore volume and area distribution in porous substances .I .computation from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73,373-380.