تحضير وتوصيف النحاس فيريت والزنك فيريت كمواد مازة لإزالة النترات من الماء

إعداد الطالبة: نجلاء سعد بن سحمان

اشراف الدكتورة: أسماء عبد الله العثمان

جامعة الملك سعود-كلية العلوم-قسم الكيمياء العامة

الفصل الدراسي الثاني 1437 – 1438هـ

للتواصل : 433202175@student.ksu.edu.sa

كلية العلوم

قسم الكيمياء

ملخص البحث

هذه الدراسة عنيت بتحضير مادتين مازتين, النحاس فيريت $CuFe_2O_4$ والزنك فريت $ZnFe_2O_4$. حضرت المادتين باستخدام طريقتين كيميائيتين, طريقة تفاعل الحالة الصلبة "Solid State Reaction" لأملاح كبريتات المعادن، وطريقة الأوكسالات "Oxalate method" باستخدام كلوريدات المعادن. السلوك الحراري للبادئات تم تتبعه باستخدام تقنية التحليل الحراري TGA، البادئات والمواد الناتجة تم توصيفها باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR وحيود الأشعة السينية XRD. دراسة سطح المواد تم باستخدام التصوير المجهري SEM وتحليل العناصر EDS

المقدمة

توجد النترات في مياه الشرب الجوفية بصورة طبيعية ولكن زيادة تركيزها عن 3 ملغم / لتر تشير إلى حدوث تلوث والحد الأقصى لمستوى تلوث النترات بحسب وكالة حماية البيئة 10 ملغم / لتر للحماية ضد متلازمة الطفل الأزرق. [1, 2]

وتكمن خطورة النترات عند اختزالها وتحولها إلى نتريت داخل جسم الإنسان ويتحول النتريت إلى نتروزامين وبالتالي تسبب السرطان. [2] أجريت العديد من الدراسات لإزالة النترات من الماء بدرجات وتكلفة متفاوتة بطرق عديدة ومنها: نزع النيتروجين كيمائيا, التبادل الأيوني, التحليل الكهربائي, التناضح العكسي وهنالك طريقة نزع النيتروجين بيولوجيا وأثبتت فاعليتها أكثر من الطرق السابقة [3] وأيضا تستخدم أكاسيد المعادن كمواد مازة [4], واستخدم الاسبينل فريت وهو نوع هام من أكاسيد المعادن المحتوية على ايونات الحديد ولها الصيغة العامة $M^{+2}Fe^{3+}{}_2O_4$ عند M=(Mg^{2+}, Mn^{2+} , Zn^{2+} Fe^{2+},Ni^{2+} ,Co^{2+}) وكان الخيار الأول لمعالجة المياه بسبب الخصائص الفيزوكيميائية وتشمل نسبة السطح إلى معدل الحجم عالي وحجمها النانومتر بالإضافة إلى صفاتها المغناطيسية. [5] كثفت الدراسات في السنوات الأخيرة على الجسيمات النانوية للفريت اسبينل ويعود السبب لخصائصها المغناطيسية والكهربائية. [6]

ومركبات الفريت اسبينل لها أهمية وعدة تطبيقات فهي تدخل في أجهزة الاستشعار وفي التشخيصات الطبية وامتصاص المايكروويف والتصوير بالرنين المغناطيسي وفي وحدات التخزين . [7,8]

والطرق العامة لتحضير هذه المواد المازة عديدة ومنها طرق الصل–جل والترسيب المشارك [1], وطريقة الأوكسالات [9]

الهدف من هذا الدراسة هو تحضير مادتين مازتين الزنك فريت والنحاس فريت بطريقة الأوكسالات وطريقة تفاعل الحالة الصلبة وذلك لإزالة النترات من الماء ودراستها بأطياف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الوزني الحراري, حيود الأشعة السينية, المجهر الإلكتروني الماسح .

الطريقة العملية والمواد

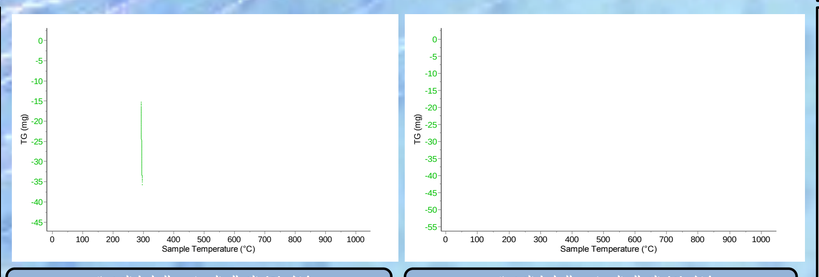
تحضير مادتين مازتين بطريقة تفاعل الحالة الصلبة"Solid state reaction":

وبنفس الطريقة تم تحضير المازالأخر وذلك باستخدام خليط من كبريتات الحديد مع كبريتات الزنك.

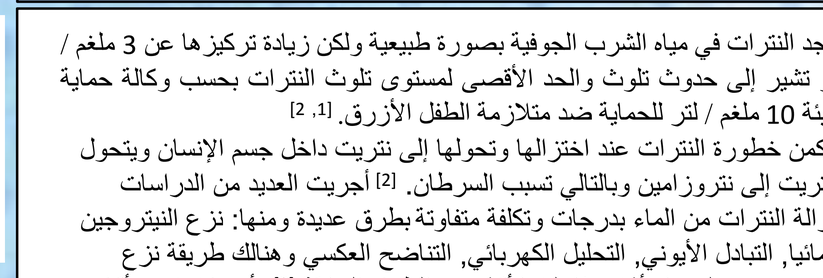
تحضير مادتين مازتين بطريقة الأوكسالات "Oxalate method":

أولا: تحضير المازالمكون من كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$ وكلوريد النحاس CuCl

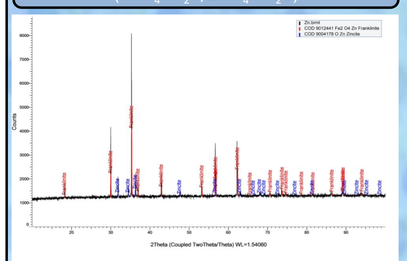
ثانيا: تحضير المازالمكون من كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$ وكلوريد الزنك الثنائي $ZnCl_2$:

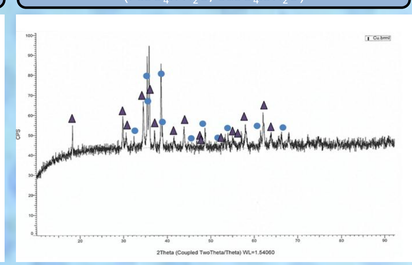


شكل (1) التحلل الحراري للخليط الفيزيائي ($FeSO_4.7H_2O/CuSO_4.5H_2O$)



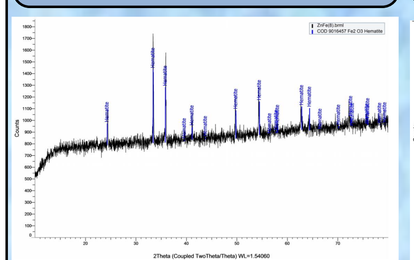
شكل (2) التحلل الحراري للخليط الفيزيائي ($FeSO_4.7H_2O/ZnSO_4.7\ H_2O$)

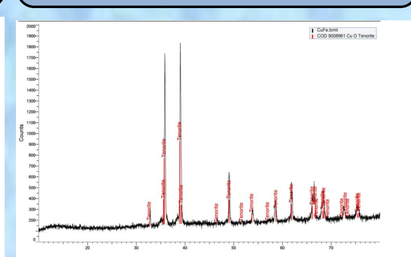




شكل (3) حيود الأشعة السينية لخليط من $CuSO_4\backslash FeSO_4$ بعد الكلسنة المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، خطوط تم ترميزها برمز ● وهي تعود لتكون أكسيد النحاس (Tenorite) وحزم النحاس فريت (cuprospinel) أسند لها الرمز▲.

شكل (4) حيود الأشعة السينية لخليط من $ZnSO_4\backslash FeSO_4$ بعد الكلسنة المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.





شكل (5) حيود الأشعة السينية للراسب المحضر من ($CuCl\backslash FeCl_3$) بطريقة الأوكسالات بعد الكلسنة

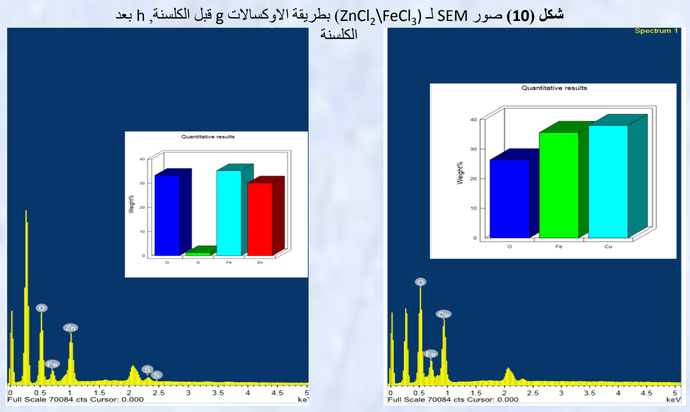
شكل (6) حيود الأشعة السينية للراسب المحضر من ($ZnCl_2\backslash FeCl_3$) بطريقة الأوكسالات بعد الكلسنة.

شكل (7) صور SEM للخليط الفيزيائي ($CuSO_4\backslash FeSO_4$)

شكل (8) صور SEM للخليط الفيزيائي ($ZnSO_4\backslash FeSO_4$)

شكل (9) صور SEM لـ ($FeCl_3\backslash CuCl$) المحضر بطريقة الأوكسالات

شكل (10) صور SEM لـ ($ZnCl_2\backslash FeCl_3$) بطريقة الاوكسالات g قبل الكلسنة, h بعد الكلسنة



شكل (11) تحليل العناصر للخليط الفيزيائي ($CuSO_4\backslash FeSO_4$) بعد الكلسنة .

شكل (12) تحليل العناصر للخليط الفيزيائي ($FeSO_4$ / $ZnSO_4$) بعد الكلسنة.

النتائج والمناقشة

دراسة السلوك الحراري:

درس السلوك الحراري للبادئات بواسطة TGA شكل (1, 2) وكانت النتائج كما في الجدول (1) أما المحصول السيراميكي المئوي الناتج من حرق الخليط الفيزيائي لـ($FeSO_4$ / $ZnSO_4$) = 42.68% و خليط من $FeCl_3$ و$ZnCl_2$ المحضر بطريقة الاوكسالات = 23.41%.

	المحصول السيراميكي المئوي من TGA	المحصول المئوي	وزن الناتج عمليا بالجرام	
الخليط الفيزيائي لـ($FeSO_4$ /$ZnSO_4$)	-	99	4.999 جرام	
خليط من $FeCl_3$ و $ZnCl_2$ بطريقة الاوكسالات	-	65.44	جرام2.268	
خليط الفيزيائي ($CuSO_4$ /$FeSO_4$)	46.75	85	4.276 جرام	
خليط من $FeCl_3$ و CuCl بطريقة الأوكسالات	61	40.82	1.052جرام	

جدول (1) يوضح وزن النتائج بالجرام, المحصول المئوي, والمحصول المئوي السيراميكي من منحنيات التحليل الوزني الحراري (TGA).

نتائج نموذج حيود الأشعة السينية:

1- بطريقة تفاعل الحالة الصلبة:

❖تطابق حرق الخليط الفيزيائي ($FeSO_4.7H_2O\backslash CuSO_4.5H_2O$) مع نموذج حيود الأشعة السينية لـ اسبينل $CuFe_2O_4$ وأكسيد النحاس CuO. شكل (3)

❖تطابق حرق الخليط الفيزيائي ($FeSO_4.7H_2O\backslash ZnSO_4.7H_2O$) مع نموذج حيود الأشعة السينية لـ الاسبينل $ZnFe_2O_4$ وأكسيد الزنك ZnO. شكل (4)

2-طريقة الأوكسالات:

❖بإستخدام بادئات كلوريدات المعادن (النحاس والحديد) تطابقت نتائج XRD مع أكسيد النحاس CuO بعد عملية الكلسنة شكل (5). أما قبل الكلسنة لم يظهر أي تطابق مع ICDD.

❖عند استخدام كلوريدات المعادن (الحديد والزنك) وبدراسة طيف حيود الأشعة السينية بعد الكلسنة تطابق مع نموذج حيود الأشعة السينية لـ Fe_2O_3 شكل (6). قبل الكلسنة لم تظهر أي مطابقة مع ICDD.

نتائج التصوير المجهري SEM و تحليل العناصر EDS:

1- بطريقة تفاعل الحالة الصلبة:

❖درس سطح الراسب للخليط الفيزيائي ($FeSO_4.7H_2O\backslash CuSO_4.5H_2O$) قبل الكلسنة و يلاحظ كما في الشكل (7, a) تكون طورين غير متجانسين. كان متوسط حجم الجسيمات 109.15 nm. وبعد الكلسنة شكل (7, b) يتضح وجود مادتين لعدم تجانس السطح ويؤكد ذلك نتيجة XRD. من حيث تحليل العناصر زيادة كمية النحاس كما في الشكل (11).

❖عند أخذ صورة للعينة للخليط الفيزيائي ($FeSO_4.7H_2O\backslash ZnSO_4.7H_2O$) قبل الكلسنة حيث لوحظ سطح غير متجانس شكل (8, c). وبعد الكلسنة يلاحظ وجود طورين ويتضح شكل الاسبينل ووجود جسيمات أخرى شبه كروية للزنك شكل (8, d).وأكد ذلك تحليل EDS كما في الشكل (12).

2- بطريقة الأوكسالات:

❖قبل كلسنة خليط مكون من كلوريد الحديد وكلوريد النحاس درس سطح العينة ولوحظ تكتل جسيمات الاوكسالات ولم تكن الحدود واضحة. تم قياس متوسط تكتل حيث بلغ 313.25 nm شكل (9, e), بعد الكلسنة ازدادت عملية التكتل وأصبحت حدود التكتل واضحة ومتفاوتة الأحجام وقدر متوسط أحجام التكتل بـ 566.5 nm شكل (9, f).

❖درس سطح العينة لخليط من كلوريد الحديد وكلوريد الزنك قبل الكلسنة وهوعبارة عن طور واحد والجسيمات لم تكن لها حدود شكل (10, g), وبعد كلسنة العينة وجود طورين وكتل مختلفة الأحجام شكل (10, h).

الاستنتاج

في طريقة تفاعل الحالة الصلبة استخدم بادئات أملاح كبريتات المعادن وتم تحضير النحاس فريت بالإضافة إلى أكسيد النحاس للماز الأول و الزنك فريت و أكسيد الزنك للماز الثاني. وأيضا تم دراسة سطح المازين بتقنية SEM حيث أظهرت تكون جسيمات نانوية ولكنها ليست نقية لوجود أكاسيد المعادن النانوية ويعود السبب لعيوب طريقة تفاعل الحالة الصلبة بينما في تجربة طريقة الأوكسالات لتحضير الأسبينل باستخدام بادئات كلوريدات المعادن فالبادئ كلوريد النحاس الأحادي مع كلوريد الحديد الثلاثي بوجود حمض الأوكسالات تكون مركب أكسيد النحاس بعد الكلسنة بدلا من الاسبينل. هذه تعتبر نتيجة ايجابية نظرا لإنتاج أوكسالات النحاس الأحادي الذي انتج أكسيد النحاس النانوي بعد عمليسة الحرق الذي بلغ متوسط أحجام التكتل بـ 566.5 nm والجدير بالذكر أن التكتل ما هو إلا عبارة عن تجمع لجسيمات نانوية أصغر قدرت بأن تكون أقل من 10 نانومتر. أما الماز الثاني كلوريد الزنك الثنائي مع كلوريد الحديد الثلاثي كون مركب أكسيد الحديد الثلاثي. بعد تفسير هذه النتائج نوصي بدراسة تأثير تغير البادئات وكذلك النسب المولية في تفاعلات الحالة الصلبة والأوكسالات على تكون الناتج النهائي وخواصه. كذلك نوصي بإستكمال الخواص الفيزوكيميائية للمواد المحضرة ودراسة امتزاز النترات وإزالته من الماء.

المراجع

1-GINA- ALINA, CRISTINA- IOANA, DIANA- LUCIANA (2012), 'Removal of Nitrate from Water by Two Types of Sorbents Characterization and sorption studies', *revista de chimie*, Vol.63, Iss. 3, PP 268-271.

2- https://www.epa.gov/nutrient-policy-data/estimated-nitrate-concentrations-groundwater-used-drinking , viewed 23 April

3-ARCHNA [1] ,SURINDER K.SHARMA [2],AND RANBIR CHANDER SOBTI [3](2012), 'Nitrate Removal from Ground Water: A Review', *E-Journal of Chemistry*, Vol 9, Iss.4, PP 1667-1675.

4-. العريفي, عبد الرحمن (ربيع الآخر 1414هـ), "تحضير واستخدام بعض أكاسيد المعادن في فصل بعض النظائر المشعة", (رسالة ماجستير غير منشورة), كلية العلوم, جامعة الملك سعود, الرياض.

5-D. Harikishore Kumar Reddy, Yeoung-Sang Yun (15 May 2016), 'Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?', *Coordination Chemistry Reviews*, Vol.315, Iss. 0010-8545, PP 90-111

6-Rohit Sharma, Prashant Thakur, Manoj Kumar, Nagesh Thakur, N.S. Negi, Pankaj Sharma, Vineet Sharma (November 2016), 'Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route', *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 684, 5, Iss. 0925-8388, PP 569-581.

7-K. Jalaiah, K. Vijaya Babu (1 February 2017), 'Structural, magnetic and electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 423, Iss.0304-8853, PP 275-280.

8- Rohit Sharma, Prashant Thakur, Manoj Kumar, Nagesh Thakur, N.S. Negi, Pankaj Sharma, Vineet Sharma (November 2016), 'Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route', *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 684, 5, Iss. 0925-8388, PP 569-581.

9- Natheer B. Mahmood, Emad K. Al-Shakarchi (2011), 'Three Techniques Used to Produce BaTiO3 Fine Powder', *Journal of Modern Physics*, Vol. 2,PP 1420-1428.