إزالة الانلين،بارا هيدروكسي انلين،بارانايتروانلين و بارا كلورو انلين من فضلات المياه الصناعية باستعمال فحم قشور البندق

عباس حمود الخفاجي ، لقاء حسين كاظم

جامعة الكوفة /كلية التربية للبنات/قسم الكيمياء

E-mail: lekaa_hk07 @ yahoo. Com

الخلاصة:-

في هذه الدراسة استخدم الفحم المنشط المشتق من قشور البندق كسطح ماز لإزالة الانلين ،بارا هيدروكسي انلين، بارانايتروانلين و بارا كلورو انلين من المحاليل المائية حيث لوحظ من الدراسة ان الامتزاز يزداد بزيادة الدالة الحامضية حيث وجد ان اعظم دالة حامضية كانت عند٢=PH بالنسبة إلى [p-NO_2. aniline, p-Cl aniline]، PH=3بالنسبة الى [p-OH aniline] و ٤=PH بالنسبة للانلين وكان زمن الاتزان للمحاليل عند (١.٥-٣) ساعة ، كما جرت دراسة تأثير المجاميع الدافعة والساحبة للالكترونات المعوضة على الحلقة الاورماتية وقد وجد إن هناك انخفاض في سعة امتزاز المشتقات مقارنة بالمركب الأصلي وفق الترتيب الأتي:-

Aniline > P-NO_2 Aniline > P-OH Aniline > P- Cl Aniline

وأوضحت نتائج الدراسة تأثير فحم قشور البندق في ازالة الانلين ومشتقاته حيث وجد ان مقدار تغطية السطح بحدود(٩٤%-٨٧) من المحاليل المائية وبينت ان الامتزاز يطابق ايزوثيرمات فرندلش ولانكماير ضمن حدود التراكيز المدروسة ومن النتائج المستحصلة ظهر أن الايزوثيرمات تبعا لتصنيف جيلز هي (S_3,S_4) ،وتم حساب القيم الترموديناميكية للمركبات المدروسة مثل ΔH , ΔG, ΔS .

المقدمة :- ***Introduction:-***

تشكل المركبات العضوية جزء مهما من مكونات مياه الفضلات الصناعية كالأمينات الاليفاتية و الاورماتية ومشتقاتهما وتعد من الملوثات الأساسية والعالية الخطورة للحياة من حيث تأثيراتها البعيدة المدى ، اذ تعد صنفا مهما من الملوثات العضوية الموجودة في فضلات المياه الصناعية التي تطرح من قبل المصانع ، لذا يجب إزالتها من تلك المياه قبل تصريفها إلى البيئة لكون البعض منها يسبب إمراضا سرطانية [١-٢]، ويتفاعل البعض الأخر منها مع المركبات العضوية الموجودة في جسم الكائن الحي حيث تدخل في تركيب البروتينات والإنزيمات والهرمونات ، كما وتمتص من قبل الجلد مسببة حروقا شديدة وتتأكسد في الجو متحولة من مواد عديمة اللون إلى مواد ملونة [٣-٥] .

وتعد الأمينات من المركبات العضوية المؤثرة في الجلد وتؤدي إلى تسممه، كما إن وجودها في مياه الشرب تتسب في حدوث أضرارا خطيرة قد تصل إلى حد الموت ، وتعرقل المركبات النتروجينية حيوية وفعالية مجموعة من الأنزيمات المهمة في الجسم مثل انزيم Phosphatase ، كما ان وجود مجموعة NO_2 يؤدي إلى إثارة العيون وتهيجها وإفراز الدموع منها[٦] . لذا أصبح من الضروري تطوير وتطبيق برامج حازمة للسيطرة على الملوثات واستخدام طرائق مثلى واقتصادية في معالجتها وذلك بإتباع الطرائق العلمية الرصينة للتفاعل مع مصادر المياه المختلفة أثناء ذروتها في الطبيعة وإعدادها بالشكل المطلوب كمياه صالحة للشرب أو في الزراعة أو للعمليات الإنتاجية المختلفة [٧] .

لقد استخدمت طرائق متعددة لمعالجة وإزالة الملوثات العضوية من المياه الصناعية باستخدام سطوح مختلفة ، فمثلا استعملت طريقة امتزاز الكوينولين ،

والامينوكوينولين على سطح السليكا المسامية [٨] ، كما استخدمت سطوح مختلفة من الزيولايت في امتزاز بعض المركبات العضوية الملوثة للمياه [٩]، كذلك استخدمت بعض الأطيان في إزالة المركبات العضوية السامة مثلT.N.T [١٠] ،ولانلين والتولوين وبعض مشتقاتهما [١١] .

أن الهدف من الدراسة هو أمكانية استخدام الفحم المشتق من قشور البندق المتوفرة في الأسواق المحلية كفضلات طبيعية ومواد رخيصة الثمن وبطريقة اقتصادية ذات كلفة أقل في معالجة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية.

المواد وطرائق العمل:- ***Materials and Methods***

المواد الممتزه :

جهزالانلين من شركة .B.D.H بنقاوة ٩٧% ،بارا هيدروكسي انلين، بارا نايترو انلين و بارا كلورو انلين من شركة Fluke وبنقاوة ٩٩% Fluke ،وتم قياس التراكيز المحضرة بوساطة جهاز مطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية Visible- U.V.- Spectrophotometer Shimaduz,Japan.1700 لقياس الأطوال الموجبة للمحاليل المحضرة باستعمال خلايا كواتز (ا سم) كما في الجدول(١) الذي يبين الصفات الفيزيائية للمركبات العضوية .

تحضير المحاليل القياسية

تم تحضير محاليل بتراكيز (300ppm) وذلك باخذ 0.3gm من كل مركب عضوي بقنينة حجمية سعة (100ml) ومن هذه المحاليل المركزة حضرت المحاليل

المخففة بتطبيق قانون التخفيف وبتراكيز مداها من 10-100ppm بقناني حجميه سعة 200ml .

تحضير السطح ألماز

حضر السطح الماز بأخذ كمية كبيرة من قشور البندق بعد غسلها بالماء المقطر جيدا للتخلص من الشوائب ثم جففت بدرجة 100C°لازالة الرطوبة ثم طحنت القشور جيدا وهيئه المواقع الفعالة للسطح المحضر لامتزاز الانلين ومشتقاته .

تأثير زمن التماس

تمت دراسة امتزاز الانلين و مشتقاته على سطح الفحم المنشط المشتق ، حيث تم إضافة 0.2gm من الفحم المحضر و 20ml من المحلول الذي تركيزه (100ppm) لكل من الانلين ومشتقاته ووضعت المادة في دورق مخروطي سعة 100ml بدرجة حرارة الغرفة بهزاز عند0.2C° ±25 نوع (Shaking Inductor GCA/Precision Scientific Chaicago ,U.S.A) . ولفترات زمنية مختلفة حيث اخذ الرائق بعد عملية الترشيح للمحلول حيث وجد إن أعظم زمن للاتزان كان عند (3 و1.5) ساعة .

تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز بالمدى الحراري (288-318K) حيث لوحظ إن بزيادة درجة الحرارة تقل كمية المادة الممتزة أي العملية باعثة للحرارة (Exothermic Process) .

تأثير الدالة الحامضية

أجريت دراسة لبيان تأثير الدالة الحامضية حيث اخذ 0.2gm من السطح المحضر و20ml من المحلول ذو التركيز (100ppm) من كل مادة ، وبكل مرة بدالة حامضية مختلفة بمدى(2-12)=pH باستعمال محاليل NaOH ،l HC في دورق مخروطي سعة 100ml بجهاز هزاز °0.2C ±25 وتقدير الرائق للمواد.

النتائج والمناقشة

تأثير زمن التماس

يبين الشكل(1) تأثير زمن التماس على إزالة الانلين ومشتقاته على سطح الفحم المشتق من قشور البندق ، حيث لوحظ إن النسبة المئوية للامتزاز تزداد بشكل طفيف عند الزمن 3 ساعة بالنسبة لكل من الانلين وباراهيدروكسي انلين ، وعند الزمن 2 ساعة بالنسبة للبارانايتروانلين وعند الزمن 1.5 ساعة للبارا كلوروانلين .

تأثير الدالة الحامضية

إن للدالة الحامضية تأثير في درجة التأين للمركبات الامينيه ومشتقاتها ويمكن إن تزداد القوة المتداخلة بين المادة الممتزه والسطح ألماز[12]، ويبين الشكل(2) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز الأمينات من المحاليل المائية.

و باستعمال جهاز الدالة الحامضية من نوع(HANNA,PH-Meter Instrument ,Portugal) ، يمكن معرفه الدالة الحامضية العظمى للمحاليل المائية وللمركبات الامينية خلال عملية الامتزاز[13].

حيث تم اخذ مدى من الدالة الحامضية من (2-12)=PH،حيث وجد ان بالنسبة للانلين اعظم امتزاز عند pH=4، أعظم كمية امتزاز للبارانايتروانلين ،باراكلورو انلين عند pH=2 وأعظم كمية ممتزة للباراهيدروكسي انلين عندPH=3.

لوحظ إن التحلل المائي للمركبات يحدث بسبب توجه ايونات المركبات مع مجاميع الهيدروكسيل بين السطح ألماز والمادة الممتزة [13] .

تأثير درجة الحرارة

امتزاز المركبات الامينية على سطح الفحم المشتق بمدى حراري (288-318K) الشكل(٣) حيث لوحظ إن أعظم كمية امتزاز عند288K مقارنة ب318K مما يؤدي إلى إن بزيادة درجة الحرارة تقل كمية المادة الممتزة ، هذا يعني إن القوة المتداخلة بين المواقع الفعالة للمادة الممتزة والسطح ألماز قليلة وطرد الجزيئات الممتزة المتجاورة فيما بينهما قليل[15] .

دراسة الامتزاز

تمت دراسة ايزوثيرم الامتزاز حيث لوحظ من الشكل(٤) ومقارنة مع الشكل العام لايزوثيرم الامتزاز وجد أنه من النوع (S_3وS_4) وفق تصنيف جيلز وتم حساب كمية الامتزاز كمافي المعادلة التالية [16]

$$Qe = V_{sol} (Co-Ce) / M \quad .... (1)$$

كما تم حساب كمية الحرارة الانثالبي المصاحبة للامتزاز ΔH استنادا لمعادلة فانت هوف وفق المعادلة التالية[17]

$$Log\ Xm = - \Delta H/2.303\ RT + \ Conc. \quad .... (2)$$

اما التغيير في كمية الطاقة الحرة ΔG فتم حسابها من المعادلة الاتية [18]

$$\Delta G = -RT \ln (Qe/Ce) \quad .. (3)$$

وامكن الحصول على قيم التغيير في الانتروبي ΔS من خلال تطبيق المعادلة الاتية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad .... (4)$$

تبين ايزوثيرمات فرندلش ولانكماير عند288K وبنفس الدالة الحامضية العظمى كما في الشكلين(5)،(6) ، والجدول(2) لحساب ثوابت معادلتي الامتزاز ومعامل الارتباط (R^2) والجدول(3) لحساب القيم الثرموديناميكية للامتزاز ، وبذلك فان مواقع الكاربون المنشط تمتز عليها الجزيئات المغايرة بالشحنة وتتنافر مع الجزيئات المتشابهة ومواقع الامتزاز على الجزء المنشط وتؤدي إلى إن من المحتمل زيادة الامتزاز خلال ميكانيكية التبادل مع السطح . فأن بزيادة درجة الحرارة ستجمع الايونات على سطح أكثر . فوجد إن قيمة ΔH السالبة هذا يدل على إن التفاعل باعث للحرارة ، وقيمة ΔG السالبة هذا

يعني تلقائية عملية الامتزاز وΔS الموجبة تدل على إن الجزيئات في حالة حركة مستمرة على السطح وهذا الأمر يعزى لحدوث امتصاص بالإضافة إلى الامتزاز ،والقيمة السالبة للΔS تعني إن الجزيئات الممتزة تنتظم على السطح ألماز ،كما وتم حساب مقدار تغطية السطح بالمادة الممتزة واتضح من ذلك إن مقدار التغطية كبيرة كما في الجدول (3) مما يدل إلى إن كمية كبيرة من المادة ارتبطت بمواقع السطح الفعالة وبالتالي فأن نسبة المعالجة بهذا السطح تكون ذات كفاءة عالية لإزالة الملوثات المائية.

الجدول (1):- الصفات الفيزيائية للمركبات العضوية .

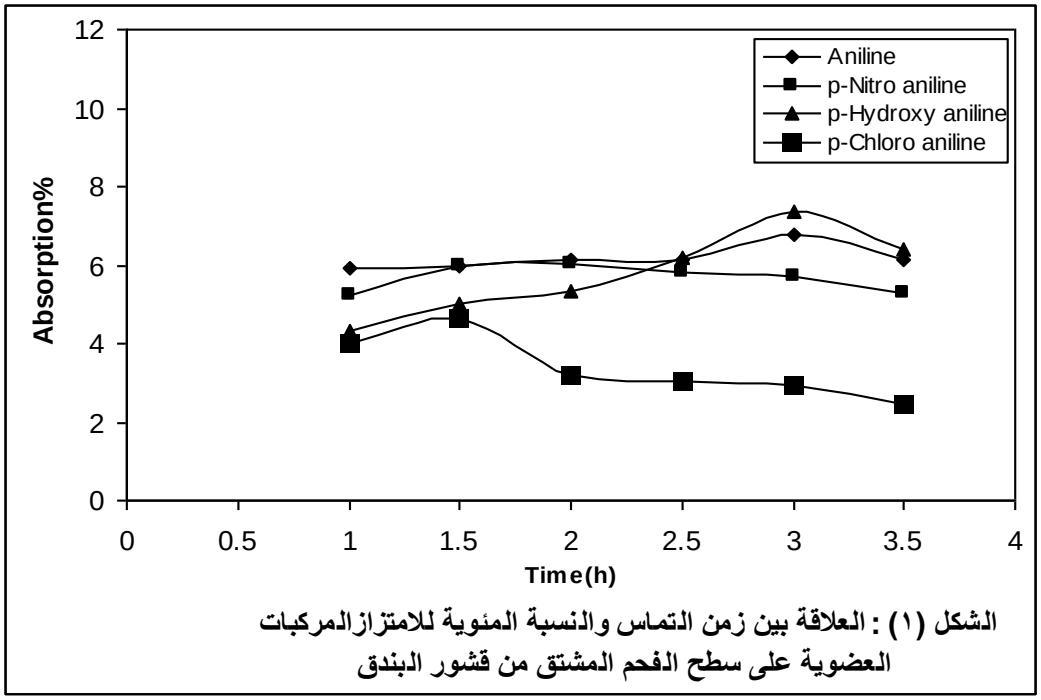
Adsorbate	Formula	M.wt	λmax
Aniline	C_6H_7N	93.13	232
P-Nitro aniline	P-$C_6H_6N_2O_2$	138.13	380
P-Hydroxy aniline	P-C_6H_6NOH	١٠٩.٠١	239
P-Chloro aniline	P-C_6H_6NCI	١٢٧.٤٦	272

الجدول(2):- ثوابت مستقيمات فرندلش ولانكماير للمركبات العضوية .

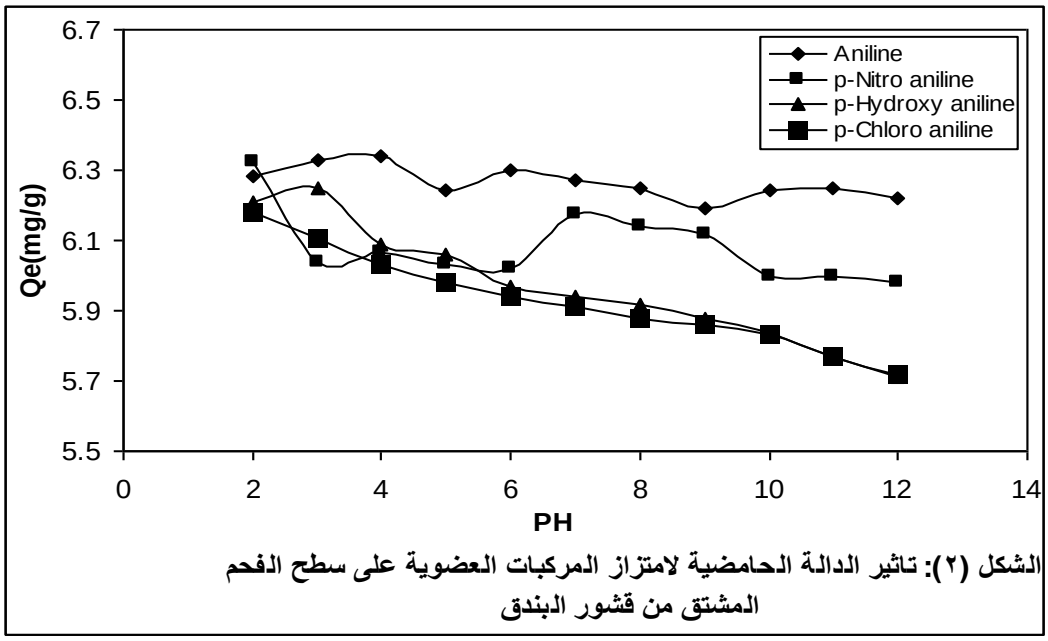
Adsorbate	Freundlich Conc.			Langmuir Conc.		
	K_F	n	R_F^2	a	K	R_L^2
Aniline	42.93	8.826	0.959	0.844	5.099	0.663
P-Nitro aniline	15.03	26.10	0.848	4.093	5.681	0.091
P-Chloro aniline	49.37	1.154	0.958	17.137	8.149	0.768
P-Hydroxy aniline	37.64	1.112	0.959	29.248	8.803	0.4678

الجدول(3):- القيم الثرموديناميكية ومقدار التغطية للمركبات العضوية .

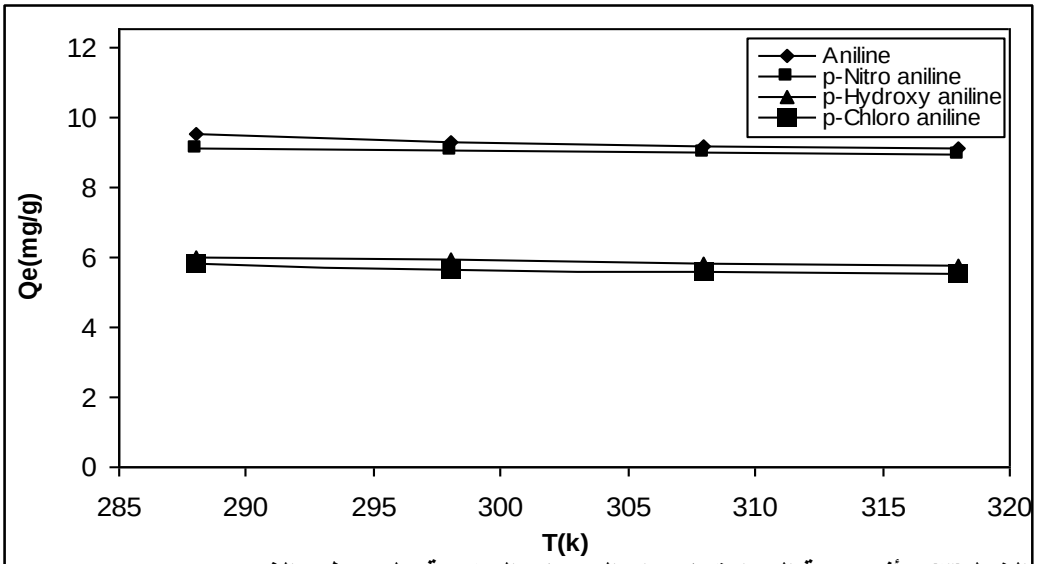
Adsorbate	-ΔH	ΔG	ΔS	θ %
Aniline	5.390	1.486	-13.55	94
P-Nitro aniline	5.280	0.059	18.54	90.7
P-Chloro aniline	3.504	1.302	-16.69	89.0
P-Hydroxy aniline	4.692	1.912	-22.92	87.0



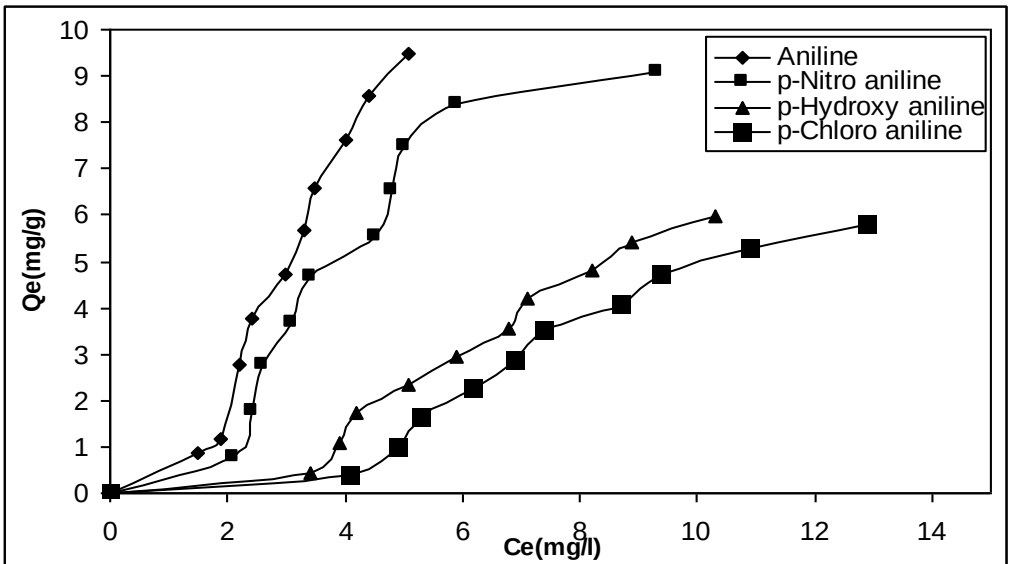
الشكل (١) : العلاقة بين زمن التماس والنسبة المئوية للامتزازالمركبات العضوية على سطح الفحم المشتق من قشور البندق



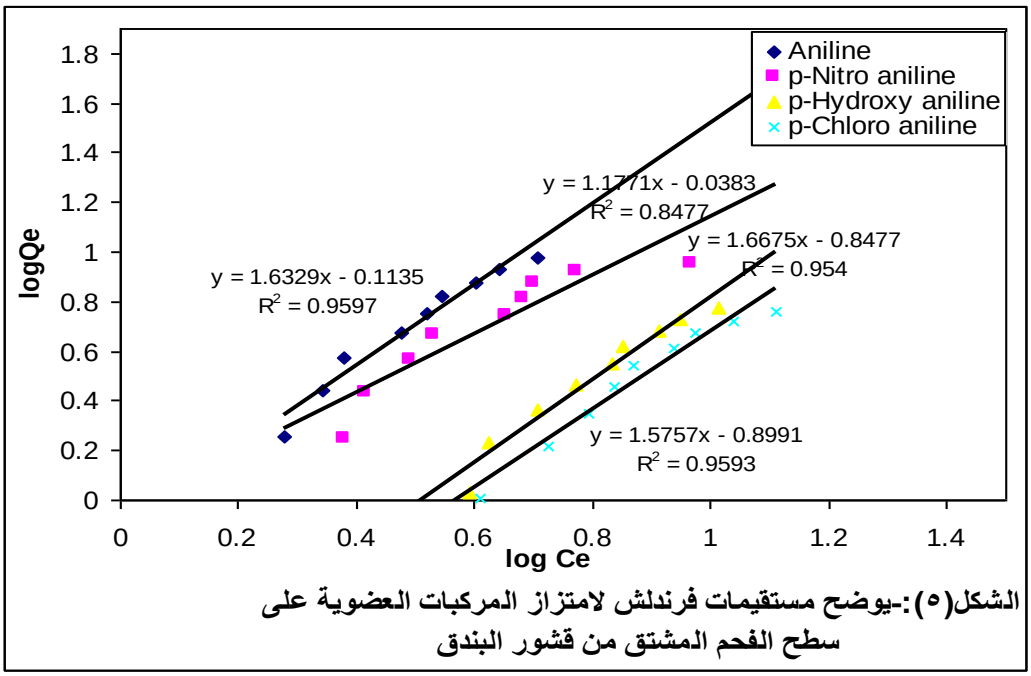
الشكل (٢): تاثير الدالة الحامضية لامتزاز المركبات العضوية على سطح الفحم المشتق من قشور البندق



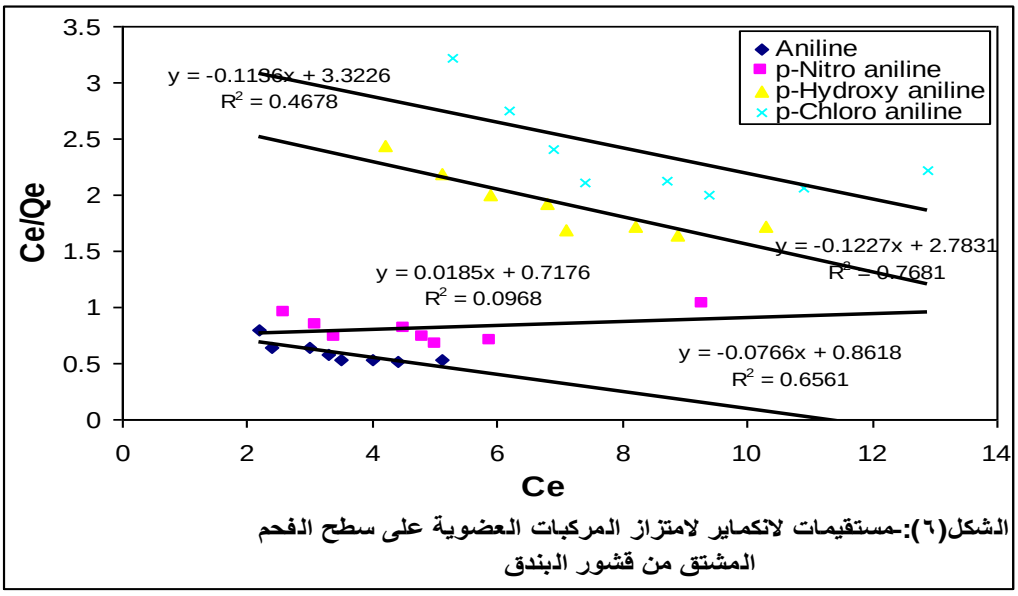
الشكل(٣): تأثير درجة الحرارة لامتزاز المركبات العضوية على سطح الفحم المشتق من قشور البندق



الشكل(٤): ايزوثيرم الامتزاز المركبات العضوية على الفحم المشتق من قشور البندق



الشكل(٥):-يوضح مستقيمات فرندلش لامتزاز المركبات العضوية على سطح الفحم المشتق من قشور البندق



الشكل(٦):-مستقيمات لانكماير لامتزاز المركبات العضوية على سطح الفحم المشتق من قشور البندق

References:-

1.Boutwell R.K.and Bosch D.K.,Cancer Res.,19,p.413,(1959).

٢.عبد اللطيف ،عصام ."الانسان والبيئة" ،جامعة بغداد ،(١٩٧٨).

3.أمير طوبيا عتو،"الكيمياء العضوية"، ص٩، جامعة بغداد، (١٩٨٧).

4.Watts R.J.Hazardous Wastes , John Wiley Sons , Inc, NewYork ,113, (1998)

5.Kirk-Othmer Eneycloperia of chemical Technolgy ,(1998). John Wiley tof sons,Inc,NewYork,2,426-441.

٦.د.عزيز احمد امين ،مبادئ كيمياء السموم الصناعية ،جامعة بغداد ، ص٩٦ ،(١٩٩١).

7.Dennis Cifforol,Thomas J.Sorg,"Environ.Sci.Teehnol"., 20(11),1072,(1986).

8.John K. and Masakiko ,Colloids and Surface,37,p.211-222, (1989).

9.Yensh J FT., J. of Environ.Sci.Health,32(8),pp.2087-2100, (1997).

10.Lorbett,M.D.and Corbett,B.R.,Biorganic Chemistry of Nitro Aniline Compounds,NewYork,Plenum Press,p.151-182, (1995).

١١.خولة كاني جاسم ،دراسة قابلية أطيان الكاوؤلين في امتزاز الانلين والترلوين وبعض مشتقاتها، أطروحة ماجستير،كلية التربية للبنات،جامعة الكوفة ، (٢٠٠٣)

12.Boufatit M.,Amar HAit,Desalination,206,300-310,(2007).

13.Baes G.B, Mesmer R.E, Hydrolysis of cation ,John Wiley and sons ,NY,(1976).

14.Gau,j.X,Huang S.D,proc.,Nat.,Sci.,Rep.,China.,Part., Vol9(3),228-231, (1985).

15.Yadav K.P.,Tyagi ,Enviro.,Tech.,lett.,Vol(8),225-234,(1987).

16.Fabing su,etal,Carbon 43,1156-1164,(2005)

17-Robert L.pecosk etal ,Modren method of chemical analysis,54-55,(1976)

18-Gaikwad R.W.,electronic J. of envior.,Agric. And food chemi.,3(4),702,(2004)

Removal of Aniline,p-hydroxy aniline ,p-nitro aniline ,p-chloro aniline from wastewater by charcoal derived hazelnut shell

*Abass Hmood Al-Khafagy & Lekaa Hussain Khdeem

* Kufa University/ College of education for women / Dept. of chemistry

E-mail: lekaa_ab07 @ yahoo. Com

ABSTRACT:-

In this study ,charcoal derived from hazelnut shell was used as the adsorbent for the removal of aniline , p-hydroxy aniline , p-nitro aniline , p-chloro aniline from aqueous solution , the adsorption increase as the pH values increase , the results obtained shows pH=2 (p-chloro aniline , p-nitro aniline) , pH=3 (p- hydroxyl aniline) and pH=4 (aniline) . The equilibrium in the solution was observed within (1.5-3) hour.

The effect of introducing electron with drawing groups and electron donating groups which substituted in the aromatic ring on the adsorption process has been investigated in the following order :-

Aniline > P-NO_2 Aniline > P-OH Aniline > P- Cl Anilin

The effect of charcoal derived in removal aniline and derived from aqueous solution, the results of coverage surface between (87-94-%), the adsorption data fitted the Langmuir and Freundlich isotherms equation in the whole rang of concentrations studied .The results obtained shows the isotherms were (S_3,S_4) according to Giles classification .The thermodynamic parameters at compounds such as ΔH, , ΔG, , ΔS of adsorption were calculated.