إزالة أيونات الفضة من المحاليل المائية باستخدام البيلون الحلبي

د. محمد غفر*
د. صدوح مسعود**
علي محمد محمد***

(تاريخ الإيداع 5 / 3 / 2019. قُبِل للنشر في 17 / 11 /2019)

□ ملخّص □

تم في هذا العمل دراسة إمكانية استخدام البيلون الحلبي الطبيعي في عملية إزالة أيونات الفضة من محاليلها المائية. حيث تم توصيف البيلون من خلال إجراء التحليل الكيميائي باستخدام الأشعة السينية (X-Ray) وتحديد المجموعات الوظيفية باستخدام تقنية FT.IR، وتم تعيين المساحة السطحية النوعية للعينة بامتصاص وامتزاز غاز النتروجين عند درجة حرارة 77k باستخدام طريقة BET.

أظهرت النتائج العملية أن الزمن الأمثل للوصول لحالة التوازن كان عند 20 دقيقة حيث وصلت نسبة الإزالة الى 92%، وتم اختبار عدة أحجام حبيبية للبيلون وكان أفضل حجم حبيبي عند$250\mu_m$ حيث وصلت نسبة إزالة الفضة الى 87%، وتم اختبار قيم مختلفة من درجة الحموضةpH، وكانت نسبة الإزالة أعلى مايمكن عند pH=6.

اعتمادا على الظروف المستخدمة في هذا البحث تعد الطريقة عملية ومناسبة من الناحية الاقتصادية والبيئية كونها تساعد في خفض التلوث الناتج عن وجود أيونات الفضة.

الكلمات المفتاحية: إزالة الفضة، البيلون الحلبي، المحاليل المائية .

* مدرس في قسم الكيمياء البيئية في المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين، اللاذقية.
** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء التحليلية والغذائية – كلية الصيدلية – جامعة الأندلس،طرطوس.
*** طالب ماجستير في الكيمياء البيئية في قسم الكيمياء البيئية في المعهد العالي لبحوث البيئة– جامعة تشرين، اللاذقية.

Remove silver ions from aqueous solutions Using the Bentonite

Dr. Mohamed Ghafer[*]
Dr. Sadouh Masoud[**]
Ali Mohamed Mohamed[***]

(Received 5 / 3 / 2019. Accepted 17 / 6 /2019)

□ ABSTRACT □

In this work, the possibility of using natural bentonite was studied in the process of removing silver ions from their water solutions. The X-Ray was analyzed by X-ray analysis and functional groups using FT.IR technique. The sample surface area of the sample was determined by absorbing and adsorbing nitrogen at 77k using the BET method. The results showed that the optimal time to reach the equilibrium state was 20 minutes. The removal rate was 92%. Several granular sizes were tested for the bentonite. The best granular size was 250μ_m. The silver removal ratio was 87%. Different pH values were tested. Removal ratio is highest at pH = 6.

Depending on the conditions used in this research, the method is practical and economically and environmentally appropriate because it helps to reduce the pollution resulting from the presence of silver ions

Keywords : removing silver, bentonite, Aqueous solutions .

[*] **Assistant Professor, Department of Environmental Chemistry at the Higher Institute of Environmental Research, Tishreen University, Lattakia.**

[**] **Assistant Professor , Department of Analytical Chemistry and Food - Faculty of Pharmacy - University of Andalusia,tartous.**

[***] **Master of Environmental Chemistry, Department of Environmental Chemistry, Higher Institute of Environmental Research, Tishreen University, Lattakia**

مقدمة:

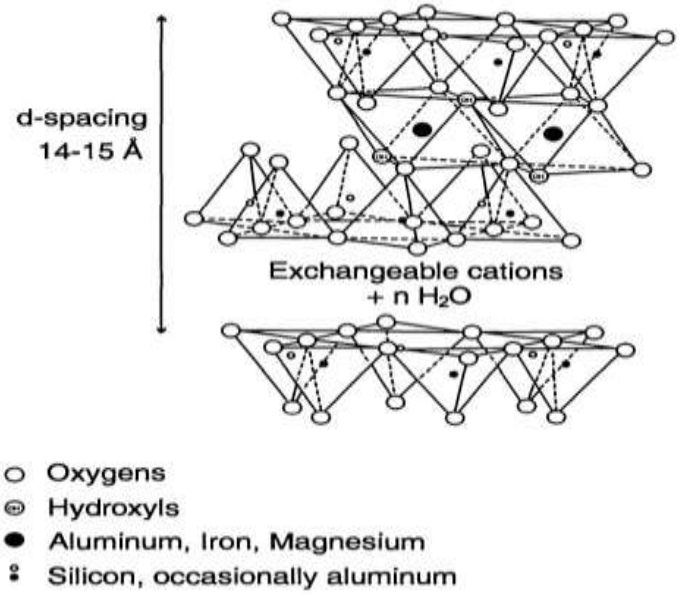
أصبحت قضية التلوث البيئي ذات أهمية بالغة على الصعيدين الإقليمي والعالمي وغدت مشكلة في كثير من بلدان العالم وبمستويات متفاوتة ، وأصبح النظام البيئي في كثير من بقاع الأرض فريسة للتلوث بسبب النشاط الصناعي ، وإهمال الأسس العلمية السليمة للوقاية من التلوث والتقاعس عن إتباع الأساليب العلاجية الصحيحة [2-1]، وتمثل العناصر الثقيلة أهم مشكلة فيما يتعلق باستخدام مياه الصرف المعالجة، ويشكل وجود هذه العناصر خطراً كبيراً لأن سميتها تشمل العديد من أشكال الحياة لأنها تتراكم ضمن الكائن الحي وغير قابلة للتحلل[3]، وتعد تقنية الأمتزاز أحد أهم التقنيات التي استخدمت لمعالجة المياه الملوثة[4]

يعد معدن الفضة عنصر اساسي في حياتنا ، هذا العنصر ومركباته له استخدامات واسعة في الأفلام الفوتوغرافية ، محاليل تثبيت الأشعة ،المجوهرات، المرايا، حشوات الأسنان والتطبيقات الكهربائية والالكترونية الأخرى، بالإضافة لخواصها في تثبيط عمل البكتريا فهي تلعب دور مهم في صناعة الأدوية والأغذية[5]. توجد الفضة في اجزاء مختلفة في جسم الانسان وبكميات ضئيلة جدا كما انها تتواجد بكميات قليلة على هيئة معقدات مختلفة في مياه الشرب والتربة والصخور وكذلك السبائك والنباتات[6]. إن التعرض المستمر من قبل الانسان لمصادر الفضة يؤدي الى حصول جملة من الأمراض منها على سبيل المثال الاصابة بالاستنشاق الرئوي الحاد، والنزف الرئوي وتلف الانسجة الحيوية لنخاع العظم والكبد والكلية كما ان تعرض الحيوانات المتكرر لأيونات الفضة يؤدي الى الاصابة بمرض الانيميا (فقر الدم) وتضخم القلب وتأخر نمو وتغيرات الانحلال في الكبد[7].

استخدمت المواد الطبيعية في إزالة المعادن الثقيلة كالغضار المعدني المتميز بسعته الكاتيونية العالية كالمونتموريللنيت، والأولوفين والسبيوليت والبنتونايت "البيلون "[8]

تعتمد إزالة الكاتيونات المعدنية بواسطة الغضار على عدة عوامل منها الخصائص الحمضية والقلوية للغضار وطبيعة الأيون المعدني وتركيز أيونات المعدن وتركيز الأيونات المنافسة في شغل المواقع الامتزازية في المحلول ودرجة pH الوسط ودرجة الحرارة[4].

يستخدم البيلون بشكل واسع لإزالة الملوثات المعدنية[9]. فقد استخدم في معالجة مياه الجفت الناتجة عن معاصر الزيتون، ومعالجة مياه صرف معامل الصباغة، وفي إزالة الكروم من المياه الناتجة عن دباغة الجلود[8]، وتعود قدرة البيلون الحلبي على إزالة المعادن من المحاليل المائية إلى تركيبه الألمينوسيليكا($Al_4Si_8O_{20}.n\ H_2O$) وبنيته الهيكلية المميزة التي تجعله مناسبا لإزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة [10]. حيث يحتوي البنتونايت بشكل رئيسي مادة المونتموريونايت التي تملتلك بنية 1:2 تتوضع فيها طبقة ثمانية الوجوه من $(AlO_6)^{-9}$ بين طبقتين من $(SiO_4)^{-4}$ رباعية الوجوه كما يبين الشكل (1)



الشكل (1) البنية البلورية للبيلون الحلبي [11]

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من أنه تناول دراسة خامة طبيعية وطنية، وإمكانية استخدامها في عملية إزالة المعادن الثقيلة من الأوساط المائية، وذلك لتحديد الشروط المثلى تمهيدا لتطبيقها على عينات صناعية كونها لاتتطلب اي معالجة قبل الاستخدام وهذا له أهمية كبيرة من ناحية الكلفة الأقتصادية المنخفضة.

يهدف هذا البحث إلى:

توصيف البيلون الحلبي

استخدام البيلون الحلبي لإزالة أيونات الفضة من المحاليل المائية

معالجة البيانات الناتجة لتحديد الشروط المثلى لإزالة أيونات الفضة.

طرائق البحث ومواده:

نستخدم في هذا البحث المواد والأجهزة الأتية:

بيلون حلبي طبيعي من مدينة حلب

محاليل قياسية للفضة من نترات الفضة $AgNO_3$ بتركيز (1000ppm) شركة MERK

ثيوسيانات البوتاسيوم شركة MERK

شب الحديد شركة MERK

ميزان حساس UniBioc-SHIMADZO مجال حساسيته gr(220-0.0001)

جهاز قياس الحموضة Lutron(Model:PH-208)

جهاز X-Ray نوع Unisantis شركة أسمنت طرطوس

جهاز تعيين المساحة السطحية النوعية من نوع Gimini

جهاز FT.IR من نوع FT/IR-60 plus لتحديد الزمر الوظيفية الموجودة في البيلون الحلبي

مناخل قياسية لنخل عينات البيلون نوع SIEVE SHAKERالمعهد العالي لبحوث البيئة

طريقة العمل:

تم طحن عينة من البيلون الحلبي ونخلها للحصول على أحجام حبيبية مختلفة تتراوح بين μ_m(2000-54) وذللك للقيام بتوصيف البيلون وتحديد المساحة السطحية النوعية والزمر الوظيفية، وتحديد الحجم الحبيبي الأمثل لإزالة أيونات الفضة من المحاليل المائية

تم تحضير محلول لأيونات الفضة بتركيز (100ppm) انطلاقا من المحلول القياسي (1000ppm)

تم معالجة 5ml محلول الفضة مع 0.5gr من البيلون الحلبي من دون نخل حيث تم تحديد الزمن الأمثل للوصول لحالة التوازن، وبعدئذ تم تحديد أفضل حجم حبيبي وذلك عند درجة حموضة معتدلة pH=6، وتم استخدام طريقة فولهارد لحساب التركيز المتبقي من أيونات الفضة في المحاليل المائية.

النتائج والمناقشة:

1-التوصيف characterization: لمعرفة التركيب الكيميائي لعينة البيلون الحلبي تم إجراء التحليل الكيميائي باستخدام تقانة الX-Ray، وكانت النتائج كما في الجدول (1):

الجدول (1): التركيب الكيميائي للبيلون

الأكسيد	SiO_2 Wt%	Al_2O_3 Wt%	Fe_2O_3 Wt%	MgO Wt%	CaO Wt%	K_2O Wt%	Na_2O Wt%
النسبة المئوية%	45.74	13.09	8.95	11.68	11.19	0.51	0.25

يبين الجدول(1) النسب المئوية للعناصر الداخلة في تكوين البيلون المحلل مقدرة بالأكاسيد ويلاحظ أن النسبة العظمى للأكاسيد Al_2O_3 و SiO_2 وهذا يتطابق إلى حد ما مع العديد من الدراسات السابقة التي وصفت البيلون كيميائي[12].

تحديد المساحة السطحية:

تم تحديد المساحة السطحية للبيلون المستخدم لإنها من العوامل المهمة في تحديد القدرة الأمتزازية للطور الصلب (البيلون)، وذلك بأخذ حجمين حبيبين من البيلون 2mm و $250\mu_m$ وكانت النتائج كما في الجدول (2):

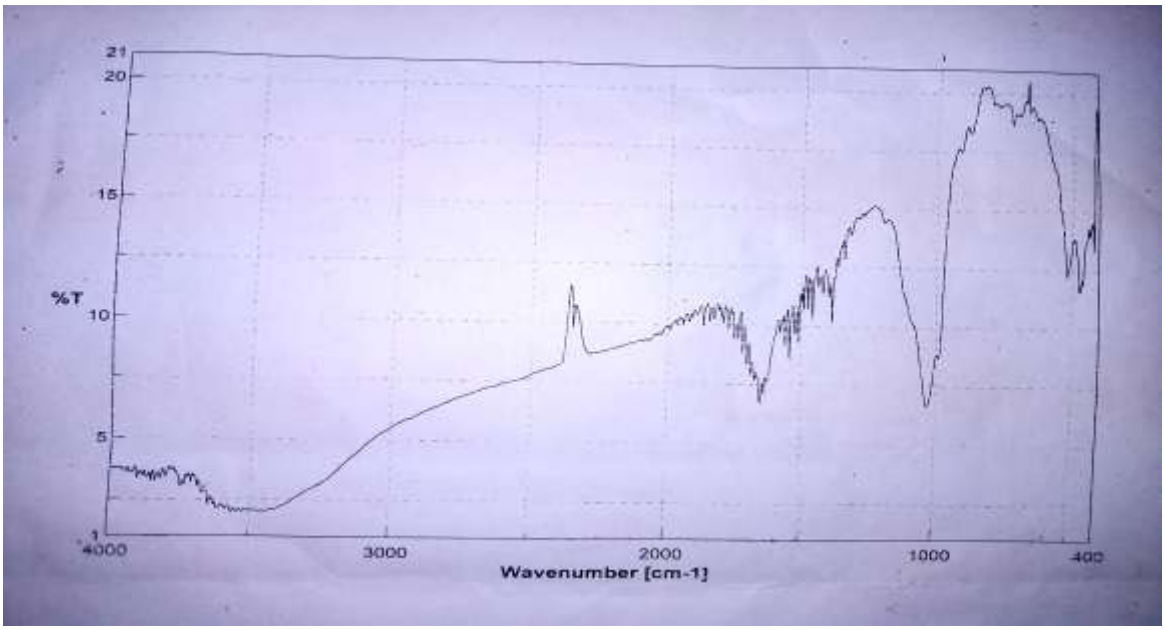
الجدول (2): المساحة السطحية للبيلون بطريقة BET

الحجم الحبيبي	المساحة السطحية m^2/g
2mm	103.9541
$250\mu_m$	104.8963

تبين النتائج أن البيلون يملك مساحة سطحية كبيرة مما يجعله طور صلب جيد لامتزاز أيونات الفضة وغيرها من المعادن الثقيلة من المحاليل المائية، وتبين القيم أن مساحة السطح تزداد مع تناقص الحجم الحبيبي للبيلون.

تحديد الزمر الوظيفية:

يبين الشكل (2) أطياف IR لعينة من البيلون الحلبي وذلك باستخدام جهاز FT.IR



الشكل (2): طيف IR للبيلون الحلبي

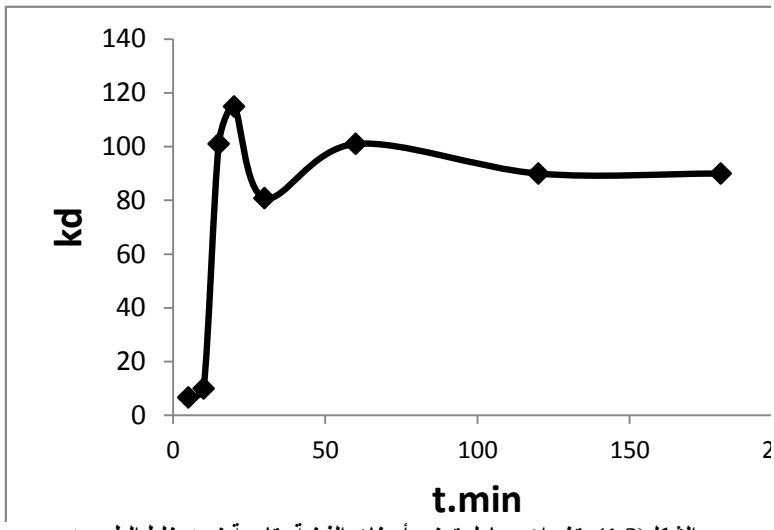
يبين الجدول(3) الزمر الوظيفية بالاعتماد على طيف IR للبيلون :

العدد الموجي cm^{-1}	الزمرة الوظيفية
$466\text{-}468cm^{-1}$	Si-O-Si
$524\text{-}525cm^{-1}$	Al-O-Al
$1038\text{-}1041cm^{-1}$	Si-O
$1634\text{-}3627cm^{-1}$	OH
$843\text{-}842cm^{-1}$	Al-OH-Mg
$876\text{-}885cm^{-1}$	Al-OH-Fe
$917\text{-}918cm^{-1}$	Al-OH-Al

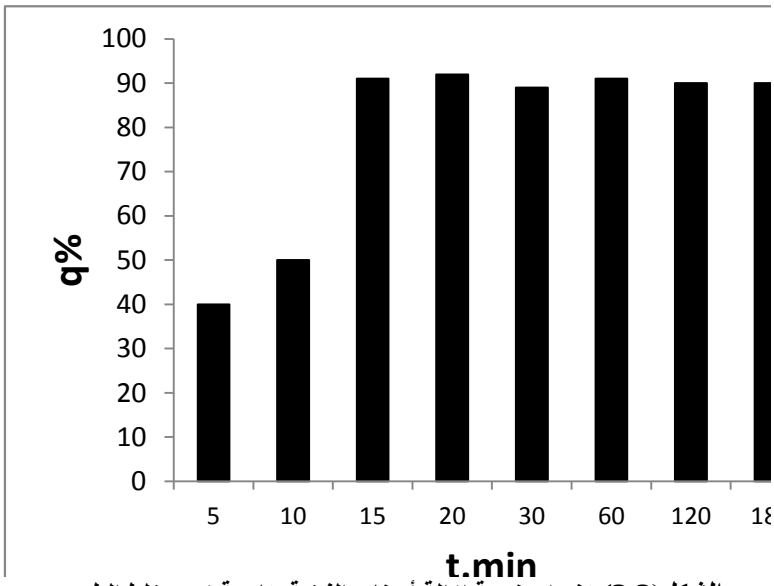
تم تحديد الزمر الوظيفية للتأكد من عدم وجود تشوه في بنية البيلون الحلبي وللتأكد من التركيب الكيميائي للبيلون وبالتالي ربط النتيجة مع الصيغة العامة للبيلون [13]

2-دراسة تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية زمن خلط الطورين:

تم تعيين تغيرات معامل التوزع والنسبة المئوية لإزالة الفضة بتابعية زمن خلط الطورين وذلك قبل عملية نخل البيلون ضمن مناخل قياسية لتحديد الزمن اللازم للوصول الى حالة التوازن من انتقال العنصر من الوسط المائي إلى سطح الطور الصلب حيث يعبر هذا الزمن عن وصول حالة الامتزاز الى التوازن.



الشكل(1.2) تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية زمن خلط الطورين
pH=6 ci=100ppm m=0.5gr v= 5ml



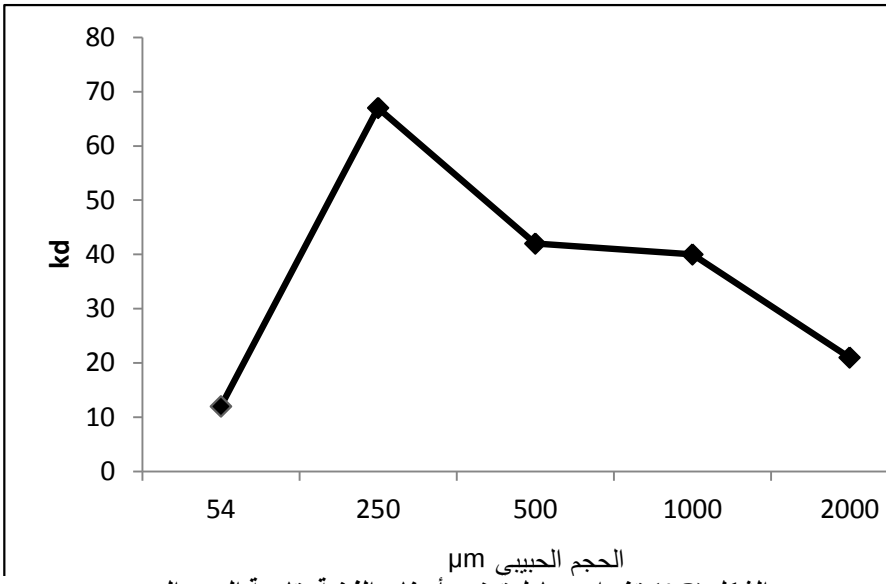
الشكل(2.2) تغيرات نسبة إزالة أيونات الفضة بتابعية زمن خلط الطورين
pH=6 ci =100ppm m=0.5gr v= 5ml T=25º

يلاحظ من الأشكال (1,2) و(2,2) أنه يمكن الوصول إلى زمن توازن الامتزاز الموافق لأكبر قيمة لمعامل التوزع لأيونات الفضة بعد خلط الأطوار لمدة 20 دقيقة حيث نلاحظ أن قيمة معامل التوزع تزداد بزيادة زمن المكوث مما

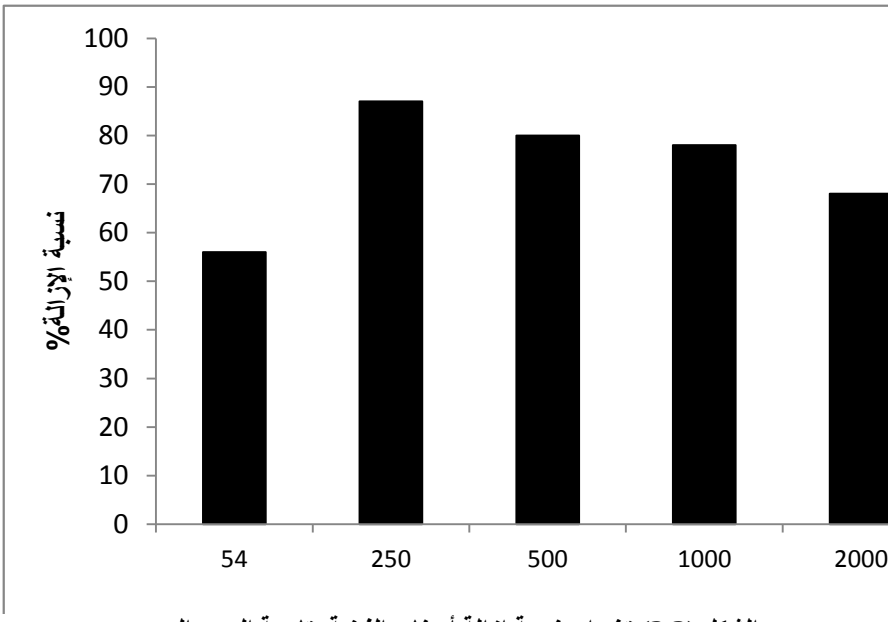
يزيد من فرصة ارتباط أيونات الفضة بمواقع الارتباط الموجودة على البيلون، وبلغت القيمة العظمى للامتزاز عند 20 دقيقة حيث بلغت نسبة الإزالة 92% وبعد هذا الزمن لم يعد لزيادة زمن المكوث أي تأثير.

3- دراسة تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية الحجم الحبيبي:

توضح الأشكال(1,3) و (2,3) تغيرات كل من معامل التوزع والنسبة المئوية لإزالة أيونات الفضة بتابعية الحجم الحبيبي للبيلون الحلبي، وذلك عند زمن توازن 20 دقيقة وتركيز ثابت لأيونات الفضة قدره 100ppmوعند حجوم حبيبية مختلفة للبيلون الحلبي حيث تم نخل البيلون في مناخل قياسية ذات حجوم حبيبية مختلفة حيث تم تمثيل ذلك بيانيا كمايلي:



الشكل (1.3) تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية الحجم الحبيبي
pH=6 Ci=100ppm m=0.5gr v= 5ml
t=20min

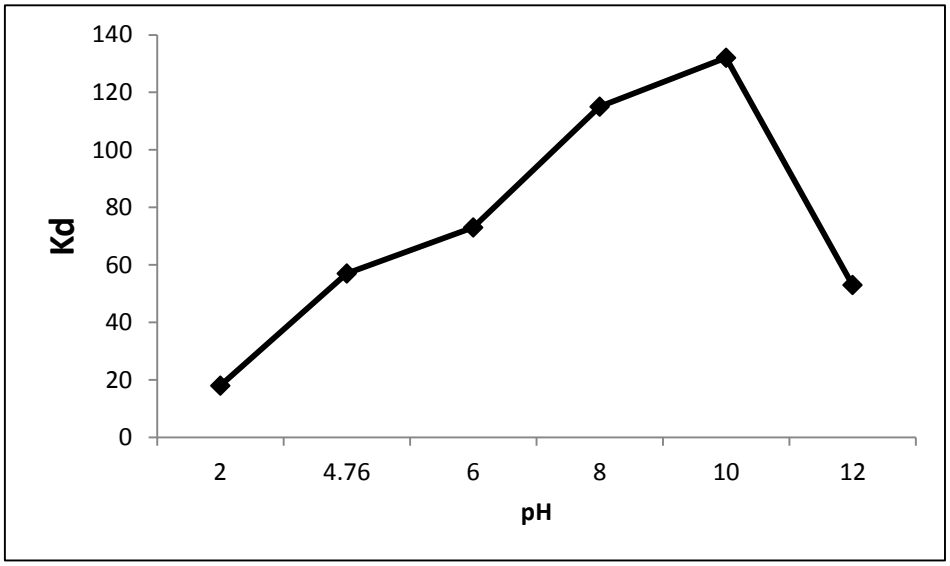


الشكل (2.3) تغيرات نسبة إزالة أيونات الفضة بتابعية الحجم الحبيبي
v=5ml pH=6 Ci=100ppm m=0.5gr t=20min

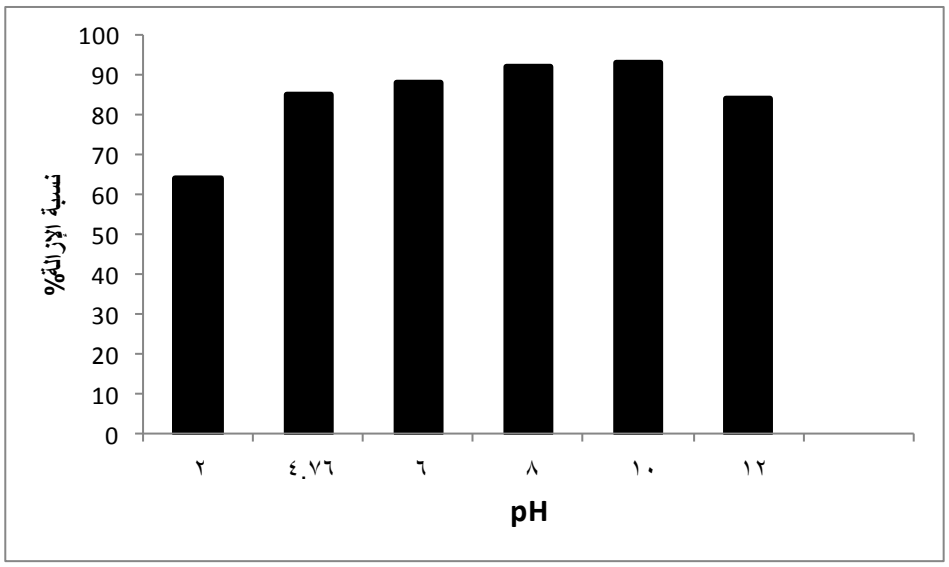
نلاحظ من الأشكال السابقة ازدياد معامل توزع أيونات الفضة وذلك مع تناقص قيمة الحجم الحبيبي للبيلون الحلبي حيث تبين الأشكال أن أفضل حجم حبيبي لإزالة أيونات الفضة من محاليلها المائية كان عند حجم حبيبي $250\mu_m$حيث وصلت نسبة الإزالة إلى قيمة 87%، ونلاحظ من الأشكال انخفاض كبير بقيمة معامل التوزع ونسبة الإزالة عند الحجم الحبيبي $54\mu_m$ وذلك لتحول البيلون للشكل الغروي مما يؤدي الى اعادة تحرر أيونات الفضة من مواقع الارتباط الى محاليلها المائية.

4- دراسة تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية درجة الpH:

توضح الأشكال (1,4) و (2,4) تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية الpH عند زمن خلط 20 دقيقة وذلك عند تركيز ثابت لأيونات الفضة قدره 100ppm عند قيم مختلفة من الـ pH.



الشكل(1.4) تغيرات معامل توزع أيونات الفضة بتابعية الpH
الحجم الحبيبي=250µm
C_i=100ppm v=5ml m=0.5g t=20min



الشكل (2.4) تغيرات نسبة إزالة أيونات الفضة بتابعية الpH
الحجم الحبيبي=250µm
C_i=100ppm v=5ml m=0.5g t=20min

نلاحظ من الشكلين السابقين أن قيمة الpH تؤثر بشكل كبير على قيمة معامل التوزع ونسبة إزالة أيونات الفضة، بحيث تزداد قيم معامل التوزع ونسبة الإزالة بزيادة الـ PH ويعود السبب في ذلك إلى أنه بالأوساط القلوية يترسب هيدروكسيد الفضة، حيث نلاحظ أن معامل توزع أيونات الفضة يبدأ بالتزايد مع تزايد الـ pH لأن هذه الزيادة تترافق مع تناقص تركيز البروتونات المنافسة، أي ضمن الوسط الحمضي تمتز شوارد الهيدروجين وتحتل جزء من المواقع المتاحة للارتباط وهذا ما يفسر انخفاض نسبة إزالة أيونات القضة في الأوساط الحامضية، وتستمر قيم معامل التوزع بالزيادة حتى PH=11-12 . تتناقص قيم معامل التوزع حيث أن البيلون الحلبي في الأوساط شديدة القلوية ينحل بشكل بسيط جداً وهذا مايفسر الانخفاض بمعامل التوزع ونسبة الإزالة.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

استناداً إلى ما سبق يمكن تلخيص أهم نتائج هذا البحث كالآتي:

- يمتلك البيلون الحلبي تركيب كيميائي ومجموعات وظيفية مميزة و مساحة سطحية كبيرة مما يجعله خامة طبيعية مناسبة لإزالة المعادن الثقيلة وغيرها من الملوثات من الاوساط المائية.
- تزداد نسبة إزالة أيونات الفضة من المحاليل المائية وتبلغ قيمة عظمى عند زمن توازن قدره 20 دقيقة.
- يمكن استخدام أكثر من حجم حبيبي للبيلون في عملية إزالة الفضة حيث كانت النتائج متقاربة عند عدة حجوم حبيبية($1000\text{-}500\text{-}250\mu_m$)
- تكون نسبة الإزالة أعلى مايمكن ضمن مجال pH بين (8 - 4.76) وكانت أفضل نسبة إزالة عند درجة حموضة PH=6.

التوصيات:

- الإشارة إلى أهمية استخدام البيلون الخام كمنظومة طبيعية في تنقية المحاليل المائية الملوثة بأيونات الفضة.
- دراسة إمكانية استرداد الفضة من البيلون الحلبي بكفائة جيدة.
- دراسة إمكانية إزالة المعادن الثقيلة الأخرى والملوثات العضوية باستخدام البيلون الحلبي كمنظومة طبيعية.

المراجع

[1]عبد الصبور، ممدوح فتح. *استخدام تقنية التنشيط النيوتروني في دراسات وبحوث البيئة*، مجلة أسيوط للدراسات البيئية، العدد20،2001 ، ص .33.

[2]أبظلي، محمد،هشام؛ بريمو،عبدالله. *مساهمة في إزالة قساوة المياه باستخدام الرماد المتشكل من المواقد الحطبية*، رسالة ماجستير، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، صفحة 1.

[3]شاهين،هيثم ؛غفر، محمد ؛ابراهيم، قينان. *تقييم بعض العوامل المؤثرة على امتزاز الكادميوم ،النحاس،الرصاص والحديد ،حالة الدراسة الامتزاز على رمال منطقة البدروسية*،مجلة جامعة تشرين –العلوم الهندسية،2006،مجلد28 ،عدد 1.

[4] Auboiroux,M.;Baillif,P.;Touray,JC.;*Bergaya,F.,1996,Fixation of Zn^{2+} and Pb2+ by a Ca-Montmorillonite in Brines and Dilute Solutions*: Preliminary Results,Appl.Clay 1996,Sci.;11,117-126.

[5] Lun Wang, A.-Ni Liang, Hong-Qi Chen, Yan Liu, Bin-bin Qian and Jie Fu, *analytica chimica acta* 616 (2008) 170–176.

[6] Greenwood N,Earnshow A,Chemistry of the Elements,second ed,Elsevier,Oxford,1977,p.1174.

[7] LARS JÄRUP. *Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin* .2003; 68: 167–182.

[8] شيخ إسماعيل زاده،م.ن.،2004،*استعمال البيلون الحلبي في معالجة مياه الجفت الناتجة عن معاصر الزيتون*،رسالة دكتوراه،جامعة حلب.

[9] Abdel-Aal,S.E;Sokker,H.H.;Dessouki,A.M;2002,*Removal of Some Heavy Metals by Natural and Synthetic Materials and Effect of Gamma-Radiation*,Arab journal of Nuclear Sciences and Applications2002,35,1,57-70.

[10]عباسي، سونيا؛ وهبة،هند؛ المصري، محمد . *إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود باستخدام البيلون الحلبي*،مجلة جامعة دمشق– العلوم الهندسية، مجلد 25–العدد الثاني،2009،ص52–53.

[11] Pusch, R. & Kamland, 0., 1996. Physico/chemical stability of smectite clays. Engineering Geology 41, 73-85.

[12] Abou-Jamous, J.Kh., 1992. Radioactive waste treatment using natural Syrian bentonite, J. Radioanal. Nucl. Chem., 162, 325–338 .

[13]Viani, A., Gualtieri, A.F., Artioli, G., 2002. *The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns*, Amer. Miner,2002, 87, 966–975.