

تحضير الكربون المنشط من قشور الرز وتحديد فعالية الامتزاز لمبيد (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid) من المحاليل المائية

غيداء زيدان كاظم¹ و ساهرة حسان كريم*¹ و عبير عبدالله نجم¹ و غازي محمد عبد¹ و امل محسن ناجي²
¹دائرة بحوث المواد / وزارة العلوم والتكنولوجيا / العراق / بغداد و ²قسم تقنيات البصريات / كلية دجلة الجامعة / العراق.

*Corresponding author: dor_shk9999@yahoo.com

استلام البحث : 02 / 06 / 2022 و قبول النشر : 29 / 06 / 2022

الخلاصة

تم في هذا البحث امتزاز مبيد الادغال (2,4-Ddichlorophenoxy acetic acid) على سطوح قشور الرز وضمن مدى التركيز (20-200mg/L) في درجة حرارة 35 °C مئوية (تم دراسة عملية الامتزاز بدرجات حرارية مختلفة °C 15,25,35) وباستخدام ايزوثيرمات لنكامير وفرندليش. واطهرت النتائج ان الامتزاز يتناسب تماماً مع ايزوثيرم فرندليش الذي يشير الى ان عملية امتزاز المبيد هو من النوع غير المتجانس (Hetrogenous) ومتعدد الطبقات (Multilayer). درس تأثير تغير الدالة الحامضية (pH) في عملية الامتزاز عند ثبوت درجة الحرارة واطهرت النتائج ان كمية الامتزاز تزداد بزيادة الدالة الحامضية للمحلول (pH=3). واطهرت النتائج ان رماد قشور الرز (Rice Husk Ash) يكون سطح جيد ومناسب لعملية الامتزاز فضلاً عن كونها اسطح جيدة و رخيصة الكلفة ويمكن استخدامها بدلاً من الكربون المنشط الباهض الكلفة. الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، 2,4- داي، ايزوثيرم، الدالة الحامضية، رماد قشور الرز.

Preparation of activated carbon from rice husks and determine the effectiveness of the adsorption 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution

Ghaida Zidane Kadhim¹, Sahira Hassan Kareem*¹, Abeer Abdullah Najim¹, Ghazi Mohamed Abd¹, Amel Muhson Naji²

¹Ministry of Science and Technology, Directorate of Materials Research, Baghdad, Iraq.

²Department of optics techniques, Dijla University College, Iraq.

*Corresponding author: dor_shk9999@yahoo.com

Received: 02 / 06 / 2022; Accepted: 29 / 06 / 2022

Abstract

The adsorption of herbicides (2,4-D) on surfaces of rice husk ash, in concentration (20 – 200) mg/L was studied at different temperature (15, 25, 35 °C), the adsorption data was modeled by using Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption data fit well with Freundlich isotherm that indicates the pesticide adsorption is heterogeneous type and multi layers. The effect of pH on adsorption was also studied the adsorption capacity is quite high in acidic medium (pH=3). The results showed that the the rice husk ash was a good and cheap adsorbent which can be utilized in the place of active carbon expensive cost of high cost.

Keywords: Active carbon; 2,4-D; isotherm; pH; Rice Husk Ash.

المقدمة

يعتبر التلوث من المشاكل المهمة التي باتت تقلق المجتمع هذه الايام وهذه المشكلة ليست جديدة فقد بدأت مع بداية التقدم الصناعي والتكنولوجي في العالم. ان تلوث المياه السطحية والجوفية يسبب مخاطر كبيرة على صحة الانسان فالماء فيه سر الحياة لكل مافي هذا الكون الواسع من كائنات حية، ومانبت فيها من نبات، وفي كل مرة تسهم الانواع المختلفة من الملوثات في الاقلال من نوعيته (Ratee et al,1974; Ponc V et al,1974). وتعرف الملوثات (Polluants) بانها كل مادة او طاقة تعرض الانسان للخطر وتهدد سلامته او سلامة مصادره بطريقة مباشرة او غير مباشرة (Ayranci E et al, 2005) وهي على ثلاثة انواع جوية، مائية، وارضية. ومن بين هذه المخاطر هو تلوث المياه بالمركبات العضوية وغير العضوية ان وجود هذه المركبات وبكميات كبيرة لها اثار ضارة في صحة الانسان وفي الحياة المائية كما هو الحال مع المبيدات التي تسبب تلوث المياه نتيجة استخدامها الواسعة مثل مبيدات القوارض، ومبيدات الحشرات، ومبيدات الفطريات، ومبيدات الاعشاب (Becker DL et al, 1980; Kouras A. et al,1998).

وفي بحثنا هذا سوف يتم التركيز على المبيدات (Pesticides) والكلمة تعني قتل الآفة (قتل → pest)، (مبيد → cide) وبذلك تعني مكافحة الآفات. المبيد هو أي مادة حيوية أو كيميائية طبيعية أو صناعية والتي تعمل على خفض أعداد الآفات إما بقتلها وتسمى (pesticide) أو أنها تعمل على منع تكاثرها وزيادة أعدادها وتسمى (pestistatic). (Glennie M et al,1993). ان العديد من مصادر المياه ملوثة بالكثير من المركبات الكيميائية المسببة للأمراض السرطانية (Farba A et al,1997). وان استعمال هذه المركبات وبكميات كبيرة لها آثار ضارة في صحة الإنسان وفي الحياة المائية كما هو الحال مع المبيدات (Memon G.Z. et al,2009). في بحثنا الحالي تم استخدام مبيد (2,4-D) وهو من مبيدات الآفات ويعود إلى مجموعة مشتقات الفينوكسي حامض الخليك (phenoxy acitic acid derivatives) وهو من أكثر المبيدات شهرة واستخداما إذ أن له مدى واسع في مكافحة الآفات العريضة الأوراق نظرا لانخفاض تكلفته وانتقائيته الجيدة (Celis R et al,1999). ان الحد الأقصى للتركيز المسموح به من هذا المبيد في مياه الشرب هو أقل من (100 ppm) بسبب تأثيره السام ولكونه من صنف مبيدات الآفات الحامضية (Acidic Herbicide) وهذه المبيدات تكون على درجة عالية من الحامضية وقابليتها على التبخر في الماء قليلة جداً (Bekbolet M et al, 1999).

ومن كبريات المشاكل المائية هو تلوث المياه السطحية بالفضلات حتى بلغت الحد الخطير مما دعى الدول المتقدمة إلى اتخاذ التشريعات واتباع طرائق قياسية لمعالجة المياه الملوثة إلى الأنهار وتخليصها من الملوثات إذ استخدمت طرائق كثيرة للتقليل من نسبة التلوث، حيث يمكن إزالة الملوثات العضوية مثل (المبيدات) ذات التراكيز الواطئة جداً بواسطة امتزازها على أسطح بعض المواد الطبيعية المسامية (Porosity) مثل الكربون المنشط (Activated Carbon) وهلام السيلكا (Silicagel) (Santa K et al, 1999).

والكربون المنشط من المواد التي ليس لها تركيب كيميائي محدد ويتشابه الكربون المنشط مع الكرافيت من ناحية التركيب حيث يتكون كل منهما من حلقة سداسية من الكربون وهذه الحلقات غير منتظمة وغير متكاملة وبخاصة عند الحواف وهذا التركيب يتصف ببعض الخصائص المميزة للكربون المنشط منها تواجد ثقب (فجوات) متنوعة في الحجم ومتفاوتة في الشكل (Gulen J et al,2012). يقوم الكربون المنشط بامتزاز الملوثات من خلال المجموعات المنتشرة على السطح (بخاصة الامتزاز الكيميائي) وهنا تتكون رابطة بين المادة المازة (الكربون المنشط) والمادة الممتزة (الملوثات) أو من خلال الفراغات والفجوات الموجودة (بخاصة الامتزاز الفيزيائي) (Gupta VK, Ali I, 2007). حيث تنتقل المادة الممتزة بين الفراغات حتى تصل إلى السطوح الداخلية للفجوات وفي هذه الحالة نجد أن قوة الامتزاز تعتمد على نوع الفجوات والمساحة السطحية المتاحة لعملية الامتزاز بالإضافة إلى حجم الجزيئات الممتزة والملوثات (Lozano-Castello D et al, 2002; Ali I, 2013; Asim M, 2012). ان الهدف من هذا البحث هو إزالة مبيد (2,4-D) بواسطة استخدام الكربون المنشط المحضر من المخلفات النباتية (قشور الرز) لأن هذا يؤدي إلى التخلص من هذه المخلفات باعتبارها كملوث بيئي والاستفادة منها في إنتاج مواد مازة تفيد في معالجة التلوث المائي ومعرفة تأثير درجة الحرارة، والتركيز، والـ (pH) في عملية الامتزاز.

المواد وطرائق العمل

1-2 الأجهزة المستخدمة Instrument

1- مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-1650 Spectrophotometer.

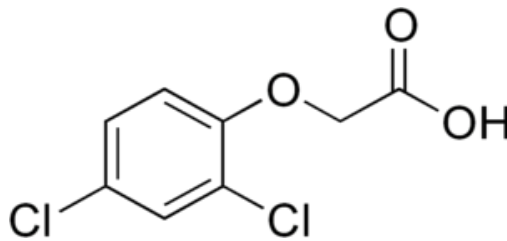
Shimadzu.Japan.

2- جهاز الرج مزود بحمام مائي مسيطر على درجة حرارته Thermostated Shaker Water Bath (Hottermann , Germany).

3- جهاز الأشعة السينية X-ray Diffraction Shimadzu 6000 / Japan.

2-2 المواد المستخدمة Materials Used

استخدم خلال هذا البحث مبيد (2,4-Dichlorophenoxyacetic acide) المصنع من قبل شركة Bayer-AG والصيغة الكيميائية للمبيد 2,4-D هي (Ayranci E, Ruey N, 2004) :



(2,4-Ddichlorophenoxy acetic acid)

الوزن الجزيئي للمبيد 2,4-D هو 221.04 هو عبارة عن مادة عضوية صلبة ويكون مسحوق ابيض درجة انصهاره $^{\circ}\text{C}$ 140.5 ودرجة ذوبانه في الماء 900 mg/dm^3 وهو من مبيدات الاعشاب (الادغال) الاكثر استخداماً في العالم (Chen S et al, 2007).

3-2- تحضير السطح الماز preparation of the adsorbents (Chuah, 2005) .

تم في هذا البحث استخدام قشور الرز (Rice shell) حيث يتم تحضير الكربون المنشط منه وذلك على مرحلتين:- المرحلة الاولى :- تحويل المادة الخام (قشور الرز) الى كتلة ثابتة من الكربون (Ash) وذلك بتسخينها في فرن كهربائي وعند درجة حرارة (800°C)

المرحلة الثانية:- في هذه المرحلة يتم تنشيط الكربون الناتج من المرحلة الاولى باستخدام مواد قلوية (هيدروكسيد البوتاسيوم) KOH لتحويل رماد قشور الرز (Rice Husk Ash) الى الكربون المنشط الذي يمتاز بالسرعة والفعالية العالية لازالة الملوثات. طحن مسحوق قشور الرز لغرض الحصول على دقائق ناعمة ثم فرز المسحوق المطحون باستخدام مناخل قياسية (sieves) مخصصة لهذا الغرض وكان حجم الدقائق المفروزة بحجم (Partical size) ($63 \mu\text{m}$) .

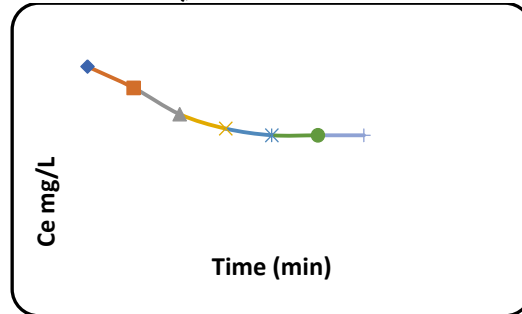
4-2 تحضير المحاليل القياسية Preparation of standard solution (Memon G.Z. et al, 2009) .

حضر المحلول القياسي (stock solution) وذلك باذابة (0.22g) من مبيد (2,4-D) في الماء اللابوني ويكمل الحجم الى 1000 ml ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل المخففة وضمن المدى من ($20-200 \text{ ppm}$) لتعيين منحنى المعايرة (Calibration Curve) ثم سجل طيف الامتصاص باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية – وفوق البنفسجية. ولقد وجد ان λ_{max} لمبيد 2,4-D عند 285 nm .

النتائج والمناقشة

1-3 تحديد زمن الاتزان Equilibrium time

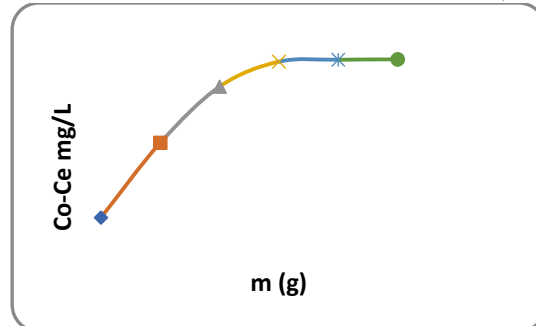
تم اخذ وزن (3 mg) من رماد قشور الرز واضيف اليها (100 ml) من محلول المبيد وبتركيز (100 ppm) ووضعت في جهاز الرج المزود بحمام مائي في درجة حرارة (35°C) وباخذ عينات في اوقات زمنية مختلفة (كل نصف ساعة لمدة 3 ساعات ونصف) وقياس الامتصاصية لها وحدد زمن الاتزان لمبيد 2,4-D ويساوي 150 min وكما في الشكل رقم (1).



شكل رقم (1): تأثير زمن الاتزان في امتزاز مبيد 2,4-D عند درجة حرارة 35°C .

2-3 تأثير وزن السطح الماز Effect of adsorbent dosage

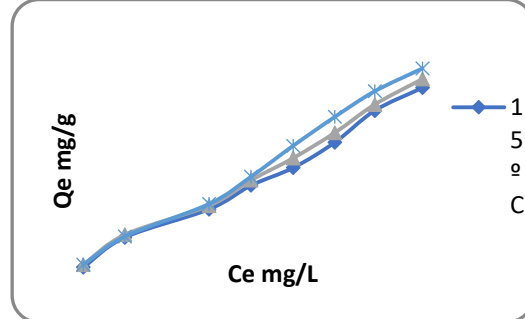
تم دراسة تأثير تغيير وزن السطح الماز في عملية الامتزاز باستخدام تركيز (100 mg/L) من محلول مبيد 2,4-D وباوزان مختلفة ($0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 \text{ g}$) من مسحوق رماد قشور الرز ومن ملاحظة الشكل رقم (2) نجد ان المنحنى يبدأ بالارتفاع مع زيادة وزن السطح الماز وان قيمة الارتفاع تدل على ان السطح الماز وصل الى حالة التشبع اعتمادا على الخصائص الفيزيائية للسطح الماز (Becker DL et al, 1980).



شكل رقم (2): تأثير وزن السطح الماز في امتزاز مبيد 2,4-D عند درجة حرارة 35°C .

3-3- تأثير درجة الحرارة Temperature Effect

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية امتزاز مبيد D-2,4 على مسحوق رماد قشور الرز وبدرجات حرارة °C (15, 25, 35) واطهرت النتائج ان كمية الامتزاز (Q_e) تزداد بزيادة درجة الحرارة كما في الشكل رقم (3).



شكل رقم (3): تأثير درجات الحرارة في امتزاز مبيد 2,4-D °C (15, 25, 35)

3-4- ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

تمت دراسة امتزاز مبيد 2,4-D على سطح رماد قشور الرز بواسطة استخدام معادلة لانكماير (Langmuir) وفريندليش (Freundlich). اذ تستند معادلة لانكماير الى ان طاقة الامتزاز هي نفسها للمواقع جميعها على سطح المادة المازة (Adsorbent Surfaces) ويمكن التعبير رياضياً عن معادلة لانكماير بالشكل التالي (Harter, 1981) :-

$$C_e/q_e = 1/(K.a) + C_e/a$$

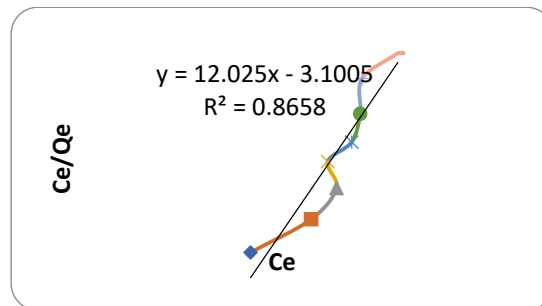
اذ ان :-

C_e تركيز المذاب عند الاتزان (mg/L).

q_e كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g).

K, a ثوابت لانكماير.

وعند رسم C_e/q_e مقابل C_e نحصل على علاقة خطية حيث ان الميل يساوي a/K وتقاطعته يساوي القيمة $1/K$ كما في الشكل رقم (4).



شكل رقم (4): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز مبيد 2,4-D وعند درجة حرارة °C 35 .

اما معادلة فريندليش فانها تنطبق على السطوح غير المتجانسة لان تغيرات الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب وقوع مواقع الامتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة ويمكن التعبير رياضياً عن معادلة فريندليش بالشكل التالي (Osik, 1988) :-

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

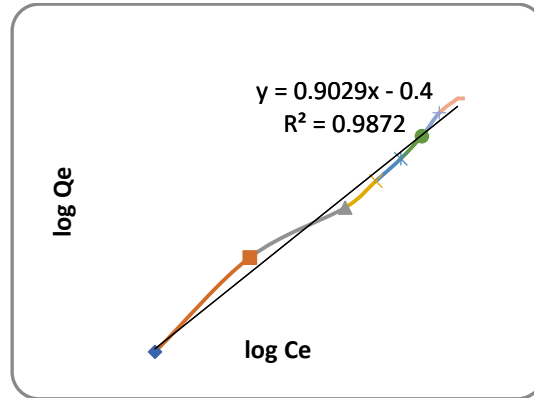
والمعادلة الخطية تاخذ الصيغة الآتية:-

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n C_e$$

اذ تمثل Q_e كمية المذاب الممتز، C_e تركيز المحلول عند الاتزان، n, K_f ثوابت فريندليش.

وعند رسم $\log Q_e$ مقابل $\log C_e$ نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $1/n$ وتقاطعته يساوي $\log K_f$ وفي بحثنا الحالي فان

ايزوثيرم فريندليش يعطي علاقة خطية افضل من ايزوثيرم لانكماير كما هو موضح من معامل الارتباط في الجدول رقم (1) والشكل رقم (5).



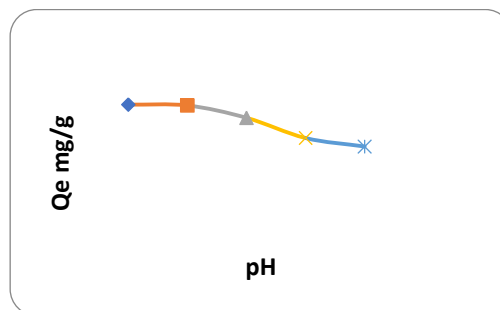
شكل رقم (5): ايزوثيرم فريندليش لامتزاز مبيد 2,4-D وعند درجة حرارة 35 °C

جدول رقم (1): قيم ثوابت لانكماير وفريندليش

Langmuir constants			Freundlich constants		
a	K	R ²	n	K _f	R ²
3.864	0.322	0.8748	2.107	1.491	0.9872

5-3- تأثير الدالة الحامضية pH-effect

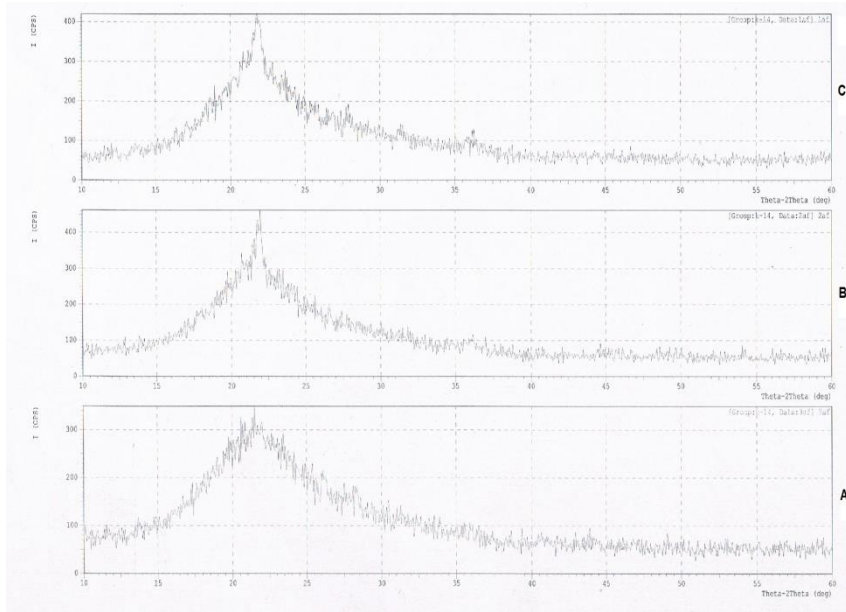
تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية في امتزاز مبيد 2,4-D على سطح رماد قشور الرز وذلك باخذ قيم مختلفة من الدالة الحامضية وهي (3,5,7,9,11) وتم تغيير قيم pH المحلول الام (stock Solution) باستخدام حامض الهيدروكلوريك (0.1 N) ومحلول هيدروكسي الصوديوم (0.1 N). وتم حساب كمية المادة الممتزة (Q_e) بتغيير قيم الدالة الحامضية. واطهرت النتائج ان سعة الامتزاز تكون عالية في الوسط الحامضي (pH=3) وعند درجة حرارة 35 °C وهذا يعود الى الخصائص الحامضية للمبيد (Ignatowicz K, 2009), لكون هذا السطح الماز من السطوح غير المتجانسة والتي تحتوي على مواقع مشحونة بالشحنة الموجبة ومواقع مشحونة بالشحنة السالبة الا ان اغلب المواقع على هذا السطح (Horikawa T et al, 2010) تكون مشحونة بالشحنة السالبة لذلك يزداد التجاذب بين جزيئات المبيد والسطح الماز وعلى العكس تقل سعة الامتزاز في الوسط القاعدي (pH=11) وذلك بسبب حدوث تنافر بين السطح الماز (Adsorbent Surface) وجزيئات المبيد والشكل رقم (6) يبين تأثير الدالة الحامضية.



شكل رقم (6): تأثير الدالة الحامضية (pH) في امتزاز مبيد 2,4-D وعند درجة حرارة 35 °C

3-6- مخططات حيود الأشعة السينية X-ray Diffractograms

تظهر مخططات الأشعة السينية (X-ray) تغيرات ملحوظة عند قيمة 2θ وهي (21.8043 = 2θ) دلالة على حدوث تغيرات في المستويات البلورية للسطح الماز (Rice Husk Ash) نتيجة حدوث عملية الامتزاز (Rodriguez-Reinoso F, 1991) وكما تظهر في الشكل (7) .



شكل رقم (7): مخطط حيود الأشعة السينية (حيث ان A الامتزاز عند درجة حرارة 15°C , B الامتزاز عند درجة حرارة 25 °C , C , °C الامتزاز عند درجة حرارة 35°C & pH=3)

وهذه مؤشرات على ان الارتفاع في درجات الحرارة والتغيرات في الدالة الحامضية تعمل على تغيير النسب المكونة للكربون المنشط الناتج من المركبات السيليلوزية وتغيرات في نسب الشوائب اللاعضوية لسطح قشور الرز (Rice Husk) (Pastor AC et al, 1999) .

الاستنتاجات

اظهرت النتائج ازالة مبيد 2,4-D من المحاليل المائية بواسطة استخدام (Rice husk ash) تحت ظروف مختلفة للامتزاز اذ وجد ان زمن الاتزان (equilibrium time) لعملية الامتزاز يساوي (150 min) عند التركيز (100 mg/L) من مبيد 2,4-D وبدرجة (35 °C) .

وتلت ذلك دراسة عملية الامتزاز باستخدام ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) وفريندليش (Freundlich) واظهرت النتائج ان ايزوثيرمات الامتزاز لمبيد 2,4-D يتبع معادلة فريندليش وان اكبر كمية ممتزة لهذا المبيد كانت في المحاليل الحامضية القريبة من (pH=3) .

ان (Rice Husk Ash) يمكن استخدامه في ازالة مبيد 2,4-D لكونه من السطوح الجيدة والرخيصة التي تستخدم بدلاً من الكربون المنشط.

المصادر

- Ali I. (2013). Water treatment by adsorption Columns: Evaluation at ground level, Sepn. & Purfn. Rev., In Press DoI: 10.1080.
Asim M. (2012). "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, Journal of Environmental Management. 113: 170-183.
Ayranci E., Hoda N., (2005). "Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon cloth, che mosphere. 60: 1600 - 1607.
Ayranci E., Ruey N. (2004). Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth, Journal of Hazardous Materials. 112:163-168.
Becker DL, Wilson SC. (1980). Carbon adsorption Handbook In: Chereminisoff, P. N., Ellebush, F. (eds.) "The use of activated carbon for the treatment of pesticides and pesticidal wastes".Ann



- Harbor science publishers, Michigan. 167 -212.
- Bekbolet M., Yenigun O. (1999). Sorption studies of 2,4- D on selected Soils, Water and Soil pollut. 111 (14): 75-88.
- Celis R., Hermosin MC., Cox I., Cornejo J. (1999). Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Model particles simulating naturally occurring Soil Colloids, Environ. Sci. Technol. 33(8): 1200-1206.
- Chen S., Sun D.Z., Chung J.S. (2007). Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-Coagulation pretreatment, J Hazard Mater, 144: 577-584.
- Chuah, T.G., A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, S.Y. Thomas Choong (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent : An overview; Desalination, 175; pp. 305-316.
- Farba A., Duffard R., Evangelista A., Duffard de. (1997). Toxicity of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid to Rhizobium sp in pure culture, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 59 (4) : 645-652.
- Glennie M. and Sudhakal R.(1993). "Pesticide analysis". K. G Das, Macel Derkker. Inc .
- Gulen J., Erkeyacan H. (2012). "Removal of 2,4-D with Carbonized peanut Shell", A Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology. 3(1) : 28-34.
- Gupta VK. , Ali I. (2007). "Advance in water Treatment by Adsorption Technology, Nature Protocols. 1(6): 2661-2667.
- Harter, R.D. and Smith G. (1981). "Langmuir equation and alternate methods of studying Adsorption reaction Soils", In, "Chemistry in the Soil Environmental".(R.H. Dowdy, J.A. Ryan, D.E. Baker eds.), Am. Soc. Argon. Spec. Publ. No., 40, pages: 167-182.
- Horikawa T., Kitakaze Y., Sekida T., Hayashi J., Katoh M. (2012). Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo, Bioresource Technology, 101: 3964-3969.
- Ignatowicz K. (2009). Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment, J. Hazard Mater, 169 :953-957.
- kouras A., Zouboulis A., Samara C., Kouimtzi T. (1998)."Removal of pesticides from aqueous solution by combined physico chemical process the behavior of Lindane Environ. pollut. 103 : 193-202.
- Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas MA., Cazorta-Amoros D. (2002). "Preparation of activated Carbons from Spanish anthracite 1. Activation by KOH , Carbon." 39:741-749.
- Memon G.Z., Bhangar M.I., Akhtar M. (2009). The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions, J. Colloid Interf Sci, 315: 33-40.
- Osik, J. And Cooper, I.L. (1988). "Adsorption", John Willy and Sons, New York, P : 126 .
- Pastor AC., Rodriguez-Reinoso F., Marsh H., Martinez MA. (1999). Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. Carbon 37(8):1275-83.
- Ponec V., Knor Z. and Gerny S. (1974). "Adsorption of Solids", 1st edition, Butter Worth, London .
- Ratee, I.D. and Breuer, M.M. (1974). "The Physical Chemistry of adsorption". Academic Press Inc., New York .
- Rodriguez-Reinoso F. (1991). Controlled gasification of carbon and pore structure development. In: Lahaye J.Ehburger P., editors, Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity, Netherlands: Kluwer Academic, pp 533-65.
- Santa K. et.al. (1999). "Surface Characterization and Adsorption Abilities of Cellulose Fibra", Polym. Eng. Sci., 39: 1412 .