

تطوير شكل جديد للزيوليت السوري بتعديله بمادة فعالة سطحياً كاتيونية (التحضير والتوصيف)

علا حميض⁽¹⁾ وجمال حمدو⁽²⁾ ومدين صافي⁽³⁾

تاريخ الإيداع 2014/02/05

قبل للنشر في 2014/05/21

الملخص

هدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تعديل سطح عينات من الزيوليت السوري من الشكل الأنيوني إلى الشكل الكاتيوني بالمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية بروميد هكسا ديسيل تري ميثيل الأمونيوم (HDTMA-Br)؛ وذلك بهدف تحسين الخواص الامتزازية، لغرض استخدامه في نزع الملوثات الأنيونية من المحاليل المائية الملوثة. استخرجت العينات المدروسة من منطقة تل مححلات ومن البئر الاستكشافي رقم 21 وعلى أعماق مختلفة. وصفت العينات ذات الأقطار الحبيبية التي راوحت بين $75 \mu\text{m}$ و $600 \mu\text{m}$ بطرائق مختلفة، تضمنت استخدام تقنية الأشعة السينية XRF لتعيين محتوى عينات الزيوليت المدروسة من الأكاسيد. عيّنت السعة التبادلية الكلية للزيوليت قبل تحويله إلى الشكل الصوديومي وبعده، كما عيّنت سعته التبادلية الخارجية عند الأقطار الحبيبية جميعها. درست إمكانية تعديل عينات الزيوليت بالمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br ودرس الامتزاز الأعظمي لها عند درجات تغطية مختلفة راوحت بين 50-250% من السعة التبادلية الخارجية للعينات؛ وذلك لمعرفة أفضل درجة تغطية تحقق أعلى امتزاز للملوثات الأنيونية. درس ايزوثيرم الامتزاز للمادة الفعالة وحسبت ثوابت لانغميور للعينات جميعها. درس طيف الأشعة تحت الحمراء للزيوليت المعدل عند الأقطار الحبيبية ودرجات التغطية جميعها. أظهرت النتائج التجريبية أن السعة التبادلية الكلية لعينات الزيوليت وصلت إلى 1.31meq/g عند تحويله إلى الشكل الصوديومي. بينت الدراسة أن درجة التغطية 200% للأقطار الحبيبية جميعها تحقق أعلى قيمة لامتزاز المادة الفعالة على سطح الزيوليت. كما أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز تخضع لنموذج لانغميور أحادي الطبقة. بينت الدراسات الطيفية بأشعة IR نجاح توضع المادة الفعالة على سطح الزيوليت. تدل المعطيات التجريبية على إمكانية استخدام الزيوليت السوري المعدل في نزع الملوثات الأنيونية المختلفة من محاليلها المختلفة.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت السوري، التعديل السطحي للزيوليت، الامتزاز، المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br.

(1) طالبة ماجستير، (2) أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

(3) دكتور، المؤسسة العامة للجيولوجيا، سورية.

Anew form of Syrian zeolite Modified by Cationic Surfactant (Preparation and Characterization)

O. Hommaid⁽¹⁾, J. Hamdo⁽²⁾, and M. Safi⁽³⁾

Received 05/02/2014

Accepted 21/05/2014

ABSTRACT

This paper presents a study of the possibility of modifying the surface of Syrian zeolite samples from anionic to cationic form using cationic surfactant Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br), in order to use the modified zeolite in removal of anionic contaminants from polluted solutions. Samples were obtained from Tel Mekhalat area and exploratory well No. 21 at different depths. Labeled samples with dimensions ranging from 75 μm to 600 μm were characterized in different ways, including XRF technique, to determine the chemical composition of the studied samples. The total cationic exchange capacity (CEC) and external cationic exchange capacity (ECEC) were determined before and after moving to the sodium form. The maximum adsorption was studied at different degrees of coverage ranging from 50-250% of its external exchange capacity, in order to determine the best coverage, achieved higher adsorption of anionic pollutants. The adsorption isomer of the cationic surfactant was studied and Langmuir constants were calculated for all samples. The infrared spectrum of modified zeolite samples, in all granular diameters and degrees of coverage, were studied. Experimental results show that the exchange capacity of zeolite samples in its sodium form reached 1.31 meq/g. The study also showed that a 200% coverage for all granular dimensions give the highest value of adsorption for cationic surfactant on the surface of the zeolite. IR study has shown the success of laying the surfactant HDTMA-Br on the surface of zeolite. Experimental data demonstrate the possibility of using Syrian zeolite in the removal of anionic pollutants from various kinds of solutions

Key Words: Syrian Zeolite, Surfactant Modified zeolite, Adsorption Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br).

⁽¹⁾ Master Student, ⁽²⁾ Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Sciences, Damascus University, Syria.

⁽³⁾ Dr., General Establishment of Geology , Syria.

المقدمة

يعدُّ تلوث المياه وكيفية إمداد السكان بالمياه الصحية الصالحة للشرب مشكلةً بيئية واجتماعية تواجه كثيراً من دول العالم، وليست سورية بمنأى عن هذه المشكلة، فهي تعاني أيضاً من تلوث المياه بأنواع مختلفة من الملوثات، كالتلوث الناجم عن مياه الدباغات والمنشآت الصناعية التي تحمل كميات كبيرة من الكرومات السامة، والتي ترمي بمياهها في قنوات الصرف الصحي التي تصل بالنهاية إلى المياه الجوفية أو السطحية والتي يمكن أن تنتقل إلى الإنسان بطرائق مختلفة [1]. أضف إلى ذلك النشاطات الزراعية وما يصاحبها من استخدام للأسمدة الكيميائية أو الحيوانية، التي تعدُّ من أهم مصادر تلوث المياه بالنترات، والتي يمكن أن تصل إلى المياه الجوفية أو أن تنتقل إلى المياه الجارية أو المسطحات المائية المستخدمة كمصادر للشرب خاصة في الأرياف التي تعتمد على مياه الآبار كمصدر رئيس لمياه الشرب [2].

ونظراً إلى سمية هذه الأيونات، استخدمت وتستخدم العديد من التقنيات والطرائق الفيزيوكيميائية لتخفيض تركيزهما في الماء، ولعل أهمها على الإطلاق، استخدام مواد مازة صناعية وطبيعية مختلفة، ويعدُّ الكربون المنشط أهمها الذي تعتمد سعة امتزازه على حموضة الوسط وعوامل أخرى.

تلقى الزيوليتات الطبيعية استخداماً واسعاً كمبادلات أيونية، نظراً إلى رخص ثمنها ووفرته وسهولة الحصول عليها، كما أنها خالية من المركبات التي يكون لها تأثير سلبي في البيئة، كما أنها تتمتع بقدرة عالية على استبدال الأيونات دون إحداث أي تغيير في تركيبها الكيميائي. فقد أظهرت الزيوليتات قدرات متباينة في التبادل الأيوني للكاتيونات كالأمونيوم وأيونات المعادن الثقيلة، كما أظهرت الزيوليتات المعدلة بالمواد الفعالة سطحياً القدرة على امتزاز الأيونات اللاعضوية وكثير من المواد العضوية من المحاليل المائية المختلفة [3,4]. من هنا يأتي تفوق الزيوليت الطبيعي والمعدل على ما عداه من المبادلات الأيونية والمواد المازة الصناعية.

يملك الزيوليت الطبيعي مناطق سطحية داخلية وخارجية كبيرة وسعات تبادل كاتيوني داخلي وخارجي كبيرة أيضاً مناسبة للتعديل السطحي. تعمل الكاتيونات التي تشغل فراغات الشبكة البلورية وتجاوبها على تحقيق التعادل الأيوني في بنية الزيوليت، فضلاً عن أنها تقدم أهم خصائص الزيوليت المتمثلة في التبادل الأيوني، إذ يمكن لهذه الكاتيونات أن تشارك في عمليات التبادل الكاتيوني مع كاتيونات المعادن الثقيلة أو كاتيونات الكالسيوم والمغنزيوم إلا أنه ليس بمقدور الزيوليت الطبيعي غير المعالج إزالة الأنواع الأيونية نظراً إلى شحنته السطحية السالبة. لذا فإن الزيوليت الطبيعي يبدي ألفة قليلة أو معدومة للأنيونات وامتزازاً منخفضاً للمركبات العضوية اللاقطبية [5,6]. لا تقف قدرة الزيوليت المعدل على إزالة الأنيونات والمركبات العضوية بل لديه القدرة على إزالة المشتقات

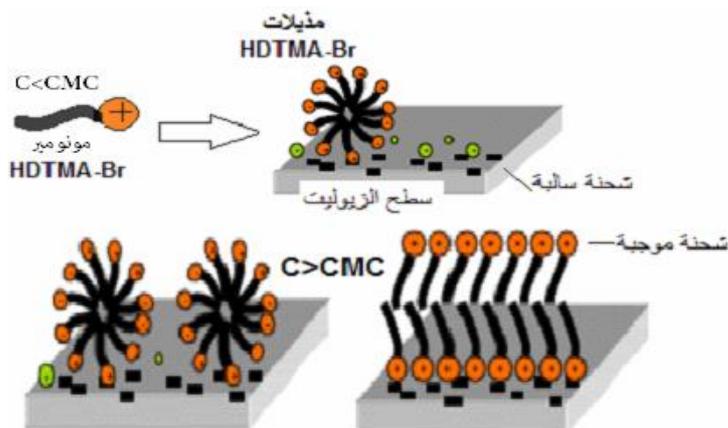
النفطية بصورة جيدة، كما أظهرت الدراسات قدرة الزيوليت المعدل على إزالة 99-100% من البكتيريا والفيروسات الموجودة في مياه المجاري المتدفقة، كما أظهرت تجارب مخبرية حديثة أنه بالإمكان استنبات بكتريا الـ toluene الحية على سطح الزيوليت المعدل [7].

ولجعل الزيوليت الطبيعي قادراً على إزالة الأنواع الأنيونية المختلفة من الملوثات المائية، لا بد من عكس شحنة سطح الزيوليت من سالبة (الشحنة الأصلية للزيوليت الطبيعي) إلى موجبة؛ وذلك بإجراء تعديل مناسب لسطح الزيوليت. يمكن أن يجري هذا التعديل عن طريق تغطية سطح الزيوليت بطبقة مضاعفة من مادة فعالة سطحياً كاتيونية، ولعل أهم هذه المواد HDTMA-Br [8]. إن تشكيل الطبقة المضاعفة من HDTMA-Br على سطح الزيوليت، التي يشبه شكلها الأذبال micelle، لذلك تسمى أحياناً بالمذيلات admicelle، مرهون بتركيز المادة الفعالة في المحلول المعد لمعالجة سطح الزيوليت. فإذا كان هذا التركيز (C) أقل من التركيز الحرج للأذبال $CMC^{(1)}$ فسوف تتشكل طبقة أحادية Monolayer من المادة الفعالة كاتيونياً على سطح الزيوليت وتستبدل بكاتيونات سطح الزيوليت كاتيونات المادة الفعالة سطحياً (آلية التبادل الأيوني) وتتوجه أذبالها (الذيل الهيدروفوبي المؤلف من 16 ذرة كربون) باتجاه المحلول ويكون ارتباط المادة الفعالة مع سطح الزيوليت الكترولستاتيكي. أما إذا كان $C > CMC$ فسوف تتشابه أذبال الطبقة الأولى للمادة الفعالة مع أعداد مكافئة من أذبال جديدة للمادة الفعالة قادمة من المحلول لتشكيل الطبقة الثانية ويكون الارتباط بين هاتين الطبقتين من طبيعة هيدروفوبية، وبالنهاية تتشكل الطبقة المضاعفة bilayer. تتوجه رؤوس الأذبال الهيدروفيلية (تري ميثيل الأمونيوم) الحاملة للشحنة الموجبة (تتعادل مع أيون البروميدي) باتجاه المحلول لتصبح بعدها قادرة على مبادلة أنيونها السالب البروميدي مع أي أنيون في المحلول. والشكل (1) يوضح آلية تشكيل الطبقة الأحادية والطبقة المضاعفة وارتباطها بالتركيز الحرج [9].

ولتغيير الخصائص السطحية للزيوليت السوري وتمكينه من إزالة الأنواع الأنيونية المختلفة كانت لنا محاولة متواضعة في معالجة بعض عينات الزيوليت السوري، المأخوذ من موقع نل مكحلات، بمادة فعالة سطحياً من النوع الكاتيني لاستخدامه مستقبلاً في إزالة الملوثات الأنيونية المختلفة من الأنواع المختلفة للمياه الملوثة بالأنيونات اللاعضوية. وتأتي أهمية هذا البحث من محاولة دراسة إمكانية إيجاد طريقة غير مكلفة لرفع كفاءة الزيوليت السوري في التخلص من بعض الملوثات في الأنواع المختلفة للمياه ولاسيما أن

(1) يعرف التركيز الحرج بأنه أصغر تركيز للمادة الفعالة يمكن أن يشكل الطبقة المضاعفة، عند تماسه مع سطح الزيوليت، وتبلغ قيمة هذا التركيز بالنسبة إلى المادة HDTMA-Br نحو 0.9 mmol/L.

خام الزيوليت متوافر بكثرة في سورية، وتملك احتياطياً ضخماً منه يتجاوز 600 مليون طن [10].



الشكل (1) آلية تشكيل الطبقة الأحادية والطبقة المضاعفة وارتباطها بالتركيز الحرج [9]

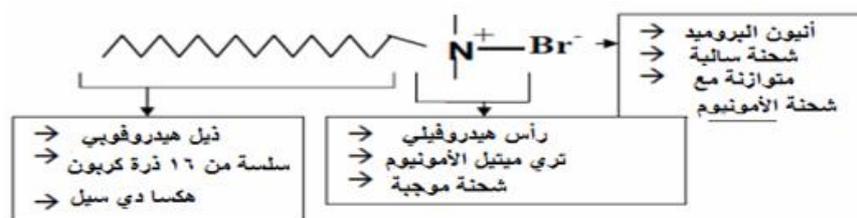
هدف البحث

هدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تحسين الخواص الامتزاجية للزيوليت السوري عبر تعديله بالمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br لغرض جعل الزيوليت المعالج قادراً على حجز الملوثات الأنيونية وامتزازها والتي ستكون موضوع دراستنا مستقبلاً.

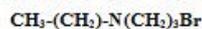
مواد البحث وطرقه

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز مقياس الحموضة Mi180 Bench Meter، من نوع Martint - صناعة يابانية.
- ميزان الكتروني ذو أربعة أرقام عشرية من نوع Sartorius Basic صناعة يابانية.
- هزاز حاضنة JSSI-200CL، من نوع JSR صناعة يابانية.
- فرن تجفيف ماركة Memmert صناعة ألمانية .
- جهاز XRF من نوع Sequential ARL 8410 صناعة ألمانية
- جهاز (FT-IR Spectrometer) نموذج Impact 415 من شركة Nicolet الأمريكية.
- مطياف اللهب من نوع BWB XP Flame Photometer صناعة المملكة المتحدة.
- جهاز تنخيل من نوع FRITSCH صناعة ألمانية .
- المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية: Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) وهي عبارة عن بودرة بيضاء اللون، صيغتها الجزيئية $C_{19}H_{42}NBr$ وكتلتها المولية 364.45 g/mol. تبلغ ذوبانيتها بالماء 50 mg/ml، وهي من شركة Sigma. ويوضح الشكل (2) بنية هذه المادة الفعالة.



بنية المادة الفعالة هكسا دي سيل تري ميثيل أمونيوم بروميد (HDTMA-Br)



الشكل (2) بنية المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br

- عينات من الزيوليت السوري مأخوذة من آبار استكشافية في منطقة تل مكحلات من البئر رقم 21، ومن أعماق مختلفة، تم الحصول على هذه العينات من المؤسسة العامة للجيولوجيا السورية.

تحضير العينات:

يتضمن التحضير تكسير العينات ثم طحنها وتجفيفها وتخيلها. إذ فصلت العينات وفقاً لقطرها الحبي الذيراوح بين 600-75 μm . للحصول على عينة ممثلة لكل قطر حبي، خلطت كميات متساوية من الزيوليت ذات القطر الحبي الواحد المأخوذ من أعماق مختلفة للبئر. جرى التعامل مع هذا الخليط وفقاً لطرائق الاعتيان المشروحة في المراجع المختصة [11]. استخدم رقم العينة للتمييز بين العينات وفقاً لقطرها الحبي.

رقم العينة	1	2	3	4
القطر الحبي μm	75-150	150-300	300-600	600-1180

غسلت حبيبات الزيوليت المنخولة ومزجت كتلة معينة منها (لها قطر حبي معين) بحجم معين من ملح كلوريد الصوديوم 0.1N؛ وذلك بغية تحويل الزيوليت إلى الشكل الصوديومي، ثم وضع المزيج في الهزاز مدة ثلاثة أيام، ثم فصل الزيوليت عن السائل الطافي وجفف عند الدرجة 105°C مدة 24 ساعة.

توصيف العينات: وصفت عينات الزيوليت في العينات الممثلة بإجراء دراسة طيفية IR وطريقة أشعة XRF، فضلاً عن تعيين كل من السعة التبادلية الكلية والخارجية.

1-تعيين السعة التبادلية الكلية للزيوليت:

تقاس السعة التبادلية بعدد ميلي مولات الأيون القابل للتبادل لكل غرام (أو 100 غرام) من الزيوليت/mmoles/g، أو وفق مصطلح المكافئات بعدد مكافئات الأيون القابل للتبادل لكل غرام (أو 100 غرام) من الزيوليت [12-13] meq/g. وبناءً على ذلك وحّد بداية الأيون القابل للتبادل على سطح الزيوليت وذلك بتحويله إلى الشكل الصوديومي، ليكون الصوديوم الكاتيون الوحيد القابل للقيام بعملية التبادل التي تقاس بالنسبة إليه السعة التبادلية الكلية. عيّنت السعة التبادلية الكلية (CEC) the total cationic exchange capacity

لعينات الزيوليت عن طريق معالجة هذه العينات بمحلول من خلات إيسوديوم تركيزه 1N ومن ثم عُولجت بمحلول من خلات الأمونيوم تركيزه 1N، إذ تستبدل بكاتيونات الصوديوم الموجودة على سطح الزيوليت جميعها وضمن مساماته أيونات الأمونيوم. تجرى عملية الاستبدال على ثلاث مراحل، في كل مرة يمزج الزيوليت بحجم معين من محلول خلات الأمونيوم، ثم يفصل السائل عن الزيوليت ويجمع في بالون معايرة حجمه 100mL ويتم الحجم إلى إشارة التدرج [12-14]. بقياس تركيز كاتيون الصوديوم في المحلول النهائي باستخدام مطياف اللهب، حُسبت السعة التبادلية الكلية للزيوليت مقدرة meq/g باستخدام العلاقة (1):

$$CEC = \frac{100 \times [Na] \left(\frac{mg}{l}\right)}{1000 \times 23 \times 0.5} \quad (1)$$

إذ: 0.5 كتلة الزيوليت (g) و 23 الكتلة المولية للصوديوم (g/mol) و 100 تمثل حجم المحلول النهائي (mL) بعد عملية التبادل و [Na] تركيز الصوديوم في المحلول (mg/l).

2- تعيين السعة التبادلية الخارجية:

عُيُنِت السعة التبادلية الخارجية (ECEC) the external cationic exchange capacity لعينات الزيوليت عن طريق معالجة هذه العينات بمحلول من خلات الصوديوم تركيزه 1N ومن ثم معالجتها بمحلول من المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br تركيزه 1N، إذ تستبدل بكاتيونات الصوديوم الموجودة على سطح الزيوليت جميعها بكاتيون المادة الفعالة. بقياس تركيز كاتيون الصوديوم في المحلول تحسب السعة التبادلية الخارجية للزيوليت باستخدام العلاقة (1) [3,15].

3- طريقة تعديل سطح الزيوليت بنسب تغطية مختلفة من المادة الفعالة سطحياً

الكاتيونية HDTMA-Br :

تطلب هذا الإجراء معالجة كتلة معينة من الزيوليت الصوديومي مع كتلة معينة من المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br. تتعلق هذا الكتلة بالسعة التبادلية الخارجية للعينات المعالجة وبنسبة التغطية. فمثلاً إذا أردنا تعديل سطح 1 g من عينة زيوليت سعتها التبادلية الخارجية 0.79meq/g وبنسبة تغطية 50% يجب أخذ محلول بحوي 0.395 meq من HDTMA-Br وإضافته إلى 1 g من عينة الزيوليت، وهذا يكفي محلولاً من HDTMA-Br حجمه 100 ml وتركيزه 3.95 meq/l. حُضِرَت سلسلة من عينات الزيوليت المعالجة بالمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br وبدرجات تغطية مختلفة تمتد من 50% وحتى 250% من سعتها التبادلية الخارجية. إن الغاية من هذه العملية هي دراسة تأثير درجة تغطية سطح الزيوليت بالمادة الفعالة سطحياً في درجة امتزاز الأيونات اللاعضوية عند قطر حبي معين [16]. رُسم بعدها ايزوثيرم الامتزاز،

وهو عبارة عن منحنى يوضح العلاقة بين الكمية الممتزة بوحدة الوزن (mmol/Kg) والتركيز التوازني من المادة الفعالة المتبقي في المحلول عند درجة حرارة معينة. استخدمت علاقة لانغميور (العلاقة 2) وايزوثيرم لانغميور (Langmuir Isotherm) في وصف عملية الامتزاز وحساب ثوابت لانغميور [17]:

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{bC_e q_0} \quad (2)$$

إذ:

m كتلة المادة المازة (g/Kg)، X كتلة المادة الممتزة (mmol/mg)

q_e: الكمية الممتزة عند وضع التوازن (mmol/Kg)

q₀: الامتزاز الأعظمي لطبقة واحدة (mmol/Kg)

C_e: تركيز المادة الفعالة عند التوازن (mmol/L) b: ثابت لانغميور بوحدة (L/mmol)

إذ يعطي رسم $\frac{1}{q_e}$ مقابل $\frac{1}{C_e}$ خطاً مستقيماً بميل $\frac{1}{bq_0}$ وتقاطع $\frac{1}{q_0}$

تحسب الكمية الممتزة من المادة الفعالة بتطبيق العلاقة (3) [17].

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3)$$

إذ: q: الكمية الممتزة، C₀ التركيز الابتدائي للمادة الفعالة و C_e التركيز النهائي للمادة الفعالة (mmol/L) و V حجم محلول المادة الفعالة مقدراً (بالليتر)، W وزن الزيوليت مقدراً بالـ (g).

4- تعيين تركيز المادة الفعالة

عُين تركيز المادة الفعالة سطحياً كاتيونية⁽²⁾ (Cs) من خلال معايرتها بمادة فعالة أنيونية بشروط حمضية وذلك في طور ثنائي، إذ استعمل الكلوروفورم كمستخلص، كما أُضيف محلول موقفي (pH=3). ضبطت قيمة pH المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية (Cs) عند القيمة 3 بإضافة بضع قطرات من HCl أو NaOH وبتركيز 0.1N. استخدم مشعر برتقالي المتبل ككاشف والكلوروفورم كطور عضوي [18-21].

5- اختبار الزيوليت المعدل

تضمن الإجراء هز كتلة (0.25g) من الزيوليت المعدل SMZ ذي قطر حيي 600µm ودرجة تغطية 200% مع 25 mL من محلول Cr⁺⁶ بتركيز (10mg/L) عند pH=2

(2) يشير الاختصار Cs إلى المادة الفعالة سطحياً كاتيونية HDTMA-Br

وبسرعة هز ثابتة (150 هزة /دقيقة) ودرجة حرارة 25°C، مدة 24 ساعة. فصل الزيوليت عن المحلول بعملية تنقيط، وعُيّن التركيز المتبقي من Cr^{+6} بالطريقة المشروحة في الفقرة (6-3-3) وحسبت نسبة إزالة Cr^{+6} من المحلول المائي بتطبيق العلاقة (4) [17].

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

إذ: R% نسبة الإزالة C_0 التركيز الابتدائي لمحلول Cr^{+6} مقدراً (mg/L) و C_e التركيز النهائي لمحلول Cr^{+6} بعد عملية الامتزاز مقدر (mg/L).
كما استخدمت عينة من الزيوليت غير المعدل، وعند الشروط السابقة، في إزالة Cr^{+6} لتقييم أداء الزيوليت المعدل.
6- تعيين تركيز Cr^{+6} :

عُيّنَ Cr^{6+} بطريقة المطيافية الجزيئية وباستخدام منحنى التعيير Calibration Curve عند الطول الموجي 540nm. استخدم الكاشف 1,5diphenylcarbohydrazide كمادة معقدة والماء الثنائي التقطير كشاهد [22,23].

النتائج والمناقشة

1- التحليل الكيميائي:

تتعلق السعة التبادلية للزيوليت بنسبة السليكا/ الألومنيوم، فكلما كانت هذه النسبة أقل كانت الشحنة السطحية أعلى، وهذا يعني قدرة أعلى للزيوليت على التبادل الأيوني [24].
عُيّنَ محتوى عينات الزيوليت من الأكاسيد باستخدام تقنية XRF، ويبين الجدول (1) نتائج تحليل العينات المدروسة:

الجدول (1) محتوى عينات الزيوليت المدروس من الأكاسيد بطريقة XRF

رقم العينة	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	MgO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	K ₂ O [%]	Na ₂ O [%]	أكاسيد أخرى [%]	L.O.I [%]	Si/Al
1	35.72	11.23	12.29	7.64	10.38	1.16	1.21	3.69	16.68	1.59
2	35.19	11.44	14.03	6.47	9.47	1.11	1.15	3.64	17.50	1.54
3	34.72	12.40	14.79	4.92	8.94	1.18	1.28	3.32	18.45	1.41
4	36.02	11.13	14.71	4.75	9.05	1.18	1.23	3.59	18.34	1.62

بناءً على هذه المعطيات، تعدُّ عينة الزيوليت ذات القطر الحبي (300-600 μm) هي الفضلى. كما تشير النسب المحسوبة، إلى أن الزيوليت المدروس متوسط الدرجة من حيث غناه بالسليكا [24]، وهذا يتوافق مع معطيات الجمعية الإيرانية الكندية عن الزيوليت السوري [10].

2- تعيين السعة التبادلية الكاتيونية الكلية لعينات الزيوليت:

عُيُنِت السعة التبادلية الكلية لعينات الزيوليت بالطريقة المشروحة بالفقرة (3-3-1)، كُررت عملية التعيين ثلاث مرات وحسبت السعة التبادلية الكلية باستخدام العلاقة (1). عُولجت النتائج بالطرائق الإحصائية المعروفة [11]. ويبيّن الجدول (2) نتائج تعيين السعة التبادلية الكلية لعينات الزيوليت المعالجة بكاتيون الصوديوم وغير المعالجة به عند أبعاد حبيبية مختلفة.

الجدول (2) السعة التبادلية الكلية لعينات الزيوليت ($n=3, p=0.95, t=4.30$)

رمز العينة	متوسط محتوى العينة من الصوديوم ppm	متوسط السعة التبادلية الكلية meq/g	الانحراف المعياري النسبي RSD	الخطأ النسبي E_r	$CEC \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ meq/g
Y-(3)75	111.27	0.97	1.91	0.01	0.97±0.05
Y150	106.15	0.92	1.52	0.01	0.92±0.03
Y-300	102.47	0.89	0.23	0.00	0.89±0.01
Y-600	102.33	0.89	3.10	0.02	0.89±0.07
Na-Y-(4)75	150.19	1.31	1.20	0.01	1.31 ±0.04
Na-Y-150	129.30	1.12	1.25	0.01	1.12±0.03
Na-Y-300	128.20	1.11	1.35	0.01	1.11±0.04
Na-Y-600	138.50	1.20	1.96	0.01	1.20±0.06

يبين الجدول (2) أن السعة التبادلية الكلية للزيوليت المعالج بالصوديوم زادت نحو 25% على السعة التبادلية للزيوليت غير المعالج. تفيد الدراسات المرجعية أنه إذا كانت نسبة Si/Al في الزيوليت تراوح بين 1.4-3.0 وسعة تبادلية ziolite CEC 1.10-1.50 meq/g، فإن هذا الزيوليت من النوع Analcime [25]. نلاحظ من الجدولين (1 و 2) أن نسبة Si/Al تصل في الزيوليت السوري إلى 1.62 (الجدول 1)، كما تراوح السعة التبادلية للزيوليت السوري بين (1.11-1.31 meq/g) (الجدول 2)، وهذا ما يشير إلى أن الزيوليت السوري المدروس هو من النوع Analcime، كما أن الزيوليت السوري له سعة تبادلية قريبة من السعة التبادلية لأنواع أخرى من الزيوليت. فللمقارنة تبلغ السعة التبادلية للزيوليت الصيني نحو 1.03 meq/g وللزيوليت الإيراني نحو 1.20 meq/g وللزيوليت الكرواتي نحو 1.45 meq/g [4]. نلاحظ من خلال قراءة هذه الأرقام أن السعة التبادلية للزيوليت السوري تقع بين الأرقام السابقة.

(3) Y-75 يشير الاختصار إلى الزيوليت الطبيعي اللاصوديومي ذي القطر الحيبي 75µm، وهكذا بالنسبة إلى بقية العينات.

(4) يشير الاختصار Na-Y-75 إلى الزيوليت الطبيعي الصوديومي ذي القطر الحيبي 75µm، وهكذا بالنسبة إلى بقية العينات.

3- تعيين السعة التبادلية الخارجية:

يوضح الجدول (3) السعة التبادلية الخارجية لعينات الزيوليت ذات الأقطار الحبيبة المختلفة.

الجدول (3) السعة التبادلية الخارجية لعينات الزيوليت (n=3,p=0.95,t=4.30)

رمز العينة	متوسط محتوى العينة من الصوديوم ppm	متوسط السعة التبادلية الخارجية meq/g	الانحراف المعياري النسبي RSD	الخطأ النسبي E_r	$ECEC \pm \frac{t}{\sqrt{N}}$ meq/g
Na-Y-75	90.62	0.79	0.55	0.00	0.79±0.01
Na-Y-150	76.03	0.66	2.60	0.02	0.66±0.04
Na-Y-300	68.40	0.59	3.66	0.03	0.59±0.05
Na-Y-600	59.23	0.51	4.64	0.03	0.51±0.06

تشير النتائج السابقة إلى أنه كلما كان القطر الحبي أصغر زاد امتزاز المادة الفعالة سطحياً على سطح الزيوليت، ومن ثمَّ زادت سعته التبادلية الخارجية نظراً إلى زيادة المساحة السطحية للزيوليت، ومن ثمَّ عدد المواقع المتاحة لتوضع المادة الفعالة على سطح الزيوليت، وهذا ما يتوافق مع الدراسات المرجعية الكثيرة المنشورة في هذا المجال [12-14]. تتسجم السعة التبادلية الخارجية للزيوليت السوري مع غيره من الزيوليتات العالمية، إذ تصل السعة التبادلية الخارجية في الزيوليت المكسيكي من النوع clinoptilolite إلى 0.90 meq/g [27]، وتصل في دراسة أخرى إلى 0.90-0.73 meq/g [26]، وتصل السعة التبادلية الخارجية في الزيوليت الماليزي إلى 0.53 meq/g [28].

4- تعديل سطح الزيوليت بنسب تغطية مختلفة من المادة الفعالة:

حُضرت سلسلة من العينات الزيوليتية بنسب تغطية مختلفة للمادة الفعالة راوحت بين 50-250% بالنسبة إلى ECEC لكل قطر حبيبي، ويبيّن الجدول (4) تراكيز المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية المستخدمة في هذا التعديل. استخدمت الطريقة المشروحة في الفقرة (3-3-3)، إذ عُولجت كتلة من الزيوليت مقدارها 1g.

الجدول (4) تراكيز المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية المستخدمة في التعديل

C_e (mmol/l)					ECEC meq/g	القطر الحبي μm
250%	200%	150%	100%	50%		
19.75	15.80	11.85	7.90	3.95	0.79	75 μm
16.50	13.20	9.90	6.60	3.30	0.66	150 μm
14.75	11.80	8.85	5.90	2.95	0.59	300 μm
12.75	10.20	7.65	5.10	2.55	0.51	600 μm

5- الامتزاز الأعظمي للمادة الفعالة:

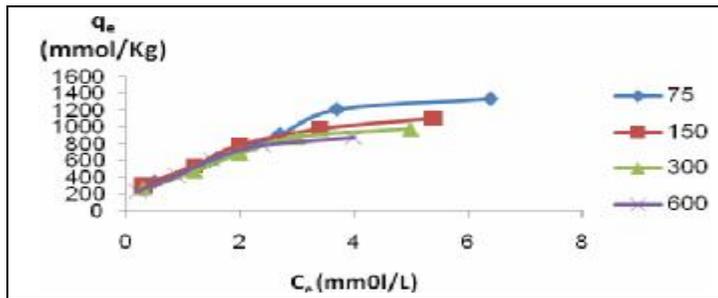
وصف امتزاز المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br على سطح الزيوليت بأيزوثيرم لانغميور. ولمعرفة تركيز المادة الفعالة الذي يحقق أعلى نسبة امتزاز عوبرت

المادة الفعالة المتبقية في المحلول بعد الانتهاء من عملية التغطية كانت النتائج الموضحة في الجدول (5).

الجدول (5) معايرة المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية المتبقية في محاليل العينات الأربع

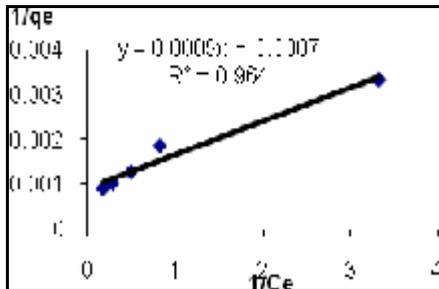
C _e (mmol/l)					ECEC meq/g	القطر الحبي μm
250%	200%	150%	100%	50%		
6.40	3.70	2.70	1.60	0.50	0.79	75 μm
5.40	3.40	2.00	1.20	0.30	0.66	150 μm
5.00	3.00	2.00	1.20	0.30	0.59	300 μm
4.00	2.40	1.50	0.90	0.20	0.51	600 μm

ويبين الشكل (3) ايزوثيرم امتزاز المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br على سطح الزيوليت عند الأقطار الحبية الأربعة المدروسة:



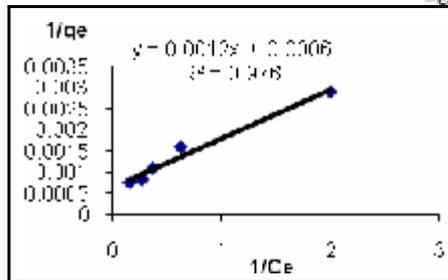
الشكل (3) ايزوثيرم امتزاز HDTMA-Br على سطح الزيوليت عند الأقطار الحبية الأربعة طبقت المعطيات المأخوذة من الشكل (3) على علاقة لانغميور (2) ويرسم $\frac{1}{q_e}$ بدلالة

$\frac{1}{C_e}$ تم الحصول على الأشكال الآتية:



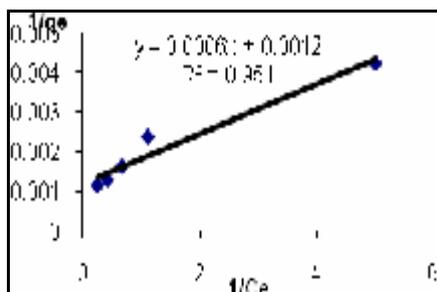
الشكل (5)

منحنى لانغميور للقطر الحبي 150μm

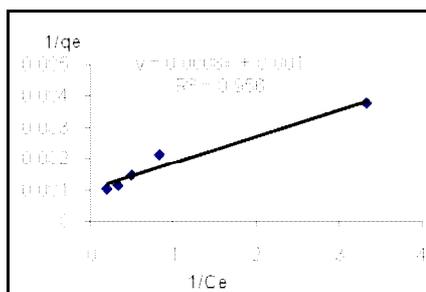


الشكل (4)

منحنى لانغميور للقطر الحبي 75μm



الشكل (7)



الشكل (6)

منحنى لانغميور للقطر الحبيبي 600µm

منحنى لانغميور للقطر الحبيبي 300µm

تشير القيمة الكبيرة لمعامل التعيين R^2 (الأشكال 4,5,6,7) إلى التوافق الكبير مع نموذج لانغميور. وبمقارنة القيم المستنبطة من الأشكال السابقة بعلاقة لانغميور يمكن حساب q_0 القيمة العظمى الممتزة لـ HDTMA-Br على سطح الزيوليت، بالنسبة إلى الأقطار الحبيبة جميعها، فضلاً عن حساب ثابت لانغميور، ويبيّن الجدول (6) نتائج هذا الحساب.

الجدول (6) ثوابت لانغميور بالنسبة إلى الأقطار الحبيبة جميعها

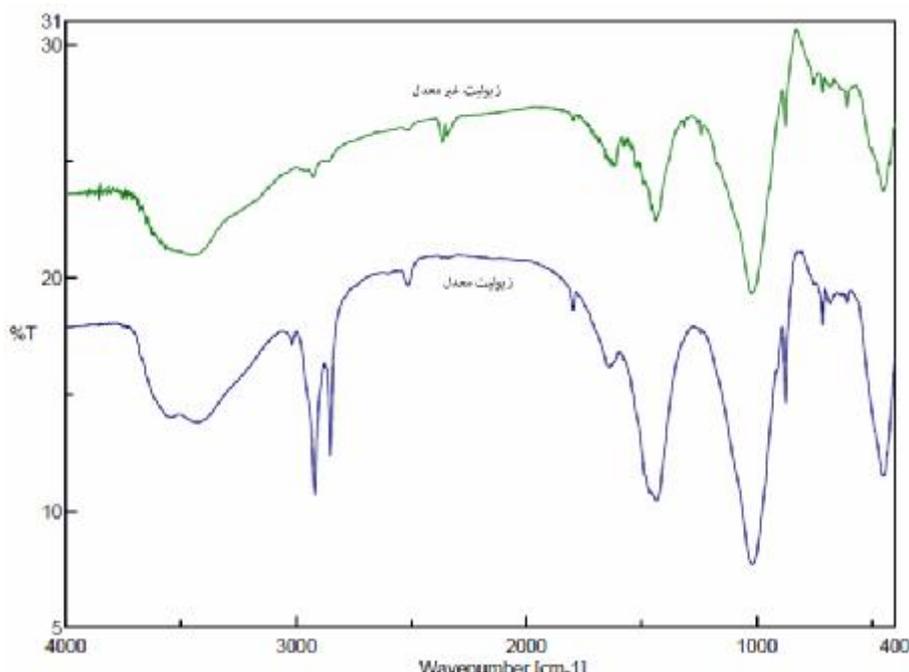
b (L/mmol)	q_0 (mmol/Kg)	$1/(b \times q_0)$	$1/q_0$	R^2	ECEC (mmol/Kg)	القطر الحبيبي μm
0.50	1666.7	0.0012	0.0006	0.976	790	75
0.80	1428.6	0.0009	0.0007	0.964	660	150
1.25	1000	0.0008	0.0010	0.956	590	300
2.00	833	0.0006	0.0012	0.951	515	600

تشير النتائج في الجدول (6) إلى أن الكمية العظمى الممتزة من المادة الفعالة عند وضع التوازن التي تقابل درجة تغطية 200%، تعادل تقريباً ضعف السعة التبادلية الخارجية. وهذا ما يتوافق مع المعطيات المرجعية [3,5,16,27].

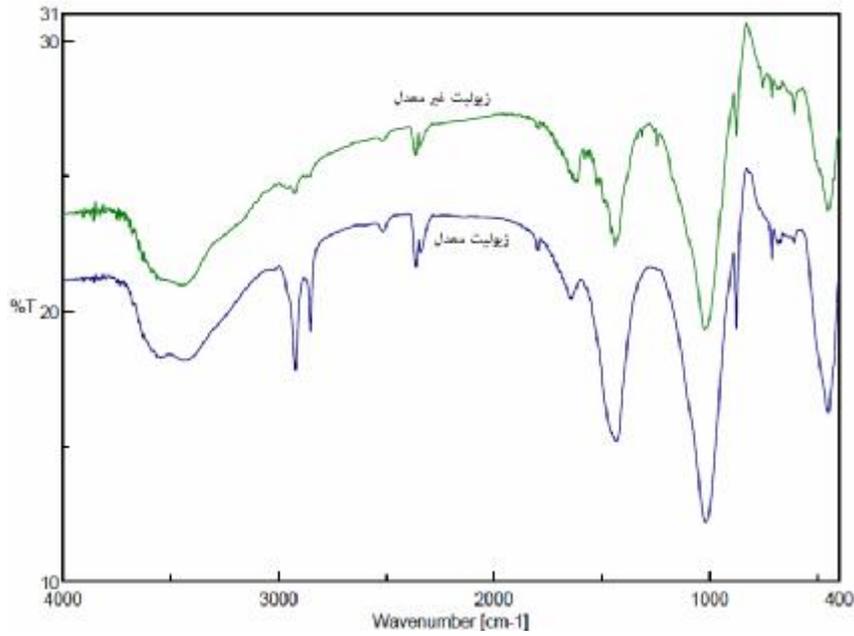
6- دراسة طيف IR:

درس طيف الزيوليت قبل التعديل وبعده للأقطار الحبيبة جميعها، وعند درجات التغطية جميعها، وتوضّح الأشكال (8-10) أطياف الزيوليت قبل التعديل وبعده بالنسبة إلى القطرين الحبيين (150-75µm) عند درجة التغطية 150% فضلاً عن طيف المادة الفعالة. إذ يُظهر طيف الزيوليت قبل التعديل عصابة امتصاص عند الطول الموجي في المجال ($420-500 \text{ Cm}^{-1}$) عائدة لاهتزاز الانحناء للرابطة T-O، وعصابة أخرى قوية في المجال ($950-1250 \text{ Cm}^{-1}$) عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة T-O إذ (T = Si, Al)، كما نلاحظ عصابة حادة عند الطول الموجي 1637 Cm^{-1} عائدة لماء التبلور ضمن بنية الزيوليت، كما ينتج عن ماء التبلور عصابة امتصاص عند الطول الموجي 3448 cm^{-1} ناتجة عن اهتزاز الامتطاط للرابطة OH- والعصابات نفسها موجودة في الزيوليت

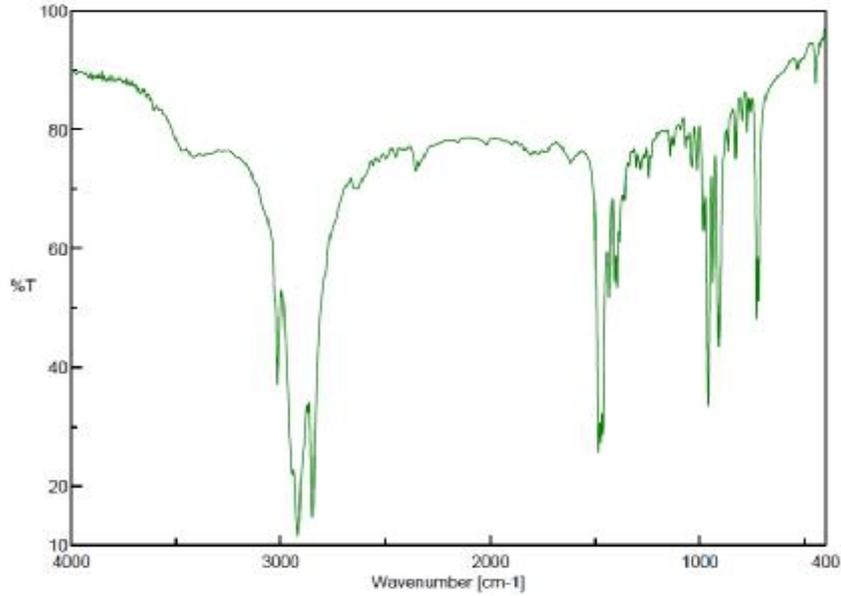
المعدل، ما يشير إلى أنه لم يحدث أي تغيير في بنية الزيوليت نتيجة تغطيته بالمادة الفعالة سطحياً، أي إنَّ عملية التغطية لم تترافق بتفاعلات جانبية أو بتشكيل أطوار جديدة في أثناء عملية التعديل. وبمقارنة طيفي الزيوليت قبل التعديل وبعده نلاحظ لدى الزيوليت المعدل عصابتي امتصاص قويتين عند الطولي الموجيين ($2919, 2850 \text{Cm}^{-1}$) واللّتين تعودان إلى اهتزاز الامتطاط المتناظر للرابطة CH_2 التي تؤكد أن سطح الزيوليت أصبح مغطى بكمية معينة بكاتيون الكيلي للألمونيوم (HDTMA-Br) [29]، كما نجد عصابة امتصاص واقعة في المجال ($1436-1400 \text{Cm}^{-1}$) ناتجة عن اهتزاز الانحناء للرابطة CH_2 . إن العصابات التي نراها في طيف الزيوليت المعدل هي نفسها لدى المادة الفعالة؛ ممّا يشير إلى توضع المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br على سطح الزيوليت، كما أنها تدل على عدم تخرب HDTMA-Br عند توضعها على سطح الزيوليت.



الشكل (8) طيف الزيوليت الصوديومي المعدل عند القطر الحبي $75 \mu\text{m}$ ودرجة التغطية 150%



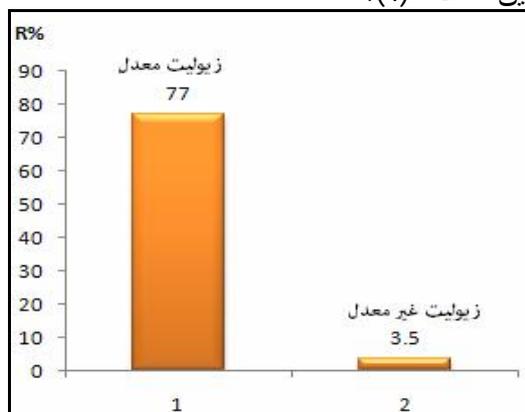
الشكل (9) طيف الزئوليت الصوديومي المعدل عند القطر الحي 150µm ودرجة التغطية 150%



الشكل (10) طيف المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br

7- الاختبار الأولي للزيوليت المعدل SMZ:

اختبر الزيوليت المعدل SMZ في نزع Cr^{+6} من محاليل مائية صناعية، وقورنت النتيجة بزيوليت صوديومي غير معدل وفي الشروط نفسها. حُسبت نسبة إزالة Cr^{+6} من المحلول المائي بتطبيق العلاقة (4).



الشكل (11) نسبة إزالة Cr^{+6} باستخدام الزيوليت المعدل وغير المعدل.

($m_{Zeolite}=0.25g, C_{Cr}=10 mg/L, pH=2$)

يوضح الشكل (11) الزيادة الملحوظة في نسبة إزالة Cr^{+6} من المحلول المائي عند استعمال الزيوليت المعدل التي تجاوزت 77%، وذلك مقارنة بالزيوليت غير المعدل الذي لم تتجاوز نسبة إزالته 3.5%، وهذا يمثل دليلاً واضحاً على نجاح عملية تعديل الزيوليت السوري بالمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br والوصول بنجاح إلى الهدف من هذا البحث.

الاستنتاجات

درست عينات من الزيوليت السوري مأخوذة من منطقة تل مكحلات، وصفت العينات بطرائق فيزيائية وكيميائية مختلفة تضمنت تعيين كل من السعة التبادلية الكلية والخارجية، عُدلت عينات الزيوليت ذات الأقطار الحبيبة المختلفة بالمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br وعند درجات تغطية مختلفة راوحت بين 50% - 250% من السعة التبادلية الخارجية للزيوليت، كما درس طيف الزيوليت قبل التعديل وبعده، واختبر الزيوليت المعدل في إزالته لأنيون ثاني الكرومات من محاليل مائية صناعية، وتم التوصل إلى النتائج الآتية:

- 1- وصلت السعة التبادلية الكلية للزيوليت بعد تحويله للشكل الصوديومي إلى 1.3meq/g، في حين وصلت السعة التبادلية الخارجية للزيوليت عند القطر الحبيبي 75µm إلى 0.79meq/g .
- 2- يخضع امتزاز المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br على سطح الزيوليت لـ أيزوثيرم لانغميور، الذي أظهر أفضل قيمة امتزاز للمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br تحصل عند درجة التغطية 200% للأقطار الحبيبة جميعها.
- 3- يعادل الامتزاز الأعظمي للمادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br على سطح الزيوليت تقريباً ضعف السعة التبادلية الخارجية . الأمر الذي يؤكد أن جزيئات المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br عند تركيز أعلى من التركيز الحرج CMC تشكل طبقة عضوية مضاعفة على سطح الزيوليت، وأن الشحنة على سطحه ستتحول من سالبة إلى موجبة.
- 4- أظهر طيف IR للزيوليت الصوديومي بالنسبة إلى الأقطار الحبيبة جميعها وعند درجات التغطية جميعها نجاح توضع المادة الفعالة سطحياً الكاتيونية HDTMA-Br على سطح الزيوليت.
- 5- أثبت اختبار الزيوليت المعدل تفوقاً ملحوظاً على الزيوليت غير المعدل ضمن الشروط نفسها الأمر الذي يضيف دليلاً جديداً إلى نجاح عملية التعديل.

REFERENCES

- [1] Hammad, A. T. and Al-Hashimi, Z. F., 2010. Statically study for effect of some coefficients on chromium removal in leather waste, Iraqi Journal of market research and consumer protection, v.2, No. 3,p.185-186.
- [2] Al-alabd alaali, A. b. I., Al- raheele, A. b. M., Alzaraa, A. I, Khan, M. a., 2004. Relationship of agricultural activities the level of nitrates in groundwater, the International Conference on water resources and arid environment.
- [3] Zhaohui Li and Bowman, R., 1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, Environ. Sci. Technol. v 31, No 8, p 2407-2412.
- [4] Shaobin wang,y.peng, 2010. Natural Zeolites as effective adsorbents in water and wastewater, Treatment, chemical engineering journal, V 156, p11-24.
- [5] Zhaohui Li, Anghel L; Bowman, R., 1998. Sorption of oxyanions by Surfactant – Modified Zeolite, Journal of Dispersion science and technology, Issue 6&7, p 843-857.
- [6] Zhaohui Li, and Gallus, L., 2007. Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite - Competitive adsorption and chain length effect, Applied Clay Science 35, p 250–257.
- [7] Bowman, R., 2003. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, Microporous and Mesoporous Materials, v.61, p43–56.
- [8] Sullivana, E. J., Careyb, J. W.and Bowman, R., 1998. Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite, Journal of Colloid and Interface Science,V 206, Issue 2, P 369-380.
- [9] Wibowo W, Utari T, Yunarti R. T, 2011. Anion Exchange Capacity of Chromate On Modified Zeolite Clinoptilolite With HDTMA-Br And Its Regeneration, makara, sains, V 15, no. 1, 53-57.
- [10] Zeolite Resources in South of Syria: A brief technical report, 2002.
- [11] Douglas, A. skoog, Donald, M. West, F. James. Hotter, Stanley, R. Crouch, 2000. Fundamental of analytical chemistry, p178-p179.
- [12] James J. C., 2001. Cation Exchange Capacity – Everything You Want to Know and Much More, Clemson University, Crop and Soil Environmental Science.
- [13] Tewari, S. N, Mandal, S. C., Ranchi Agricultural College, Kanke, Ranchi, 1975. Determination Of Cation Exchange Capacity Of Clays As Influenced By Ion Species , V 40, B, No3, P 282-283 .
- [14] Burrafato, G Miano, F., 1993. Determination Of The Cation Exchange Capacity Of Clays By Surface Tension Measurements, Clay Minerals, V 28, p 475-481.
- [15]Enid J, Sullivan. 1997. Surfactant and Chromate sorption to clinoptilolite zeolite Mechanisms and surface Configuration, Department of Earth and Environmental science, New Mexico Institute of Mining and Technology.
- [16]Zhaohui Li and Bowman, R., 1998. Density-controlled partitioning mechanism for sorption of perchloroethylene by surfactant- modified zeolite. Environ. Sci. Technol. V 32, N 15,p 2278-2282.

- [17] FOO, K. Y., Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156, 2–10.
- [18] Lawrence, K. Wang, David, F. Langley., 1975. Determining Cationic Surfactant Concentration, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 14(3), p210–P212.
- [19] Tsubouchi, M., Yamamoto, Y., 1983. Determination of anionic surfactants in presence of cationic surfactants by (Two-phase) Titration, *Anal.chem.* 55(3), p583-584.
- [20] Wang, L. K., 1975. A test method for analyzing anionic or cationic surfactants in industrial water, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, V 52, N 9, P 339-344.
- [21] ISO 2271:1989(E). Surface active agents-Dtergents-Determination of anion-active matter by direct Manual or mechanical two-phase Titration procedure International organization for standardization, General.
- [22] Marjorie Dickenson, 1999. Determination Of Hexavalent Chromium In Waters By A Colorimetric Method, *Laboratory Methods Manual*, Version 02, P 1-4.
- [23] Sandell. E. B., 1950. *Calorimetric Determination Of Traces Of Metals* (2d Ed): New York, Interscience Publishers, P.260.
- [24] International Atomic Energy Agency, 2002. *Application Of Ion Exchange Processes For The Treatment Of Radioactive Waste And Management Of Spent Ion Exchangers*, Technical Reports Series No. 408, Vienna.
- [25] Ingle Zakis VJ, 2005. The concept of "capacity a Zeolite ion – exchange system. *j. Colloid interface sci.* 281:68-79.
- [26] Zhaohui Li and Bowman, R., 1998. Sorption of Chromate and PCE by surfactant-Modified clay Minerals, *Environmental Engineering Science*, V 15, N 3, p 237-243.
- [27] Misaelides P, Zamboulis D, Sarridis P, Warchol J, Godelitsas A, 2008. Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 108, p162–167.
- [28] Yusof. Ali. M, Nikmalik. N. Ah. N, 2009. Surfactant modified Zeolite Y as A Sorbent for Chromium and Arsenic species in water, *Journal of Hazardous Materials*, V162, Issues 2-3, P1019-1024.
- [29] Tomasz. B, Zenon KłApyta, 2006. Sorption Of Chromate By Clinoptilolite Modified With Alkylammonium Surfactants. *Mineralogia Polonica*. Vol. 37, No 2, p 94-95.