دراسة الديناميكا الحركية والحرارية

نوف علي مبارك النهدي

رسالة مقدمة لاستكمال متطلبات درجة الماجستير في العلوم

(كيمياء/ كيمياء فيزيائية)

إشراف

د. محمد عبد السلام

د. سامية كوسه

كلية العلوم

جامعة الملك عبدالعزيز

جدة – المملكة العربية السعودية

١٤٣٨ هـ - ٢٠١٧م

استخدام المواد النانونية في المعالجة البيئية : دراسة الديناميكا الحركية والحرارية

نوف علي مبارك النهدي

المستخلص

تعتبر الأصباغ العضوية من الملوثات البيئية الخطرة التي ينتجها الإنسان, حيث تستخدم الأصباغ العضوية على نطاق واسع في الصناعة, صباغة المنسوجات, الأدوية, الأحبار, مستحضرات التجميل ..الخ. تعتبر الأصباغ العضوية لها تأثير ضار كبير على الصحة العامة و على البيئة بسبب سميتها العالية وتراكمها في البيئة وبالتالي هناك حاجة ماسة لمعالجة مياة الصرف الصحي التي تحتوي على مستويات عالية من الأصباغ العضوية قبل تصريفها في البيئة حيث أنه يمكن أن يسبب مشكلة خطيرة في النظام البيئي الطبيعي. حينما يتعرض النظام البيئي للأصباغ العضوية كصبغة الأسد رد يكون هناك تراكم لهذه الأصباغ في أعضاء الكائنات البشرية الحية وغيرها من خلال التناول المباشر أو من خلال السلاسل الغذائية. وللتخلص من الأصباغ العضوية من أنظمة المياة. . الطرق التقليدية لازالة أو تدمير الأصباغ العضوية من مياه الصرف الصحي تشمل استخدام المذيبات العضوية، التحلل البيولوجي، التحفيز بالأكسدة، فصل الغشاء، التحلل بالموجات فوق الصوتية، الأكسدة المائية، والأكسدة الكهروكيميائية. ومع ذلك، فهي في بعض الحالات معالجة محدودة بسبب التكلفة الاقتصادية أو التكنولوجيا. وقد أظهرت العديد من البحوث والدراسات قدرة المواد النانوية على إزالة الملوثات المختلفة من الأوساط المائية نظراً لخصائصها الاستثنائية. الهدف من هذه الرسالة هو إزالة الصبغة الحمراء الحمضية كمثال للملوثات العضوية من محلول مائي باستخدام حبيبات المعادن

الصفرية النانونية.

وهذه الأطروحة تحتوي على خمسة فصول:

الفصل الأول: تضمن هذا الفصل عرض موجز لأنواع التلوث المختلفة وبخاصة التلوث المائى و أنواع الملوثات المتعددة منها العضوية والغير عضوية والمائية، ثم سرد للملوثات العضوية ومصادرها و بخاصة الأصباغ ومدى تأثيرها الضار على الحياة المائية والتي بدورها تنتقل إلى الإنسان وكيف يؤثر بشكل ضار على صحة الإنسان. ثم تطرقنا لطرق متعددة من المعالجة التي سبق استخدامها ودراستها من قبل مثل الإمتزاز والإختزال الكيميائي سواء بجسيمات وحيدة المعدن أو ثنائية المعدن وكذلك الإختزال بالتحفيز الضوئي.

الفصل الثاني: في هذا الفصل تم سرد طريقة العملي لكيفية تحضير جسيمات المعادن النانومترية الصفرية التكافؤ (النحاس والزنك) و كذلك تحضير جسيمات المعدن المزدوج النانومترية الصفرية التكافؤ (طلاء النحاس بالزنك و طلاء الزنك بالنحاس). كذلك مناقشة طرق توصيف هذه المركبات من خلال بعض الأجهزة مثل مقياس تشتت الطاقة الأشعة السينية الطيفي (EDX) الميكروسكوب الالكتروني الماسح (SEM) والنافذ(TEM) وأيضا حيود الاشعة السينية (XRD) وأخيراً جهاز حساب مساحة السطحBET. وأيضا شرح مفصل لطريقة قياس تركيز الصبغة الحمراء الحمضية في المحلول من خلال استخدام جهاز الطيف الضوئي المرئي (UV-Vis spectrometer) كذلك ذكر بعض المعادلات التي توضح حساب كمية الصبغة المزالة وكذلك نسبة الإزالة. ومن خلال دراسة الحركية باستخدام نموذج الرتبة الأولى ونموذج الرتبة الأولى الكاذبة ونموذج الرتبة الثانية الكاذبة. كذلك الدراسة الكيمياء الحرارية لعملية إزالة الصبغة بواسطة حساب التغير في الطاقة الحرة "Gibbs free energy, ΔG"،التغير في العشوائية "Entropy, ΔS" والتغير في المحتوى الحراري "Enthalpy, ΔH. ثم إختبار مدى قابلية هذه المتراكبات في التطبيق البيئي من خلال استخدام هذه المتراكبات في إزالة الصبغة من مياه ملوثة بيئية.

الفصل الثالث والرابع: في الفصل الثالث تمت المقارنة بين جسيمات الزنك النانومترية الصفرية التكافؤ (ZnNPs) و جسيمات النحاس النانومترية الصفرية التكافؤ(CuNPs) و في الفصل الرابع تم المقارنة بين جسيمات الزنك النانومترية الصفرية التكافؤ(ZnNPs) وجسيمات الزنك المطلي بالنحاس (CuZnNPs) ولخصنا النتائج كالآتي:

- طرق التوصيف المختلفة أثبتت وجود جسيمات الزنك النانومترية الصفرية التكافؤ (ZnNPs) و جسيمات النحاس النانومترية الصفرية التكافؤ(CuNPs) و جسيمات الزنك المطلي بالنحاس (CuZnNPs) وجسيمات النحاس المطلي بالزنك (ZnCuNPs) في صور نانومترية و مساحات سطح كبيرة نسبية وبخاصة CuNPs .
- بمقارنة كفاءة الإزالة باستخدام ZVINP/NGو جد ان حبيبات النحاس أفضل من حبيبات الزنك وكذلك ان طلاء النحاس بالزنك كان له أثر سلبي حيث ان كفاءة الإزالة قلت مقارنة بالنحاس ولكن طلاء الزنك بالنحاس كان له أثر إيجابي حيث ان كفاءة الإزالة زادت مقارنة بالزنك.
- من خلال دراسة تأثير نسب الأوزان وجدنا زيادة كفاءة الإزالة مع زيادة محتوى المعدن الصفري بشكل عام وتم الوصول لأفضل إزالة بإستخدام ٧٠ ملليجرام من ZnNPs و ٣٠ ملليجرام من CuNPs و ٣٠ ملليجرام من CuZnNPs.
- بدراسة تأثير الوقت اللازم للإزالة وجد ان معظم الصبغة يتم إزالتها في خلال عشر دقائق وبخاصة فى وجود حبيبات النحاس.
- زيادة درجة الحرارة أدت إلى زيادة في كفاءة الإزالة بالنسبة لحبيبات النحاس والزنك مما يعنى أن تفاعل إزالة الصبغة هو تفاعل ماص للحرارة و قلة الكفاءة في حالة الزنك المطلي بالنحاس مما يعنى أن تفاعل إزالة الصبغة هو تفاعل طارد للحرارة.
- بدراسة حركية التفاعل من خلال تطبيق نماذج مختلفة أظهرت النتائج عدم إمكانية تطبيق نموذج الرتبة الأولى و الأولى الكاذبة مما يعنى أنهم نماذج غير مناسبة لوصف تفاعل إزالة الصبغة بإستخدام الثلاثة حبيبات، بينما استطاع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة وصف التفاعل بطريقة جيدة جداً مما يعنى أن تفاعل إزالة الصبغة يعتمد على عدد المواضع النشطة على سطح المعدن الصفري وكذلك على تركيز الصبغة للثلاثة. وأوضح نموذج الرتبة الأولى إمكانية تطبيق التفاعل حتى قبل الإتزان فقط.
- تم أيضا دراسة الديناميكا الحرارية من خلال إيجاد قيم معاملات الديناميكا الحرارية حيث أظهرت النتائج قيمة سالبة للطاقة الحرة ΔG وقيم موجبة لكلا من ΔHو ΔS في حالة حبيبات النحاس والزنك مما يعنى أن التفاعل تلقائي ويعتمد على العشوائية و قيم سالبة لكلاً منΔHوΔS في حالة حبيبات الزنك المطلي بالنحاس مما يعنى أن التفاعل تلقائي ويعتمد على المحتوى الحراري (ΔH) .

- تم أيضا دراسة ميكانيكية اللإزالة ووجد ان الإزالة تتم عن طريق اختزال الصبغة بواسطة جسيمات المعدن النانومترية الصفرية التكافؤ حيث ان المعدن يعمل كمعطي للإلكترونات و الصبغة تعمل كمستقبل لها و يتم تكسير الرابطة النيتروجينية اللونية في وسط الصبغة مما يؤدى الى إزالة اللون.
- تمت أيضاً دراسة تطبيق الثلاثة جسيمات على عينة مياه بيئية حقيقية تم تجميعها من مياه الصرف المعالجة وتم إختزال الصبغة في هذه العينة بكفاءة ويسر.
- في النهاية تؤكد الدراسة على سهولة تحضير جسيمات الزنك النانومترية الصفرية التكافؤ (ZnNPs) و جسيمات النحاس النانو مترية الصفرية التكافؤ(CuNPs) و جسيمات الزنك المطلي بالنحاس (CuZnNPs) وجسيمات النحاس المطلي بالزنك (ZnCuNPs) و إمكانيتها العالية لإزالة الصبغات العضوية من المياه بكفاءة عالية.

Nanomaterials for environmental remediation: kinetic and thermodynamic study

By

Nouf Ali Mubarak Al-Nahdi

A thesis submitted for the requirements of degree Master Science

(Physical Chemistry)

Supervised By

Dr. Mohamed Abdel Salam& Dr. SamiaKosa

FACULTY OF SCIENCE

KING ABDULAZIZ UNIVERSITY

JEDDAH-SAUDI ARABIA

1438H- 2017G

Nanomaterials for environmental remediation: kinetic and thermodynamic study

Nouf Ali Mubarak Al-Nahdi

ABSTRACT

Environmental pollution is a world-wide problem that threatens the lives of all living organisms. Reactive dyes are one of the organic compounds that mostly pollute water. Dyes are discharged into the environment by textile, paper and printing industries. Waste water effluent containing mainly high levels of dye cause tremendous damage to the aquatic environment and subsequently to plants, animals, and humans.Researchers and scientists have dedicated a lot of time and effort seeking effective, reusable and cheap techniques for wastewater treatment.

In this thesis, different zero valent metal nanoparticles were synthesized, zinc nanoparticles (ZnNPs), copper nanoparticles (CuNPs), and bimetallic nanoparticles, zinc nanoparticles coated with copper (CuZnNPs), and copper nanoparticles coated with zinc (ZnCuNPs), via reduction route using sodium borohydride, and used for the removal of Acid Red dye (AR dye); as an example or organic dyes, from aqueous solution. The prepared nanoparticles were characterized using different characterization techniques; SEM-EDX, TEM, XRD, and surface area analysis, to explore their morphology, chemical, and physical properties, and the results showed the presence of the nanoparticles, and their chemical composition was identified. The effect of different experimental

conditions may affect the removal process was explored, and the results showed that most of the AR dye could be removed from solution within few minutes, at ambient temperature using most 80 mg ZnNPs, 30 mg of CuNPs, and 30 mg of CuZnNPs. The results showed that coating ZNPs with Cu significantly enhanced their removal efficacy. The removal of the AR dye using ZnNPs, CuNPs, and CuZnNPswas studied kinetically and thermodynamically, and the results showed that the experimental data were best fitted using the pseudo-second-order kinetic model with excellent correlation coefficients. The thermodynamics study of the removal process showed the spontaneity of the process. The mechanism of the removal process was studied, and the results showed that the removal process occurred via reductive catalytic degradation of the AR dye molecules by the NPs. Finally, the preparedZnNPs, CuNPs, and CuZnNPs were used for the removal of AR dye in real wastewater sample contains AR dye, and the results showed the high removal efficiency.