

امتزاز بعض العناصر الثقيلة على اسطح قشور الرز الم كربنه (CRH) والمنشطة (ARH) من المحاليل المائية

محمد مالك ياسين رشاد عادل عمران بيداء علاوي حسن
كلية الزراعة/جامعة البصرة كلية الزراعة/جامعة البصرة كلية الزراعة/جامعة البصرة
rashadomran74@yahoo.com

المخلص

اجريت التجربة في مختبرات كلية الزراعة جامعة البصرة , اذ اختبر رماد قشور الرز المسماة بقشور الرز النشطة Activated Rice Husk (ARH) والتي طورت من خلال اجراء تعديل كيميائي على قشور الرز الم كربنة Carbonized Rice Husk (CRH) على امتزاز بعض العناصر الثقيلة (النحاس و الكاديوم و الزنك و النيكل والرصاص) من محاليلها المائية . اخضعت عملية الامتزاز الى معادلتين للامتزاز للتماثل الحراري فراندليج Frenudlich و ديوبين- رادوشيكيفش Dubinin – Radushkevich (D-R) واعطت كلتا المعادلتين وصف جيد لتفاعل العناصر المدروسة على اسطح قشور الرز (CRH) و (ARH) من خلال قيمة التحديد (R^2) المعنوية . تباينت العناصر الثقيلة في تفضيلها لأسطح الامتزاز , فبينما تفوق كل من ايوني النحاس والنيكل في الامتزاز على اسطح قشور الرز المنشطة (ARH) نجد ان ايوني الرصاص والزنك فضلت اسطح قشور الرز الم كربنة (CRH) في حين لم نجد فرقا في تفضيل ايون الكاديوم لكلا مادتي الامتزاز . اتخذت العناصر الثقيلة من ناحية الزيادة في الكمية الممتزة على اسطح القشور الم كربنة التسلسل التالي $Ni^{+2} < Cu^{+2} < pb^{+2} < Zn^{+2} < Cd^{+2}$ اما المنشطة $Ni^{+2} < pb^{+2} < Cu^{+2} < Zn^{+2} < Cd^{+2}$.

الكلمات المفتاحية : قشور الرز الم كربنة – قشور الرز المنشطة – الامتزاز – العناصر الثقيلة

ADSORPTION OF SOME HEAVY METALS ON CARBONIZED (CRH) AND ACTIVATED RICE HUSK (ARH) SURFACES FROM AQUEOUS SOLUTION .

M.M. Yassen R.A.Imran B.A.Hassen
Coll. of Agric Coll. of Agric Coll. of Agric
Universerty of basrah Universerty of basrah Universerty of basrah

ABSTRACT

The rice husk ash called activated rice husk (ARH) which developed by chemical modification of carbonized rice husk (CRH) have been tested at adsorption of some heavy metals(Copper , Cadmium , Zink , Nickel and Lead) from its aqueous solution . the adsorption data have been submitted to two equilibrium iso therm models , Frenudlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) .Adsorption data fitted well with two models by (R^2) significant . Heavy metals were different in their favority to adsorption surfaces . As the Cu^{+2} and Ni^{+2} ions surpassed in adsorption at activated rice husk (ARH) Surfaces , While the pb^{+2} and Zn^{+2} ions was favorated the carbonated rice husk (CRH) Surfaces . while the Cd^{+2} ions was equal in their favority to two types of adsorption substances . Heavy metals were to take the following order in increases of adsorption quantity in (CRH) : $Cd^{+2} > Zn^{+2} > pb^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$, while in (ARH) : $Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2} > pb^{+2} > Ni^{+2}$.

Key words : CARBONIZED RICE HUSK, ACTIVATED RICE HUSK ,ADSORPTION,HEAVY METALS

المقدمة

لغرض اعادة تدويرها واستخدامها لبعض الاغراض الزراعية وخاصة تحت ظروف انخفاض مستويات المياه العذبة وزيادة تملح المياه الطبيعية في ظروف المنطقة الجنوبية من العراق لذلك جاءت هذه الدراسة لغرض دراسة امكانية استخدام قشور الرز المكربنة (CRH) واجراء بعض التعديلات عليها لتكوين ما يعرف بقشور الرز المنشطة (ARH) Activated Rice Husk ومدى قدرة هذه المواد على امتزاز بعض العناصر الثقيلة ومعرفة طبيعة تفاعلات هذه المواد مع بعض العناصر الثقيلة المدروسة .

المواد وطرائق العمل

استخدمت قشور الرز (Rice Husk) صنف عنبر والمتوفرة في الحقول الزراعية لقضاء الشامية في محافظة القادسية . غسلت هذه القشور عدة مرات بالماء المقطر ورشحت ثم جففت تحت درجة حرارة 100م° , بعد ذلك طحنت ووضعت في جهاز الحرق Mfful Furnace تحت درجة حرارة 500 م° ولمدة 3 ساعات لغرض الحصول على قشور الرز المكربنة (CRH) Carbonized Rice Husk .

أخذ 100 gm من هذه القشور (CRH) ونقعت مع 0.6 M حامض الستريك لمدة 2 ساعة تحت درجة حرارة 20 م° . جففت بعد ذلك تحت درجة حرارة 50 م° لليوم التالي , ثم جففت مره اخرى تحت درجة حرارة 120 م° . غسلت بالماء المقطر لعدة مرات 200 ml g / . اخيرا جففت قشور الرز تحت درجة حرارة 100 م° لليوم التالي للحصول على قشور الرز المنشطة (ARH) Activated Rice Husk (16) . استخدم جهاز Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer من نوع (Jasco FTIR 4200) ياباني الصنع التابع لمركز ابحاث البوليمر في تشخيص المجاميع الفعالة السطحية لقشور الرز المكربنة (CRH) وقشور الرز المنشطة (ARH) ضمن المدى الطيفي $4000 - 400 \text{ Cm}^{-1}$ وحسب ما ورد في (27). حضرت المحاليل للعناصر المدروسة : الكاديوم (Cd^{+2}) والزنك (Zn^{+2}) والرصاص (pb^{+2}) والنحاس (Cu^{+2}) والنيكل (Ni^{+2}) بالتراكيز mg / L (1,2,4,8,10) من خلال المحاليل القياسية الاصلية Stock Solution لهذه العناصر ذات التركيز 1000 mg / L (ppm) .

تم ضبط pH المحاليل بالتراكيز المطلوبة عند pH = 7 تقريبا بواسطة محلول مخفف من حامض الكبريتيك (H_2SO_4) او هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) . نفذت تجربة الامتزاز الحراري Adsorption isotherm على هيئة تجربة دفعة واحدة batch experiment للعناصر الثقيلة قيد الدراسة من اخذ

تعتبر قشور الرز من المخلفات الزراعية والتي تتوفر بكميات كبيرة في معامل جرش الرز وقد تستخدم القشور في انتاج الطاقة اللازمة لتشغيل هذه المعامل ونتيجة استخدامها لهذا الغرض فانه ينتج عنها كميات كبيرة من الرماد , لذا اصبح استخدام الرماد واسعا في الصناعة وذات اهمية اقتصادية (26) . يأتي هذا الرماد نتيجة تحطم المواد العضوية في القشور عند الحرق تحت حرارة 400 م° فاكثرت مما يسبب في تطاير السليلوز واللكتين مخلفة مسام في هيكل السليكا (18) . والذي يكون ذا بناء اسفنجي معقد ومساحة سطحية وامتزايه عالية (7) . تعد النشاطات الصناعية المصدر الرئيسي لتلوث المياه بسبب المخلفات الكيماوية التي تحتوي على العناصر الثقيلة والمواد السامة التي تؤثر على الصحة والبيئة وتمثل العناصر الثقيلة العناصر التي تمتلك وزن ذري يتراوح بين 62.5 - 200.6 وذات وزن نوعي اكبر من 5 (24) . لا تتحلل العناصر الثقيلة حيويًا وتتجه الى التجمع في اجسام الكائنات الحية والعديد من هذه العناصر هي عناصر سامه ومنها الزنك والنحاس و النيكل و الكاديوم والرصاص (5) . تتجمع العناصر الثقيلة في العديد من مصادر المياه مثل مياه الصرف الصحي ومياه مخلفات المصانع وغيرها . ولقد اصبح من الضروري استخدام بعض التقنيات لتقليل الملوثات في هذه المياه وهناك العديد من الطرق المستخدمة لا زاله العناصر الثقيلة والتي تشمل على اغشية الفصل والترسيب الالكتروكيميائي والتبادل الايوني والامتزاز وغيرها والتي تختلف تبعًا للكلفة والتعقيد والكفاءة (11) .

في الآونة الاخيرة تم استخدام بعض المواد النباتية الرخيصة الثمن كمادة امتصاص حيوي biosorbent ، من بين هذه المواد رماد قشور الرز (23) . او ما يعرف بقشور الرز المكربنة Carbonized Rice Husk (CRH) والتي تمثل هيكل من السليكا يظم فراغات وفجوات عديدة ومساحة سطحية عالية ولكن قد تعتري هذا التركيب بعض المشاكل مثل انخفاض في السعة الامتزازية و chemical oxygen demand و oxygen demand Biological بالإضافة الى Total organic carbon بسبب تحرر المركبات العضوية الذائبة الموجودة في بعض المواد النباتية (17) . مما استدعى اجراء بعض التعديلات من خلال القيام ببعض الطرق من المعاملات الاولية على رماد قشور الرز مثل استخدام المحاليل القاعدية او محاليل الاحماض المعدنية او المركبات العضوية او محاليل الاحماض العضوية مثل حامض الستريك (25) .

لذا من الضروري استخدام بعض التقنيات الرخيصة الثمن لخفض تراكيز هذه الملوثات من المياه المطروحة

الحراري لفهم طبيعة الامتزاز (فيزيائي او كيميائي) من خلال ايجاد المعادلة الخطية لها :

$$\ln q = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

q..... (2)

اذ ε^2 يمثل بجهد بولاني Polany Potention والذي يساوي $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$

كمية ايون العنصر الممتز لكل وحدة وزن من مادة الامتزاز (mol / g) . $q_m =$ السعة

الامتزازية (mol / g) . $\beta =$ ثابت يرتبط بطاقة الامتزاز (mol² / KJ²) . R = الثابت العام

للغازات (KJ / deg / mol) . T = درجة الحرارة المطلقة (K°) . بعد ذلك يمكن حساب معدل الطاقة

الحرية للامتزاز (E) من قيم β المحسوب وحسب العلاقة التالية $E = (-2\beta)^{-0.5}$.

لتقدير كفاءه عملية الامتزاز ومعرفة كمية مادة الامتزاز التي تحقق اعلى ازاله للعناصر الملوثة من المحاليل

المائية , نفذت تجربة من اختيار ثلاثة من ايونات العناصر الثقيلة Cd^{+2} و Zn^{+2} و Pb^{+2} . اذ خلط 10

mg / L من كل عنصر مع مستويات مختلفة من كتلة مادة الامتزاز g / L (0.4 , 0.8 , 1.6 , 2 , 4) من

قشور الرز المكربنه (CRH) والمنشطة (ARH) في اوعية بلاستيكية محكمة الغلق بحجم 100 ml

ورجت لمدة 24 ساعة على درجة حرارة 25 م° ثم رشحت وجمع المحلول الرائق وقيست تراكيز ايونات

Cd^{+2} و Pb^{+2} و Zn^{+2} في محلول الاتزان في جهاز الامتصاص الذري (AAS)

النتائج والمناقشة

اظهرت تقنية طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) من خلال كشف التغير لتردد الذبذبة على سطح

مادة الامتزاز لقشور الرز المكربنة (CRH) (شكل 1) ان هناك حزم طيفية Spectral bands عند

469.1 و 803.689 و 1098.26 و 16127.5 و 3424.96 Cm^{-1}

0.1 gm من مادة الامتزاز (Sorbent) من قشور الرز المكربن (CRH) والمنشط (ARH) ووضعت في اوعية بلاستيكية محكمة الغلق بسعة 100 ml .

اضيفت محاليل ايونات العناصر (Cd^{+2} و Zn^{+2} و Pb^{+2} و Cu^{+2} و Ni^{+2}) بالتراكيز المشار اليها وبحجم نهائي

50 ml الى العلب البلاستيكية واغلقت بأحكام . رجت العلب على درجة حرارة 25 م° ولمدة 24 ساعة , بعد

ذلك رشحت هذه المحاليل وجمع الراشح من المحلول الرائق . قدرت تراكيز العناصر الثقيلة قيد الدراسة

بجهاز الامتصاص الذري Atomic absorption spectrophotometer (AAS) نوع (phoenix - 986AA) ليمثل تركيز العنصر المتبقي . حسبت النسبة

المئوية للامتزاز من القانون التالي:

$$\% = [C_i - C_f] / C_i \times 100$$

للامتزاز (الازالة). $C_i =$ التركيز الابتدائي للعنصر mg / L , $C_f =$ التركيز النهائي للعنصر mg / L .

حسبت الكمية الممتزة من العنصر من القانون التالي حسبت الكمية الممتزة من العنصر من القانون التالي

$$q = (C_0 - C) \times V / W$$

$q =$ كمية ايون العنصر الممتز على وحدة السطح ($\mu g / g$) $C_0 =$ تركيز العنصر الابتدائي ($\mu g / ml$)

$C =$ تركيز العنصر في محلول الاتزان ($\mu g / ml$) $V =$ حجم محلول الاستخلاص الكلي (ml) ,

$w =$ وزن مادة الامتزاز (g) . طبق نموذج فراندليج Freundlich isotherm

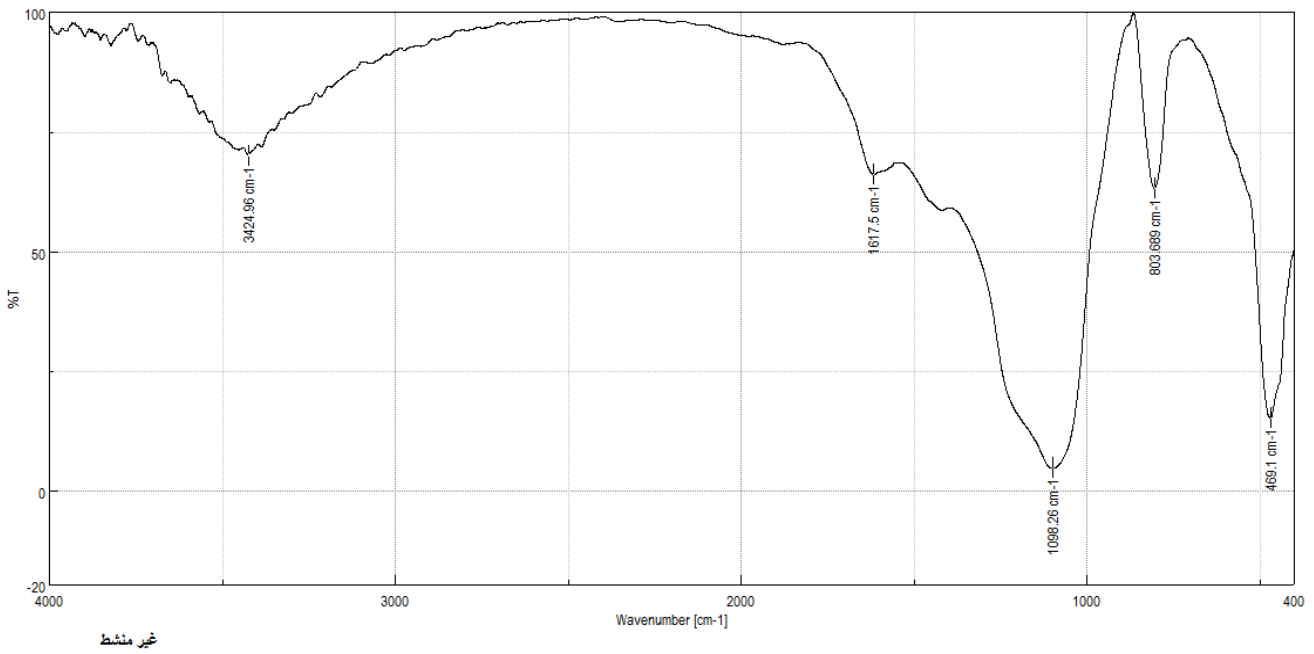
لامتزاز التماثل الحراري على بيانات العناصر المدروسة بعد اخذ المعادلة الخطية له :

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \times \log C_e$$

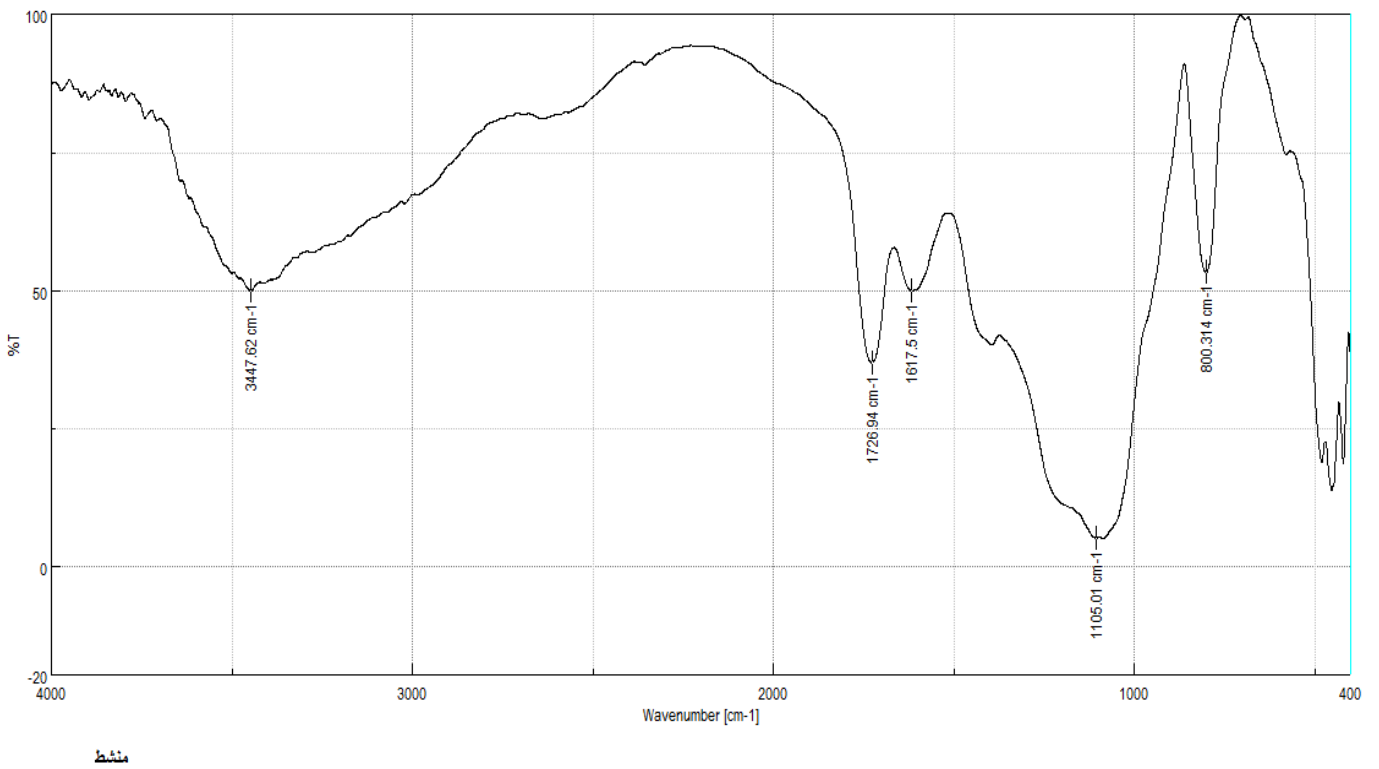
$q_e =$ كمية العنصر الممتز لكل وحدة وزن mg / Kg $C_e =$ تركيز العنصر في محلول الاتزان mg / L ,

K_f و $1/n$ ثوابت نموذج فراندليج . طبقت بيانات الامتزاز ايضا على نموذج (D-R)

Dubin-Radshkevich لامتزاز التماثل



شكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) لقشور الرز المكونة (CRH)
Figer (1) FTIR of CRH



شكل رقم (2) طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) لقشور الرز المنشطة (ARH)

او السعة الامتزازية وتراوحت قيم هذا الثابت (K_f) ($101531.312-170.569$) mg / Kg التي تمثل السعة الامتزازية لعنصري النيكل والكاديوم على قشور الرز المكرنة على التعاقب في حين تراوحت قيم (K_f) ($719.283 - 17290.199$) لأیوني عنصر النيكل والكاديوم على قشور الرز المنشط على التعاقب . وفيها تظهر القدرة العالية الامتزازية لقشور الرز على ازالة هذه العناصر من المحاليل المائية الملوثة بها وقد اختلفت قابلية سطح الامتزاز على مسك العناصر باختلاف هذه العناصر . اتخذت قابلية سطوح قشور الرز التسلسل التالي في زيادة مسك ايونات العناصر مع اختلاف فقط في تسلسل امتزاز ايونات الرصاص بين المكرين (CRH) $Cd^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2} < pb^{+2} < Zn^{+2}$ والمنشط (ARH) $Ni^{+2} < pb^{+2} < Cu^{+2} < Zn^{+2} < Cd^{+2}$. وقد تأتي هذه النتائج مختلفة عما حصل عليه (16) في امتزاز عدد من العناصر على سطح قشور الرز والتي اتخذت التسلسل التالي $Zn^{+2} < pb^{+2} < Cu^{+2} < Cd^{+2}$. من المعتقد ان خصائص سطح الامتزاز الفيزيائية ومكوناته الكيميائية قد يكون لها دور في التأثير على طبيعة العلاقة بين سطح الامتزاز ومادة الامتزاز (العنصر) . اذ يختلف رماد قشور الرز باختلاف فترة الحرق وتقنية الحرق وصنف المحصول والتسميد حيث ان السليكا الناتجة تمر بتحولات واطوار تعتمد على درجة حرارة الحرق وفترة الحرق التي تحدد نوع الطور المتكون من السليكا (13) وكذلك محتوى الرماد من الاكاسيد يتأثر باختلاف الصنف ودرجة الحرارة مما ينعكس على حجم المسام (21) . كذلك اشار (12) الى ان الكمية الممتزة تعتمد على الاتزان بين التنافس الامتزازي للأيونات وحجم الايون واستقراره او ثباته الاصرة بين ايون العنصر ومادة الامتزاز ، طبيعة ايونات العنصر ، تفاعل مادة الامتزاز ، توزيع المجاميع الفعالة على مادة الامتزاز .

الصلب عند وصول عملية الامتزاز الى حالة الاتزان . وتعد خطوة تحليل بيانات الامتزاز واخضاعها الى نماذج الاتزان بعد اخضاع قيم الامتزاز الحراري للعناصر المدروسة لمعادلتي الاتزان الحراري لانجماير و (D-R) فقد فشلت معادلة لانجماير من خلال تطبيق النماذج الخطية (Linear) الاربعة لهذه المعادلة في وصف بيانات التفاعل لمعظم العناصر المدروسة (ما عدا عنصر الكاديوم مع قشور الرز المكرين) من خلال معامل التحديد R^2 (غير معنوي) . بينما اعطت معادلة (D-R) للاتزان الحراري وصفا جيدا لامتزاز ايونات العناصر Cd^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} و Ni^{+2} و pb^{+2} ، $R^2 = (0.99**)$ (جدول 2) . على الرغم من تشابه

وتشير هذه الحزم الى وجود اصرة O-Si-O والمجموعه الفعالة للسليكا Si - H (8) واصره السلوكسان Siloxane bonding (9) والمجموعه الحلقية للكينين C = O ومجموعه OH - (6) على التتابع . فيما اظهر طيف (FTIR) لمادة الامتزاز لقشور الرز المنشطة (ARH) وجود نفس الحزم السابقة مضافا الى الحزمة الطيفية عند الذبذبة 1726.94 cm والتي تشير من خلال القمه القوية (Strong peak) لوجود اصرة الكربوكسيل - COO (شكل 2) .

يشير الامتزاز الحراري adsorption isotherm الى كيفية توزيع الجزينات الممتزة بين الطور السائل والطور الحراري Equilibrium isotherm models المختلفة خطوة مهمة في اختيار النموذج الملائم الذي يمكن استخدامه في وصف بيانات الدراسة ومن بين اكثر نماذج الاتزان الحراري تطبيقا معادلة لانجماير Langmuir ومعادلة فراندليج Frenunlich ومعادلة دوبيين

رادوشيكيفش Dubinin- Radushkevich (D - R) (في وصف بيانات تجارب الاتزان الحراري . اظهرت نتائج تحليل بيانات امتزاز ايونات عناصر النحاس (Cu^{+2}) والكاديوم (cd^{+2}) والزنك (Zn^{+2}) والنيكل (Ni^{+2}) والرصاص (pb^{+2}) على قشور الرز المكرين (CRH) والمنشطة (ARH) جدول (1) انها تخضع لوصف معادلة الاتزان الحراري لفراندليش من خلال ارتفاع قيم معامل التحديد (R^2) . وتشير ثوابت هذه المعادلة (K_f و $1/n$) الى كثافة الامتزاز والسعة الامتزازية على التعاقب اذ يمثل $1/n$ قياس كثافة التبادل او تغاير السطح ، وطبقا الى النظرية فان ظروف الامتزاز تكون مفضله اذا كان ثابت فراندليج $1 < n < 20$) . تظهر نتائج الجدول (1) ان قيم n في معظمها اكبر من 1 مما يشير الى تفضيل سطح الامتزاز لقشور الرز المكرين (CHR) والمنشطه (ARH) في امتزاز وازالة ايونات العناصر المدروسة من محاليلها المائية . وهذه اشارة الى ان سطح الامتزاز يضم مواقع سطحية موزعة بصورة تخفض تفاعل الممتز - الماز (adsorbent adsorbate -) مع زيادة الكثافة السطحية (28) وان قوى الامتزاز المؤثرة على سطح الامتزاز هي قوى ضعيفة (2) . كذلك اشار (15) ان عملية الامتزاز لقيم $1 < n$ تدل على ظروف الامتزاز المفضلة والتي تلائم السطوح عالية التغاير في الخواص مما يعني ان عملية الامتزاز هذه يفضل وصفها من خلال معادلة فراندليج . في حين يمثل الثابت (K_f) ثابت توزيع

والتي تدل على ان التفاعل لهذه الايونات من نوع الامتزاز الفيزيائي لأنها اقل من 8 KJ / mol في حين كانت قيم (E) للأيونات المدروسة على اسطح قشور الرز المنشطة (ARH) تقريبا اكبر من KJ / mol (ما عدى ايونات النيكل) ولا تتجاوز 8 mol و 16 mol وبالتالي فهي تخضع لميكانيكية تفاعل التبادل الايوني (28) . ومما يدعم هذه النتائج هو ما توصل اليه حسن (1) عند استخدامه لرماد قشور الرز المحروقة على درجة حرارة 500°C والتي هي تمثل قشور الرز المركبة (CRH) المستخدم في هذا البحث في ان الايونات الممتصة من قبل رماد قشور الرز يمكن ازلتها بنسبة عالية من خلال الغسل بالماء المقطر . وعند دراسة النسبة المئوية لامتزاز العناصر على سطح قشور الرز المكرين (CRH) والمنشط فيتضح من الجدول (3) ان هناك عدد من الملاحظات يمكن الاشارة اليها بالشكل التالي :

- 1- مع زيادة التركيز الابتدائي المضاف تزداد الكمية الممتزة على السطح سواء في (CRH) او (ARH) بسبب وجود عدد كافي من مواقع الارتباط .
- 2- تباين العناصر المدروسة فيما بينها في الكمية الممتزة مع اختلاف التركيز الابتدائي و سطح الامتزاز فقد اتخذت العناصر التسلسل التالي في زيادة لنسبة الكمية الممتزة على سطح CRH : $\text{Ni}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{pb}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Cd}^{+2}$ بينما اتخذت التسلسل التالي على سطح ARH : $\text{Ni}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Cu}^{+2} = \text{pb}^{+2} < \text{Cd}^{+2}$.
- 3- التركيز الابتدائي المنخفض احدث نسبة امتزاز اعلى في ARH مما في CRH قياسا بالتراكيز الاخرى العالية مما يعني ان مواقع الامتزاز على اسطح ARH محدودة قياسا CRH ويمكن ملاحظه ان النسبة المئوية الامتزاز (الازالة) قد انخفضت في معظمها مع زيادة التركيز الابتدائي . وهذه النتائج مقارنة بالاتجاه العام لما حصل عليه (22) في امتزاز السيانيد على اسطح الكربون المنشط .

المعادلتين في بعض الخصائص الا ان معادلة (D-R) تعتبر اكثر شمولية لعدم افتراضها السطح المتجانس الخواص homogeneous surface او جهد الامتزاز الثابت في عملية وصف الامتزاز كما في معادلة لانكوميير (10) وهذا يدعم النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق معادلة فراندليج التي تعتمد السطح المتغاير الخواص (heterogeneouse) . اظهرت الاشكال البيانية (3-7) المعادلات الخطية لامتزاز العناصر pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} على قشور الرز المركبة (CRH) حسب معادلة (D-R) isotherm اذ يمثل الثابت (β) طاقة الربط و q_m السعة الامتزازية لطبقة واحدة والتي تم حسابها من ميل معادلة الخط المستقيم (Slope) وتقاطع الخط مع الاحداثي الصادي (Intercept) على التتابع . وتراوحت قيم الثابت (β) $\text{mol}^2 / \text{KJ}^2$ (0.0046 - الى 0.0244 -) في حين تراوحت السعة الامتزازية (q_m) بين mol / g (0.217×10^{-4} - 39.94×10^{-4}) للعناصر الممتزة على سطح (CRH) وفيها يتضح تفوق ايون عنصر الكادميوم في الامتزاز على السطح (جدول 2) ويعتقد سبب ذلك ان لأيون الكادميوم الفة عالية للامتزاز على المواقع المتواجدة على اسطح قشور الرز المكرين سواء المتجانسة أو المتغايرة الخواص . كذلك مثلت الاشكال (8-12) الحالة الخطية لمعادلة (D-R) isotherm لامتزاز العناصر المدروسة على اسطح قشور الرز المنشطة (ARH) اذ تراوحت قيم (β) $\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$ (-) 0.0057 الى -0.0127) وقيم q_m mol / g (0.174×10^{-4} - 3.122×10^{-4}) . اعتمدت قيمة (E) المعبرة عن تحديد نوع تفاعل الامتزاز للتعرف على طبيعة امتزاز ايونات العناصر Cu^{+2} و Cd^{+2} و Zn^{+2} و Ni^{+2} و pb^{+2} على اسطح قشور الرز . اذ اظهرت النتائج (جدول 2) ان قيم معدل الطاقة الحرة (E) للامتزاز على اسطح قشور الرز المكرين (CRH) (4.845 - 5.505) KJ / mol قد تراوحت بين ($E=10.425$) KJ / mol الرصاص

جدول (1) ثوابت ومعامل التحديد لمعادلة فراندليج لامتزاز بعض العناصر الثقيلة النحاس والكاديوم والزنك والرصاص والنيكل على قشور الرز المكربنة والمنشطة

Table (1) Freundlich constants and (R^2) of Cu , Cd , Zn , pb , and Ni adsorption on CRH and ARH

R^2	K_f Mg/ kg	n	ايون العنصر	نوع قشور الرز
0.88**	549.541	1.082	Cu⁺²	قشور الرز المكربنة (CRH)
0.98**	101531.312	0.653	Cd⁺²	
0.73**	11868.614	0.548	Zn⁺²	
0.78**	170.569	1.083	Ni⁺²	
0.89**	1745.420	2.938	Pb⁺²	
0.52*	1698.244	3.855	Cu⁺²	قشور الرز المنشطة (ARH)
0.88**	17290.199	1.424	Cd⁺²	
0.73**	16390.079	2.532	Zn⁺²	
0.77**	719.283	3.179	Ni⁺²	
0.96**	1277.321	2.634	Pb⁺²	

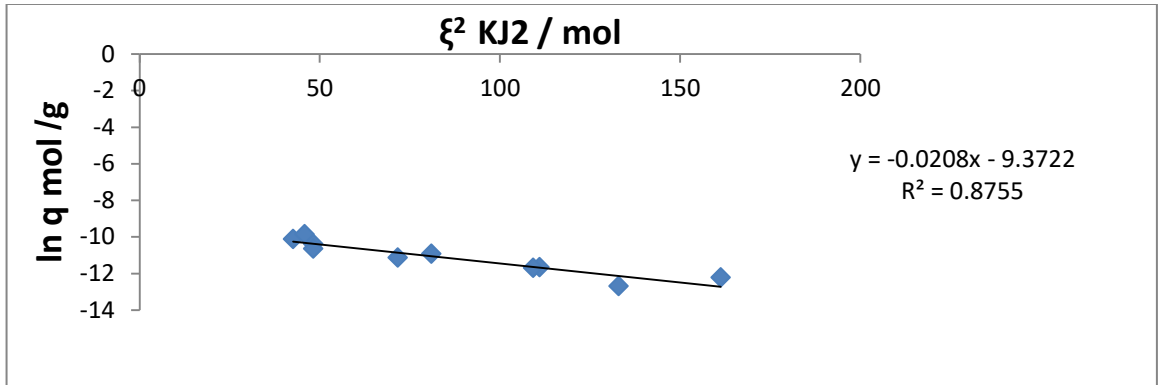
جدول (2) ثوابت ومعامل التحديد لمعادلة D-R لامتزاز النحاس والكاديوم والزنك والرصاص والنيكل على قشور الرز المكربنة والمنشطة

Table (2) D-R Constants and (R^2) of Cu , Cd , Zn , pb , Ni adsorption on CRH and ARH

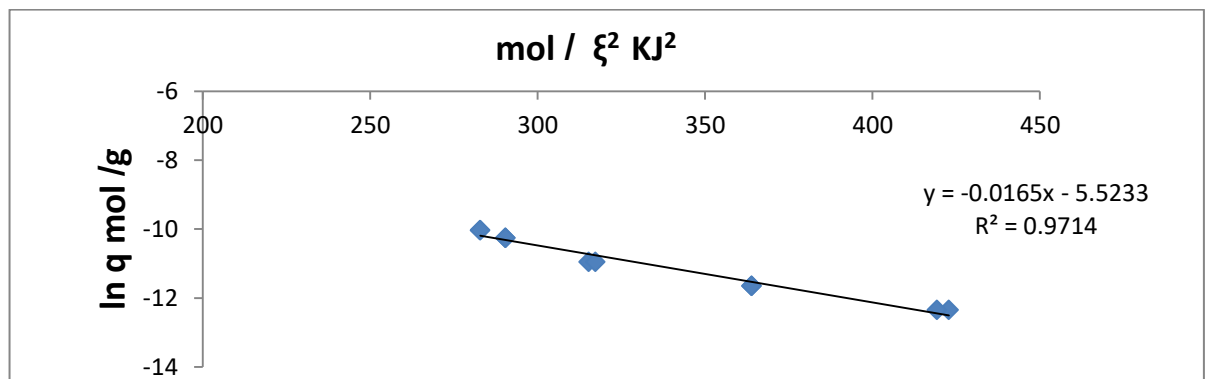
R^2	E KJ/ mol	B mol ² /KJ ²	q_m mol / g	ايون العنصر	نوع قشور الرز
0.88**	4.903	-0.0208	0.85x10⁻⁴	Cu⁺²	قشور الرز المكربنة (CRH)
0.97**	5.505	- 0.0165	39.94x10⁻⁴	Cd⁺²	
0.86**	4.525	- 0.0244	17.40x10⁻⁴	Zn⁺²	
0.84**	4.845	- 0.0213	0.32x10⁻⁴	Ni⁺²	
0.88**	10.425	- 0.0046	0.217x10⁻⁴	Pb⁺²	
0.85**	9.206	- 0.0059	0.68x10⁻⁴	Cu⁺²	قشور الرز المنشطة (ARH)
0.99**	8.392	- 0.0071	3.122x10⁻⁴	Cd⁺²	
0.89**	8.000	- 0.0079	0.626x10⁻⁴	Zn⁺²	
0.88**	6.275	- 0.0127	0.326x10⁻⁴	Ni⁺²	
0.94**	9.623	- 0.0054	0.326x10⁻⁴	Pb⁺²	

جدول (3) النسبة المئوية لكمية الممتزة على اسطح قشور الرز المكرينة (CRH) والمنشطة (ARH)
Table (3) Adsorption percentage on CRH and ARH

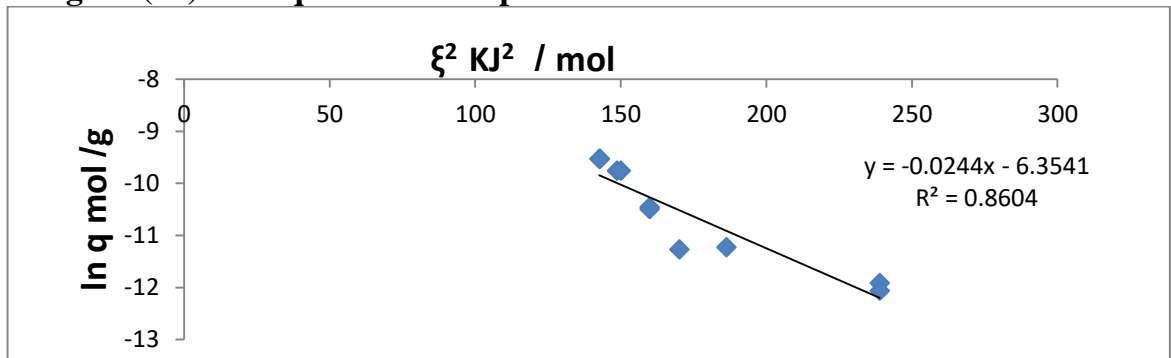
منشط	مكربن	العنصر
% 90-60	%58 -50	Cu ⁺²
% 99 – 98	% 98 – 97	Cd ⁺²
% 86 – 68	% 94 – 81	Zn ⁺²
% 74 – 31	% 33 – 29	Ni ⁺²
% 91 – 53	% 96 – 66	Pb ⁺²



شكل رقم (3) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لايون النحاس على اسطح قشور الرز المكرين (CRH)
Figure (3) D-Requation adsorption isotherm of Cu ion on CRH



شكل رقم (4) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لايون الكاديوم على اسطح قشور الرز المكرين (CRH)
Figure (4) D-Requation adsorption isotherm of Cd ion on CRH

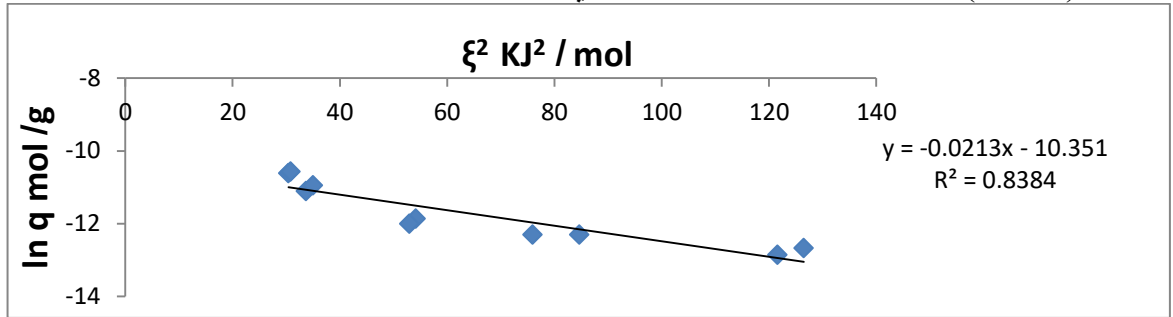


شكل رقم (5) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لايون الزنك على اسطح قشور الرز المكرين (CRH)
Figure (5) D-Requation adsorption isotherm of Zn ion on CRH

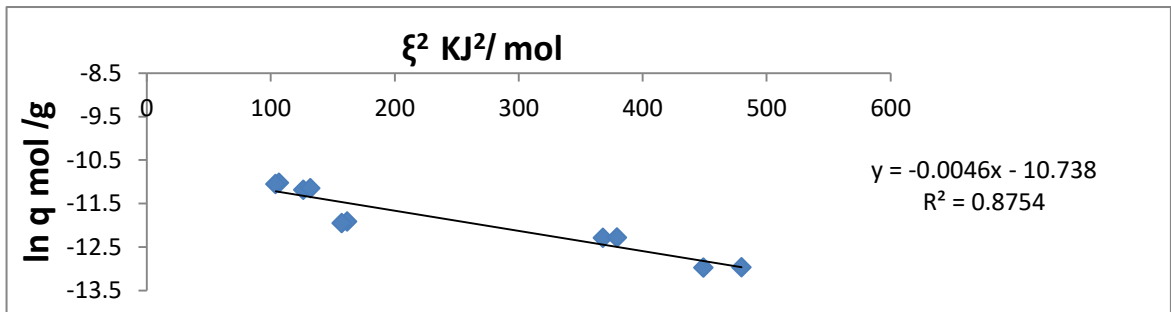
الزنك والرصاص , بينما نجد ان مواقع قشور الرز المنشط (ARH) حققت اعلى نسبة امتزاز لعنصري النحاس والنيكل ، في حين كانت ايونات الكاديوم متقاربة في نسبة الامتزاز على سطوح كل من (CRH) و (ARH) مما يعني ان هناك اختلاف واضح في نوعية مواقع الامتزاز وكذلك اختلاف في الاواصر المتكونة في الارتباط وعدد مواقع الامتزاز بين (CRH) و (ARH) .

- حقق ايون عنصر الكاديوم اعلى نسبة امتزاز في كلا المواقع في ARH و CRH مقارنة بالعناصر الاخرى مما يشير الى وجود اختيارية Selectivity لمواقع السطوح في الامتزاز والفة خاصة تختلف باختلاف العناصر.

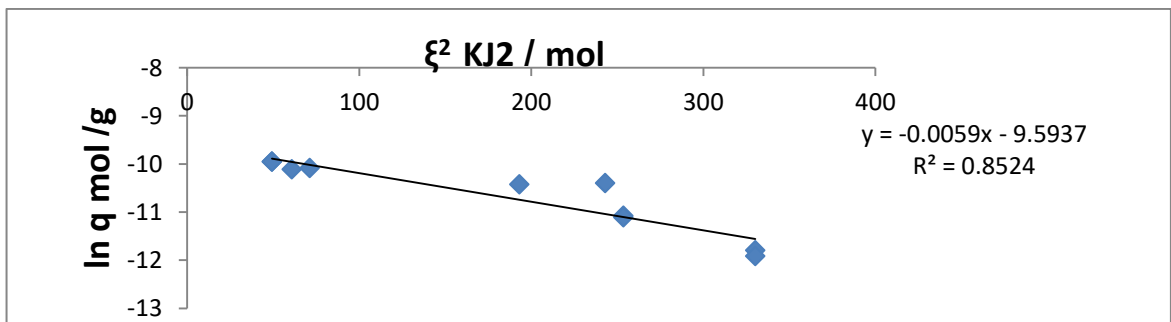
5- اختلفت سطوح الامتزاز بقابليتها على الامتزاز باختلاف العناصر اذ حققت مواقع سطوح قشور الرز المكربن (CRH) اعلى نسبة امتزاز لكل من عنصري



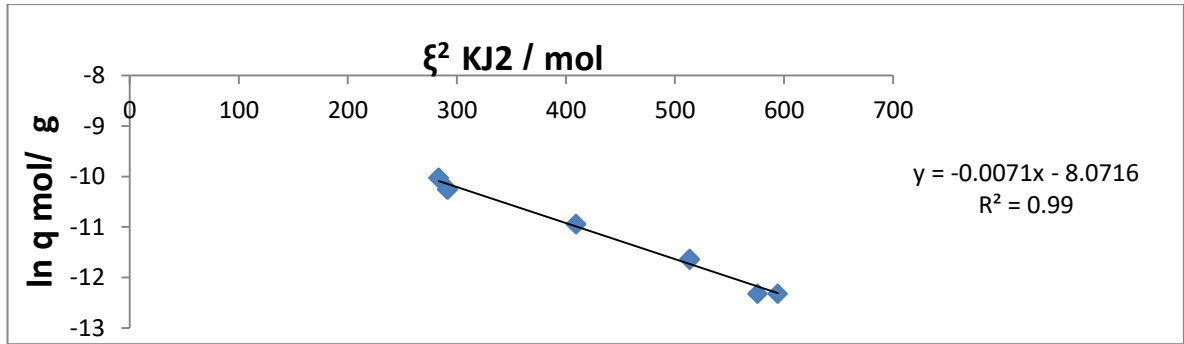
شكل رقم (6) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لايون النيكل على اسطح قشور الرز المكربن (CRH)
Figure (6) D-Requtation adsorption isotherm of Ni ion on CRH



شكل رقم (7) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لايون الرصاص على اسطح قشور الرز المكربن (CRH)
Figure (7) D-Requtation adsorption isotherm of pb ion on CRH

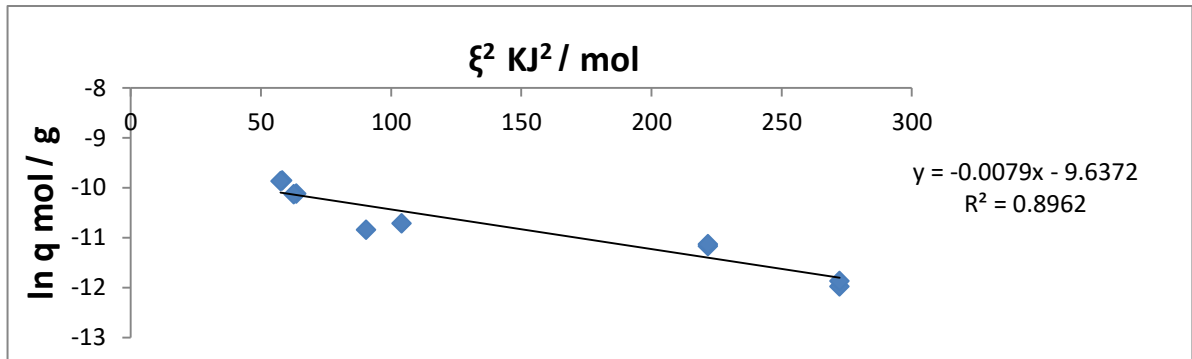


شكل رقم (8) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لايون النحاس على اسطح قشور الرز المنشط (ARH)
Figure (8) D-Requtation adsorption isotherm of Cu ion on ARH



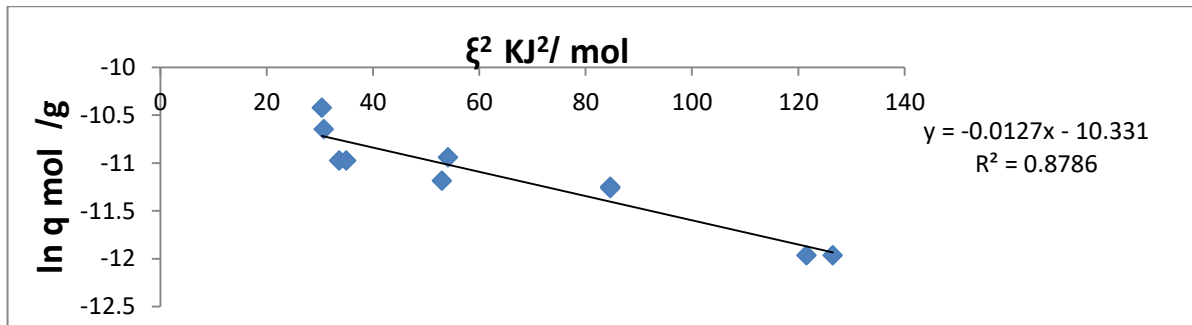
شكل رقم (9) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لأيون الكاديوم على اسطح قشور الرز المنشط (ARH)

Figure (9) D-Requation adsorption isotherm of Cd ion on ARH



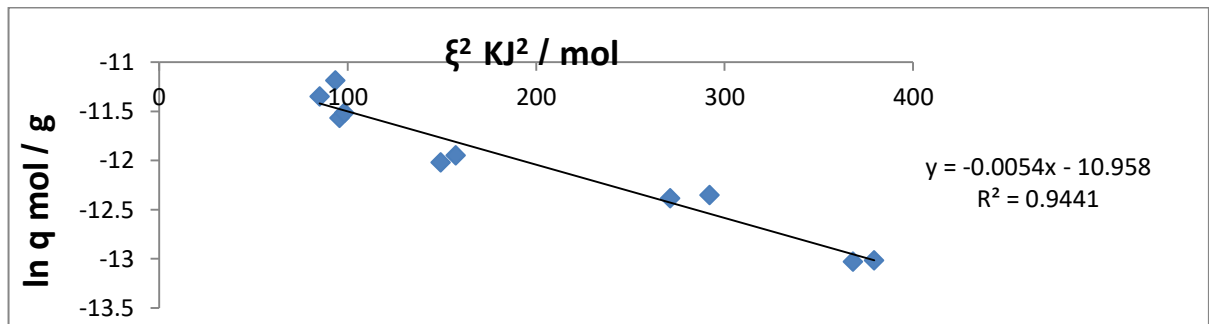
شكل رقم (10) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لأيون الزنك على اسطح قشور الرز المنشط (ARH)

Figure (10) D-Requation adsorption isotherm of Zn ion on ARH



شكل رقم (11) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لأيون النيكل على اسطح قشور الرز المنشط (ARH)

Figure (11) D-Requation adsorption isotherm of Ni ion on ARH



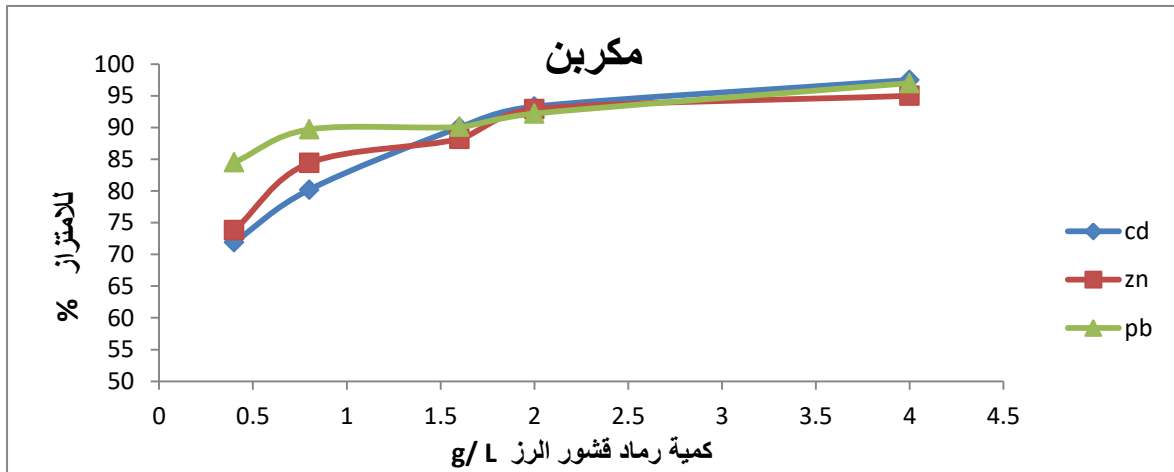
شكل رقم (12) الامتزاز الحراري لمعادلة D-R لأيون الرصاص على اسطح قشور الرز المنشط (ARH)

عن قابلية سطح الامتزاز (ARH) وكذلك اعلى الفه (affinity) لهذا السطح مع الايون في الازالة من المحاليل المائية وبالتالي الوصول الى اقصى امتزاز للأيونات قيد الدراسة مع اقل كمية من مادة الامتزاز. ومن هذا يمكن ان يتبين لنا المستوى الافضل (الاعلى كتله) من مادة الامتزاز والتي تعطي اقصى امتزاز للعنصر المدروس . وهذا ربما بسبب اعظم حجم مسام وسطح يمكن احرازه او الوصول اليه عند اعلى مستوى من الكتلة (4) . لذلك من خلال الشكل (14) يمكن ملاحظه ان تجاوز كتلة الامتزاز 1.6 gm / L لا يحصل معها تغير كبير في النسبة المئوية لامتزاز اينيوني الكاديوم والزنك و 0.8 gm / L لأيون عنصر الرصاص . وهذا بسبب حصول حالة التوافق للمواقع النشطة المتوفرة مع اعلى كتلة امتزاز وبالتالي انخفاض في المساحة السطحية الجاهزة للامتزاز اي ربما بسبب مرحلتين من امتزاز العنصر (سرعة في تكوين طبقة واحدة تبعثها مرحله الاستقرار Plateau) (3) . دلت النتائج على تفوق قشور الرز المكربنه (CRH) في ازالته لأيونات العناصر المدروسة قياسا بقشور الرز المنشطة (ARH) ، فعلى الرغم من معاملة قشور الرز ببعض المواد التي من شأنها ان تزيد مواقع الامتزاز النشطة ولغرض انتاج اسطح كبيرة جدا قد تتراوح بين g/ m (2000 - 300) وكذلك تزيل اللكنين والهيمسيليولوز وتقلل من تبلور السليلوز وتزيد من المسامية او المساحة السطحية (29) ، الا انها في الدراسة الحالية لم تحقق الغرض المطلوب ، بل على العكس من ذلك فقد اخفقت في الوصول الى كفاءه قشور الرز المكربنة للعناصر قيد الدراسة وتحت ظروف التجربة . يعتقد ان معاملة قشور الرز بحامض الستريك قد سبب تغطية لبعض المواقع الفعالة او ربما خلق مجاميع فعالة تكون

غير مفضلة من قبل العناصر المدروسة . ذكر (30) ان معاملة قشور الرز بحامض الستريك قد زاد من الشحنة السالبة ، الا ان امتصاص النحاس على تلك السطوح لم يتحسن . كذلك توصل (29) الى ان معاملة قشور الرز بحامض الهيدروكلوريك اظهرت انخفاض في السعة الامتزازية للكاديوم قياسا بقشور الرز غير المعاملة .

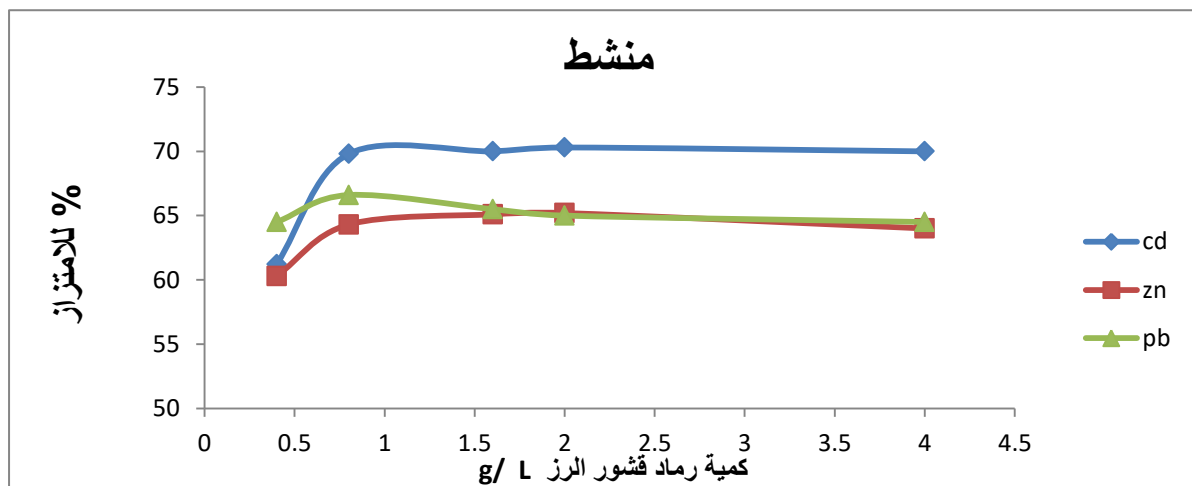
تعد دراسة كتلة مادة الامتزاز (adsorbent mass) امر ضروري في التعرف على كفاءه الامتزاز بسبب ان عملية الامتزاز بصورة عامة هي ظاهرة سطحية Surface phenomenon . ويلاحظ من الشكل (13) ان عملية امتزاز كل من اينيوني عنصر الكاديوم والزنك على اسطح قشور الرز المكربن (CRH) ازدادت مع زيادة كتلة مادة الامتزاز حيث تراوحت النسبة المئوية للامتزاز بين (71.4-97.5) لا يون عنصر الكاديوم (Cd^{+2}) وبين (75.8-96) لأيون عنصر الزنك Zn^{+2} مع تغير كتلة مادة الامتزاز من gm / L (0.4 - 4.0) على التتابع . وهذه اشارة الى زيادة كفاءة الامتزاز لهذين العنصرين على اسطح (CRH) مما يعني توفر المزيد من مواقع الامتزاز النشط ووجود اللفة العالية لهذين العنصرين للانجذاب مع مواقع الامتزاز وخاصة المجاميع الفعالة النوعية (14) . في حين انخفضت كفاءه الامتزاز نوعا ما لعنصر الرصاص pb^{+2} قياسا بالعنصرين السابقين اذ تراوحت النسبة المئوية للامتزاز لأيون عنصر الرصاص بين (84.5 - 94.0) مع تغير كتلة من gm / L (0.4 - 4.0) . من الشكل (13) يمكن القول ان امتزاز الرصاص قد وصل تقريبا الى اقصى امتزاز (Maximum) عند كتلة مادة الامتزاز 4 gm / L وبالتركيز المستخدم من العنصر (10ppm)

من خلال مقدار الميل في خط الامتزاز اذ يتبين ان هذا الخط اخذ في التسطح (انخفاض في الميل) مع زيادة مادة الامتزاز وصولا الى مستوى 4 gm / L وبالتركيز المستخدم من العنصر (10ppm) . في حين لا نشاهد هذه الحالة وبنفس النسبة مع اينيوني Cd^{+2} و Zn^{+2} اذ من الممكن لزيادة كتلة الامتزاز اكثر من 4 gm / L ان تكون لها القابلية في ازالة كمية اكبر من في العنصرين ولو بنسبة محدودة . يظهر من الشكل (14) النسبة المئوية للامتزاز للعناصر المدروسة على اسطح قشور الرز المنشطة (ARH) اذ يتبين في الزيادة الاولية لكتلة مادة الامتزاز هناك زيادة مرافقة في امتزاز ايونات العناصر Cd^{+2} و Zn^{+2} و pb^{+2} ولكن مع الاستمرار في زيادة كتلة مادة الامتزاز لم يلاحظ تغير في النسبة المئوية للامتزاز اذ من الممكن وصول حالة التغطية للمواقع السطحية للامتزاز الى مراحلها النهائية . حيث يستفاد من هذا الامر في اعطاء صورة



شكل (13) النسبة المئوية لامتزاز ايونات عناصر Cd^{+2} و Zn^{+2} و Pb^{+2} باختلاف كمية مادة الامتزاز (CRH)

Figure (13) Adsorption percentage of element ions Cd , Zn , and pb at different adsorption mass on CRH



شكل (14) النسبة المئوية لامتزاز ايونات عناصر Cd^{+2} و Zn^{+2} و Pb^{+2} باختلاف كمية مادة الامتزاز (ARH)

Figure (13) Adsorption percentage of element ions Cd , Zn , and pb at different adsorption mass on ARH

REFERENCES

المصادر

الاستنتاجات :

- 1- حسن , كاظم حسن (2014) . دراسة كفاءة رماد قشور الرز في خفض ملوحة مياه الري وتأثيرها في نمو نبات الذرة الصفراء (Zea Mays L) . رسالة ماجستير - كلية الزراعة - جامعة - البصرة

-Behnamfard , A. and M.M. Salarirad. (2009). Equilibrium and kinetic studies 2 on free cyanide adsorption from aqueous

تظهر من نتائج البحث اختلاف العناصر المدروسة في الفتها لسطوح قشور الرز المنشط والمكربن اعطت معادلة فراندلج ومعادلة دوبينين - رادوشيكفش وصف جيد لامتزاز العناصر المدروسة على اسطح قشور الرز

- Low , K.S. ; C.K.Lee ; A.C.Leo (1995) . Removal of metals from Electroplating wastes using banana pith . *Biores . Technol .* 51 (2-3) : 227- 231
- 13- Mansaray , K.G. and A.E.Ghaly .(1999). Physical and thermochemical properties of rice husk energy source , part A :Removal, Utiliz. *Envito.Effe.* 19:989-1004.
- Mohan , S.V. and J. Larthikeya . (1997) . Removal of Lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption on to activity charcoal *Envir. Pollu.* 97(1-2) : 183-187 .
- 15 - Mukoko , T. ; M. Mupa ; U. Guyo and F. Dziike , (2015) . Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent . *J. Envi . Anal . Toxi.* 7(8):1-12 .
- 16 - Nhapi , I. ; N.Banadda ;R.Murenzi ;C.B.Sekomo and U.G.Wali .(2011). Removal of heavy metals from industrial wastewater using rice husks . *Envir . Engin. J.* 4:170-180 .
- 17- Ngah , W . S . and M . A . K . M . Hanafiah . (2008) Removal of heavy metal from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbent A review . *J. Biore. Tech .* 99: 3935-3948 .
- Nguyen, V.T.(2011) . Rice husk ash as a mineral admixture for Ultra High Performance Concrete, Ph D thesis, Delft University, The Netherlands.
- Omar , H.A. and H. Moloukhia . (2008) . Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solution . *J. Hazard. Mater .* 157:242-246 .
- Saltali , K. ; A. Sari and M . Aydin. (2007) . Removal of ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality . *J. Haza. Mate.* 141: 258-263 .
- 21 -Seyed Naser A. and M. Yousefpour. (2008) . Spectroscopic Studies of Different Kind of RiceHusk Sample s Grown in North of Iran And the Extracted Silica by Using XRD, XRF, IR, AA and NMR solution by activated carbon . *J . Hazar.Mater.* 170:127-133.
- 3-Dash , R. R. ; C.Balomajumder and A . Kumar .(2009) . Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon . *Chem . Engi . J.* 146: 408-413 .
- 4- Deveci , H. ; E . Y . Yazici ; I. Alp and T . Uslu .(2006) . Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal- impregnated granular activated carbons . *Inter. J.Min. Proc.* ,79:198-208 .
- Fu , F. and Q . Wang . (2011). Removal of heavy ions from wastewaters : A Review . *J . Envi . Manag .* 92: 407-418 .
- 6-Garg , V.K. ; M.Banasal ; V.Garg and D.Singh .(2009) . Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste : A case study of rice husk . *J.Hazard Mater .* 162: 312-320 .
- Granados, C.D. and R.Venturini . (2008). Activated Carbons Obtained from Rice Husk: Influence of Leaching on Textural Parameters *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 4754-4757 .
- 8-Javed , S.H. ; S. Naveed ; N.Feroze ; M.Zafar and M.Shafaq . (2010) . Crystal and Amorphous silica from $KmnO_4$ treated and untreated rice husk . *J. qual . techn . manag .* 5(1) : 81-90 .
- Kalapathy , V. ; A. Proctor and J. Shults .(2000) . A simple method for production of pure silica from rice hull ash . *Bioresour . Technol.*73:257-262 .
- 10- Kilislioglu , A. and B. Bilgin. (2003) . Thermodynamic and kinetic investigation Of uranium adsorption amber lite IR-118H risen . *Applied and Isotopes* ,58:155-160 .
- 11- KCMPT, Kigali Conceptual Master Plan Draft . (2007) . Enlisting Condition Analysis , Ministry of Infrastructure ,Kigali , Rwanda

- chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. *J. Mater.Sci.* 22: 2457-2464 .
- Pavia , D.L. ; G. M. Lampman ; G . S. Kriz and J.R.Vyvyan.(2009) . 27 Introduction to spectroscopy . 4th Edition . Department of chemistry Western Washington University of Bellingham , Washington .
- 28 -Unlu , N. ; M. Ersoz. (2006) . Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions . *J. Haza. Mate.*136:272-280 .
- Wan Ngah , W.S. and M.A.K.M.Hanafiah .(2008). Removal of heavy ions 29from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents : A review .
- Wartell , L .H. and , W . E. Marshall . (2000) . Citric acid modified 30 agricultural by products as copper ion adsorbent . *Adva . Envir . Res.* 4:1-7.
- Techniques .*Eurasian journal of Analytical Chemistry* 3(3):298-306.
- Singh , N. and C. Balomajumder .(2015) . Removal of cyanide from aqueous 22 Parametric exPeriments : carbon Media by adsorption using AL-Activated , equilibrium , kinetics , and thermodynamic analysis . *Inte . J. Adva . Tech. Eng. Sci.* 3(1) : 23-33 .
- 23 - Syuhadah , N .S. and H . Rohasliney. (2012) . Rice Husk as Biosorbent : Areview . *Heal . Envi . J.* 3 (1) : 89-95 .
- 24 -Srivastava , N.K. and C.B.Majumder .(2008). Novel biofiltration methods For the treatment of heavy metals from industrial wastewater . *J.Hazard Mater .,* 151:1-8.
- Pamos , L. ; R.B.Lacome and L.A.A. Rodriguez . (2005) . Adsorption of 25 cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Sep. Purif . Technol.* 45:41-49 .
- Patel, M. ; A. Karera and P. Prasanna (1987) . Effect of thermal and 26