

مساهمة في توصيف البيلون الحلبي

د. هشام أبظلي*

د. حسين جنيدي**

صبا حاتم***

(تاريخ الإيداع 4 / 12 / 2019. قبل للنشر في 1 / 3 / 2020)

□ ملخص □

يتمتع البيلون الحلبي بخصائص هامة أتاحت استخدامه في تطبيقات صناعية مختلفة وفي مجال السيطرة على الملوثات البيئية، لذلك يغدو من الهام فحص خصائصه النوعية كمؤشر للأداء المتوقع في هذه التطبيقات. تسلط هذه الدراسة الضوء على عدد من الاستقصاءات المطبقة لتوصيف البيلون الحلبي فيزيائياً وكيميائياً وقلزياً باستخدام تقنيات مختلفة تشمل كلاً من حيود الأشعة السينية (XRD)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX). كما تم حساب كل من محتوى الرطوبة ودرجة الـ pH، بالإضافة إلى نقطة الشحنة الصفريّة (PZC) والمساحة السطحية النوعية (SSA) والسعة التبادلية الكاتيونية (CEC) لمادة البيلون الخام. أظهر التحليل الفلزي أن البيلون مكون بشكل رئيس من السميكتيت مع وجود كل من الكوارتز والكالسيت كأطوار فلزية ثانوية، كما أظهر التحليل الكيميائي محتوى عالياً من السيليكا والألمنيوم مع كميات من الكاسيوم والحديد والمغنيزيوم. وقد تم حساب كل من الشحنة الصفريّة والسعة التبادلية الكاتيونية والمساحة السطحية النوعية لثلاث عينات فكانت القيمة الوسطية (8.7)، (87 meq / 100g)، (291 m² / g)، على التوالي. إن البيلون الحلبي، استناداً إلى هذه النتائج، عبارة عن مادة خام عالية الجودة الأمر الذي يتيح استخدامه بفاعلية في مجالات متنوعة.

الكلمات المفتاحية: البيلون الحلبي، حيود الأشعة السينية، مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية، نقطة الشحنة الصفريّة، السعة الكاتيونية التبادلية.

*أستاذ - كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

**مدرس - قسم هندسة النظم البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

***طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Contribution in Characterization of Bentonite from Aleppo

Dr. Hicham Abazli*
Dr. Hussein Jneidi**
Siba Hatem****

(Received 4 / 12 / 2019. Accepted 1 / 3 / 2020)

□ ABSTRACT □

Due to its unique properties, bentonite is a versatile material in many industrial applications and environmental control. Therefore, It is important to check these properties as an indication of the expected performance in various applications. In this study, the main goal was to characterize bentonite clay from Aleppo, and estimate its quality and potential use. A combination of state-of-the art analytical techniques is employed to characterize bentonite from Aleppo such as X-ray diffraction (XRD), Infrared spectral analysis (FTTR), and scanning electron microscopy coupled with EDX microanalysis (SEM-EDX). Bentonite was also characterized for its moisture content, pH, point of zero charge (PZC) by drift method, specific surface area (SSA) by EGME method and a cation – exchange capacity (CEC) by sodium acetate method.

It has been concluded that bentonite from Aleppo is primarily dioctahedral smectite (montmorillonite) as the main phase accompanied with quartz and calcite as secondary phases. It has a point of zero charge 8.7, specific surface area of $291 \text{ m}^2/\text{g}$, and a cation – exchange capacity of 87 meq/100g. Chemical analysis demonstrated that SiO_2 and Al_2O_3 are the most abundant oxides. The findings were close to the reported literature values. Based on these results, bentonite from Aleppo is a high-quality raw material for use in various fields.

Key Words: Bentonite, XRD, FTTR, SEM-EDX, PZC, SSA, CEC.

* Professor , Science Faculty/ Chemistry Department – Tishreen University

** Assistant Professor , High Institute for Environment Research/ Environmental Systems Engineering Department - Tishreen University

*** Postgraduate student in Environmental Chemistry/ High Institute for Environment Research - Tishreen University (sibahatem@gmail.com)

مقدمة:

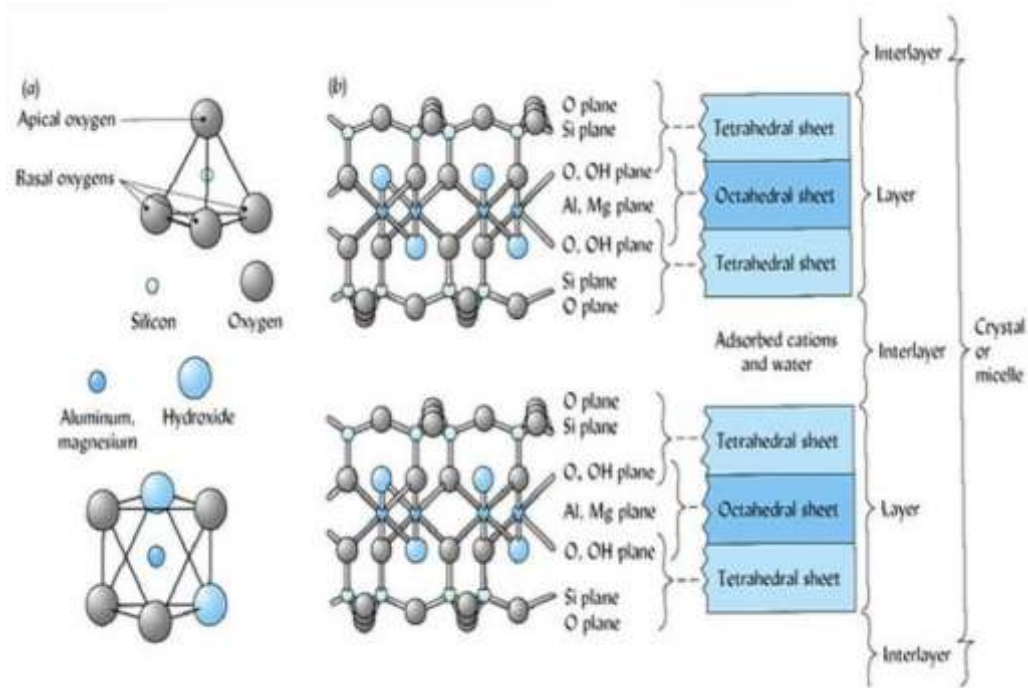
البيلون الحلبى / البنتونايت عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية، وهو ينجم غالباً عن حدوث تحول في الرماد البركاني، ويتكون بشكل رئيس من فلزات السميكتيت وفي مقدمتها المونتموريلونيت (80-90 % وزناً) [1]. وبالنظر لخصائصه المميزة، فهو مادة مطلوبة ومرغوبة في العديد من التطبيقات الصناعية [1-3]، فهو يستخدم في مجالات عديدة (عامل رابط، مزيل للسموم، مادة مازة، مادة ماصة، مادة حفازة، مادة مالئة للورق، في المنتجات الصيدلانية، في سائل الحفر... إلخ) [4]، إضافة إلى استخدامه في مجال السيطرة على الملوثات البيئية. إن امتلاكه، على سبيل المثال، لقيم عالية من المساحة السطحية النوعية والسعة التبادلية الكاتيونية، يتيح له القيام بدور هام في مجال إزالة الملوثات البيئية. من هنا فقد تم تطوير طرائق اختبار مختلفة للتأكد على عدد من الخصائص ذات الأهمية في الاستخدامات المختلفة لهذه المادة، إذ يؤثر التركيب الفلزي والكميائي على خصائص البيلون كما أن الخصائص الفيزيائية المقاسة تستخدم غالباً في تفسير التركيب الفلزي له.

تختلف توضعات وفلزات الغضار في طبيعتها بشكل عام، إذ لا يمكن أن يكون لاثنين أو أكثر من التوضعات، الفلزات الغضارية نفسها تماماً، كما أن عينات مختلفة من الغضار مأخوذة من التوضعات نفسها قد تكون مختلفة في الغالب، حيث تختلف خصائصها الفيزيائية والكيميائية (القدرة على الانتفاخ، اللدونة، السعة التبادلية الكاتيونية... إلخ) ضمن التوضعات وبينها نتيجة الاختلافات في درجة الاستبدال الكيمايى ضمن بنية السميكتيت وطبيعة الكاتيونات القابلة للتبادل الموجودة، وأيضاً نتيجة لنوع وكمية الشوائب الموجودة [1-4]. إن الشوائب الأكثر شيوعاً في غضار البنتونايت هي الكوارتز، الكالسيت، الفيلدسبار، الكريستوباليت، البيوتيت، الكاؤولينيت، والميكا، في حين أن أكسيد الحديد المميه وكربونات الحديد والبيريت عبارة عن شوائب ثانوية توجد اعتماداً على طبيعة تشكلها [5, 6].

يوجد نوعان رئيسان من البنتونايت: صوديوم بنتونايت، وكالسيوم بنتونايت. وإن معظم البنتونايت الموجود في مختلف أنحاء العالم هو من النوع الكالسيومي [5-9].

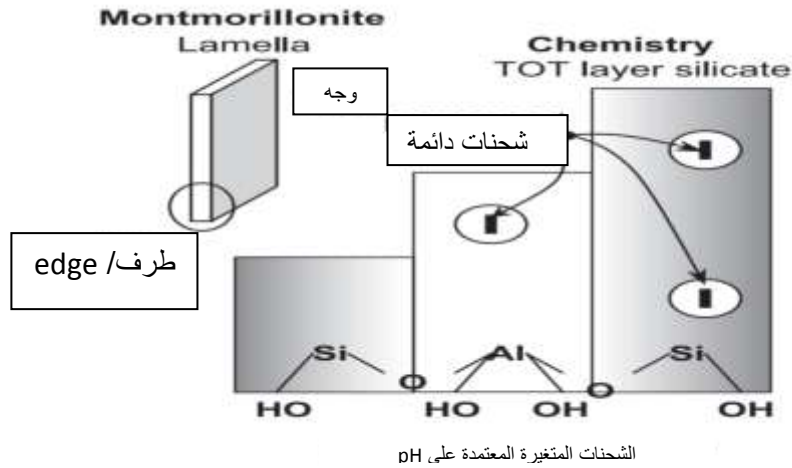
تتألف بنية الغضار من طبقات، وكل طبقة تتكون من نوعين من الصفائح البنيوية: رباعية وثمانية الوجوه. وإن الطبقات الموجودة في المونتموريلونيت، وهو الفلز الرئيس في البنتونايت، مكونة من بنية 2:1 (الشكل رقم 1)، أي تحوي اثنين من صفائح السيليكات الرباعية التي تحصر فيما بينها صفيحة ألمنيوم ثمانية مركزية (T-O-T). ونتيجة الاستبدال المتماثل ضمن الطبقات (أي Al^{3+} محل Si^{4+} في الصفيحة الرباعية، و Fe^{3+} أو Mg^{2+} محل Al^{3+} في الصفيحة الثمانية)، تمتلك طبقات الغضار شحنة بلورية سالبة تتوازن مع الكاتيونات القابلة للتبادل مثل Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} في الطبقة الداخلية مع جزيئات الماء المرتبطة بواسطة القوى الشاردية ثنائية القطب [1]. إن إماهة هذه الكاتيونات اللاعضوية تجعل من سطح الفلز الغضاري محبباً للماء [10-12]. من هنا نجد أن السعة التبادلية الكاتيونية تنشأ عن مصدرين للشحنات، الأول هو الشحنة السلبية البنيوية الدائمة الناتجة عن الاستبدال المتماثل في الصفائح الرباعية والثمانية للمونتموريلونيت، حيث تحقق الكاتيونات القابلة للتبادل التوازن في هذه الشحنة، والثاني هو الشحنة المتغيرة التي تعتمد على درجة pH المحلول وتتجم عن برتة أو إزالة البروتونات عن المواقع الطرفية [13] المتمثلة في مجموعات الهيدروكسيل السطحية المتوضعة على السطح الطرفي (edge surface) والمتولدة عن الروابط Si-O و Al-O المكسورة والمتحللة (الشكل رقم 2) [14].

إن السبب الأول للتطبيقات الواسعة لفلزات الغضار كالبنطونايت في مجال الهندسة البيئية يكمن في حجمها الحبيبي الدقيق وبنيتها الجزيئية المميزة. إذ إنه ونتيجة للحجم الدقيق للحبيبات المكونة لفلزات الغضار، فهي تشكل بسهولة حالة غروية في بيئة مائية. لذلك من الهام جداً، وبخاصة في مجال معالجة المياه/ النفايات السائلة، إدراك وفهم خصائصها السطحية في نظام مائي مثل نقطة الشحنة الصفرية (PZC) والمساحة السطحية النوعية (SSA) والسعة التبادلية الكاتيونية (CEC).



الشكل 1. بنية طبقات البيلون

تعد نقطة الشحنة الصفرية إحدى المؤشرات الأكثر أهمية فيما يتعلق بالخصائص الكيميائية للمادة، حيث يتحدد كيمياء السطح بالخاصية الحمضية أو الأساسية لها، لذلك لا بد من تحديد هذه النقطة لتعزيز كفاءة إدارة التلوث باستخدام البنطونايت [15]. كما تشكل المساحة السطحية النوعية أحد العوامل الهامة المؤثرة على السلوك الأساسي للعديد من الترب، وهي تختلف بشكل كبير فيما بينها بسبب الاختلافات في التركيب الفلزي والعضوي وتوزع الحجم الحبيبي، فالغضار المنتفخ، على سبيل المثال، كالمونتموريلونيت يمتلك مساحة سطحية نوعية قد تصل إلى $(810 \text{ m}^2/\text{g})$ ، في حين تقع هذه القيمة لدى الترب غير المتمدة كالكاولينيت في المجال $(10-40 \text{ m}^2/\text{g})$. بالنتيجة فإن نوع الفلز الغضاري ذو أهمية رئيسة في تحديد تأثير المساحة السطحية النوعية في خصائص التربة، أي أن المساحة السطحية النوعية خاصة جوهرياً أصيلة للتربة وهي ثابتة تتعلق بمكونات التربة ولا يتغير مع محتوى الماء والزمن... إلخ أي لا يتأثر بالمتغيرات الخارجية [16-17].



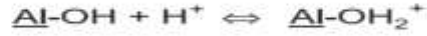
الدور النوعي لدرجة pH معلق المونتموريلونيت في وسط مائي

تطور الشحنة على المواقع الطرفية لأمفوتيرية



موجبة

سالبة



الشكل 2. الشحنة السطحية لطبقات المونتموريلونيت

أهمية البحث وأهدافه

تتمثل أهمية الدراسة في تسليط الضوء على عدد من الطرائق المتبعة لتوصيف البيلون باستخدام تقنيات مختلفة وفحص خصائصه النوعية المميزة كمؤشر للأداء المتوقع في مختلف مجالات استخدامه بما في ذلك السيطرة على الملوثات البيئية.

وهي تهدف إلى توصيف البيلون الحلي فزيائياً وكيميائياً وفيزيائياً باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTTR) ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX)، إضافة إلى حساب كل من نقطة الشحنة الصفرية (PZC) والمساحة السطحية النوعية (SAA) والسعة التبادلية الكاتيونية (CEC).

طرائق البحث ومواده:

تم الحصول في هذه الدراسة على عينات البيلون الحلي من منطقة تل رفعت في شمال حلب، وقد استخدمت في حالتها الطبيعية بدون إضافات كيميائية حيث تم طحنها ونخلها باستخدام المناخل الحبيبية، وكان الحجم الحبيبي المستخدم ≥ 53 ميكرون.

تحديد خصائص البيلون الحلي

جرى في هذا الإطار استخدام عدد من التقانات التحليلية التي تتميز بسهولة التشغيل وسرعة القياس دون الحاجة إلى التحضير المسبق للعينة.

حيود الأشعة السينية (XRD)

أجري التحليل الفلزي لعينات البيلون باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية في مخابر هيئة الطاقة الذرية السورية. وهي تقيد في توصيف البنية البلورية للمادة إذ إن نمط حيود الأشعة السينية لأي مادة بللورية يمثل بصمة هذه المادة، وتقرن بيانات الحيود الناتجة مع قاعدة البيانات المحفوظة في المركز الدولي لبيانات الحيود بغرض التعرف على المادة.

طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

أجري تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة البيلون في المخبر المركزي لقسم الكيمياء في كلية العلوم/جامعة تشرين بغرض تحديد الزمر الوظيفية، وقد تم الحصول على الطيف في المجال $(4000-400\text{ cm}^{-1})$.

المجهر الإلكتروني الماسح SEM مع مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX)

يقوم المجهر الإلكتروني الماسح بمسح المادة الغضارية المفحوصة بحزمة مركزة من الإلكترونات التي تتفاعل مع ذرات المادة مولدة إشارات متنوعة يمكن كشفها بحيث تتضمن معلومات حول نوع الغضار وشكل سطحه وتركيبه.

تقيد صورة (SEM micrograph) في تقييم شكل السطح لعينات البيلون،، بينما تقيد تقنية SEM-EDX في تحديد العناصر الموجودة في العينة مع نسبة وزن كل منها. وقد تم تجفيف العينات بالفرن عند الدرجة 105 درجة مئوية قبل إجراء هذا التحليل في مخابر هيئة الطاقة الذرية السورية.

قياس نسبة المياه / الرطوبة (Moisture content)

قيست نسبة الرطوبة في البيلون الخام عبر التجفيف في فرن لمدة 24 ساعة عند الدرجة 105 درجة مئوية حيث تم حساب نسبة الرطوبة (W) وفقاً لما يلي:

$$W = \frac{m_w}{m_s} \times 100\%$$

حيث: m_w كتلة المياه

m_s كتلة المادة الأولية

قياس درجة pH

إن قياس pH البيلون يعطي مؤشراً للطبيعة الحمضية أو القلوية له. وقد تم قياس درجة pH معلق البيلون الحليبي عبر وضع كمية 10 غ من البيلون في بيشر بحجم 100 مل، وإضافة 20 مل ماء مقطر، ومن ثم تحريكها في جهاز الرجاج الميكانيكي لمدة نصف ساعة بمعدل 100 دورة / دقيقة [18]، وقد تم استخدام جهاز *pH meter Metrohum* لإجراء القياس المطلوب.

قياس نقطة الشحنة الصفريّة (ZPC)

تعرف نقطة الشحنة الصفريّة بأنها درجة pH التي يكون عندها سطح المادة المازة متعادلاً. كما رأينا فإن المونتموريلونيت يحمل نوعين من الشحنات: بنيوية سالبة بشكل دائم، ومتغيرة تعتمد على درجة pH. من هنا، فقد تم حساب نقطة الشحنة الصفريّة التي تعود للمواقع الطرفية الأمفوتيرية المعتمدة على pH ($pH_{pzc,edge}$). هذه الشحنة السطحية المتغيرة يتم تجاهلها في العديد من الاستقصاءات لكونها تشكل جزءاً صغيراً من المساحة السطحية الكلية رغم أهميتها في فهم الخصائص الكيميائية السطحية التي تبدي اعتماداً كبيراً على pH [19]. وقد تم حساب نقطة الشحنة الصفريّة لعينات البيلون في هذه الدراسة باستخدام طريقة دريفت pH drift method [20]، حيث يتم ضبط

pH محلول كلور الصوديوم بتركيز 0.01 M ما بين 2 إلى 12 (2، 4، 6، 8، 10، 12) بواسطة محلولي HCl و NaOH، ثم يضاف 0.15 غ من مادة البيلون إلى 50 مل من المحلول عند كل درجة pH وترج المحاليل لمدة 24 ساعة حيث تسجل درجات pH النهائية، بعد ذلك يرسم المخطط البياني لتغير قيمة pH النهائية (أو الفرق بين البدئية والنهائية ΔpH) بتابعة pH البدئية، ويتم تحديد النقطة التي تتساوى فيها قيمتا pH البدئية والنهائية، وهذه القيمة هي نقطة الشحنة الصفرية ($pH_{pzc,edge}$).

قياس المساحة السطحية (SSA)

تم حساب المساحة السطحية لعينات البيلون باستخدام طريقة إينتلين غليكول مونو إينتل إيتير EGME (طريقة Carter *et al* [21] المعدلة من قبل Cerato and Lutenegger [22]) وهي تقيس المساحة السطحية الكلية بخلاف طريقة امتزاز غاز الأزوت التي تقيس المساحة السطحية الخارجية فقط من أجل فلزات الغضار القابلة للتمدد [16]. تعتمد هذه الطريقة على إشباع عينة البيلون بمادة EGME حتى التوازن، ومن ثم إزالة الفائض من هذه المادة في مجففة موصولة بمضخة تخلية حتى الوصول إلى وزن ثابت، ويتم حساب SSA من كتلة السائل الممتز من EGME بافتراض امتزاز طبقة وحيدة الجزيئات منه على سطح البيلون. وقد استخدمت المساحة السطحية (810 m^2/g كمساحة سطحية نظرية للمونتوريلونيت، وافترضت قيمة مقيسة قدرها (23.7 mg) من EGME الممتز على 1 غرام من الغضار [23]، وبالتالي فإن الكمية المحسوبة لتغطي متراً مربعاً واحداً من سطح الغضار بطبقة أحادية الجزيئات هي (0.000286). ويتم التعبير عن النتيجة بوحدة المساحة / الكتلة (m^2/g). وهذه الطريقة بسيطة وغير مكلفة وسهلة الإنجاز وتسمح بتحديد سريع للمساحة السطحية النوعية. ويمكن الرجوع إلى الملحق 1 لمعرفة تسلسل الإجراءات الخاصة بطريقة إينتلين غليكول مونو إينتل إيتير (EGME).

قياس السعة التبادلية الكاتيونية (CEC)

تعرف السعة التبادلية الكاتيونية بكمية الكاتيونات المتاحة للتبادل عند درجة pH محددة، ويعبر عنها بوحدة ميلي مكافئ في 100 جرام من التربة (meq/ 100g) [24]. يمكن تحديد السعة التبادلية الكاتيونية لفلزات الغضار بطرائق عديدة، وإن الفكرة الأساسية لمعظم الطرائق المستخدمة لتحديد السعة التبادلية الكاتيونية CEC هي استبدال الكاتيون في البيلون بكاتيون آخر يسمى index cation حيث يجب أن تكون انتقائيته عالية ليتمكن من الحلول مكان الكاتيونات القابلة للتبادل بفاعلية.

وقد تم في هذه الدراسة حساب السعة التبادلية الكاتيونية لعينات البيلون باستخدام طريقة أسيتات الصوديوم [25]، حيث تم ترطيب البنتونايت بمحلول أسيتات الصوديوم بحيث غسلت جميع حبيبات التربة، وكررت العملية باستخدام الكحول الإيثيلي الذي قام بإزالة الفائض من شوارد الصوديوم، بعد ذلك تم استخدام محلول أسيتات الأمونيوم لغسيل العينة وقياس تركيز الصوديوم في الرشاحة باستخدام تقنية مطيافية اللهب الموجودة في مخبر محطة البحوث العلمية الزراعية بالهنادي. وتم حساب السعة التبادلية الكاتيونية وفق القانون التالي:

$$CEC \text{ (ميلي مكافئ/100 غ)} = \frac{\text{التركيز} \times \text{حجم الراشح}}{\text{وزن العينة} \times 1000} \times 100$$

النتائج والمناقشة:

تحليل XRD / التركيب الفلزي

تبين نتائج التحليل الفلزي لعينة البيلون احتواءها على السميكتيت /المونتموريلونيت كفلز رئيس إضافة إلى وجود كل من فلزات الكوارتز والكالسيت كأطوار فلزية ثانوية (الشكل رقم 3). وقد أمكن تحديد الفلزات الموجودة حسب قممها الرئيسية وفقاً لما يلي:

- المونتموريلونيت (Mt)، وتتوضع قمته الرئيسية عند $(2\theta = 5.8^\circ)$ ، وله قمة ثانية عند $(2\theta = 19.7^\circ)$ [26].

- الكوارتز (Q)، وتتوضع قمته الرئيسية عند $(2\theta = 26.5^\circ)$ [27].

- الكالسيت / كربونات الكالسيوم (C)، وتتوضع قمته عند $(2\theta = 30.7^\circ)$ [28].

تحليل IR / الزمر الوظيفية

يظهر طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لعينة البيلون في درجة حرارة الغرفة (الشكل رقم 4) حزم الامتصاص التالية:

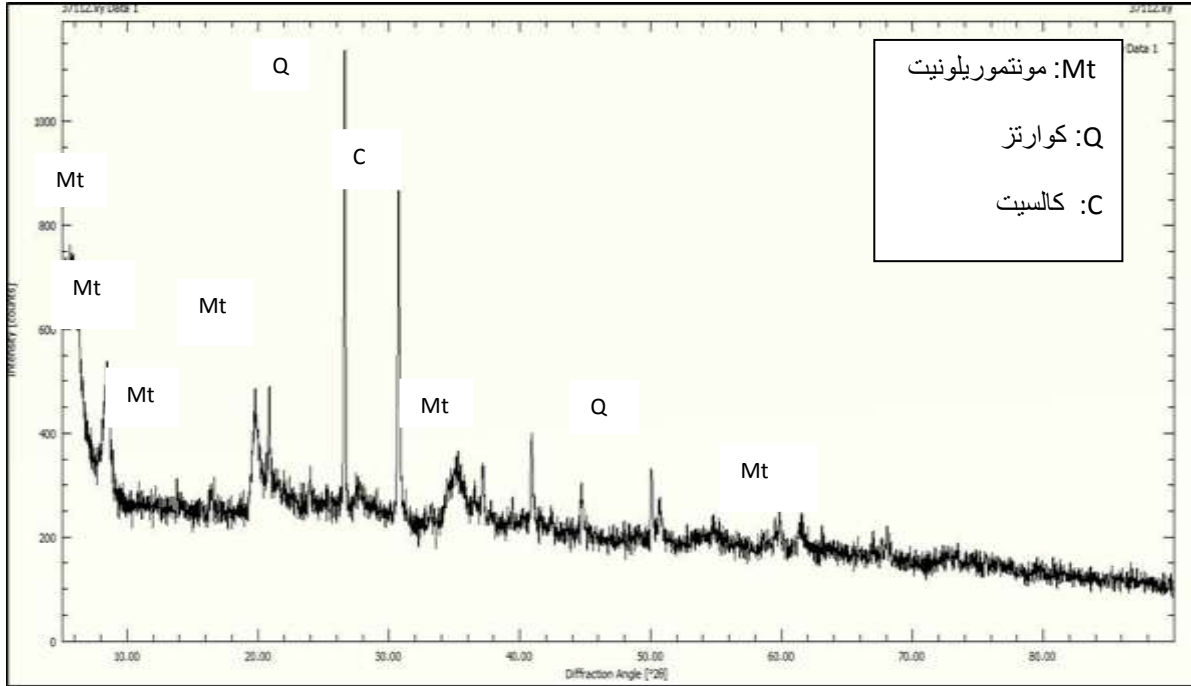
- حزم امتصاص في المجال $(1639 - 3480 \text{ cm}^{-1})$ ناتجة عن جزيئات الماء [27]

- حزمة امتصاص عند 1033 cm^{-1} ناتجة عن مجموعة Si-O [27]

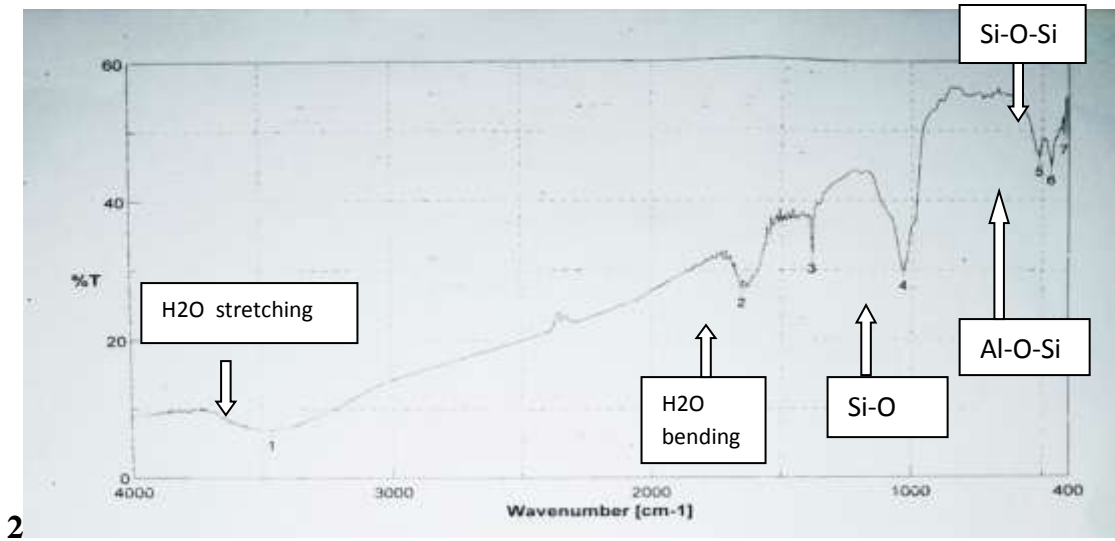
- حزم امتصاص في المجال $(430 - 650 \text{ cm}^{-1})$ ناتجة عن الاستبدالات المتماثلة نوع TOT الموافقة للصفحة رباعية الوجوه من الطبقة الداخلية TOT حيث T يمكن أن تكون Al، Si [27]

تحليل SEM-EDX / التركيب الكيميائي

أظهر تحليل SEM-EDX العناصر البنوية للبيلون الحلي وفي مقدمتها عنصر السيليكون والألمنيوم، وعناصر التبادل مع الألمنيوم (Mg و Fe) والأوكسجين وكاتيونات الطبقة الداخلية مع تحديد كمياتها وزناً (الشكل رقم 5 والجدول رقم 1)، كما يبين الشكل رقم 6 طيف الطاقة للعينة، والجدول رقم 2 محتوى الأكاسيد في البيلون .



الشكل 3. نتائج تحليل طيف XRD

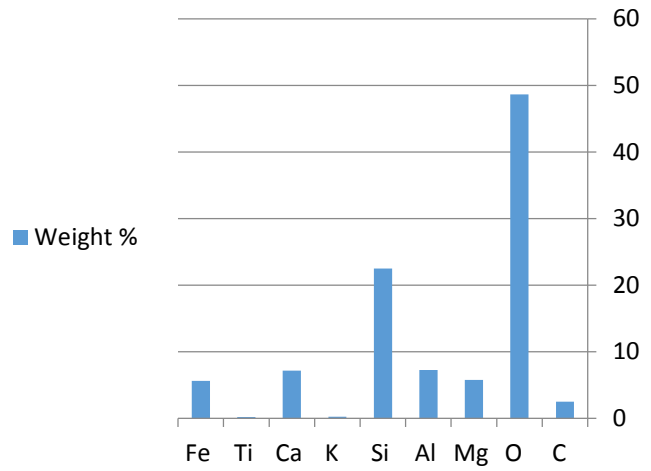


2

الشكل 4. نتائج تحليل طيف IR

الجدول 1. نتائج التحليل الكيميائي SEM-EDX

Element	Weight %
C	2.53
O	48.62
Mg	5.76
Al	7.29
Si	22.52
K	0.27
Ca	7.17
Ti	0.19
Fe	5.64

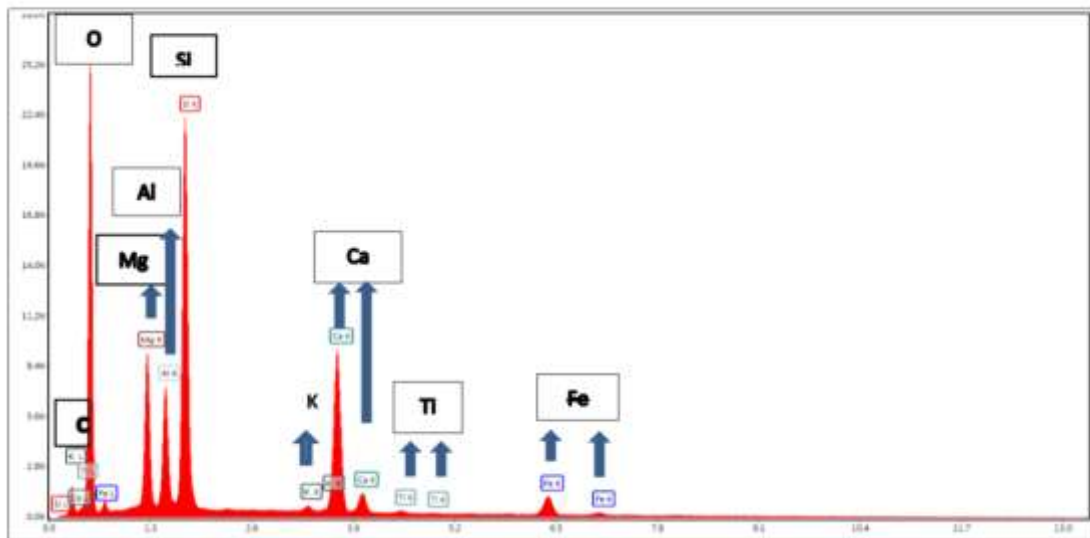


الشكل 5. نتائج التحليل الكيميائي SEM-EDX

الجدول 2. محتوى الأكاسيد في البيلون

O.O*	CO ₂	TiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	المركبات
0.52	9.28	0.31	0.32	48.16	9.55	10.04	8.05	13.77	النسبة %

*أكاسيد أخرى

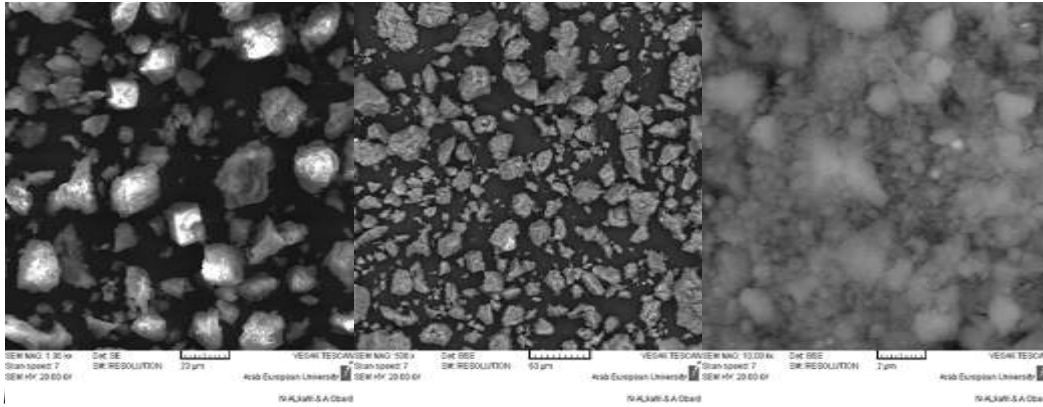


الشكل 6. طيف الطاقة للعينة في تقنية SEM-EDX

إن المعطيات الناتجة عن تحليل EDX مكونة من طيف ذي قمم موافقة لمختلف العناصر الموجودة في العينة، كما هو واضح في الشكل (6) والذي يمثل فيه محور (X) طاقة الأشعة السينية حيث يحدد موقع القمم هوية العناصر في حين يساعد ارتفاع القمة في تحديد تركيز كل عنصر في العينة.

يفسر وجود أكسيد الحديد الثلاثي اللون البني لعينات البيلون، كما أن وجود أكسيد الكالسيوم بنسبة لا بأس بها يعزى إلى وجود أملاح الكربونات مثل الكالسيت. ولم يلاحظ وجود عنصر الصوديوم الأمر الذي يقترح أن البيلون يحتوي على فلز المونوريولونيت من النوع الكالسيومي [29].

هذا وقد تم استقصاء شكل السطح لعينات البيلون الحلبى باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM، حيث لوحظ استناداً إلى الصور المأخوذة (الشكل رقم 7) حدوث تكثف ناجم عن التفاعل بين البنتونايت والأوكسجين.



الشكل 7. صور SEM micrograph للبيلون الحلبى بتكبيرات مختلفة

نسبة المياه / الرطوبة

كانت نسبة الرطوبة في عينات البيلون 12.02% وهي متوافقة مع نتائج دراسات سابقة [30].

درجة pH

أظهرت نتيجة القياس أن البيلون الحلبى ذو طبيعة قلوية بطبيعته، حيث كانت درجة pH معلق البيلون (7.8) وهي تقارب نتائج دراسات سابقة 7.6 [18] و 7.7 [31]

نقطة الشحنة الصفرية

كانت نقطة الشحنة الصفرية لعينات البيلون باستخدام طريقة دريفت ($pH_{zpc,edge} = 8.7$) وفق ما يوضحه الشكل رقم 8. أي أن السطح الطرفي لفلز المونوريولونيت عند هذه القيمة يكون متعادلاً، وتكون الشحنة السطحية الصافية في هذه المواقع مساوية للصفر. إن تفاعلات البرتنة وإزالة البروتون عند المواقع الطرفية هي نتيجة للسلوك حمض/أساس الذي تبديه مجموعات OH السطحية [19]. يمتلك السطح عند $pH < pH_{zpc,edge}$ ، شحنة موجبة صافية نتيجة برتنة مجموعات OH التي تلعب دور أساس لويس، حيث يتعزز امتزاز الأنيونات وهنا تتجمع شوارد الكلور المشحونة سلباً Cl^- بجوار السطح بسبب الجذب الالكتروستاتيكي، بعد ذلك تعمل شوارد الكلور الممتزة فيزيائياً كحاجز screen لامنتزاز البروتونات بمساعدة التفاعل الالكتروستاتيكي أيضاً الأمر الذي يحفز الزيادة النسبية في شوارد الهيدروكسيد OH^- في المحلول، وبالتالي تحدث زيادة في pH المحلول. وبشكل عكسي، عندما $pH >$

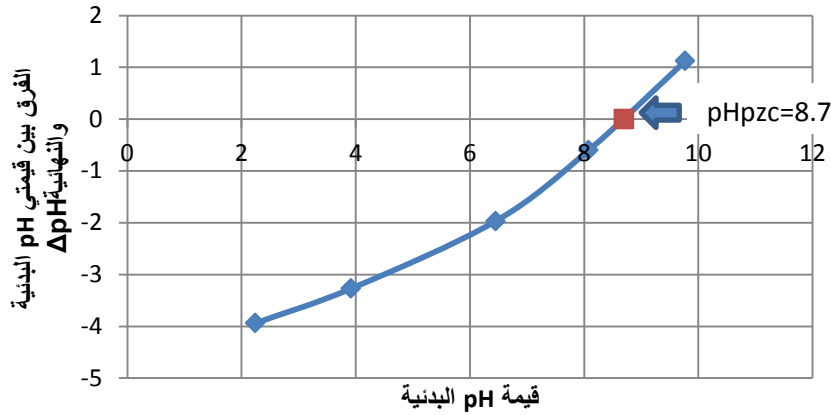
$pH_{zpc,edge}$ ، تمتز شوارد الصوديوم على السطح لامتلاكه شحنة سالبة صافية نتيجة إزالة البروتونات عن مجموعات OH التي تسلك سلوك حمض لويس مما يؤدي إلى امتزاز المزيد من شوارد الهيدروكسيد وانخفاض في pH المحلول. لكن عند $pH_{zpc,edge}$ تكون كثافة الامتزاز السطحية لشاردة الهيدروجين تساوي كثافة امتزاز شوارد الهيدروكسيد السطحية، وتكون الشحنة السطحية مساوية الصفر [15، 32]. ويمكن تفسير القيمة العالية للشحنة الصفرية بوجود المجموعات المشحونة سلباً مثل السيليكات silicates والألومينات aluminates [13]. إن القيمة الناتجة قريبة من قيم الشحنة الصفرية للبتونايت في عدد من الدراسات السابقة حيث كانت حوالي 8 [15]، 9.5 [33].

المساحة السطحية النوعية

كانت المساحة السطحية النوعية لعينات البيلون الحلي باستخدام طريقة إيتلين غليكول مونو إيتيل إيتير EGME ($291 m^2/g$). قد تشير هذه القيمة إلى محتوى جيد لفلز السميكتيت حيث ذكرت دراسة سابقة وجود ارتباط وثيق بين المساحة السطحية النوعية للبتونايت ومحتوى السميكتيت بمعامل ارتباط قدره 0.96 [30]. وقد ذكرت إحدى الدراسات قيمة مساحة سطحية للبتونايت Wyoming bentonite باستخدام الطريقة نفسها $372 m^2/g$ [34] كما بلغت من أجل فلز المونتموريلونيت في دراسة مقارنة أجريت على مجموعة من الفلزات $475 m^2/g$ [35]، ومن أجل المونتموريلونيت الكالسيومي Ca-Montmorillonite $598 m^2/g$ [36]، ووصلت إلى قيم عالية في بعض الدراسات 662 و 820 لكل من المونتموريلونيت (SWy-1) والمونتموريلونيت (SAZ-1) على التوالي [34]، وهي بكل الأحوال أعلى من القيم التي تم الحصول عليها في دراسات سابقة بطريقة امتزاز غاز الآزوت حيث كانت مثلاً بالنسبة لفلز المونتموريلونيت $61 m^2/g$ [35] بينما بلغت في دراسة أجريت على البنتونايت المغربي 74.02 [37]، وهذا مفهوم لأن بعض المسامات تبقى غير قابلة للوصول من قبل جزيئات الآزوت حيث أن قياس السطح النوعي في حالة الامتزاز الغازي يجري على عينة جافة، لذلك لا يمكن لجزيئات الغاز أن تغطي سطح الطبقات الداخلية في فلزات الغضار المتمددة كالمونتموريلونيت التي تبقى مترابطة بإحكام في الظروف الجافة لتعطي قيمة صغيرة للسطح النوعي [38]، في حين أن إيتلين غليكول مونو إيتيل إيتير EGME جزيء قطبي يمتز عبر التخلل (intercalation) بين صفائح البنتونايت [39].

السعة التبادلية الكاتيونية

كانت السعة التبادلية الكاتيونية لعينات البيلون وفق طريقة أسيتات الصوديوم 87 ميلي مكافئ/100 غرام. وهي تتوافق مع نتائج دراسات سابقة على البنتونايت الكالسيومي 79 [8]، 88.9 [30]، كما أنها تقارب كثيراً نتيجة الدراسة التي أجريت على البيلون المغربي [37] حيث بلغت السعة التبادلية الكاتيونية له 88.82 ميلي مكافئ/100 غرام باستخدام طريقة أخرى تستند إلى امتصاص cobaltihexamine chloride .



الشكل 8. مخطط بياني يوضح نقطة الشحنة الصفرية للبيلون الحليبي

الاستنتاجات والتوصيات

أظهر التحليل الفلزي باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) أن البيلون الحليبي المدروس مكون بشكل رئيس من فلز السميكيتيت/المونتموريلونيت مع وجود كل من الكوارتز والكالسيت كأطوار فلزية ثانوية، وكانت القيمة الوسطية لكل من الشحنة الصفرية (PZC) والسعة التبادلية الكاتيونية (CEC) والمساحة السطحية النوعية (SSA) لثلاث عينات (8.7)، (87 meq / 100g)، (291 m² / g) على التوالي. كما أظهر التحليل الكيميائي باستخدام مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM- EDX) محتوى عالياً من السيليكا والألمنيوم مع كميات من الكاسيوم والحديد والمغنيزيوم إضافة إلى وجود كل من البوتاسيوم والتيتانيوم كشوائب، وهو يصنف من النوع الكالسيومي (Ca -bentonite) ويملك الصيغة (Mg,Ca)xAl₂O₃.ySiO₂.nH₂O. توصي الدراسة باستخدام البيلون الحليبي كمادة مازة لإزالة الملوثات البيئية بالنظر لجودته وخصائصه الهامة من حيث القيم العالية لكل من السعة التبادلية الكاتيونية والمساحة السطحية النوعية ووفرتة، وكلفته المنخفضة عدا عن كونه منظومة طبيعية صديقة للبيئة، كما توصي بإجراء دراسات لاحقة تستهدف توصيف البيلون الحليبي بعد إدخال تعديلات محسنة تعزز فاعلية استخدامه.

Reference:

- [1] ABDULLAHI, S. et al. *Comparative Analysis on Chemical Composition of Bentonite Clays Obtained from Ashaka and Tango Deposits in Gombe State. ChemSearch Journal, Nigeria, 8(2) 2017, pp: 35 – 40.*
- [2] ASAD, A ; SHANTANU, K. et. al. *Suitability of Bentonite Clay: An Analytical Approach. International Journal of Earth Science, 2(3), 2013, pp: 88-95.*
- [3] JAMES, O. O; ADEDIRAN, M. M. et al. *Beneficiation and Characterisation of a Bentonite from North-Eastern Nigeria. Journal of the North Carolina Academy of Science, 124(4), 2008, pp:154–158.*
- [4] TRAUGER, R.L *The Structure, Properties and Analysis of Bentonite in Geosynthetic Clay Liners. Geosynthetic Resins, Formulation and Manufacturing. Proceedings of 8th GRI Conference, 1994.*
- [5] AHMED, A.S; SALAHUDEEN, N. et. al. *Studies on the Mineral and Chemical Characteristics of Pindiga Bentonitic Clay. Petroleum Technology Development Journal (ISSN 1595-9104). An International Journal. 1, 2012, pp: 1-8.*

- [6] HOLTZER, M; BOBROWSKI, A. and GRABOWSKA, B. *Montmorillonite: A Comparison of Methods for its Determination in Foundry Bentonites*. *Metabk* 50(2), 2011, pp:119-122.
- [7] TIJEN, S. *Purification and Modification of Bentonite and its use in Polypropylene and Linear Low Density Polyethylene Matrix Nanocomposites*. A PhD thesis submitted to the Chemical Engineering Department, Middle East Technical University, 2010.
- [8] AHONEN, L.; KORKEAKOSKI, P., TILJANDER, M.; KIVIKOSKI, H. and Rainer, L. *Quality Assurance of the Bentonite Material*. POSIVA OY Working Report 33, 2008.
- [9] RMRDC Raw Materials Research and Development Council, *Technical Brief on Mineral Raw Materials in Nigeria –Bentonite*, Revised edn., Abuja, 2007.
- [10] XI, Y; RAY, L. F.; HONGPING, H. *Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides*. *Journal of Colloid and Interface Science* 30, 2007, pp: 150–158.
- [11] BANIK, Jahan, S. A; MOSTOFA, S; KABIR, H; SHARMIN, N; RAHMAN, M and AHMED, S. *Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium Chloride*. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 50(1), 2015, pp:65-70.
- [12] RODRÍGUEZ, F. J., CORTE´S, L. A; GUARDA, A; GALOTTO, M. J and BRUNA, J. E. *Characterization of cetylpyridinium bromide-modified montmorillonite incorporated cellulose acetate nanocomposite films*. *J Mater Sci.* 2015.
- [13] MUURINEN, A. *Measurements on Cation Exchange Capacity of Bentonite in the Long-Term Test of Buffer Material. (LOT)*. Posiva, Finland, 2011, pp. 26.
- [14] TOMBACZ, E. SZEKERES, M *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes* *Applied Clay Science*, 27, 2004, pp. 75-94.
- [15] DONG-SU, K. *Mesurement of point of zero charge of bentonite by solubilization technique and its dependence of surface potential on pH*. *Korean Society of Environmental Engineers*, Korea, Vol. 8, No. 4, 2003, pp. 222-227.
- [16] LUTENEGGER, A. J.. et al. *Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method*. *Geotechnical Testing Journal*, USA, Vol. 25, No. 3, Sept. 2002.
- [17] AKIN, I. D. *Clay Surface Properties by Water Vapor Sorption Methods*, Master of Science Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, May 2014.
- [18] ALLEN, R.F. *Standard test methods for determining average grain size (F112)*. Annual book of ASTM standards, metal-mechanical testing; elevated and low temperature tests; metallography, 1999.
- [19] WIELAND, E. et al. *A Surface Chemical Model Of The Bentonite-Water Interface and Its Implications For Modelling the Near Field Chemistry in A Repository For Spent Fuel*. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB), 1994.
- [20] JIAO, Y. et al. *Characterization of pine.-sawdust pyrolytic char activated by phosphoric acid through microwave irradiation and adsorption property toward CDNB in batch mode*. *Desalin. Water Treat.* 77, 2017, pp: 247-255.
- [21] CARTER, D. L; HEILMAN, M. D., and GONZALES, C. L. "Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals," *Soil Science*, Vol. 100, No. 5, . 1965, pp. 356–360.
- [22] CERATO, A.B. and LUTENEGGER, A.J. *Geotech. Test. J.*, 25, 315 2002.

- [23] DYAL, R. S. and HENDRICKS, S. B. "Total Surface of Clays in Polar Liquids as a Characteristic Index," Soil Science, Vol. 69, 1950, pp. 421–432.
- [24] BERGAYA, F; VAYER, M. *CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex*. Applied clay science 12, 1997, pp: 275 – 280.
- [25] EPA- METHOD-9081, Cation Exchange Capacity of Soils (Sodium Acetate), 1986.
- [26] FIL, B. A. et al. *Characterization and Electrokinetic properties of montmorillonite*. Bulgarian Chemical Communications, Volume 46, Number 2, 2014, pp: 258-263.
- [27] ER-Remly, A. et al. *Physico-chemical and mineralogical characterization of a Moroccan bentonite (Azzouzet) and determination of its nature and its chemical structure*. International Journal of Material Science and Applications, 3(2), 2014, pp: 42-48.
- [28] Al MASRI, M. S. et al. *Removal of Radium Isotopes from Oil Co-produced Water Using Bentonite*. Report on Scientific Research, Department of protection and safety, Atomic Energy Commission of Syria. 2010.
- [29] ZAINI, M. A. et al. *Physicochemical characteristics of surface modified Dijah-Monkin bentonite*. Particulate Science and Technology, Volume 35, 2018. pp:287-297.
- [30] KIVIRANTA, L; KUMPULAINEN, S. *Quality Control and Characterization of Bentonite Materials*. 2011 report quality for bentonite, Posiva, Finland, 2011, pp. 98.
- [31] NWOSUL, F. O; AJALA, O.J. et al. *Preparation and characterization of adsorbents derived from bentonite and kaolin clays*. Applied water science, 8, 2018, pp:195.
- [32] [27] BELLO, O.S. et al, *Sustainable conversion of agro-waste into useful adsorbents*. Applied water science, 04, 2016, pp:94–100.
- [33] ALVARO, D.S. et al, *Comparative Sorption of Methylene blue onto Hydrophobic Clays*, 2015.
- [34] VAN OL PHAN,H and FRIPIAT, JJ. *Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals*. New york: Pergamon Press, 1979, pp. 203-211.
- [35] TOTSCHE, K.U. et al, *SSA of clay minerals: Comparison between AFM measurements and bulk-gas (N₂) and liquid (EGME) adsorption methods*. Applied Clay Science, 53(1), 2011, pp:20-26.
- [36] UGOCHUKWU, U. *Measurement of Surface Area of Modified Clays by Ethylene Glycol Monoethyl Ether Method*. Asian Journal of Chemistry, Nigeria, 29 (9), January 2017, pp. 1891-1896.
- [37] El MRAGUI, A. et al. *Interfacial Electrochemical properties of a Moroccan Bentonite in aqueous suspension*. Journal of Materials and Environmental Sciences, 8(9), 2017, pp:3138-3150
- [38] SANTAMARINA, J.C. et al. *Specific Surface: Determination and Relevance*. Can. Geotech. J, 39, 2002, pp: 233-241.
- [39] BERRAAOUAN, D. et al. *Chemical and physical Characterization of Moroccan bentonite Taken from Naor*. American journal of Chemistry, 2017, 7(4): 105-112.