استخدامات الطين النانونية في المعالجة البيئية للمياه: دراسة العوامل البيئية و الديناميكا الحركية و الحرارية

أحلام عبدربه محسن البلادي

رسالة مقدمة لاستكمال متطلبات درجة الماجستير في العلوم

(كيمياء/ كيمياء فيزيائية)

إشراف

د. سامية عبدالحميد كوسه د. محمد عبدالسلام

كلية العلوم

جامعة الملك عبدالعزيز

جدة – المملكة العربية السعودية

١٤٣٨ هـ - ٢٠١٧م

استخدامات الطين النانونية في المعالجة البيئية للمياه: دراسة العوامل البيئية و الديناميكا الحركية و الحرارية

أحلام عبدربه محسن البلادي

المستخلص

الهدف من هذه الرسالة هو علاج المياه الملوثة بالملوثات العضوية. مثل صبغة البرتقال (Orange G)، وذلك باستخدام طريقتين مختلفتين، الامتزاز باستخدام الطين النانوية (nanoclays)، والتكسير الضوئي باستخدام أكسيد الزنك الطينية النانوية المتناهية في الصغر والتي من المتوقع واثبتت بالتجربة أنها تمتلك كفاءة عالية وثبات حراري ومساحة سطح كبيرة جدا، وبالتالي جذبت اهتماما كبيرا في العديد من التطبيقات.

استخدمت أنواع مختلفة من الطين النانوية لدراسة استخدام طريقة الامتزاز لإزالة صبغة البرتقال (Orange G dye) من محلول مائي محضر في المختبر وعينات مياه حقيقية، وأظهرت النتائج أن سطح الطين النانوية المحسنة والمطورة ب octadecylamine (ODA Nanoclay) أعطت أعلى نسبة كفاءة لإزالة الصبغ عن طريق الامتزاز. تم دراسة سطح الطين النانوية المحسنة والمطورة ب ODA Nanoclay باستخدام تقنيات مختلفة وأظهرت النتائج أن ODA Nanoclay لديها تراكيب طبقية على شكل طبقات شفافة، وعند حساب مساحة السطح عن طريق جهاز قياس مساحة السطح (BET) وجد أن مساحة السطح تساوي $1٦,٣٨M^2g^{-1}$. و أظهرت دراسة الامتزاز أن الطين النانوية المحسنة تستطيع إزالة معظم صبغة OG خلال دقائق قليلة، مع سعة امتزاز مقدارها ٣٩,٤ mg/g في الظروف المحيطة. كما أظهرت النتائج أيضا أن تفاعل صبغة البرتقال مع الطين النانوية المحسنة كان الالكتروستاتيكي في طبيعته ويعتمد إلى حد كبير على الأس الهيدروجيني للمحلول. وتمت دراسة عملية امتزاز صبغة البرتقال على الطين النانوية المحسنة حركيا وديناميكيا وكشفت النتائج مدى ملاءمة نتائج عملية الامتزاز حركيا للتفاعل من الدرجة الثانية الكاذب لوصف عملية الامتزاز مقارنة مع النماذج الحركية الأخرى. أيضا، كانت عملية الامتزاز تلقائية، ماص للحرارة في

طبيعته، مع تغير موجب في العشوائية مما يدل على الزيادة في درجات الحرية عند الالتقاء بين السطح الصلب والسائل. بعد ذلك تم دراسة إمكانية تطبيق الطين النانوية المحسنة ODA Nanoclay لامتصاص صبغة OG باستخدام ست عينات مياه طبيعية تم جمعها من مناطق مختلفة، وأظهرت النتائج كفاءة عالية للطين النانوية المحسنة nanoclay المقترحة.

بعد ذلك تم دراسة عملية تكسير الضوئي للصبغة البرتقالية (Orange G dye) عن طريق استخدام جزيئات أكسيد الزنك المتناهية في الصغر ($ZnO\ NP_S$) مع الطين النانوية. حيود الأشعة السينية (XRD) والطاقة التشتت الأشعة السينية الطيفي (EDX) أظهرت وجود جزيئات أكسيد الزنك المتناهية في الصغر على شكل سداسي وتبعا لصور المجهر الإلكتروني (TEM)، تتجمع على شكل قضيب بأطوال مختلفة ويبلغ متوسط قطرها حوالى ٢٥ نانومتر. وقد تم خلط جزيئات أكسيد الزنك المتناهية في الصغر مع أنواع مختلفة من الطين النانوية واستخدمت لدراسة عملية التكسير الضوئي للصبغة (Orange G dye) في المحلول، وأظهرت النتائج أن أكسيد الزنك الطينية النانوية المتناهية في الصغر (ZnO/HS) له أعلى نسبة كفاءة في الإزالة. بعد ذلك تم دراسة تأثير الظروف البيئية المحيطة مثل نسبة كتلة المركب المتناهي في الصغر، مدة الاتصال، درجة الحامضية ودرجة الحرارة للمحلول وأشارت النتائج أن نسبة الكتلة ٣:٤٧ كان الأفضل فعالية للتحلل الضوئي مع كتلة أكثر من ١٠٠ ملغ، ودرجة حامضية أقل من ١٢ في خلال ساعتين، ويسرع التحلل الضوئي عن طريق زيادة درجة حرارة المحلول. تم دراسة حركية التحلل الضوئي لصبغة OG تحت الأشعة فوق البنفسجية وضوء الشمس المباشر وأظهرت النتائج أنه يتبع التفاعل من الدرجة الاولى في نموذج النظام الحركي، وأظهر اشعاع الصبغة OG تحت أشعة الشمس المباشرة أعلى معدل ثابت بالمقارنة مع الأشعة فوق البنفسجية، والتي بينت مدى ملاءمة أكسيد الزنك الطينية النانوية المتناهية في الصغر لاعتبارها حفاز ضوئي لتحلل ضوئي لصبغة OG تحت أشعة الشمس المباشرة. أظهرت دراسة الديناميكا الحرارية أن قيمة الطاقة الحرة لجيبس (ΔG) السالبة، والقيم الإيجابية للإنثالبي (ΔH)، والعشوائية (ΔS) أشارت إلى أن التكسير الضوئي للصبغة البرتقالية OG عن طريق أكسيد الزنك الطينية النانوية المتناهية في الصغر في محلول مائي هي عملية يحركها العشوائية. وأخيرا، تم استخدام أكسيد الزنك الطينية النانوية المتناهية في الصغر في التحلل الضوئي للصبغة البرتقالية OG باستخدام عينات مختلفة من المياه البيئية وأظهرت النتائج كفاءة عالية لأكسيد الزنك الطينية النانوية المتناهية في الصغر لإزالة صبغة OG من جميع العينات.

Applications of Nanoclays for Environmental Remediation in Water: Environmental Factors, Kinetics, and Thermodynamics Study

By

Ahlam Abdraboh Mohsen AL-Beladi

A thesis submitted for the requirements of Master of Science (MSc) Degree (Physical Chemistry)

Supervised By

Dr. Samia A. Kosa

Dr. Mohamed Abdel Salam

FACULTY OF SCIENCE

KING ABDULAZIZ UNIVERSITY

JEDDAH-SAUDI ARABIA

1438H- 2017G

Applications of Nanoclays for Environmental Remediation in Water: Environmental Factors, Kinetics, and Thermodynamics Study

Ahlam Abdraboh Mohsen AL-Beladi

ABSTRACT

The target of this thesis is remediation of polluted water from organic pollutants; such as Orange G dye, using two different methods, adsorption using nanoclays, and photocatalytic degradation using ZnO nanoparticles/nanoclay nanocomposite. They have been predicted and experimentally proven to possess exceptional high chemical and thermal stability and a large specific surface area, and thus have attracted great attention in many applications.

Different nanoclays were used to study the adsorptive removal of Orange G dye (OG dye) from the model and real water samples, and the results showed that Montmorillonite nanoclay surface modified with octadecylamine (ODA nanoclay) had the highest adsorptive removal efficiency. ODA nanoclay was characterized using different techniques and the results showed that ODA nanoclay has plate-like layered transparent structure, and the calculated BET specific surface area was found to be 16.38 m^2g^{-1}. Adsorption study showed that ODA nanoclay could remove most of the OG dye within few minutes, with adsorption capacity of 39.4 mg/g at ambient conditions. The results showed also that the interaction of the OG dye with the ODA nanoclay was electrostatic in nature and greatly depends on the pH of the solution. The adsorptive removal of OG dye on ODA nanoclay was explored kinetically and thermodynamically, and the results revealed the suitability of the pseudo-second-order kinetic model for describing the adsorption process compared with other kinetic models. Also, the adsorption process was spontaneous, endothermic in nature, and positive entropy change indicated the increase in the degree of freedom at the solid–liquid interface. The applicability of the ODA

nanoclay for the adsorption of OG dye was explored using six different environmental water samples collected from different origin, and the results revealed the high efficiency of the proposed nanoclay.

The photocatalytic degradation of the OG dye was investigated using zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) and its nanocomposite with nanoclay. XRD, EDX showed the presence of hexagonal wuartzite ZnO NPs, which according to the TEM images were agglomerated, rod in shape with different lengths and an average diameter of 25 nm. The ZnO NPs were mixed with different nanoclays, and used for the photocatalytic degradation of the OG dye in solution, and the results revealed that ZnO NPs/halloysite nanoclay (ZnO/HS) nanocomposite had the highest removal efficiency. The effect of environmental conditions such as ZnO NPs to halloysite nanoclay mass ratio, ZnO/HS nanocomposite mass, contact time, solution pH and temperature were investigated. The results showed that the mass ratio of 3:47 had the optimum photodegradation efficiency, with a mass more than 100 mg, at any pH value lower than 12, within 2 hrs, and the photodegradation enhanced by increasing the solution temperature. The kinetics of the photodegradation of the OG dye under UV irradiation and direct sunlight was investigated was found to follow the first order rate kinetic model, and the irradiation of the OG dye under direct sunlight showed a higher rate constant compared to UV irradiation, which indicated the suitability of the ZnO/HS nanocomposite as a photocatalyst for the photocatalytic degradation of OG dye under direct sunlight. The thermodynamics study showed that the negative value of ΔG, and positive values of ΔH, and ΔS suggested that the photocatalytic degradation of OG dye by ZnO/HS nanocomposite photocatalyst from aqueous solution is an entropy-driven process. Finally, ZnO/HS nanocomposite photocatalyst was used for the photocatalytic degradation of OG dye was explored using different environmental water samples and the results showed the high efficiency of the ZnO/HS nanocomposite for the removal of OG dye, for all samples.