Determination of the Optimum Conditions for Hexavalent Chromium Removal Using Nano-Aluminum Ferrihydrite

Dr. Areej Adra ^{*} Dr. Ibrahem raheb ** Dina Kussa Kahlil***

(Received 13 / 1 / 2022. Accepted 25 / 8 /2022)

\Box ABSTRACT \Box

In this research, aluminum ferrihydrite, Al/Fe=0.3, was prepared in the laboratory, in addition to studying the optimal conditions for removing hexa-chromium from aqueous solutions (contact time, pH, dose, competitor ion effect), the adsorption isotherm and adsorption model were studied.

The results showed that the equilibrium occurred at a contact time of 5 hours and the appropriate pH for adsorption was pH =5-6 where at this value the surface of the ferrihydrite is positively charged and this is suitable for chromate adsorption.the percentage of chromium removal was 0.68%, 0.50.71, 32.8% at conscentrations (100,250,500) ppm straight.

The results of the obstructed anion study also showed that the presence of the phosphate moiety hinders the removal of chromates.

The data resulting from the adsorption curves were processed according to Langmuir and Freundlich models, and it was found that the adsorption process occurs in a monolayer according to Langmuir.

Keywords: aluminum ferrihydrite, adsorption, pH, hexachromium, phosphate.

^{*}Assistant Professor - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University – Lattakia. Syria. Email: <u>areejadra@gmail.com</u>

^{**} Professor - Department of physical Chemistry - faculty of science- Tishreen University – Lattakia. Syria. Email: <u>Raheb6@gmail.com</u>

^{***}Master student - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University – Lattakia. Syria. <u>khlildina8@gmail.com</u>

تحديد الشروط المثلى لإزالة الكروم السداسي بإستخدام الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي

د. أريج عدرة د. إبراهيم راهب ** دينا كوسة خليل * **

(تاريخ الإيداع 13 / 1 / 2022. قُبل للنشر في 25 / 8 /2022)

🗆 ملخّص 🗆

تم في هذا البحث تحضير الفيرهيدريت الألمنيومي مخبرياً Al/Fe=0.3 بالإضافة إلى دراسة الشروط المثلى لإزالة الكروم السداسي من المحاليل المائية (زمن التماس- pH الوسط – الجرعة – تأثير أيون منافس) كما تمت دراسة منحنى الامتزاز ونموذج الامتزاز.

أوضحت النتائج أن التوازن يحدث عند زمن خمس ساعات وذلك عند قيمة 6-5=pH حيث يكون سطح الفيرهيدريت مشحوناً بشحنة موجبة وهذا مناسب لامتزاز الكرومات⁽⁻² CrO₄) ، حيث بلغت نسبة إزالة الكروم 68% ،50.71% ، 32.8% من أجل التراكيز المستخدمة للكروم السداسي ppm (500,250,100) على الترتيب وذلك عند إضافة كمية قليلة من الفيرهيدريت الألمنيومي (0.1g) ، تمت معالجة البيانات الناتجة عن منحنيات الامتزاز وفق نموذجي لانغموير وفرندلش وتبين أن عملية الامتزاز تحدث بشكل أحادي الطبقة وفق نموذج لانغموير. كما دُرس تأثير الأيون المنافس وتبين أن وجود أيون الفوسفات يعيق امتزاز الكرومات (-2 CrO₄) على سطح الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي.

الكلمات المفتاحية: الفيرهيدريت الألمنيومي، امتزاز، الكروم السداسي ، pH، فوسفات

مدرس -قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية Email: areejadra@gmail.com

^{**}أستاذ – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية (<u>Raheb6@gmail.com</u> Email:

^{***}طالبة ماجستير – قسم الكيمياء البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين – اللافقية.

مقدمة:

نتزايد يوماً بعد يوم نسبة العديد من العناصر الثقيلة في المنظومة البيئية مثل الكروم والزرنيخ والانتموان والرصاص..الخ، وذلك نتيجة التطور السريع للصناعات المتعددة في السنوات الأخيرة، مثل صناعة البطاريات والدباغة والطباعة والصباغة والأخشاب ...الخ (Gohnston *et al.*, 2014). تكمن خطورة هذه العناصر في أثرها التراكمي والطباعة والصباغة والأخشاب ...الخ (Gohnston *et al.*, 2014). تكمن خطورة هذه العناصر في أثرها التراكمي وعدم قابليتها للتحلل و انتقالها في السلسلة الغذائية للإنسان وما لذلك من تأثير على صحته. يشكل عنصر الكروم أحد من العناصر الخروم أدر الكروم أدر الطباعة والصباغة والأخشاب ...الخ (Gohnston *et al.*, 2014). تكمن خطورة هذه العناصر في أثرها التراكمي وعدم قابليتها للتحلل و انتقالها في السلسلة الغذائية للإنسان وما لذلك من تأثير على صحته. يشكل عنصر الكروم أحد العناصر الخطيرة عند وجوده في البيئة لتأثيره السام والمسرطن، وخاصة عند وجوده في حالة الأكسدة العليا (الكروم السداسي) وهو أشد سمية من الكروم الثلاثي بسبب قدرته المؤكسدة وإمكانية انتشاره السريع (Or *et al.*, 2016). يوجد العداسي) وهو أشد سمية من الكروم الثلاثي بسبب قدرته المؤكسدة وإمكانية انتشاره السريع (Or *et al.*, 2016). يوجد المداسي) وهو أشد سمية من الكروم الثلاثي بسبب قدرته المؤكسدة وإمكانية انتشاره السريع (Ni *et al.*, 2016). وروم اللدوم الكروم الثلاثي مناب والصرف الصناعي والصحي والتي تتضمن االترسيب الكروم السداسي بأشكال كيميائية مختلفة تبعاً لتغير قيمة درجة الحموضة (HCrO₄). والصرف الصناعي والصحي والتي تتضمن االترسيب طورت طرائق متنوعة لإزالة الكروم السداسي من مياه الشرب والصرف الصناعي والصحي والتي تتضمن الترسيب مالورت طرائق متنوعة إزالة الكروم السداسي من مياه الشرب والصرف الصناعي الصناعي والصحي والتي من الترسيب الترسيب والمر والمرف الصناعي والصري والترفي والترفي والمرف الصناعي والصحي والتي تتضمن االترسيب مالورائق الأكثر استخداماً والأقل تكلفة، تساهم بالحد من حركة الكروم في المياه (Man et al., 2017)، حيث تعد عملية الإمتزاز مل مالولئ الطرائق الأكثر استخداماً والأقل تكلفة، تساهم بالحد من حركة الكروم في المياه (Man et al., 2017)، وتتوقف عمليه الامتزاز على مساحة سطح الطور الماز ومدى ألفته للعنصر الموث.

تم استخدام كثير من المواد المازة لإزالة الكروم السداسي من المياه مثل خامات الزيوليت (Ni et al., 2016)، البنتونايت (Shi et al., 2011) ، الكريون الفعال وأكاسيد المعادن كالحديد والالمنيوم (Shi et al., 2011)، المنتونايت (Jambor and dutrizac, 1998) Ferrhydrite (Fe₅O₈H_{.4}H₂O) أحد أهم أوكسي ويعد الفيرهيدريت (Jambor and dutrizac, 1998) Ferrhydrite (Fe₅O₈H_{.4}H₂O) أحد أهم أوكسي هيدروكسيدات الحديد النانوية المستخدمة لامتزاز العناصر الثقيلة بما فيها الكروم وذلك نظراً لمساحة سطحه النوعية الكبيرة (Jambor and dutrizac, 1998) وويعد الفيرهيدريت (Jambor and dutrizac, الثقيلة بما فيها الكروم وذلك نظراً لمساحة سطحه النوعية الكبيرة وركسيدات الحديد النانوية المستخدمة لامتزاز العناصر الثقيلة بما فيها الكروم وذلك نظراً لمساحة النوعية الكبيرة و)، ووي ويتوافر بكثرة في الطبيعة ويترسب في الوسط المائي عند الأكسدة السريعة للحديد الثنائي Fe⁺² إلى الحديد الثلاثي وقد يتوافر بكثرة في الطبيعة ويترسب في الوسط المائي عند الأكسدة السريعة للحديد الثنائي منحلاً و الثلاثي منحلاً و الثلاثي منحلاً والمحديد الثلاثي منحلاً والمحديد الثلاثي منحالي من المائي عند الأكسدة السريعة الحديد الثنائي بنوي الحديد الثلاثي منحلاً و الثلاثي منحالي الحديد الثلاثي منحالي الحديد الثنائي منحلاً و المحديد الثلاثي ويترسب على هيئة فلزات، منها:

(pH=2.5-4) Fe₈O₈ (OH)₅(SO4)_{1.49 0.5}H₂O : (schw) الشورتمانيت (pH>5) Fe₅O₈H_{.4}H₂O : (Fh) الفيرهيدريت

ونادراً ما يوجد الفيرهيدريت بشكله النقي في الأوساط الطبيعة حيث غالباً مايكون مشوباً ببعض الشوائب والتي يمكن أن تؤثر على بنيته واستقراره وكذلك على خواصّه السطحية؛ مما يؤثر على قابليته لإزالة الملوثات

(Adra et al., 2013;2016) . وقد بينت الأبحاث أن الاستبدال الأيوني للحديد 'Fe³⁺ بالألمنيوم 'Al³⁺ في بنية الفيرهيدريت له تأثير ملحوظ على خصائصه؛ حيث إن وجود الألمنيوم يزيد من استقرار الفيرهيدريت ويؤخر تحوله إلى أطوار بلورية أكثر استقراراً (غوتايت-هيماتيت) كما يزيد من مراكز الامتزاز الفعالة لامتزاز العناصر الثقيلة كالزرنيخ والكروم (Ni et al., 2016; Adra et al., 2016;2013).

أهمية البحث وأهدافه:

تتجلى أهمية البحث في استخدام الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي كطور ماز لإزالة الكروم السداسي ومن هنا أتت أهداف الدراسة في: 1– تحضير الفيرهيدريت الألمنيومي. 2–تحديد الشروط المثلى لإزالة الكروم السداسي (درجة pH – الزمن – الجرعة – التركيز الابتدائي). 3– تحديد نموذج الامتزاز

طرائق البحث ومواده:

تحضير عينات الفيرهيدريت الألمنيومي:

تم تحضير الفيرهيدريت وفق الطريقة المقترحة من قبل (Adra et al., 2013) بطريقة الترسيب من المحلول المائي لنترات الحديد Fe(NO₃)₃.9H₂O ونترات الألمنيوم AL(NO₃)₃.9H₂O وذلك بعد مزج المحلول المائي لكل من الألمنيوم والحديد بحيث كانت النسبة Al/Fe =0.3 ومن ثم إضافة العامل المرسب (KOH, 1M) حتى تصل قيمة pH الوسط إلى 8-7 مع التحريك المستمر لمدة /30/ ثلاثين دقيقة ثم فصل الراسب الناتج بطريقة الطرد المركزي ومن ثم غسله بالماء المقطر و التجفيف عند درجة حرارة الغرفة (25C). أجريت عملية طحن الراسب وحفظه في أوعية محكمة الإغلاق لإجراء التجارب اللاحقة، علماً أن الفيرهيدريت الالمنيومي تم توصيفه سابقاً من قبل (Adra et al., 2013).

تم تحضير محاليل مختلفة التركيز ppm (100-250-500) للكروم السداسي بطريقة التمديد انطلاقاً من المحلول الأم المحضر ذي التركيز 2000 ppm باستخدام ماء منزوع الشوارد . دُرس تأثير كل من العوامل الآتية على عملية امتزاز الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي للكروم السداسي:

> زمن التماس : تمت دراسة تغيرات نسبة إزالة الكروم السداسي و كمية الامتزاز وذلك عند أزمنة مختلفة Time=(1-2-3-4-5-6-18-24)hours

تأثير (pH): تمت دراسة تغيرات نسبة إزالة الكروم السداسي كتابع ل pH الوسط وذلك عند قيم pH مختلفة pH=(5.5-8-10-12-14)

تأثير شاردة منافسة : تمت دراسة تغيرات نسبة الإزالة للكروم السداسي كتابع لتركيز الشاردة المنافسة (شاردة الفوسفات) عند قيم مختلفة للتركيز C=(10-20-30-40-50)ppm

تأثير جرعة الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي: تمت دراسة تغيرات نسبة إزالة الكروم السداسي وكمية الامتزاز كتابع لكمية الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي وذلك باستخدام كميات مختلفة من الفيرهيدريت الألمنيومي m=(0.05-0.1-0.2-0.25-0.3)g

3. توصيف عملية الامتزاز:

منحني الامتزاز: تمت دراسة تغيرات كمية الامتزاز كتابع للتركيز الابندائي للكروم السداسي وذلك عند قيم مختلفة للتركيز الابتدائي(C_i) للكروم السداسي : ppm (1000-750-500-500)=c_i-(100)، وتمت معالجة بيانات الامتزاز وفق نموذجي لانغموير وفرندلش لتحديد نوع الامتزاز .

النتائج والمناقشة:

تحديد زمن التماس:

يعد زمن التماس (t) من العوامل المهمة في دراسة عمليات الإزالة للعناصر والمركبات من المحاليل، تم تحديد زمن التماس لإزالة الكروم السداسي باستخدام الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي وفق الشروط الموضحة في الشكل(1)



الشكل(1): يوضح تغير نسبة إزالة الكروم السداسي (%) كتابع للزمن(.m=0.1g, V=100ml, pH=5.5, T=298k)

يبين الشكل (1) ازدياد نسبة الإزالة (%)Removal بتابعية الزمن (t) عند جميع قيم التراكيز المستخدمة للكروم السداسي، ويظهر من الشكل(1) ازدياد واضح لعملية الإزالة في بداية الزمن ثم يصل المنحني إلى عتبة تتباطأ بعدها عملية الإزالة. تصل نسبة الإزالة للكروم السداسي من أجل كل قيم التركيز المستخدمة إلى قيمة عظمى وذلك بعد خمس ساعات من عملية التماس بين الماز والممتز، وسيستخدم هذا الزمن في جميع التجارب اللاحقة. يعزى الازدياد في نسبة الإزالة مع تغير الزمن إلى أن المواقع الامتزازية تكون فارغة وبالتالي تستطيع استقطاب أيونات الكروم السداسي بسرعة ومن ثم يتناقص عدد هذه المراكز الفارغة وتتباطأ عملية الإزالة. كما نلاحظ أن نسبة الإزالة تكون أعلى عند قيمة التركيز المنخفضة للكروم السداسي ثم تتناقص بازدياد التركيز، ويعزى ذلك إلى حرية حركة أيونات الكروم في المحلول منخفض التركيز بالإضافة إلى أن نسبة المراكز الفعالة إلى عدد الأيونات المرافي وينات

2. منحني الامتزاز وتأثير التركيز الابتدائي:

يعبر منحني الامتزاز عن تغير كمية الامتزاز (q(mg\g) بتابعية التركيز للأيونات في المحلول. نلاحظ من الشكل(2) ازدياد الكمية الممتزة بازدياد تركيز الكروم السداسي عند الدرجة (298K). تزداد كمية الامتزاز تدريجياً بازدياد التركيز لتصل إلى قيمة عظمى عند التركيز (1000ppm) ويعزى ذلك إلى أنه في حالة التركيز المنخفض للكروم السداسي لا يتم إشباع جميع المراكز الامتزازية حيث يكون عدد من هذه المراكز غير مشغول، ومع ازدياد التركيز يتم إشغال هذه المراكز و تزداد كمية الامتزاز.



الشكل(2): يوضح منحني الامتزاز (m=0.1g, V=100ml, pH=5.5, t=5h, T=298K) الشكل

3 . دراسة تأثير قيمة pH الوسط:

تؤثر قيمة pH الوسط على عملية الامتزاز من خلال تأثيرها على الشحنة السطحية للمادة الصلبة المازة. ففي الأوساط المائية، يتغطى سطح الفيرهيدريت الألمنيومي بمجموعة الهيدروكسيل الناتجة عن تفكك جزئيات الماء، فشحنة السطح تنتج من تبادل البروتونات بين سطح الفيرهيدريت والماء وذلك اعتمادا على درجه ال pH حيث تسلك مجموعه الهيدروكسيل سلوكاً متذبذباً، فعندما تتناقص قيمة ال pH (الوسط حامضي) فإن مجموعة $^{-1}$ يكون لها القدرة على النقاط بروتون (^{+}H) واكتساب شحنة موجبة فيصبح السطح موجب الشحنة:

ومع ازدياد قيمة ال pH فإن مجموعة OH^+ تفقد بروتوناً وتكتسب شحنه سالبة، فيصبح يكون السطح سالب الشحنة: $Fe-OH = (Fe-O)^- + H^+$

وقد يكون السطح متعادل الشحنة (الشحنة مساوية الصفر) وهذا يتوافق مع درجة pH معينة لكل مركب ويُرمّز حينئذٍ ل pH الوسط ب pH_{pzc} (نقطه الشحنه الصفرية pzc). حُددت قيمه ال pH للفيرهيدريت التي يكون عندها سطحه متعادل الشحنة بين pH_{pzc} (نقطه الشحنه الصفرية (Masue *et al.*, 2007) ، من ناحية ثانية، تؤثر قيمة pH الوسط على شكل الكروم السداسي في المحلول حيث إنه عند قيمة (PH) الذي ستُجرى عندها تجارب الامتزاز يوجد الكروم السداسي على السداسي في المحلول حيث إنه عند قيمة (PH) الذي ستُجرى عندها تجارب الامتزاز يوجد الكروم السداسي على السداسي في المحلول حيث إنه عند قيمة (PH) الذي ستُجرى عندها تجارب الامتزاز يوجد الكروم السداسي على هيئة شاردة الكرومات (²-2). نلاحظ من الشكل (3) انخفاض نسبة الإزالة للكروم السداسي (Removal) الترتيب من قدام من الشكل (3) انخفاض نسبة الإزالة للكروم السداسي (8) الترتيب من 80% ، 32.8% ، 32.8% من أجل التراكيز المستخدمة للكروم السداسي من 5.5 حتى 14. ويمكن تفسير انخفاض نسبة إزالة الكروم السداسي من 80% ، 32.8% من أجل التراكيز المستخدمة للكروم السداسي من 2.5% من أجل التراكيز المستخدمة الكروم السداسي الاروس 200% من 80% ، 32.8% من أجل التراكيز المستخدمة الكروم السداسي من 2.5% من أجل التراكيز المستخدمة الكروم السداسي الإزالة الكروم السداسي والتريب من 80% ، 15.8% من أجل التراكيز المستخدمة الكروم السداسي 100% من 8.5% من 15.8% من أجل التراكيز المستخدمة الكروم السداسي من 5.5% من 15.8% من أجل التراكيز المستخدمة الكروم السداسي من 5.5% من 15.8% من

آ- في الوسط الحمضي (pH<7): تكون قيمة pH الوسط أقل من قيمة pH_{pzc} (التي تبلغ 7.3 للفيرهيدريت) يكون السطح الماز مشحوناً بشحنة موجبة، الأمر الذي يؤدي إلى ازدياد عدد المراكز الفعالة المتاحة لامتزاز أيونات الكرومات السالبة (-CrO4²).


الشكل(3) تغير نسبة إزالة الكروم السداسي (%) كتابع لpH الوسط (V=100ml, t=5h،m=0.1g, T=298k)

4 . دراسة تأثير شاردة منافسة (شاردة الفوسفات):

تمت دراسة تأثير أيونات الفوسفات على تغير نسبة إزالة الكروم السداسي حيث تبين أن وجود أيون الفوسفات (pO4²) يؤثر سلبياً على عملية إزالة الكروم السداسي حيث لوحظ كما في الشكل (4) انخفاض في نسبة إزالة الكروم السداسي من %58.55 وحتى %48.75 وذلك عند إضافة الفوسفات بتراكيز متدرجة من (mom 05-01). ويعزى ذلك إلى أن أيونات الفوسفات نتافس الكرومات على المواقع الامتزازية الفعالة على سطح الفيرهيدريت، وهذه النتيجة تتطابق مع دراسة سابقة (2018).



الشكل(4) : تأثير وجود شاردة الفوسفات على نسبة الإزالة للكروم السداسي(%) (m=0.1g, V=100ml, pH=5.5, t=5h, ci=100ppm, T=298k)

5. دراسة تأثير كمية المادة المازة:

تعد كمية المادة الصلبة المازة (g) من العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز من المحاليل وينبغي أن تكون كمية المادة المازة مناسبة لإزالة الملوثات. يوضح الشكل (5) ازدياد نسبة إزالة الكروم السداسي بشكل خطي تقريباً مع ازدياد كمية الفيرهيدريت لتصل إلى %97.73 عند القيمة 0.2g و بعد ذلك يصبح الازدياد في نسبة إزالة الكروم السداسي طفيفاً. يعزى الازدباد الملحوظ في نسبة إزالة الكروم السداسي مع ازدياد الفيرهيدريت إلى ازدياد عدد المواقع الامتزازية على السطح بازدياد كمية المادة المازة، ممايسمح بامتزاز كميات أكبر من ($^{-2}_{-4}$). (Pousef ; Yousef). (et al., 2011)



⁽V=100ml, pH=5.5, t=5h, ci=100ppm, T=298k)

أما التغير الطفيف في نسبة الإزالة للكروم السداسي بعد القيمة 0.2g فيعزي إلى إشباع مراكز الارتباط وعدم قدرتها ا على امتزاز مزيد من أيونات (⁻² CrO₄) بالسرعة السابقة. وبكلام آخر ،عند ازدياد كمية المادة المازة يزداد عدد المراكز الامتزازية الفعالة المتاحة بالنسبة لتركيز أيونات الكرومات في المحلول ، وهذا مايؤدي إلى تناقص كمية المادة الممتزة (منسوبة إلى كتلة المادة الصلبة المازّة، وهي الفيرهيدريت الألمنيومي في دراستنا هذه). دراسة منحنى الامتزاز: يعبر منحنى الامتزاز عن تغير كمية الامتزاز بتابعية التركيز عند درجة حرارة ثابتة ويعد منحنى الامتزاز مهم جداً لفهم عملية الامتزاز حيث يعطى معلومات فيزيوكيميائية ضرورية. ومن أجل الحصول على معلومات لفهم عملية الامتزاز تتم معالجة بيانات الامتزاز التي تم الحصول عليها وفق نماذج رياضية أهمها لانغموير وفرندلش كما بالشكلين (6) و (7). 1.6. نموذج لانغموير: تستخدم معادلة لانغموير لوصف الامتزاز على السطوح المتجانسة. يعبر عن نموذج لانغموير الموضح بالشكل (6) بمعادلة خطية على النحو الآتي: $\frac{1}{a} = \frac{1}{amax} + \frac{1}{amax} * \frac{1}{kl} * \frac{1}{ce}$ q(mg/g) كمية الامتزاز التوازنية q_{max}(mg/g) السعة الامتزازية العظمى Ce(ppm) التركيز التوازني للكروم بعد الامتزاز Kl(L/g) ثابت التوازن الامتزازي (ثابت لانغموير) وهو يعبر عن الالفة بين الماز والممتز . kl يمكن تعيين قيمة الامتزاز العظمى q_{max} وثابت لانغموير $\frac{1}{ce}$



الشكل(6) : منحني الامتزاز وفق نموذج لانغموير

2.6. نموذج فرندلش:

يفترض فرندلش عدم تجانس المراكز الامتزازية من الناحية الطاقية (تمتلك المراكز الامتزازية قيم طاقية مختلفة) وبناءً عليه فإن المراكز ذات الطاقة الأعلى سوف تشغل أولاً من قبل الجزيئات الممتزة. ويعبر عن نموذج فرندلش، المبين في الشكل (7)، بعلاقة خطية، على النحو الآتي: Log q_e = LogK_f +1\n LogC_e وبرسم تغيرات (K_f(mg\g(l\mg)^{1\n}) يمكن تعيين قيمة (k,n) وذلك من خلال التقاطع والميل. وبرسم تغيرات (Log(q_e) بتابعية Log(C_e) يمكن تعيين قيمة (k,n) وذلك من خلال التقاطع والميل. n=1 يكون توزع الأيونات الممتزة بين الطورين السطحي والحجمي مستقلا عن التركيز n>1 يشير ذلك إلى حدوث الامتزاز العكسي على المراكز مختلفة القدرة الامتزازية n>1 فيعبر ذلك عن حدوث الامتزاز بشكل طبيعي



الشكل(7) : منحني الامتزاز وفق نموذج فرندلش

يتضح من الجدول (1) ومن خلال قيم معاملات الارتباط أنها أقرب إلى الواحد في حالة نموذج لانغموير، وعليه يمكن القول إن عملية امتزاز الكروم السداسي على الفيرهيدريت النانوي المُصنع تحدث وفق تغطية أحادية الجزيئة لسطح الامتزاز كما يفترض نموذج لانغموير، وهذه النتيجة تتوافق مع الدراسات السابقة (Ni et al., 2016).

		-	-			
	نموذج لانغمویر Langmuir			نموذج فرندلیش Freundlish		
	$q_{max} (mg \backslash g)$	K_l ($l \ge g$)	\mathbb{R}^2	K_f (l/g)	n	\mathbb{R}^2
	476.190	0.00923	0.99	18.15	1.9	0.9744

الجدول(1):قيم ثوابت لانغموير وفرندلش لامتزاز الكروم السداسي من المحاليل المائية على الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي

نلاحظ من الشكل (6) أن علاقة لانغموير الخطية يمكن تطبيقها في هذه الحالة كما يظهر من قيمة معامل الارتباط حيث يفترض نموذج لانغموير أن عملية الامتزاز تحدث بارتباط الجزيئات الممتزة بمواقع محددة على السطح الصلب حيث يستطيع كل موقع الارتباط بجزيئة واحدة فقط، وتكون طاقة جميع المواقع الامتزازية متكافئة، وتوجد تأثيرات متبادلة بين جزيئات المادة الممتزة فتحصل عملية إشباع للمواقع الامتزازية وتتوقف عملية الامتزاز بتشكل طبقة ممتزة ممتزانية واحدة فقط، وتكون طاقة جميع المواقع محددة على السطح الصلب أيرات ويث يستطيع كل موقع الارتباط بجزيئة واحدة فقط، وتكون طاقة جميع المواقع الامتزازية متكافئة، وتوجد تأثيرات متبادلة بين جزيئات المادة الممتزة فتحصل عملية إشباع للمواقع الامتزازية وتتوقف عملية الامتزاز بتشكل طبقة ممتزة أحادية الطبقة.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

تبين من خلال هذا البحث كفاءة استخدام الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي للتخلص من التراكيز المرتفعة للكروم السداسي حيث بلغت نسبة إزالة الكروم 68% ،50.71% ،32.8% من أجل التراكيز المستخدمة للكروم السداسي ppm

 كانت الشروط المثلى لإزالة الكروم السداسي (pH=5.5 الوسط ، جرعة الفيرهيدريت المستخدمة 0.1g ، زمن التماس t =5h)

امتزاز الكروم السداسي على سطح الفيرهيدريت الألمنيومي النانوي يتم وفق نموذج لانغموير (أحادي الطبقة).

 تبين أن أيونات الفوسفات (PO₄³⁻) تنافس الكرومات على مواقع الامتزاز الفعالة للفيرهيدريت الألمنيومي النانوي حيث انخفضت نسبة الازالة للكرومات بحدود 20%.

التوصيات:

دراسة تأثير القوة الأيونية على امتزاز الكروم السداسي.

- إجراء دراسة ترموديناميكية لعملية امتزاز الكروم السداسي على الفيرهيدريت النانوي.
- تطبيق استخدام الفيرهيدريت في ازالة الكروم السداسي من مياه الصناعية او مياه دباغة الجلود.
- استخدام الفيرهيدريت النانوي في التخلص من ملوثات أُخرى كالفوسفات والكبريتات والزرنيخ وغيرها.

References:

Adra, A ; Morin, G ; Ona-Nguema, G ; Menguy, N ; Maillot, F ; Casiot, C ; Bruneel, O; Lebrun, S; Juillot, F; Brest, J. (2013) Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 12784–12792.

Adra, A., Ona-Nguema, G. and Brest, J. (2016) Arsenate and Arsenite Adsorption onto Alcontaining ferrihydrites. Implications for Arsenic Immobilization After Neutralization of Acid Mine Drainage. *Applied Geochemistry, volume 64 : 2-9.*

Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B., Marmier N., (2010), Sorption of Cr(VI) onto natural iron and Aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic Strength and initial concentration, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 616-622.

Cismasu, A.C., Levard, C., Michel, F.M., Brown Jr., G.E., 2013.Properties of impurity Bearing ferrihydrite II: insights into the surface structure and composition of Pure, Al- and Si-bearing ferrihydrite from Zn(II) sorption experiments and Zn K-Edge X-ray absorption spectroscopy. *Geochem. Cosmochim. Acta* 119, 46-60.

Johnston C.P., Chrysochoou M.. Mechanisms of chromate adsorption on hematite, Geochimica et Cosmochimica Acta 138 (2014) 146–157.

Hamed, Bikari. Mojtaba Afsharnia; Nasibeh. Javan. Seyed Ali Sajaadi. Phenol removal from aqueos solutions by adsorption on activited carbon of miswak's roots treated with kmno4. *Iranian journal of Health Science*, 2016,4,20-30.

Jambor, John L.; Dutrizac, John E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. , 98(7), 2549–2586.

journal.tishreen.edu.sy

Liu, B., Huang, Y., 2011. Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel Biosorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from water. J. Mater.Chem. 21, 17413-17418.

Masue, Yoko; Loeppert, Richard H.; Kramer, Tim A. (2007). Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum:Iron Hydroxides. Environmental Science & Technology, 41(3), 837–842.

Mthombeni, Nomcebo H.; Onyango, Maurice S.; Aoyi, Ochieng (2015). Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 50(), 242–251.

Ni, C ; Liu, S; Cui, L ; Han,S; Wang, L; Chenab, R;Liu, H. (2016) Adsorption performance of Cr(VI) onto Al-free and Al-substituted ferrihydrites. *This journal is The Royal Society of Chemistry*. 66412–66419.

Wan, Z., Zhang, G., Wu, X., Yin, S., 2017. Novel visible-light-driven scheme Bi12GeO20/g-C3N4 photocatalyst: oxygen-induced pathway of organic pollutants Degradation and proton assisted electron transfer mechanism of Cr(VI) reducTion. Appl. Catal. B Environ. 207, 17e26.

Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, X., Wei, Q., Du, B., 2010. Adsorption of phosphate from Aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-Aluminum pillared bentonites. J. Hazard. Mater. 179, 244e250.

Yousefri, El-eswed B. Al-Muhtaseb A. H. Adsorption characteristics of natural zealits as solid adsorbent for phenol removal from aqueous solutions :Kinetics, mechanism and thermodynamics studies. *Chem. Ebg. J.* 2011,171(3),1143-1149.

Zhu, L; Fenglian; Tang, B. Coexistence or aggression? Insight into the influence of phosphate on Cr(VI) adsorption onto aluminum-substituted ferrihydrite. *Journal of Chemosphere 212 (2018) 408e417*.

Zhang, J., Chen, S., Zhang, H., Wang, X., 2017. Removal behaviors and mechanisms of Hexavalent chromium from aqueous solution by cephalosporin residue and Derived chars. Bioresour. Technol. 238, 484e491.