وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة ضمن إستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

التخصص: كيميـــاء تحليـلية

من إعداد:

الصديقي نور اليقين

حيداني منال

تحت عنوان:

النمذجة الجزيئية وتصميم معقدات تناسقية لإمتزاز الملوثات

نوقشت علنا يوم:2021/06/20

أمام لجنة المناقشة:

علاوي عبد الفتاح	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
زروقي حياة	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
دغموش مسعودة	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد مؤطرا
زنخري لويزة	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مقررا

السنة الجامعية:2020-2021

Ministére de l'enseignement supérieur et de la recherché scientifique

Université kasdi Merbah ouargla

Faculté des mathématiques et des sciences de la matiére

Département de chimie

Thése présentée en vue de l'obtention du diplôme de master en science

Option: chimie analytique

Présentée par :

Hidani manel

Seddiki Nour elyakine

Théme :

Moleculare modeling and desing of new coordination complexe for polluants adsorption

Soutenue publiquement le :20/06/2021

Devant le jury composé de :

Allaoui abdelfateh	**Professor lecturer(A)**	**Université kasdi merbah ouargla**	**Président**
Zerrouki hayat	**Professor lecturer(A)**	**Université kasdi merbah ouargla**	**Examinateur**
Dakmouche massaouda	**Professor lecturer(A)**	**Université kasdi merbah ouargla**	**Co-Encadreur**
Zenkhri louiza	**Professor lecturer(A)**	**Université kasdi merbah ouargla**	**Encadreur**

Annee universitare :2020-2021

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى أعز وأغلى إنسانة في حياتي.

إلى تلك التي أنارت دربي بنصائحها وكانت بحرا صافيا يجري يفيض الحب والبسمة.

إلى من زينت حياتي بضياء البدر وشموع الفرح.

إلى من منحتني القوة والعزيمة لمواصلة الدرب.

إلى من علمتني الصبر والاجتهاد إلى الغالية على قلبي :

"أمي"

إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشيء من أجل دفعي إلى طريق النجاح.

إلى من علمني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر إلى:

"أبي"

إلى نصفي الثاني أختي رحمها الله.

إلى من هم إنطلاقة الماضي وعون الحاضر وسند المستقبل إلى من حبهم يجري في عروقي أخي وإخوتي رعاهم الله.

إلى من حلقوا معي بعيدا لمعانقة نجاحي زينب،أمي الثانية ...

إلى من إرتشقت معهم كأس المحبة والأخوة والصداقة وكان لي معهم أغلى

الذكريات وأجمل اللحظات صديقاتي:أمينة،راغدة

نورالهدى،مروة،شيماء،نسرين،بثينة،أنفال،سارة،فوزية....

إلى كل من علمني حرف أهديهم هذا النجاح.

إلى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع إلى من تكاتفتا يد اليد ونحن نقطف زهرة تعلمنا إلى صديقتي:

"الصديقي نور اليقين"

"منال"

إهداء

إلى صانع ثقتي وكياني

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وصلاحها العلم والمعرفة.

إلى من مهد لي الطريق وحصد الأشواك عن دربي.

إلى من غرس بداخلي المثابرة وعلمني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر إلى :

"روح والدي الطاهرة"

إلى التي كلما راودني الحلم أرسم وجهها مع تفاصيل الحكاية.

إلى من ساندتني في صلاتها ودعائها.

إلى من سهرت الليالي تنير دربي وتشاركنني أفراحي وآلامي.

إلى معنى الحب والتفاني إلى أجمل ابتسامة في حياتي إلى أروع امرأة في الوجود :

"أمي الغالية"

إلى بسمة الحياة وسر الوجود ونبع العطاء والحنان :

"أمي الثانية"

إلى من بهم أكبر وعليهم أعتمد :إخوتي.

إلى سندي في الحياة :أخواتي العزيزات.

إهداء خاص إلى براعم العائلة.

إلى رفقاء دربي وصديقاتي: منال، نور الهدى، فريال، أشواق

ريان،نسرين،فوزية،وأخص بالذكر الغالية على قلبي مروة ...

إلى جميع صديقاتي في دفعة 2021

إلى من تحملت معي التعب والشقاء ورافقتني في إنهاء هذا العمل صديقتي: " حيداني منال"

إلى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني.

إليكم جميعا أهدي هذا العمل.

"نورالیقین"

شكر وتقدير

الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه وإمتنانه وأشهد أن لا إله إلا الله وحده لاشريك له تعظيما لشأنه وأشهد أن محمد عبده ورسوله الداعي إلى رضوانه صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه أجمعين.

بعد شكر لله تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذه المذكرة نتقدم بجزيل الشكر إلى من شرفتنا بإشرافها على هذه المذكرة إلى الدكتورة الفاضلة:

"د.زنخري لويزة"

التي لاتكفي كلمات الشكر لإيفاء حقها بتوجيهاتها العلمية وملاحظاتها القيمة طوال فترة إنجاز هذه المذكرة.

كما يشرفنا أن نتقدم بفائق الشكر والتقدير إلى السادة أعضاء اللجنة على قبولهم مناقشة هذه المذكرة ونخص بالذكر الأستاذ ***علاوي عبد الفتاح*** *رئيسا للجنة والأستاذة* ***زروقي حياة*** *مناقشة.*

كما نتوجه بجزيل الشكر والإمتنان للأستاذة ***دغموش مسعودة*** *مساعدة مؤطر.*

وندعو من المولى عز وجل أن يحفظهم ويرعاهم.

كما لاننسى أن نتقدم بالشكر والإمتنان إلى كل أساتذة وموظفي قسم الكيمياء كلية الرياضيات وعلوم المادة ونخص بالذكر الأستاذ الفاضل ورئيس قسم الكيمياء ***بلفار محمد الأخضر.***

وقبل أن نمضي نتقدم بأسمى آيات الشكر والإمتنان والتقدير للأستاذ الفاضل ***دوادي علي*** *و****ميهوب مزوز*** *على تقديم يد العون لنا وتزويدنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل.*

وختاما نتقدم بخالص الشكر والتقدير والإحترام إلى كل زملاء وزميلات دفعة الكيمياء التحليلية 2021 وإلى كل من مد لنا يد العون والمساعدة ومن حملهم قلبنا ولم يكتبهم قلمنا.

قائمة المختصرات

الرمز	معناه
Gd	عنصر الجادولينيوم
C_4O_4OH	حمض السكواريك
Q_e	كمية المادة الممتزة(mg/l)
x	كمية المادة الممتزة(mg/l)
C_e	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان (mg/l)
C_0	التركيز الإبتدائي للمادة الممتزة (mg/l)
v	حجم المحلول (l)
m	وزن المادة المازة (g)
MM	Modalisation Moleculaire
MQ	Methodes quantiques
MM	mecanique moleculaire
DM	Dynamique moleculaire

HDMTA	hexadecyltrimethyl ammonium
ODMBA	octadecyldimethylbenzyl ammonium
$Gd(NO_3)_3$	نترات الجادولينيوم
$C_4H_{10}N_2$	بيبيرازين(piperazine)
$C_4H_8N_2$	4,4 بيبيريدين(Bipyridine4,4)
$C_{12}H_{10}N_2$	1,2–ثنائي (4– بيريديل) إيثيلان (1,2–Di–(4–pyridyl)ethylene

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
	الفصل الأول	
1	جدول يلخص المضمون	**26**
	الفصل الثاني	
2	المرتبطات التي تم بها الإمتزاز	**40**
3	الملوثات المقترحة	**41**
	الفصل الرابع	
4	طول سلسلة ثلاثي كلوريد الزرنيخ	**51**
5	طول سلسلة الديوكسين	**52**
6	طول سلسلة أزرق الميثيلين	**54**

قائمة الصور

الرقم	العنوان	الصفحة
	الفصل الأول	
1	رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز	**11**
2	منحنيات نماذج إيزوتارم الإمتزاز	**17**
	الفصل الثاني	
3	منحنيات إيزوتارم الإمتزاز المواد النانومية المرنة	**35**
	الفصل الثالث	
4	جهاز الحاسوب LENOVO	**38**
5	جهاز الحاسوب hP	**38**
6	برنامج Marcury	**43**
7	برنامج Avogadro	**43**
8	برنامج Chemsketch	**44**
	الفصل الرابع	
9	البنية الجزيئية للمركب	**47**
10	إسقاطات الوحدة الجزيئية على المحاور(c)أ، (a)ب، (b)ج	**47**
11	الخلية الأساسية للمركب	**48**
12	إنتشار المركب على طول المحور a	**48**
13	إنتشار المركب على طول المحور c	**49**
14	أبعاد المسامات	**49**
15	التفاعل التصوري في وجود البيبيرازين	**50**
16	مخطط تعديل المركب بالبيبيرازين	**51**
17	التفاعل التصوري في وجود4,4بيبيريدين	**52**
18	مخطط لتصور تعديل المركب ب4,4 بيبيريدين	**53**
19	التفاعل التصوري في وجود 1,2-ثنائي(4-بيريديل)إيثيلان	**53**
20	مخطط لتصور تعديل المركب ب1,2-ثنائي(4-بيريديل)إيثيلان	**54**

21	طول سلسلة البيبيرازين	**55**
22	آلية الإمتزاز المقترحة لإمتزاز ثلاثي كلوريد الزرنيخ	**56**
23	النمذجة الجزيئية للمركب في وجود البيبيرازين	**56**
24	طول سلسلة 4,4بيبيريدين	**57**
25	آلية الإمتزاز المقترحة لإمتزاز الديوكسين	**58**
26	النمذجة الجزيئية للمركب في وجود 4،4 بيبيريدين	**58**
27	طول سلسلة 2،1- ثنائي(4-بيريديل)إيثيلان	**59**
28	النمذجة الجزيئية للمركب في وجود 2،1-ثنائي(4-بيريدل) إيثيلان.	**60**

الفهرس

المحتوى	الصفحة
إهداء	
شكر وتقدير	
قائمة المختصرات	
قائمة الجداول	
قائمة الصور	
الفهرس	
مقدمة عامة	1
الهدف والإشكالية	2
الجزء النظري	
الفصل الأول	
عموميات حول التلوث والإمتزاز والنمذجة ومفاهيم عامة وأساسية	
الجزء الأول: عموميات حول التلوث والإمتزاز	
تمهيد	7
1-التلوث	7
1-1 تعريف التلوث	7
1-2 أصناف التلوث	7
1-2-1 حسب المصدر	7
1-2-2 حسب الملوث	8
1-3 أنواع التلوث	8
1-4 تلوث المياه	8
1-5 ملوثات الماء	8
1-6 مصادر تلوث المياه	9
1-7 أنواع تلوث المياه	9
2-الإمتزاز	10

2-1 نبدة تاريخية عن الإمتزاز	**10**
2-2 مفهوم الإمتزاز	**10**
2-3 أنواع الإمتزاز	**11**
2-3-1 الإمتزاز الفيزيائي	**12**
2-3-2 الإمتزاز الكيميائي	**12**
2-4 تأثير درجة الحرارة على نوعي الإمتزاز	**12**
2-5 آلية الإمتزاز	**12**
2-6 العوامل المؤثرة على على عملية الإمتزاز	**13**
2-7 أهمية الإمتزاز	**14**
2-8 مجالات تطبيق الإمتزاز	**15**
2-9 مفهوم المادة المازة	**15**
2-10 الإمتزاز من المحاليل	**15**
2-11 إيزوتارم الإمتزاز	**16**
2-12 نماذج إيزوتارم الإمتزاز	**16**
الجزءالثاني: النمذجة ومفاهيم عامة وأساسية	
3-النمذجة الجزيئية	**20**
3-1 طرق النمذجة الجزيئية	**20**
3-2 أهداف النمذجة الجزيئية	**20**
4-الكيمياء اللينة	**21**
5-المعقدات	**21**
6-المرتبطات	**21**
7-الرابطة الهيدروجينية	**22**
8-ذرة Gd	**22**
9-الأحماض	**22**
9-1-حمض السكواريك	**22**
10-الأمينات	**23**
11-مضمون المذكرة	**24**
خلاصة	**27**

الفصل الثاني **دراسات سابقة**	
تمهيد	**29**
1-تعديل أداء المواد بواسطة التعديل الجزيئي	**29**
1-1 تعديل الكلينوبتيلوليت لتطبيقها في إمتزاز الملوثات	**29**
1-2 تعديل الكلينوبتيلوليت لتطبيقها في إمتصاص الكادميوم والرصاص	**32**
1-3 تعديل الكلينوبتيلوليت لتطبيقها في إمتزاز الكرومات	**33**
2-نمذجة إمتزاز الجزيئات	**34**
2-1 نمذجة الإمتزاز في مادة نانومية مرنة	**34**
خلاصة	**35**
الفصل الثالث **المواد والأدوات التجريبية**	
تمهيد	**38**
المواد والأدوات المستخدمة	**38**
1-جهاز الحاسوب	**38**
2-ملف المعطيات البلورية Cif	**39**
3-المركب	**39**
4-المرتبطات	**39**
5-الملوثات	**40**
6-المنصات المعلوماتية	**42**
6-1 Mercury	**42**
6-2 Avogadro	**43**
6-3 ChemSketch	**44**
6-4 Note pad^{++}	**44**
خلاصة	**44**
الفصل الرابع **النموذج التصوري والنمذجة الجزيئية**	
تمهيد	**46**
1-وصف المركب	**46**

1-1 الجزيء والبنية الجزيئية	**46**
1-2 الخلية الأساسية	**47**
1-3 الشبكة البلورية	**48**
2-التصور النظري للمركب $Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4$	**49**
2-1 التفاعل التصوري	**50**
2-1-1 في وجود البيبيرازين	**50**
2-1-1-1 تصور تعديل المركب بالبيبيرازين لإمتزاز ثلاثي كلوريد الزرنيخ	**50**
2-1-2 في وجود 4,4 بيبيريدين	**51**
2-1-2-1 تصورتعديل المركب ب 4,4 بيبيريدين لإمتزاز الديوكسين	**52**
2-1-3 في وجود1,2 ثنائي (4-بيريديل) إيثيلان	**53**
2-1-3-1 تصور تعديل المركب ب 1,2- ثنائي (4-بيريديل) إيثيلان لإمتزاز أزرق الميثيلين	**54**
3-التصور بالنمذجة	**55**
3-1 النمذجة الجزيئية للمركب	**55**
3-2 النمذجة الجزيئية للبيبيرازين لإمتزاز ثلاثي كلوريد الزرنيخ	**55**
3-3 النمذجة الجزيئية ل 4,4 بيبيريدين لإمتزاز الديوكسين	**57**
3-4 النمذجة الجزيئية ل 1,2 -ثنائي (4-بيريديل) إيثيلان لإمتزاز أزرق الميثيلين	**59**
خلاصة	**60**
خلاصة عامة	**61**
ملخص	**63**
قائمة المراجع	**67**

مقدمة:

يعاني عالمنا من عدد كبير من المشكلات أهمها مشكلة التلوث، حيث إزدادت الملوثات العضوية واللاعضوية الناجمة عن الإنفلاتات الغازية والسائلة والصلبة المختلفة من العمليات الصناعية وإستخدام الأسمدة والمبيدات والمواد الكيماوية وغيرها. ويعد تلوث البيئة المائية من أكثر الظواهر خطورة في العالم، حيث يسبب هذا التلوث في جعل المياه غير قابلة للإستخدام.[1،2،3]. فقد أصبحت عملية البحث عن تقنيات إزالة هذه الملوثات من المهام الحيوية والضرورية فمن بينها الإمتزاز.

الإمتزاز هو عملية معالجة مناسبة تماما لإزالة مجموعة من المركبات السامة من بيئتنا. يستخدم بشكل رسمي في معالجة الماء والهواء [4] حيث يحدث فيه تراكم على السطوح المازة [5] ويعتبر من التقنيات المتطورة باهضة الثمن.

وللتأكد والتخلص السريع من التلوث لجأ الكيميائيون إلى التجارب النظرية (النمذجة الجزيئية) حيث تمكنوا من تطبيق جهاز الكمبيوتر في المجال الكيميائي لنمذجة الهياكل الجزيئية للمركبات الكيميائية المعقدة، وهكذا أصبحت النمذجة الجزيئية شيئا فشيئا تقنية جديدة لفهم الظواهر الكيميائية وأداة للعمل في مجال الكيمياء [6].

النمذجة الجزيئية هي محاكاة وتطبيق للأساليب النظرية والحسابية لحل المشاكل التي تنطوي على البنية الجزيئية والتفاعل الكيميائي والنشاط البيولوجي [7]، حيث تمكننا من إعطاء نموذج لجزيء من خلال برامج تثبت في جهاز الحاسوب، وتمكننا من إعطاء معلومات حول هندسة وشكل الجزيء وطول الروابط بالإضافة إلى تحديد بنية وطاقة الجزيئات، كما تهتم النمذجة في ميدان الكيمياء العضوية بالفاعلية والبنية الجزيئية، ولإستعمال هذه التقنية يجب فهم البرامج المتوفرة والجاهزة من أجل الحاسوب.

تساعد هذه البرامج الكيمائيون كي يكونوا قادرين على التنبؤ والتأكد أو إعادة تفسير التجربة بإستخدام النمذجة الجزيئية وفي الواقع مثابرة الباحثين ولاسيما قوة مواردهم الحاسوبية تلعب لصالح الكيمياء النظرية ومجال تطبيقها [6].

وعلى إثر هذا سنعتمد في هذا العمل على النمذجة الجزيئية لمركب كيميائي قصد التخلص من بعض الملوثات ومعرفة أهمية النمذجة الجزيئية في هذه الدراسة ولغرض تسهيلها قسمنا هذا العمل إلى أربع فصول منقسمة إلى جزئين مختلفين حيث أن:

- الجزء النظري:

✓ الفصل الأول بعنوان عموميات حول التلوث والإمتزاز والنمذجة الجزيئية ومفاهيم عامة وأساسية.

✓ الفصل الثاني أخذ عنوان دراسات سابقة.

- الجزء التجريبي:

✓ الفصل الثالث معنون تحت المواد والأدوات التجريبية.

✓ الفصل الرابع كان بعنوان التفاعل التصوري والنمذجة الجزيئية.

الهدف و الإشكالية

الهدف :

يظهر الهدف في هذا العمل من خلال الرغبة في التخلص من التلوث والملوثات وذلك عن طريق نمذجة وتعديل مركب ومحاكاة للتفاعلات الكيميائية.

الإشكالية:

الطبيعة هي سر جمال الحياة إلا أنها تتعرض إلى تلوث كبير تسببه مواد تدعى بالملوثات فتؤثر سلبا على الكائنات الحية والبيئة بصفة عامة.

ولهذا التحدي الكبير الذي نواجهه هو إيجاد مركب أو مادة تمتز لنا هذه الملوثات مما يسمح ويسهل لنا التخلص منها.

وعلى ضوء هذا التحدي أكتشفت النمذجة الجزيئية لمركب يسمح لنا بالتخلص من هاته الملوثات.

فكيف تتم هذه النمذجة ؟ وماهي أهم الآليات والبرامج والطرق التي تساعد في ذلك؟

الجزء النظري

الفصل الأول :

عموميات حول التلوث والإمتزاز والنمذجة ومفاهيم عامة وأساسية

الجز ء الأول:

عموميات حول التلوث والإمتزاز

تمهيد:

يعد التلوث من الظواهر الكارثية التي تغزو عالمنا حاليا وبهدف القضاء عليها تطرق العلماء إلى إستخدام وإكتشاف النمذجة الجزيئية للإمتزاز وهي من إحدى الطرق المساهمة في التخلص من التلوث .

وعلى ضوء هذا سنتطرق في هذا الفصل إلى تقديم مفهوم حول التلوث والإمتزاز والنمذجة.

1- التلوث:

1-1 تعريف التلوث:

التلوث هو إدخال ملوثات في البية[8] تحدث تغير كمي أوكيفي على عنصر أو أكتر من عناصر البيئة. فالتغير الكيفي ينشأ من إزدياد غازات الكربون في الجو بصورة واضحة جراء التقدم الصناعي الذي حوّل مادة الكربون إلى حالة غازية ضارة، أما التغير الكمي فهو ينشأ عن تغير كمية بعض المواد في مجال معين[10،9].

كما يعرف أيضا بأنه إختلال وتغير في النسب الطبيعية للمواد والعناصر الموجودة في البيئة وذلك بإدخال غازات أو إشعاعات أو مواد نووية مثل: اليورانيوم والزئبق والرصاص.[9]

1-2 أصناف التلوث :

1-2 -1 حسب المصدر:

- التلوث الطبيعي: هو الذي يحدث بسبب الظواهر الطبيعية مثل الغازات الخانقة التي تحملها البراكين أو آثار الزلزال والصواعق والفيضانات وغيرها...[9]
- التلوث الصناعي: نجد مصدر هذا التلوث في أنشطة الإنسان الصناعية والزراعية وغيرها...[9]

1-2-2 حسب نوع الملوث:

- التلوث الكيميائي: ويشمل المواد الكيميائية بحالتها الغازية والسائلة والصلبة التي تتفاعل بفاعليتها أو سميتها أو قابليتها للإنفجار كما يضم المواد المعدنية والعضوية والبيوكيميائية.[9،11]
- التلوث الفيزيائي: يصدر من المصانع الضخمة والإشعاع المؤين،والتسخين الصناعي للبيئة المحيطة بسبب مصدر الدفء التكنولوجي[9،11].
- التلوث البيولوجي: يشمل البكتيريا والكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض والمخلفات البشرية التي تجعل الهواء غير صالح والمياه غير نقية والتربة الزراعية غير صالحة للزراعة.[9،11]

1-3 أنواع التلوث:

- تلوث الهواء.
- تلوث التربة .
- تلوث الماء.[9]

1-4 تلوث المياه:

هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي في نوعية الماء بطريقة مباشرة أو غير مباشرة كما يعرف بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي ويؤثر سلبا على الكائنات الحية أو يجعل المياه غير صالحة للإستخدمات المطلوبة .[12،13]

1-5 ملوثات الماء:

تنقسم المواد التي يمكن لها تلويث الماء إلى ثماني مجموعات وكل منها يضم عدد من المكونات لها خصائص أو تأثيرات معينة على نوعية الماء وتنحصر هذه المجموعات فيما يلي :

- **مواد بيولوجية مسببة للأمراض** : مثل البكتيريا الممرضة أو المؤثرة على صحة الإنسان .

- **مواد سامة:** مثل الزرنيخ، الرصاص، الكادميوم.... إلخ بالإضافة إلى أنواع مختلفة من المركبات العضوية (مبيدات – مذيبات– منظفات– زيوت – دهون ....).
- **مغذيات غير عضوية:** مثل النيتروجين والفسفور التي تنتج عن إضافة الأسمدة للأراضي الزراعية.
- **كيماويات ذائبة في الماء:** المتمثلة في الأملاح، أحماض وأيونات المعادن الثقيلة.
- **مواد مشعة:** مثل اليورانيوم والراديوم.... إلخ.
- حرارة (ذوبانية الأكسجين تعتمد عل الحرارة).
- مخلفات تستهلك الأكسجين الحيوي (مواد عضوية).
- مواد صلبة معلقة (أتربة ، مواد غير ذائبة).[13]

1-6 مصادر تلوث المياه:

* مصادر طبيعية.

* مصادر الصرف الصحي.

* مصادر الصرف الصناعي.

* مصادر الصرف الزراعي.

* مصادر النفط ومشتقاته.

* المركبات والمواد المشعة.

* التلوث الحراري.

* النقل البحري والنهري.[14]

1-7 أنواع تلوث المياه:

* تلوث طبيعي : وهو الذي يغير من الخصائص الطبيعية للماء.

* تلوث كيميائي: وهو الناتج عن وجود مواد كيميائية خطرة في المياه مثل: مركبات الرصاص والزئبق. [15]

2- الإمتزاز:

2-1 نبدة تاريخية عن الإمتزاز:

يعد الإمتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح ومع إستمرار التعامل مع الكربون وإتساع مجالات إستخدامه أدى إلى بروز الصفات الإمتزازية له مما زاد من أهميته بشكل كبير.وفي نهاية القرن الثامن عشر وبالتحديد عام 1794م كانت أولى التطبيقات الصناعية لعملية الإمتزاز، كما برزت أهمية الإمتزاز بواسطة الكربون عند إندلاع الحرب العالمية الأولى وظهور الأسلحة الكيميائية وإستخدام الألمان للغازات السامة في هذه الحرب.

- ومن جهة أخرى وضح HAMODA أن مياه الفضلات الصناعية غالبا ماتكون مسرطنة ولها سمية عالية لذلك فإن إزالة المواد الملوثة منها أصبحت ضرورة حتمية ولهذا تم إستخدام مواد مازة مختلفة لهذا الغرض. ونظرا للضرورة والحاجة لجأ العديد من الباحثين إلى تحضير مواد مازة جديدة لإستخدمها في الأغراض البحثية المختلفة والهدف منها هو الحصول على مواد مازة يمكن إستعمالها في تطبيقات خاصة أو تكون من مصادر طبيعية رخيصة الثمن [16].

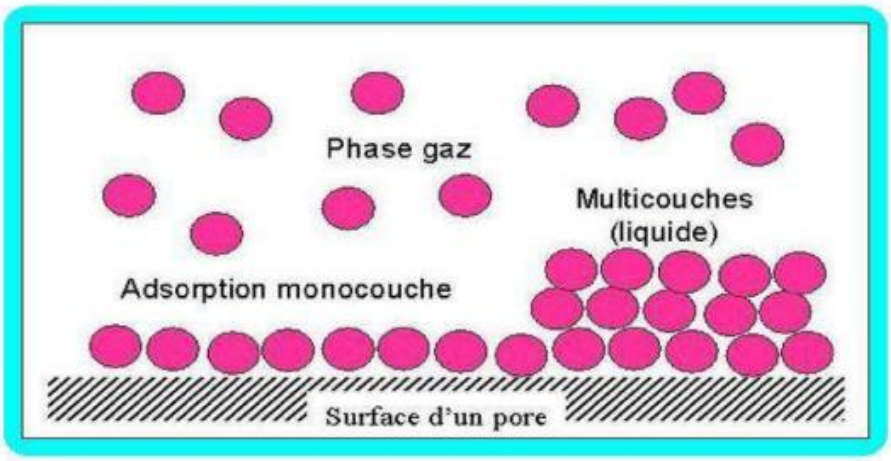
2-2 مفهوم الإمتزاز:

هو ظاهرة فيزيوكيميائية يحدث فيها تجمع أيونات أو جزيئات أو ذرات المادة الممتزة (adsorbate)على سطح جسم صلب ماز(adsorbant)[17] مثل إمتزاز حمض الخليك على الفحم الأيوني، وإمتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد.[18] إذ ترتبط جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة مع سطح الجسم الماز بقوى فيزيائية وكيميائية مختلفة مثل: قوى فاندرفالس والروابط الهيدروجينية والقوى الكهربائية وغيرها...[17] وفي وجود السطح السائل والصلب تكون القوى الجزيئية في حالة عدم تشبع

(حالة عدم توازن)، بينما تكون غير مكتملة (تشمل تلك القوى على التكافؤ والقوى التجاذبية الأخرى)في حالة السطح الصلب.[19]

ومن جهة أخرى يعمل الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية رقيقة واحدة على السطح الماز ويطلق على العملية عندئذ بالإمتزاز أحادي الجزيئة (adsorption mono-moléculaire) ويشمل أحيانا طبقة بسمك عدة جزيئات وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئات (adsorption Multimoléculaire).

ومن خلال هذا نميز 5أنواع من السطوح حسب طبيعة المرحلتين: غاز– صلب غاز– سائل، سائل– سائل، سائل– صلب، صلب– صلب.[18]



الشكل (1): رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز.[20]

2-3 أنواع الإمتزاز:

يتم تصنيف الإمتزاز إعتمادا على نوع وطبيعة القوى التي ترتبط بين جزيئات المادة الممتزة والسطح الماز إلى نوعين :

2-3-1 الإمتزاز الفيزيائي (adsorption physique):

وهو الإمتزاز الذي تكون فيه قوى التجاذب بين الجزيئات الممتزة وجزيئات الجسم الماز ذات طبيعة فيزيائية مثل قوى فاندرفالس ويطلق عليه بإمتزاز فاندرفالز (vanderwaals adsorption) ويكتب بإختصار (physisorption)، ويتميز هذا النوع من الإمتزاز بطاقة ضعيفة ويتناقص بشكل كبير مع تزايد درجة الحرارة وإنخفاض الضغط يؤدي إلى زيادة سرعة تحرر الجزيئات الممتزة. ومن جهة أخرى تتمتع ظاهرة الإمتزاز الفيزيائي بالإنتقائية.[22،21]

2-3-2 الإمتزاز الكيميائي (adsorption chimique):

وهو عبارة عن قوى ذات طبيعة كيميائية بين الذرات أو الجزيئات الممتزة والسطح الماز بحيث تتشكل روابط كيميائية مماثلة للروابط القائمة بين ذرات الجزيء بحيث تتمتع بقوى أكبر بكثير من الروابط الفيزيائية، كما يعرف أيضا بأنه عملية غير عكوسة تتميز بطاقة تنشيط ودرجة حرارة عالية تؤدي إلى زيادة سرعة الإمتزاز.[22،21]

2- 4 تأثير درجة الحرارة على نوعي الإمتزاز(Effect of température on type of adsorption):

لدرجة الحرارة دور هام في حدوث الإمتزاز فابنخفاض درجة الحرارة يحدث إمتزاز فيزيائي لكن بزيادة إرتفاعها تحدث حالة انتقالية للجزيئات الممتزة بسبب زيادة ارتفاع درجة الحرارة،عندها يتحول الإمتزاز من إمتزاز فيزيائي إلى إمتزاز كيميائي كون الحالة الانتقالية تؤدي إلى زيادة درجة الحرارة مثل:إمتزاز الهيدروجين على سطح النيكل.[19]

2-5 آلية الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة سطحية تنشأ بسبب تكثف جزيئات أو أيونات ليست متماثلة البنية على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى إلكتروستاتيكية تحدث بشكل متبادل بين الجسيمات المتوازنة وبشكل غير متوازي

بين الجسيمات التي على السطح بحيث يتم تحديدها عندما تثبت المادة المتحركة على سطح المادة المازة، كما نميز نوعين من الروابط :

- روابط عالية الطاقة (> 80 كيلوجول / مول): روابط أيونية .
- روابط منخفضة الطاقة(<80 كيلوجول / مول):تفاعلات ثنائية القطب،روابط تفاعلات الهيدروجين والكارهة للماء.[24،23]

2-6 العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز:

تعتمد عملية الإمتزاز على عدة عوامل أهمها:

❖ **تأثير درجة الحموضةpH:**

يعتبر الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل التي تؤثر على عملية الإمتزاز وذلك من خلال تغير حموضة المحلول التي تلعب دورا رئيسيا في هاته العملية ومن جهة أخرى نجد هناك تأثير الدالة الحامضية على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب من خلال التنافس الذي يحدث بين أيونات OH و H^+ مع المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب ولهذا فهي تؤثر على عملية الإمتزاز إيجابا أو سلبا فبزيادة pH المحلول يزداد معدل الإمتزاز.[25،17]

❖ **تأثير درجة الحرارة:**

يتأثر مدى معدل الإمتزاز بدرجة الحرارة وكمية المادة الممتزة بحيث يزداد معدل الإمتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع إنخفاضها،وقد وجد أيضا أن كمية المادة الممتزة تقل برفع درجة الحرارة وعلى الرغم من ذلك فإن عملية الإمتزاز تعد عملية باعثة للحرارة (Exothermique) وهذا يتماشى مع قاعدة لوتشاتيليه (حالة إمتزاز غاز– صلب عملية إمتزاز الغاز تكون طاردة للحرارة وتكون مصحوبة بطاقة حرارية تسمى حرارة الإمتزاز)، أما بالنسبة لمدى الإمتزاز في درجات الحرارة المنخفضة سوف يزداد وينخفض مع إرتفاع درجة الحرارة.[26]

❖ **طبيعة المادة الممتزة(Nature of adsorbate):**

يتأثر التداخل بين السطح الماز والدقائق الممتزة بطبيعة المادة الممتزة من حيث الشكل والحجم ونصف القطر والإستقطابية ووجود المجاميع الفعالة وكذا الوزن الجزيئي والذوبانية وأن وجود أكثر من مكون في المحلول يؤذي إلى إمتزاز إنتقائي لأحد مكونات المحلول دون الآخر أي أن المواد الصلبة القطبية تمتز مع الأجسام القطبية الأخرى والعكس صحيح، كما أن زيادة الوزن الجزيئي وتغير الخصائص الكيميائية للمادة الممتزة يسهل عملية إمتزازها على السطح ويزيد من سعة الإمتزاز بسبب ارتباطها مع السطح بأكثر من مواقع فعالة، ومن ناحية أخرى فإن تعدد الحلقات الأروماتية في تركيب المادة الممتزة وذوبان هذه الأخيرة في المحلول بسرعة أقل يعمل على زيادة كفاءة الإمتزاز على السطوح المازة المختلفة.[26،27]

❖ **طبيعة المادة المازة (Nature of adsorbant):**

يتأثر الإمتزاز بطبيعة المادة المازة من خلال المجاميع القطبية المتواجدة على السطح والمساحة السطحية وحجم وشكل وتوزيع المسامات على السطح من حيث طبيعة الانتظام أو التجانس وعدمه إضافة إلى المواقع الفعالة على السطح الماز التي تعمل على زيادة سعة الإمتزاز، ومن جهة أخرى نجد بأن هناك تناسب طردي بين السطح النوعي للمادة المازة وقدرة الإمتزاز.[17،27]

2-7 أهمية الإمتزاز:

للإمتزاز أهمية كبيرة في وقتنا الحاضر و لايمكننا الإستغناء عنه ومن بينها نذكر:

- يستخدم في صناعة البترول والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان.
- يستخدم في صناعات الأصباغ.
- يستخدم في عمليات الفصل.
- يستخدم في تنقية المياه ومعالجتها.[28]

2-8 مجالات تطبيق الإمتزاز:

* في المجال الصيدلي:[29]

- يستخدم في إمتزاز المواد السامة.
- إزالة الطعم غير المقبول للأدوية.
- إمتزاز المواد الفعالة سطحيا على سطح المواد الصلبة ضعيفة الإنحلال لزيادة إنحلالها.

* في المجال الصناعي:[30]

- يستخدم في تنقية الغازات مثل إزالة المواد العضوية من التيارات الهوائية وإزالة SO_2.
- في تنقية السوائل مثل إزالةH_2O من المحاليل العضوية وإزالة المركبات العضوية من H_2O.

2-9 مفهوم المواد المازة:

هي مواد لها بنية صغيرة ومسامية ذات أحجام مختلفة المسام ونتيجة لهذا تمنحها سطحا نشطا كبيرا ولذلك يمكن تعريفها بأنها السطح الذي تنتشر ضمنها الجزيئات الواجب إزالتها وغالبا ما يتم إختيارها وفق قدرتها عل الإمتصاص ومن بين المواد المازة الأكثر إستعمالا:الطين،الزيوليت،الألومنيا النشطة، السيليكا الكربون النشط.[30،31،32،33]

2-10 الإمتزاز من المحاليل:

الإمتزاز من المحاليل معقدة بكثرة من الإمتزاز الغازي وهذا كله بسبب إمتزاز المادة المذابة على سطح الماز ونتيجة لهذا ينتج لنا إنحرافات كثيرة على الإيزوتارم، كما أن إيزوتارم الإمتزاز المواد المذابة من المحلول تتشابه من حيث الشكل مثل: إمتزاز حامض الخليك من المحاليل المائية على الفحم النشط.[34]

2-11 إيزوتارم الإمتزاز:

قدرة الممتزات على إمتزاز مكونات مختلفة هي العامل الأكثر شيوعا لأداء عملية الإمتزاز وعليه فإن رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة Q_e لكل وحدة كتلة من الممتز أو X وتركيز المادة في المحلول C_e يعطي منحنى يطلق عليه إيزوتارم الإمتزاز ويتم الحصول على مثل هذا المنحنى من نتائج الفحص المخبرية التي تتم عند درجة حرارة ثابتة،ولحدوث ذلك يتم إدخال كميات معروفة من المادة المازة في أحجام الماء المراد معالجتها وعند حدوث تلامس معين يتم قياس تركيز المذاب المتبقي في المحلول.[35،36]

يتم حساب كمية المذاب الماز في حالة التوازن بإستخدام المعادلات التالية:

$$\mathbf{Q_e=(C_0-C_e).V/m=X/m}$$

حيث: Q_e : كمية المادة الممتزة(mg/l)

C_e: تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان (mg/l)

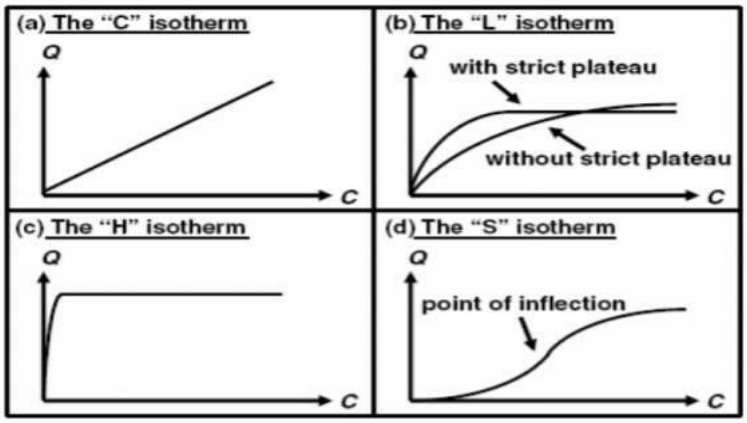
C_0: التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/l)

V: حجم المحلول (L)

m: وزن المادة المازة (g).

2-12 نماذج إيزوتارم الإمتزاز:

تم تصنيف ايزوتارمات الإمتزاز إلى 4أصناف رئيسية كانت أكثر شيوعا كونها مرتبطة بشكل دقيق بأنماط مختلفة من التثبث موضحة كالتالي:[37]



الشكل (2): منحنيات نماذج إيزوتارم الإمتزاز.[37]

❋ **المنحنى من النوع (a) :**

في هذا المنحنى يظهر الميل بشكل خطي وهذا يدل على أن المواقع المجانية التي يحدث فيها الإمتزاز لا تزال خالية أثناء الإمتزاز بمعنى أن الواقع تم إنشاؤها أثناء حدوث ظاهرة الإمتزاز ما يبين لنا المنحنى بأنه لم يحدث أي إرتباط بين المادة الممتزة وسطح الإمتزاز.

❋ **المنحنى من النوع (b):**

وفي هذا المنحنى نجد بأنه مع إزدياد تركيز المحلول يقل الميل ونتيجة لملء المواقع الشاغرة للإمتزاز بالتراكيز المنخفضة تقل هذه المواقع وتم تفسير هذا بأن لسطح الإمتزاز قابلية إمتزاز لأيونات المحلول عند التراكيز المنخفضة وعليه فإن الإمتزاز يقل بزيادة التركيز بمجرد ملء أغلب مواقع الإمتزاز الخالية بالتراكيز المنخفضة.

❋ **المنحنى من النوع (c):**

يعبر هذا المنحنى على ظهور الكمية الممتزة بشكل عالي عند التركيز صفر تقريبا من المذاب في المحلول بحيث هذا النوع يوضح لنا الظاهرة الناتجة بين الجزيئات الممتزة وسطح الإمتزاز.

❋ **المنحنى من النوع (d) :**

في هذا المنحنى نجد أن ميل المنحنى يبدأ بالزيادة متقعرا ومنعطفا نحو الأعلى متماشيا مع تركيز المحلول الممتز ثم يبدأ بالنقصان حتى الصفر بمجرد إمتلاء كل الأماكن الشاغرة التي يحدث فيها الإمتزاز وهذا النوع من المنحنيات يدل على أن قابلية الإمتزاز على السطح للتراكيز المنخفضة تكون قليلة وتزداد بزيادة تركيز المحلول.[35،37]

لتحديد سرعة آلية التحكم في إمتصاص الملوثات تم إستخدام العديد من النماذج الحركية في دراسة إمتزاز صلب–سائل وهي:[38]

- نموذج لانغمويز.
- نموذج فراندليش.
- نموذج تامكان .
- نموذج ايلوفيش.
- نموذج فولرقيجنيام.
- نموذج هيل ودير .
- نموذج كاي سيلاف.

الجزء الثاني:

النمذجة ومفاهيم عامة وأساسية

3- النمذجة الجزيئية (MM):

هي المصطلح العام للطرق التي تحاكي سلوك نظام الجسيمات التي يمكن أن يتراوح حجمها من جزيء ثنائي الذرة واحد إلى جزيئات كبيرة لعشرات الآف من الذرات.

ويمكن للنمذجة الجزيئية وصف السلوك الإلكتروني للذرات والجزيئات لشرح تفاعلاتها وفهم عمليات طي البروتين أو حتى شرح أهمية بعض الأحماض الأمينية في موقع تحفيزي إنزيمي، كما تهدف إلى التنبؤ بهيكل وتفاعل الجزيئات أو أنظمة الجزيئات.[39]

3-1 طرق النمذجة الجزيئية:

- ميكانيكا الكم (MQ): هي إمتداد لنظرية الكم الناتجة عن أعمال بلانك والهدف الرئيسي لها هو تحديد وتوزيع الطاقة.[39]
- الميكانيكا الجزيئية (MM): هي نموذج يحاول إعادة إنتاج الهندسة الجزيئية والطاقات والسمات الأخرى عن طريق تعديل أطوال الروابط وزوايا الرابطة وزوايا الإلتواء.[40]
- الديناميكا الجزيئية (DM) : هي طريقة تسمح لنا بإنشاء أنظمة من خلال دمج الميكانيكية الكلاسيكية لنيوتن وسرعات الذرات والهدف منها هو النظر في كيفية تصرف الجزيء عند درجة حرارة معينة خلاف 0 كالفن.[41،42]

3-2 أهداف النمذجة الجزيئية:

- حساب الخصائص الإلكترونية للأنظمة.
- معالجة الأنظمة الجزيئية.
- حساب الطاقة وإستخدام حقل القوة.[6]

4- الكيمياء اللينة:

هي تقنية تستخدم درجات حرارة منخفضة لتحضير المواد غير العضوية ظهرت سنة 1977 من طرف العالم الفرنسي J.Livago وأمتد إستخدامها في جميع أنحاء العالم.

تساهم الكيمياء اللينة أيضا في تحضير مرحلة جديدة قابلة للضبط ومواد نانوية الحجم.[43]

5- المعقدات:

المعقد عبارة عن بنية متعددة الذرات غير مشحونة كهربائيا أو ذات شحنة سالبة أو موجبة [44] وتتكون من كاتيون معدني مركزي محاط بأيونات أو جزيئات ترتبط بالذرة المركزية بروابط كيميائية.[45]

ويعرف أيضا بأنه هو العلاقة بين حمض لويس(الذرة المعدنية) وقاعدة لويس [46،45]، ومن جهة أخرى فإن له خصائص كيميائية تعتمد على طبيعة الرابطة بين الأيون المعدني والمرتبطات والترتيب الهندسي لها حوله وكذا الخصائص الإلكترونية لهما[47]، ولهذا فالمعقد الذي يحتوي على ذرة مركزية واحدة يسمى أحادي الذرة والذي يحتوي على العديد منها يدعى متعدد الذرات.[48]

6- المرتبطات :

المرتبطات هي مركبات نيكليوفيلية وتكون مانحة للإلكترونات ولذلك فهي عبارة عن قواعد[50،49]، ترتبط المرتبطات بالأيون المعدني المركزي لتشكيل معقد وقد تكون ثنائية أو ثلاثية أو متعددة المخالب وهذا وفق عدد الروابط مع المعدن[51]، يمكن أن تكون كاتيونات، أنيونات (كالهالوجينات)أو أنيونات جزئية عضوية كالأستينات CH_3COO^- أو معدنية كأيون الفوسفات PO_4^{-3}.[52،51]

و لها أهمية كبيرة في الكيمياء العضوية المعدنية كما يمكنها أن تحدث تغيرات في الخواص الكيميائية والفيزيائية للمعقدات المعدنية.[53]

7- الرابطة الهيدروجينية:

هي رابطة كيميائية حظيت بالإهتمام الكبير نظرا لأهميتها.[54]

وتعرف أيضا بأنها تفاعل جذب بين ذرة الهيدروجين من جزيء أو جزيئتين X–H حيث يكون X كهروسلبيا أكثر من H يتم تمثيلها بواسطة النقاط الثلاثة ،تلعب الرابطة الهيدروجينية دورا مهما في تحديد الطاقة وديناميكيات العمليات الحيوية .[55]

8- ذرة GD:

عنصر كيميائي مغناطيسي يحتوي على 8 إلكترونات غير زوجية في مدرات 4f و5d ينتمي إلى مجموعة اللانتنيدات،يتميز بقيمة عالية للعزم المغناطيسي وسلوك بارا مغناطيسي.[56]

9- الأحماض :

9-1 حمض السكواريك:

حمض السكواريك هو حمض ثنائي النواة [57] تم تحضيره لأول مرة عام 1959 وهو عبارة عن مسحوق أبيض بلوري صيغته الكيميائية ($C_4O_4^{2-}OH$)[58] ينتمي إلى مجموعة الحلقات العطرية ذات الصيغة العامة $C_nO_n^{2-}$ [59] كما تم تصنيع العديد من المواد المهجنة من خلال إدراج هذا الحمض في التفاعلات وهذا راجع لهياكله الموصوفة بأنها ذات أحجام مختلفة في المقالات العلمية والمتمثلة في (SQ^{2-}، HSQ، SQ)[60] له القدرة على التبرع بالروابط الهيدروجينية.

10- الأمينات:

هي مجموعة من مركبات النتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا نتيجة إستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة عضوية أو أكثر .

تنقسم الأمينات حسب ذرات الهيدروجين إلى أمين أولي،أمين ثانوي،أمين ثالثي،وتصنف إلى أليفاتية وأروماتية وغير متجانسة إعتمادا على نوع المجموعة العضوية.[61]

و على ضوء هذا نذكر الأمينات المستخدمة في هذا العمل.

10-1 4,4 بيبيريدين (4,4piperidine) :

هو مرتبط ثنائي المخلب [62] ورابط مثالي بين ذرات المعادن الإنتقالية [63] يعرف بإسم بيبيريديل،ديبيريديل وديبيريدين،يحتوي على ستة إحتمالات ممكنة له : 2-2 ، 2-4 ، 3-2 ، 4-2 ، 3-4 ، 4-4 كما يعرف بأنه عبارة عن حلقات نتروجينية عطرية غير متجانسة تشكل معقدات مع معظم المعادن الإنتقالية[64].

ولقد تم إنشاء عدد هائل من الهياكل ذات الأبعاد أحادية وثنائية وثلاثية [65] وذلك بسب إحتوائه على ذرتي نتروجين مع زوج من الإلكترونات مرتبة بطريقة متباعدة [62] وطول المرتبط له جيد بما يكفي لخلق تجاويف من الأبعاد الجزيئية ($10A^{\circ}$) [66] ،له هيكل صلب يساعد على التنبؤ بهندسة الشبكات.[67] ،ولهذا تم تطبيقه في مجالات مختلفة وذلك لإنتمائه إلى فئة مهمة من المركبات.[68]

10-2 بيبيرازين (PIPIRAZINE):

هو عبارة عن كاربامات حلقي يتكون من دياأمين(ثنائي أمين) له القدرة عالية على ربط ثاني أكسيد الكربون وقابلية محدودة للذوبان في الماء.[68،69]

10-3 1,2-ثنائي(4-بيريديل) إيثيلان (1,2-di(4-pyridyl)ethylene):

هومرتبط مرن يمكن أن يشكل معقدات ذات مراكز معدنية مختلفة، كما يتم إستعماله في الإمتزاز مثل:إستعماله لإمتزاز اليود في مركب يحتوي على قنوات مملؤة بالماء.[70]

11- مضمون المذكرة:

بعد عرض بعض المبادىء الأساسية ومفاهيم خاصة بكل من التلوث بأشكاله والإمتزاز.

ونظرا إلى أن التلوث من جهة يهدد حياة كل من الإنسان،الحيوان والنبات،ومن جهة أخرى فإن الإمتزاز عبارة عن أحد أنجع الطرق لمكافحة تلوث الأنظمة ذات الصلة المباشرة بكل من الإنسان، الحيوان والنبات، وعليه فإن الهدف من هذا العمل البحثي هو التخلص من التلوث عن طريق عملية الإمتزاز وذلك لوجود علاقة متكاملة بينهما.

كما تعتبر عملية الإمتزاز عملية صديقة للبيئة ولا تشكل ضررا عليها ويكون هذا من خلال التغير في بنية مركب(الجسم الماز) بحيث تصبح متلائمة وتسمح لنا بنزع ملوثات مختلفة الأحجام والأطوال ويكون هذا التغيير بتدخل مجموعة من المرتبطات التي لها القدرة بالتغيير وإعادة الهيكلة بفضل وظائفها التحفيزية وهذا ما يسمى بالنمذجة الجزيئية.

وبسبب وباء كورونا والظروف الصحية التي نمر بها إضطرنا بأن نقوم بتصور النمذجة الجزيئية ولكن نأمل مستقبلا بأن نجري هاته العملية مخبريا.

فكما ذكرنا سالفا بأننا سوف نقوم بالتغير في بنية المركب وكل هذا يكون بتحقيق مسامات بداخله عن طريق مرتبطات تسمح لنا بتطهير المحيط السائل من الملوثات ومن بين المرتبطات التي سوف نتطرق إليها هي :piperazine بيبيرازين،4,4-Bipyridine4,4بيبيريدين، 2,1 – ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان

(1,2-Di (4-pyridyl) ethylene)، وهاته المرتبطات عبارة عن أمينات تتميز بمجموعة فوائد ضمن مجموعة من المجالات كالمجال الصناعي والطبي والتعليم ....إلخ.

ومن جهة أخرى ومن خلال عملية الإطلاع على الدراسات السابقة قمنا بتحديد مجموعة من الملوثات الشائعة بحيث صب إختيارنا على ثلاث ملوثات وهي : الديوكسين،ثلاثي كلوريد الزرنيخ،أزرق المثيلين. فلكل ملوث من هاته الملوثات أضرار تصيب البيئة ومن خلال إلحاقها الضرر بالبيئية تسب الضرر بالإنسان فمن بينها نذكر:

أزرق المثيلين يسبب تهيج في الجلد وتلف العين عند التعرض له خارجيا،غثيان وتنفس سريع أو صعب عن طريق الإستنشاق،كما له أضرار على المياه وذلك من خلال تلوثها...

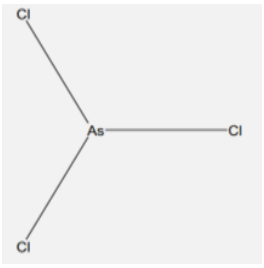
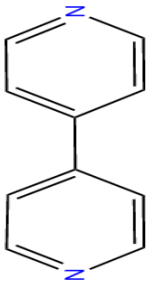
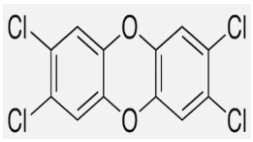
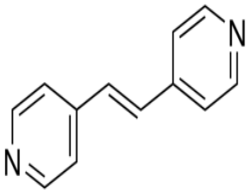
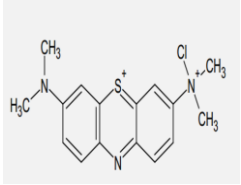
كما أن لثلاثي كلوريد الزرنيخ مساوئ وأضرار منها: يسب السرطان، تهيج وتآكل عند ملامسته وحساسية عند الإستنشاق.

وللديوكسين نذكر:

بأنه يؤثر على عمل تكوين الخلايا الدموية الحمراء، يؤدي إلى الإصابة بالأورام السرطانية، يسبب إختلال في وظائف الخلايا العصب.

كما يتلخص مضمون هذا البحث في تصميم ثلاث معقدات وذلك من خلال إجراء تعديل في مركب تم إختياره **$[Gd(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4]$**[71] ويتمثل هذا التغير في إدراج في كل مرة جزيئة أمين عضوية والهدف منه هو تكبير المسام الموجود في المركب حتى يتسنى لهذا المركب الذي تصورناه إمتزاز الملوثات من الخارج كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول (1): جدول يلخص المضمون.

الجزء الأصلي	الجزيء المضاف	الجزيء المصمم	الملوث المراد امتزازه
$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)$	بيبيرازين $(C_4H_{10}N_2)$ PEPERAZINE 	$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_1]$ $[_2N_2$	ثلاثي كلوريد الزرنيخ $AsCl_3$ 
	4,4 بيبيريدين (4,4PiPERIDINE) 	$[Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{10}N_2]$	الديوكسين $C_{12}H_4Cl_4O_2$ 
$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4$	 1,2-Di(4- pyridyl)ethylene	$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{12}H_{12}]$ $[N_2$	أزرق الميثيلين $C_{16}H_{18}ClN_3S$ 

الخلاصة:

وفي الأخير نخلص إلى أن هناك علاقة تكاملية بين النمذجة والتلوث، وللنمذجة مساهمة كبيرة في القضاء على التلوث وللتأكد من ذلك تمت دراسات سابقة حول هذا.

الفصل الثاني:

دراسات سابقة

تمهيد:

على مدى السنوات أضحى هناك الكثير من الإهتمام على النمذجة الجزيئية عن طريق تعديل مركب يساعد في عملية إمتزاز العديد من المركبات المختلفة وعلى إثر هذا وقبل أن نسهب في عملنا هذا،سوف نقوم بعرض ماتم الحصول عليه في الأدبيات والدراسات السابقة حول هذا الموضوع.

1 – تعديل أداء المواد بواسطة التعديل الجزيئي:

1-1 تعديل الكلينوبتيلوليت لتطبيقها في إمتزاز الملوثات:

بينت دراسة عام 2017 لكل من Pavlina Ambrozova ورفقائه بأنه يمكن تحسين كلينوبتيلوليت عن طريق البذر، فالكلينوبتيلوليت(Clinoptilolite)هو معدن طبيعي له خصائص فيزيائية إستثنائية ناتجة عن هيكله البلوري الخاص، ويتم دمجه في مجموعة زيوليت تسمى heulandites ولهذا فقد تلقى تعديل كلينوبتيلوليت إهتمامًا ملحوظًا من الباحثين، نظرًا لأن الأشكال المعدلة لها خصائص محددة وبالتالي تم توسيع مجال تطبيقها،وعليه فإنه من خلال هذه الورقة البحثية قاموا بتحديد الثغرات البحثية ووجهات النظر الجديدة كما ناقشوا عمليات وآليات تعديل كلينوبتيلوليت وتوضيح استخدام المركبات العضوية مثل رباعي ألكيل الأمونيوم و البوليمر والأمين والأنواع غير العضوية المستخدمة في عملية التعديل وعليه فإن التعديل يلخص في:[72]

1-1-1 تعديل عضوي:

يتم فيه معالجة كلينوبتيلوليت بالمواد العضوية مثل رباعي ألكيل الأمونيوم، البلوميرات والأمينات ونتيجة لهذا التعديل يحدث تغير بشكل مكثف في خصائص السطح مما يسمح له بإمتصاص الأنيونات والجزيئات غير قطبية.[72]

1-1-1- أ- تعديل رباعي ألكيل الأمونيوم :

يتم فيها إستخدام مواد خافضة للتوتر السطحي الكاتيوني لتعديل التربة والطين والزيوليت وكان أيون هيكسا ديكتيل تريمثيل الأمونيوم (HDTMA) هو الأكثر دراسة.

ففي دراسة قام بها Haggerty وآخرون بتعديل كلينوبتيلوليت بإستخدام HDTMA فوجدوا أن التفاعل يكون بين أيون HDTMA و الكاتيونات الموجودة في السطح.[73]

وفي دراسة أخرى قام بها LI وآخرون بحيث قاموا بالبحث في حركيات الإدمصاصHDTMA على كلينوبتيلوليت وذلك عن طريق تغيير في تركيز كل من الخافض للتوتر السطحي والتركيز المضاد أثناء عملية الإدمصاص فتوصلوا إلى أن إدمصاصHDTMA على كلينوبتيلوليت يتم على مرحلتين:

- مرحلة (1) : يتم فيها إرفاق HDTMA مباشرة على السطح.
- مرحلة (2) : يتم فيها إعادة ترتيب الفاعل على السطح.[74]

ومن جهة أخرى قام ألكسندر وآخرون بالتحقيق في إمتزازzearalenone و ochratoxin A و aflatoxin على كلينوبتيلوليت المعدلة بواسطة أيونات أوكتاديسيل ديميثيل بنزيل أمونيوم (ODMBA) واقترح أن ODMBA معدل كلينوبتيلوليتي فقط لديه تقارب كبير مع الأنواع المؤينة.[75]

1-1-1- ب تعديل البوليمر:

بحيث تم فحص تعديل كلينوبتيلوليت بإستخدام بوليميرات منها: البولي هكساميثيلين-جوانيدين بولي إيثيلينيمين، بوليانيلين، كيتوزانوبولييبيرول ولهاته المواد خصائص التبادل الكاتيوني والأنيوني وتكتسب نشاط مبيد الجراثيم.

ففي دراسة لـ Zaremotlagh وآخرون قاموا بتعديل كلينوبتيلوليت بواسطة بوليمر بوليانيلين من أجل إزالة صبغة من محلول مائي فكانت قدرة الإمتصاص ممتازة لإزالة ميثيل البرتقالي.[76]

كما قام Zhao وآخرون بإستخدام الشيتوزان وهو عديد السكاريد يتكون من مجموعتي الأمين والهيدروكسيل لتعديل تعديل كلينوبتيلوليت فكانت النتائج المحصل عليها أن مركب الشيتوزان–كلينوبتيلوليت له قدرة ممتازة في معالجة المياه العادمة المحتوية على الكوبالت المشع.[77]

وفي ورقة بحثية أخرى لأولاد وآخرون تطرقوا إلى تعديل كلينوبتيلوليت عن طريق بلمرة بوليبيرولين خارج سطح الزيوليت فتوصلوا إلى أنه يمكن إستخدام المواد المعدة كممتاز إقتصادي وفعال لإزالة أيونات النيكل.[78]

1-1-1 –ج التعديل الأميني:

تم إستخدام الأمينات مع المجموعات الوظيفية التي يمكن أن تعمل كأنواع مخلبية أو تشكل أمونيوم ألكيل لتعديل كلينوبتيلوليت.

في البحث الذي أجراه جوزيل وآخرون تفاعل كلينوبتيلوليت الطبيعي مع الأمينات الأولية بما في ذلك 1-dodecylamine، 1-hexadecylamine، oleylamine.فأثبتت النتائج أن تكامل مجموعات الأمين كان متناسبًا بشكل مباشر مع طول السلسلة الهيدروكربونية.[79]

1-1-2 تعديل غير عضوي:

وتم هذا التعديل بإضافة أيونات معدنية أو أكاسيد لأغراض معينة مثل تثبيط البكتريا وتنقية المياه وتحفيز التفاعلات فمن بين المواد المستخدمة : الحديد، الألمنيوم، الفضة، التيتانيوم،النحاس و المغنزيوم.[72]

1-1-2- أ تعديل بمركب الحديد:

في دراسة ل Doušová وآخرون تطرقوا إلى معالجة كلينوبتيلوليت بمحلول $FeSO_4$عند درجة حرارة 20°لمدة 24 يوم فتوصلوا إلا أن قدرة إمتصاص كلينوبتيلوليت المعالج زادت بشكل ملحوظ مقارنة بالغير معالجة.[80]

كما كشفت دراسة قام Šiljeg وآخرون بأن التطبيق المحتمل للحديد الثلاثي –كلينوبتيلوليت المعدل لإزالة الزرنيخ.[81]

1-1- 2- ب تعديل بواسطة النحاس:

حيث قام Bogdanchikova وآخرون بتعديل –كلينوبتيلوليت طبيعي مع كاتيونات غير قطبية عن طريق تقليل درجة حرارة مكثفة.[82]

1-1-3- ج تعديل بالتيتاريوم:

وهنا قام Nikaza et al بتعديل كلينوبتيلوليت وذلك من خلال تحضير TiO_2 – clinootiloite بواسطة طريقة التشتت الموضعي الصلب والتي يتم فيها خلط Tio_2 مع كلينوبتيلوليت بإستخدام الإيثانول كمذيب فكانت النتائج تدل على أن لهذه المادة كفاءة عالية من التحلل الضوئي ل (Acide Red) في الماء.[83]

وفي دراسة أخرى ل Trujilloوآخرون قاموا بخلط TiO_2مع كلينوبتيلوليت باستخدام طريقة SOL- gel والتي تضمن تشتيت كلينوبتيلوليت في محلولHCL وإضافة $TiCl_4$ في الخليط ومعادلته بمحلول NH_3 والتسخين عند درجة حرارة 100 درجة مئوية فوجدوا أن نسبة أنTiO_2 /كلينوبتيلوليت حوالي 10/90 هي الأكثر كفاءة.[84]

1-2 تعديل الكلينوبتيوليت لتطبيقها في إمتصاص الكادميوم والرصاص:

درس الباحثون (wingenfelder et alعام 2005) على الزيوليت واهتموا بخصائصه الممتازة إتجاه الكاتيونات وخصصوا دراستهم على كلينوبتيلوليت وهو نوع من أنواع الزيوليت الشائع له إنتقائية مرتفعة للرصاص وإنتقائية مختلطة مع الكادميوم ولهذا ومن أجل تعزيز قدرة إمتصاص الزيوليت كلينوبتيلوليت للكادميوم قاموا بمعالجة غير متجانسة الطبيعة و Na-clinoptiloite في مخلفات مائية بإستخدام محاليل السيتامين و اليروبيل أمين، ومن جهة أخرى قاموا بالبحث في الإمتصاص الكادميوم

والرصاص لزيوليت المعدل بالأمين من خلال سلسلة من التجارب الدفعية فوجد أن العلاج بالأمين لم يعزز قدرة الإمتزاز أو إنتقائية كلينوبتيلوليت إتجاه الكادميوم والرصاص مع إنخفاض كميات المعادن الثقيلة الممتصة بطريقة القياس المتكافىء مع زيادة إمتصاص السيتامين و البروبيل أمين ولهذا يمكن تفسير هذا الإختزال بإنسداد القنوات بواسطة جزيئات الأمين وكشف أن تعديل الزيوليت بمركبات الأمين لا يعزز إمتصاص الرصاص والكادميوم.[85]

1-3 تعديل الكلينوبتيوليت لتطبيقها في إمتزاز الكرومات:

قام الباحث Warche ورفقائه سنة 2006 بدراسة الكروم فوجدوا بأنه من العناصر الكيميائية التي يتم إدخالها الى البيئة من خلال النفايات السائلة للطلاء الكهربائي ودباغة الجلود وكذا التآكل والصباغة وتنظيف المعادن بمتوسط تركيز 50ملغ/لتر.[86]

ومن جهة أخرى إهتم كل منY.A. Aydem.P.Guzel.N.DeveciAksoy بتقديم نتائج إمتزاز الكرومات على الكلينوبتيلوليت المعدلة عضويا بعلاج Bigadicclinoptilolite مع المواد الخافضة للتوتر السطحي في التركيب الأميني الأولي وهي: 1-دوديسيل أمين،1-هكساديسيل أمين،أولي أمين فوجدوا بأن تحميل الأمين للكرومات يسبب نسبة تصل الى 90 % بالنسبة لأمين الأولي المعدل للكلينوبتيلوليت، إضافة إلى ذلك تمت إزالة 94% من محلول الكرومات 100ppm عند درجة حموضة3 = PH مع حجم 14 غ.لتر$^{-1}$من الكلينوبتيلوليت المعدل بالأمين الأولي. كما عمل هؤلاء الباحثين على حساب قدرة الامتصاص النظرية للكرومات فوجدوا بأن البيانات الحركية كانت متوافقة عند التعديل مع الترتيب الثاني للأمين (1-هيكساديسيل أمين).[87]

2- نمذجة إمتزاز الجزيئات:

2-1 نمذجة الإمتزاز في مادة نانومية مرنة:

المواد النانومية المرنة هي مواد صلبة مسامية تحتوي على العديد من التجاويف في بنيتها ومساميتها تمنحها مساحة كبيرة جدا ومحدودة،وطبيعة هيكلها يؤدي إلى التفاعلات العضوية ولها أنظمة مسامية تتسبب في تحول هيكلها يؤدي إلى تعديل خصائص الإمتزاز.

وفي دراسة ل David Bousquet قام بنمذجة الإمتزاز في مواد نانومية مرنة مختلفة وذلك من أجل معرفة خصائص الإمتزاز لهذه المواد فتوصل إلى أنواع مختلفة من المنحيات والتي تلخص في ستة أنواع وهي:

النوع الأول : مخصص للمواد المحتوية فقط والتي تملأ المسام الدقيقة أثناء الإمتزاز.

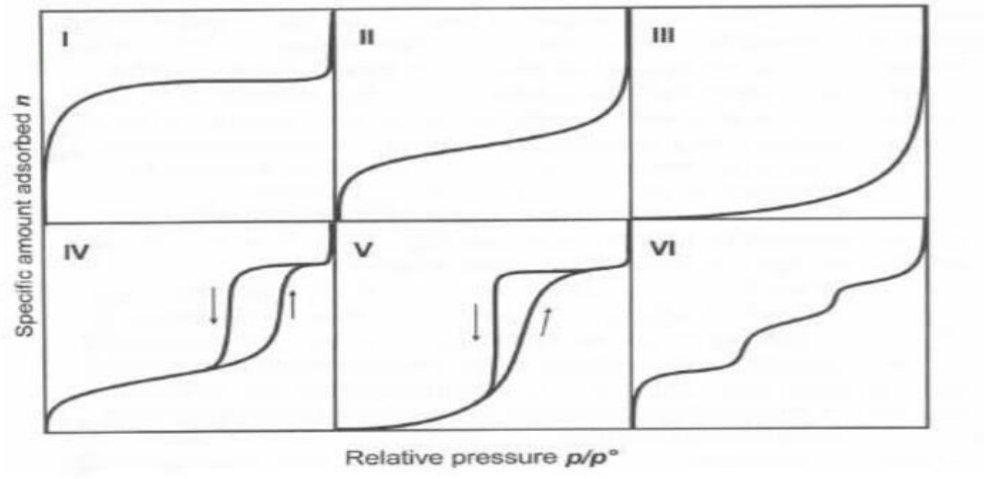
النوع الثاني : يميز البنية غير المسامية أو الكبيرة التي يسهل إختراقها لتشكل طبقة كثيفة تتكاثف تدريجيا.

النوع الثالث: من أجل التفاعلات بين المواد المسامية وكثف منخفضة.

النوع الرابع : يميز بشكل عام المادة المسامية التي تشكل طبقة أولى من أشكال التكثف على السطح الداخلي للمادة بحيث يتم التكثيف داخل المسام.

النوع الخامس : أحادي الطبقة لايتشكل عندما يحدث التكثيف داخل المسام.

النوع السادس : يميز النظام الذي تكون فيه الطبقات الممتصة شكلا واحدا.



الشكل (3): منحنيات إيزوتارم الإمتزاز المواد النانومية المرنة[88].

ومن أجل تطوير الدراسة قام بتطبيق محاكاة جزيئية (النمذجة الجزيئية) على دراسة إمتزاز السوائل ومرونة المادة المسامية وهذا بتطيق طرق من بينها:الذيناميكا الجزيئية،الديناميكا الحرارية،طريقة مونت كارلو وذلك من أجل أن يكون لديه نموذج بسيط.

ونتيجة لهذا التطوير تم التنسيق بين الإمتزاز والنمذجة من أجل تطوير بنية المادة المرنة وتطبيقها في إمكانية التعديل لخواصها الفيزيائية والكيميائية. [88]

خلاصة:

وفي الأخير يمكن القول بأن الدراسات السابقة وسيلة قيادة تسهل على الباحث فهم وهضم بحثه وتجنبه من التشتت والأفكار المبعثرة، كما تمكنه من فهم ومعرفة النقطة التي يتوجب أن يبدأ منها عمله.

الجزء التجريبي

الفصل الثالث:

المواد والأدوات التجريبية

تمهيد:

توجد العديد من الأدوات والبرامج الحاسوبية التي يتم إستخدامها في التطبيقات والأعمال الكيميائية وعلى هذا سوف نقوم بعرض أهم الأدوات والوسائل والبرامج التي تم إستخدامها.

المواد والأدوات المستخدمة:

1- جهاز الحاسوب:

تم إجراء الحسابات النظرية والنمذجةعلى جهازي كمبيوتر محمولين لهما الخصائص التالية::

- LENOVO^{TM}ideapad^{TM} 100،ذاكرة الجهاز 4GO ،نظام التشغيل Windows 10.

الشكل(4): جهاز الحاسوب LENOVO.

hp Inte(R) core (TM) i5-4200 WCPU @ 1.60GHZ 2.30GHZ ، ذاكرة الجهاز 4GO ، نظام التشغيل Windows 7.

الشكل(5): جهاز الحاسوب hp.

2- ملفات المعطيات البلورية cif:

هو ملف المعلومات والمعطيات البلورية التي تتم معالجتها بواسطة الحاسوب عبر برامج بحيث يوفر لنا المعالجة التلقائية لمعلومات البلورية.[89،60]

- N1_cif_900722_Gd_Sq.cif للمركب
- Piperazine.cif
- 131130.cifل 4،4 بيبيريدين

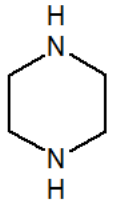
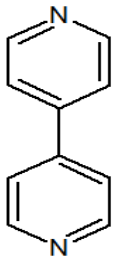
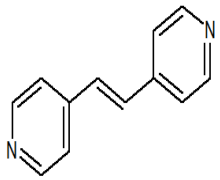
وبالنسبة ل 1،2 -ثنائي (4-بيريديل) إيثيلان لم نجد له cif لهذا قمنا بفتح ملف له في برنامج Mercury.

3-المركب: $Gd\ (C_4O_4)\ OH\ (H_2O)_4$

4-المرتبطات:

هي مواد ترتبط مع المركب وقد تكون أحماض أو أمينات وغيرها من المواد ومن بين المرتبطات المستخدمة هي الأمينات وهذا مايوضحه الجدول التالي:

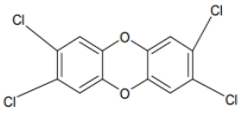
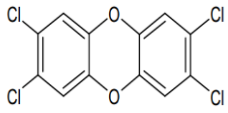
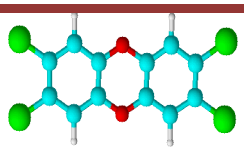
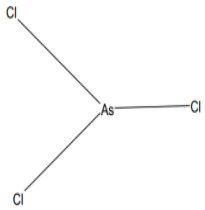
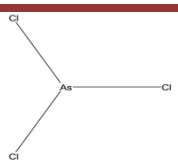
جدول (2): المرتبطات التي تم بها الإمتزاز.

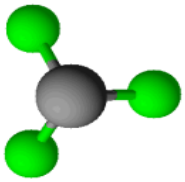
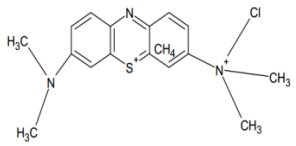
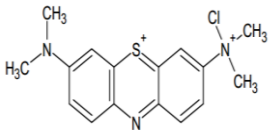
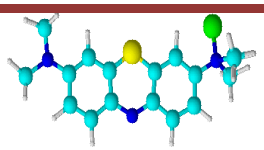
الأمين	البيرازين PEPERAZINE	4,4 بيبيريدين 4,4PiPERIDINE	1،2 – ثنائي(4– بيريديل) إيثيلان 1,2-Di (4-pyridyl) ethylene)
الصيغة الكيميائية	$C_4H_{10}N_2$	$C_{10}H_8N_2$	$C_{12}H_{10}N_2$
الكتلة المولية	86.14	156.18	182.22
الشكل الهندسي			

5– الملوثات:

هي مادة أو مواد تسبب التغيير ومن بين الملوثات المتطرق إليها : ثلاثي كلوريد الزرنيخ– الديوكسين – أزرق المثيلين وهذا مايوضحه الجدول التالي:

جدول (3) : الملوثات المقترحة

رقم المركب	إسم المركب	صيغة المركب	شكل الهندسي للمركب	الصورة	الكتلة المولية	الحالة (طبيعة المادة)
1	الديوكسين		المركب قبل التحسين الهندسي			
			المركب بعد التحسين الهندسي			
			شكل ثلاثي الأبعاد للمركب			
2	ثلاثي كلوريد الزرنيخ	$ASCl_3$	المركب قبل التحسين الهندسي		/	سائل
			شكل المركب بعد التحسين			

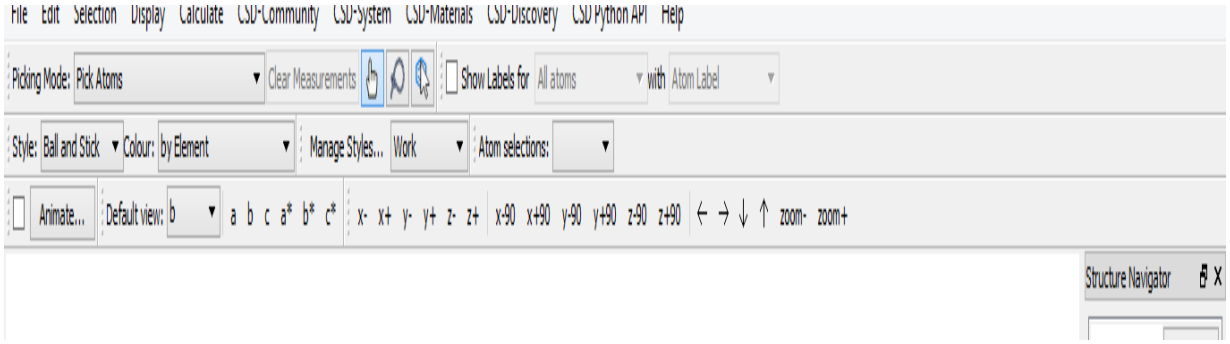
2	ثلاثي كلوريد الزرنيخ	$ASCl_3$	شكل ثلاثي الأبعاد للمركب		181.2806	سائل سائل
3	أزرق المثيلين	$C_{16}H_{18}Cl\,N_3S$	المركب قبل التحسين الهندسي		319.8151	صلب
			المركب بعد التحسين الهندسي			
			شكل ثلاثي الأبعاد للمركب			

6- المنصات المعلوماتية:

6-1 برنامج Mercury:

هو برنامج نمذجة وتصور سريع لثلاثي الأبعاد يحتوي على مجموعة من الأدوات تسمح لك برسم وتصور هياكل ثلاثية الأبعاد وإستكشاف البيانات ويعمل أيضا عل تحميل البيانات من مجموعة متنوعة

على شكل ملفات ويقدم مجموعة واسعة من الإستخدامات والخيارات مثل:تحديد موقع الروابط الهيدروجينية وعرضها،عرض هيكل ثلاثي الأبعاد على هيئة عصا أو كرة أو عصا وكرات أو كرات أو أقراص،قياس وتغيير أطوال الروابط وزوايا الرابطة المستوية وزاوية الإلتواء.[90،60]

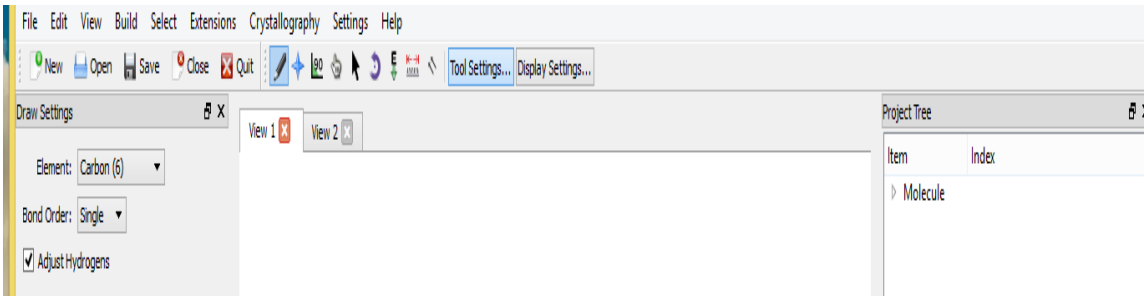


الشكل (6): برنامج Mercury.

6-2- برنامج Avogadro :

هو برنامج تصميم للجزيئات ومحرر كيميائي صمم للإستخدام عبر الأنظمة الأساسية في الكيمياء الحاسوبية والنمذجة الجزيئية والمعلوماتية الحيوية كما أنه يسعى إلى تحسين إمكانية الوصول الدلالي للأنواع البيانات الكيميائية.

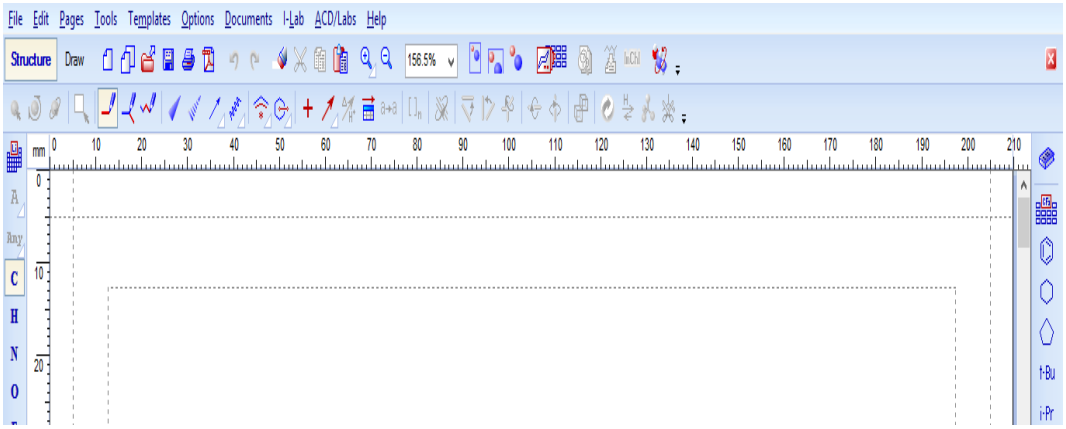
يتكون محيط برنامج من Avogadro من مجموعة من التعليمات التي بواسطتها يمكن تنفيذ عدة عمليات منها : تحسين الشكل الهندسي،حساب طاقة المركب،تحديد خصائصه (الكتلة المولية أبعاده البنيوية والشكل الهندسي ... إلخ).[92،91]



الشكل(7): برنامج avogadro.

6-3- برنامج chemSketch:

هو برنامج لدراسة الهياكل الجزئية وبناءها،يستطيع من خلاله المستخدم الوصول إلى الحسابات الهندسية الجزيئية وتمثيل متحرك للجزيء، كما أنه يقترح الهياكل التوافقية مع نماذج الرابطة التساهمية والأيونية المعتادة.[94،93]



الشكل (8) : برنامج chemSketch.

6-4- Note pad^{++}:

هو محرر نصوص مخصص لكتابة التعليمات البرمجية يسمح لمستخدمين بتحرير ملفات متعددة في وقت واحد يتميز بالبساطة وسهولة التعلم.[96،95،89].

الخلاصة:

بعد إستعراض الأدوات والبرامج توصلنا إلى أن للنمذجة الجزيئية برامج خاصة تساعدك في نمذجة المركبات وتنسيقها وتركيبها.

الفصل الرابع:

النموذج التصوري والنمذجة الجزيئية

تمهيد :

في هذا الفصل سوف نقوم بإجراء نموذج تصوري على المركب ذي الصيغة[$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4$] من أجل إستخدامه في عملية إمتزاز الملوثات الثلاثة التي تم سردها أعلاه.

ففي دراسة قام بها (Soumava Biswas) تم تصنيع وتوليف مركب في منشوره العلمي لعام 2013 من أجل توظيفه في مجال المغنطة الحرارية وذلك لأن له تأثير بلوري صغير وتفاعلاته البنيوية ضعيفة مع صغر حجم المرتبط المتمثل في حمض السكواريك ونتيجة لهذا تكون المراكز المعدنية جد متقاربة فيكسبها خاصية مغنطة حرارية،ولقد نتج له مركبn[$Gd(C_4O_4)(OH)(H2O)_4$] متعدد الطبقات عن طريق وضع مواد اصطناعية كمبردات مغناطيسية فعالة في المجالات المغناطيسية.[71]

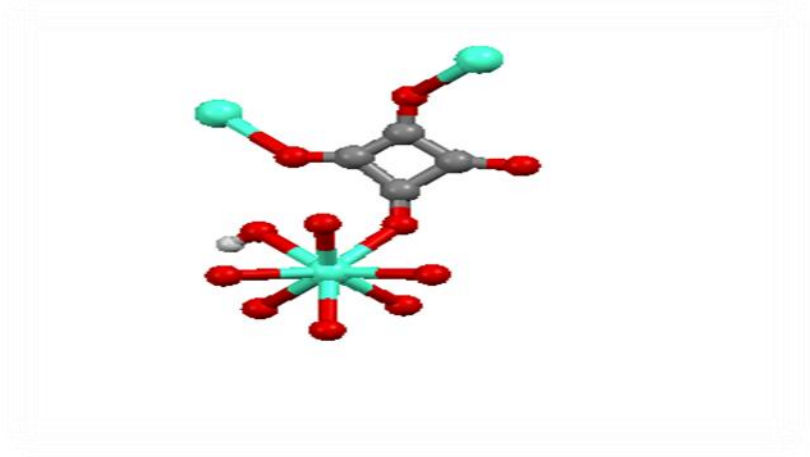
ولهذا سوف نشرع في هذا الفصل بإجراء التعديلات البنيوية على هذا المركب حتى نوظفه في مجال إمتزاز الملوثات بغرض المساهمة في المحافظة على البيئة.

المركب الذي سوف نغيره: n[$Gd(C_4O_4)(OH)(H2O)_4$].

1-وصف المركب:

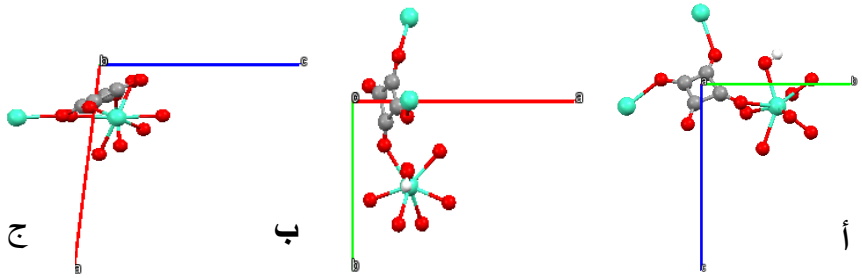
1-1 الجزيء (البنية الجزيئية):

هو عبارة عن وحدة غير متماثلة تكون فيها الذرة المركزية محاطة بثماني ذرات أكسجين موزعة كالتالي ثلاث آتية من مرتبط حمض السكواريك وأربعة من جزيء الماء وواحدة من جزيء الهيدروكسيل لتشكل لنا بنية متكاملة ومتجانسة من حيث الشكل والروابط كما هو موضح في (الشكل9).



الشكل (9): البنية الجزيئية للمركب.

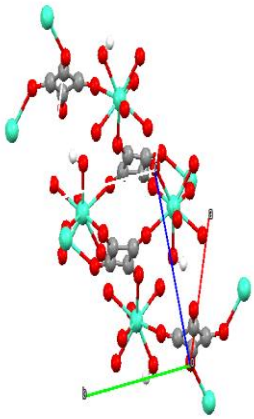
وبإسقاط الوحدة الجزيئية (البنية الجزيئية) على المحاور c ،a ، b نتحصل على مايلي :



الشكل (10): إسقاطات الوحدة الجزيئية على المحاور c(أ)، a(ب) ، b(ج).

2-1 الخلية الأساسية:

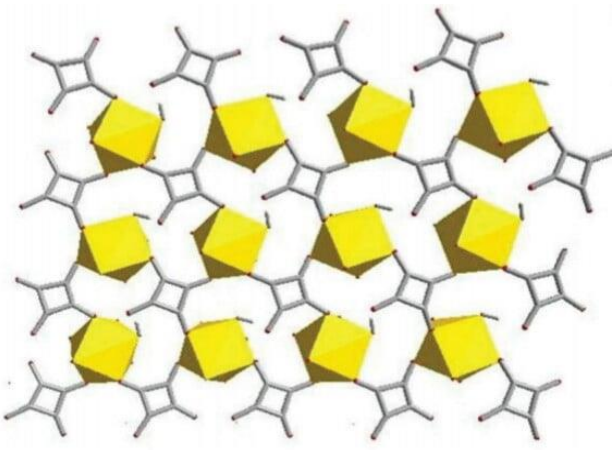
تتكون الخلية الأساسية للمركب من تموضع وحدات جزيئية متقابلة على مستوى الوجوه في الفراغ على طول المحاور الثلاثة بحيث تتشكل لنا بنية ثلاثية الأبعاد للمركب متماسكة بواسطة روابط هيدروجينية،وهذه الخلية ناتجة من توضع وريقات (صفائح) من الهيدروكسيد وجزيئات الماء وحمض السكواريك وهذا ماتوضحه الصور التالية.



الشكل(11) : الخلية الأساسية للمركب.

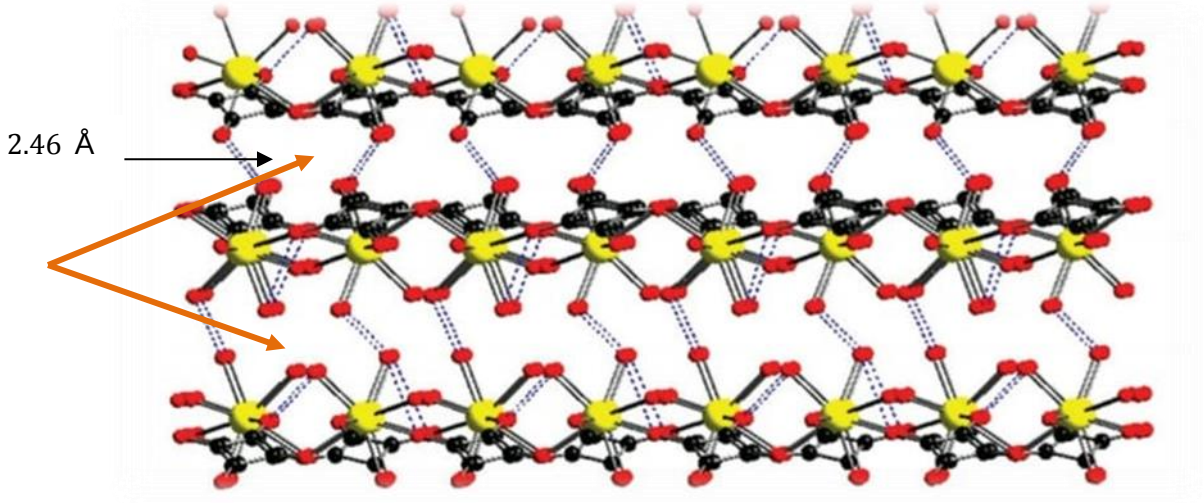
3-1 الشبكة البلورية:

الشبكة البلورية للمركب عبارة عن وريقات ناتجة عن ثنائية البعد تنتشر على طول المحور a بحيث يظهر فيه جوار الذرة المركزية على شكل مربع متضاد (الشكل (12)) عند تدويرها ب 90° وتوصيلها بأيونات Gd^{+3} من السلاسل المجاورة عبر مجموعةoxo الخاصة بها فتشكل له طبقتين على شكل لوح ثنائي الأبعاد.



الشكل(12) : إنتشار المركب على طول المحورa[71].

تتصل كل طبقة مع الطبقة الأخرى التي تليها عبر روابط هيدروجينية ذات طول 2.64 A°(O_2–O_2) كما هو موضح في (الشكل13).

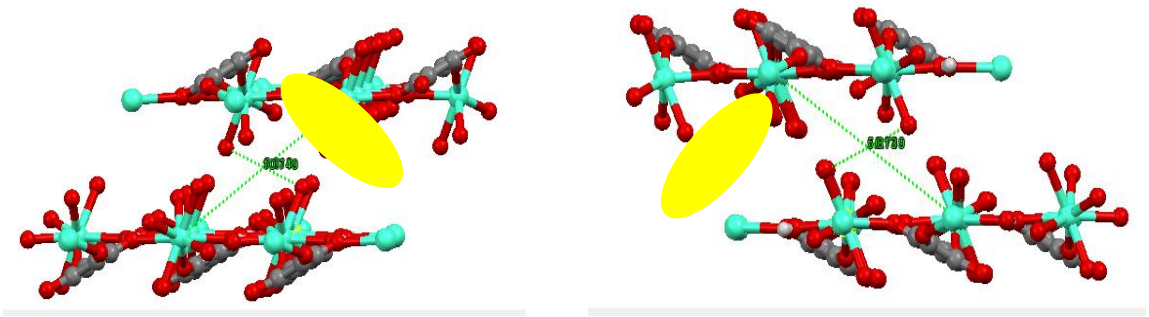


الشكل(13): الهيكل البنيوي للمركب على طول المحور c[71].

وبناءا على هذا تنتج لنا مجموعة من الفجوات. تسمح لنا بامتزاز مجموعة من الملوثات منها: ثلاثي كلوريد الزرنيخ، الديوكسين، أزرق الميثيلين.

2- التصور النظري للمركب $Gd(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4$:

نظرا للمسامات التي يحملها المركب والمتميزة بطول A^0 10.74 وعرض A^0 5.81 كما هو موضح في الشكل أدناه.



الشكل(14): أبعاد المسامات.

ومقارنة بين أبعاد الملوثات (الجدول4،5،6) وأبعاد المسامات لايمكن حدوث عملية الإمتزاز ولهذا قمنا بإضافة مرتبطات من نوع الأمينات لمساهمتها في عملية التعديل.

2-1 التفاعل التصوري:

إذا اعتبرنا بأن المتفاعلات التي تشكل لنا هذا المركب هي نترات الجادولينيوم$Gd(NO_3)_3.6H_2O$ حمض السكواريك$H_2C_4O_4.2H_2O$ ومركبات أخرى مثل :البيبيرازين $C_4H_{10}N_2$ و4-4- بيريدين و1,2 ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان فسوف يحدث تجريبيا عند إذابة هذه المتفاعلات كلا على حدا في بيشر مايلي:[97]

2-1-1 في وجود البيبيرازين:

$$Gd(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow Gd^{3+} + 3NO^-$$

$$H_2C_4O_4 + 2H_2O \rightarrow {C_4O_4}^{2-} + 2H_3O^+$$

وعندما يذوب البيبيرازين في الماء يكتسب بروتونات $2H^+$ وهذا ماتوضحه المعادلة التالية :

$$C_4H_{10}N_2 + H_2O \rightarrow [C_4H_{12}N_2]^{2+}$$

بعد مزج هذه التفاعلات نحصل على مايلي:

$$C_4\,O_4 + Gd^{3+} + [\,C_4\ H_{12}N_2]^{2+}4H_2O \rightarrow Gd\ (C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{12}N_2$$

الشكل(15): التفاعل التصوري في وجود البيبيرازين.

2-1-1-1 تصور تعديل المركب بالبيبيرازين لإمتزاز ثلاثي كلوريد الزرنيخ:

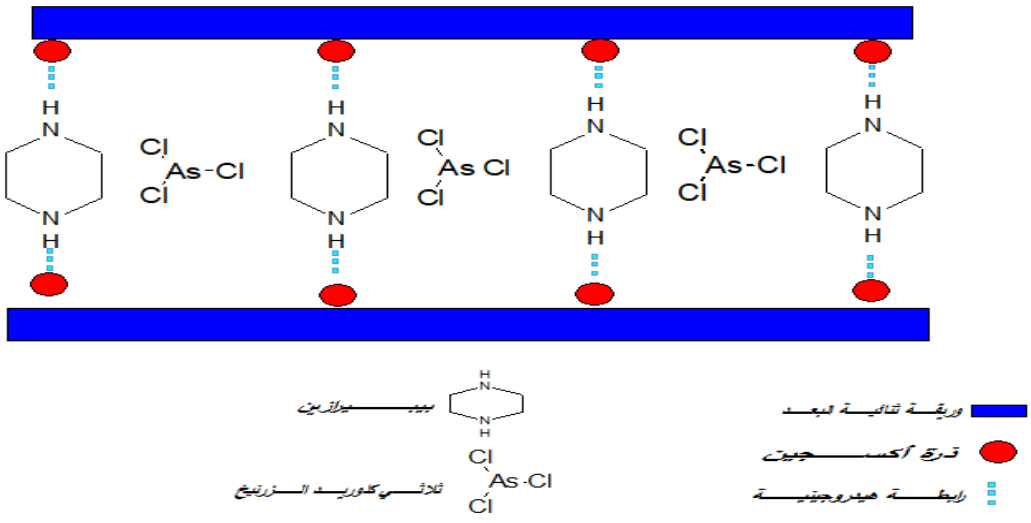
من خلال قياس أبعاد البيبيرازين نجد بأن طول السلسلة الكربونية$2.818A^0$ أكبر من طول الرابطة الهيدروجينية ثنائية البعد في المركب المدروس $2.64\ A^0$ بين صفين متتاليين لوريقات ولهذا سوف يتم

تكبير المسام مما تسمح لنا بإمتزاز الملوث ثلاثي كلوريد الزرنيخ الذي طول سلسلته $3.186\ A^0$ (كما هو موضح في الجدول أسفله)

جدول(4): طول سلسلة ثلاثي كلوريد الزرنيخ.

الملوث	الرابطة	طول الرابطة A^0
ثلاثي كلوريد الزرنيخ	Cl2−Cl3 Cl4−Cl2 Cl3−Cl4	3.186

وعلى هذا نأخذ كمية من مركب $Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{12}N_2$ ونضعه في وسط ملوث بثلاثي كلوريد الزرنيخ كما هو موضح في المخطط التالي:



الشكل(16): مخطط تعديل المركب بالبيبيرازين.

2-1-2 في وجود 4،4 بيبيريدين:

بنفس الخطوات وبإذابة 4،4 بيبيريدين في الماء نحصل على مايلي:

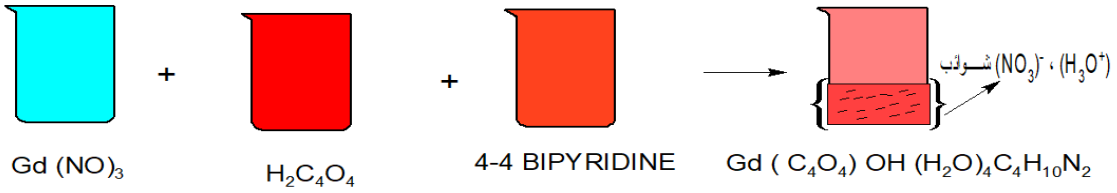
$$Gd(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow Gd^{3+} + 3NO^-$$

$$H_2C_4O_4 + 2H_2O \rightarrow {C_4O_4}^{2-} + 2H_3O^+$$

$$C_4H_8N_2 + H_2O \rightarrow [C_4H_{10}N_2]^{2+}$$

بعد مزج هذه التفاعلات نحصل على مايلي:

$$C_4\,O_4 + Gd^{3+} + [\,C_4\;H_{10}N_2]^{2+}4H_2O \rightarrow Gd\,(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{10}N_2$$



الشكل(17): التفاعل التصوري في وجود 4,4بيبيريدين.

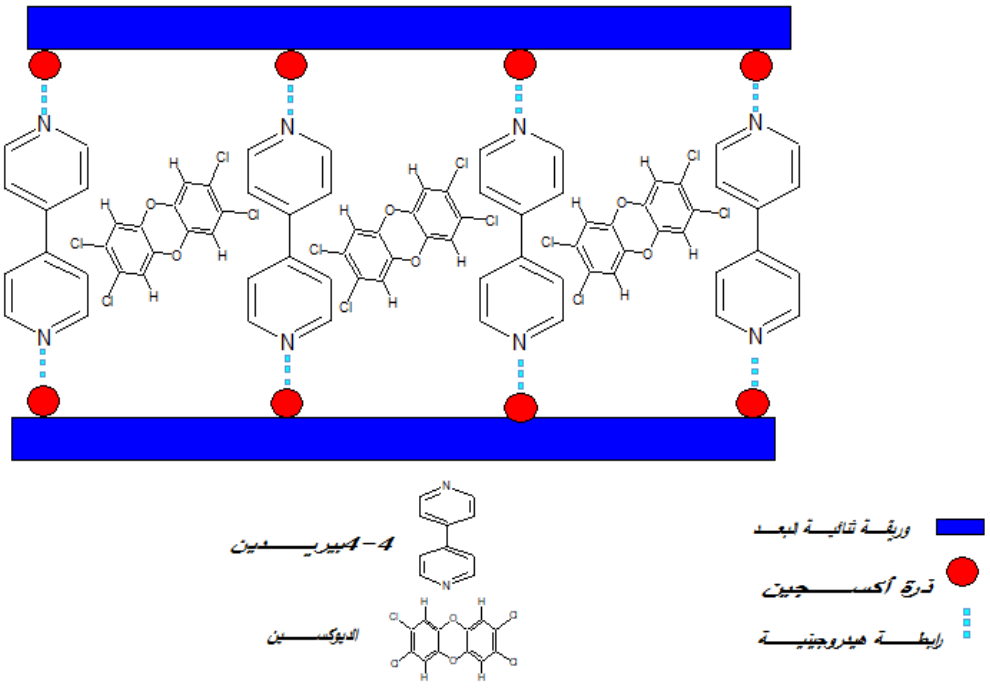
2-1-2-1 تصور تعديل المركب ب4,4 بيبيردين لإمتزاز الديوكسين:

عند قياس أبعاد 4،4 بيبيريدين نجد بأن طول السلسلة الكربونية A° 7.097 أكبر من طول الرابطة الهيدروجينة =A° 2.64 ولهذا يتم تكبير المسام مما يسمح لنا بإمتزاز الملوث ديوكسين طول سلسلته A° 7.925 كما هو موضح في الجدول التالي :

جدول(5): طول سلسلة الديوكسين.

الملوث	الرابطة	طول الرابطة A°
اليوكسين $C_{12}H_4CL_4O_2$	Cl17-Cl16	7.925

ولهذا نأخذ كمية من مركب $Gd\,(C_4O_4)OH\,(H_2O)_4\,C_4H_{10}N_2$ ونضعها في وسط ملوث بالديوكسين وهذا مايوضحه التصميم التالي :



الشكل(18): مخطط لتصور تعديل المركب ب 4-4 بيبيريدين.

2-1-3 في وجود 1,2- ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان:

ومثلما ذكرنا سابقا وبنفس المرحل وهذا حسب المعادلات التالية:

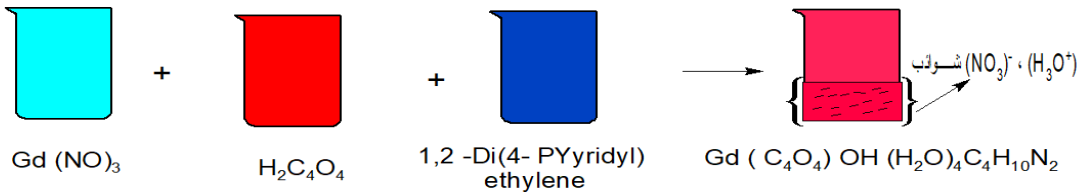
$$Gd(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow Gd^{3+} + 3NO^-$$

$$H_2C_4O_4 + 2H_2O \rightarrow {C_4O_4}^{2-} + 2H_3O^+$$

$$C_{12}H_{10}N_2 + H_2O \rightarrow [C_{12}H_{12}N_2]^{2+}$$

بعد مزج هذه التفاعلات نحصل على مايلي:

$$C_4\,O_4 + Gd^{3+} + [\,C_{12}\;H_{12}N_2]^{2+}4H_2O \rightarrow Gd\,(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{12}H_{12}N_2$$



الشكل(19): التفاعل تصوري في وجود1،2- ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان.

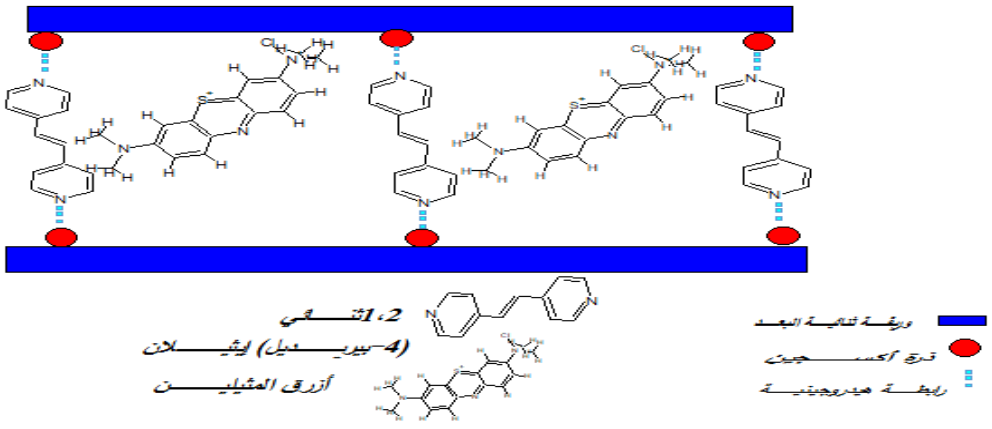
2-1-3-1 تصور تعديل المركب ب 1,2- ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان:

عند أخذنا لقياس أبعاد1,2 ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان وجدنا بأن طول السلسلة الكربونية 9.828A° أكبر من طول الرابطة الهيدروجينة =2.64 ولهذا يتم تكبير المسام مما يسمح لنا بإمتزاز الملوث أزرق المثيلين طول سلسلته11.92.كما هو موضح في الجدول التالي :

جدول(6): طول سلسلة أزرق الميثيلين.

الملوث	الرابطة	طول الرابطة A°
أزرق المثيلين $C_{16}H_{18}CLN_3S$	N1-N14	11.92

نأخذ كمية من مركب$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{12}H_{12}N_2$ ونضعه في وسط ملوث بأزرق المثيلين وهذا مايوضحة المخطط التالي:



الشكل(20): مخطط لتصور تعديل المركب ب 1-2 ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان.

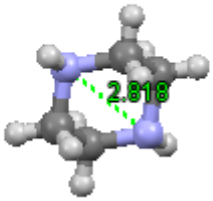
3- التصور بالنمذجة :

3-1النمذجة الجزيئية للمركب:

تهدف النمذجة الجزيئية للمركب إلى زيادة سمك المسام الأنبوبية الممتدة على طول المحور (c)،ومن جهة أخرى تعمل هذه الزيادة على تكبير المساحة الفعالة السطحية الداخلية للمسام فيسهل علينا الإمتزاز نتيجة لهذه الزيادة.

3-2النمذجة الجزيئية للبيبيرازين لإمتزاز ثلاثي كلوريد الزرنيخ:

على ضوء النموذج التصوري وبإستخدام برنامج أفوقادرو نقوم بنمذجة الجزيء$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4$ مع البيبيرازين الذي يتموضع بين الوريقة والوريقة ليعوض مكان الرابطة الهيدروجينية التي كانت تربط الوريقتين وذلك بواسطة روابط هيدروجينية من النوع N–H…O حيث الطول H…O يبلغ 2.82°A إستنادا على دراسةDonatelaArmentano [98] بالإضافة إلى طول السلسلة الكربونية لجزي البيبيرازين التي تبلغ 2.818A°.



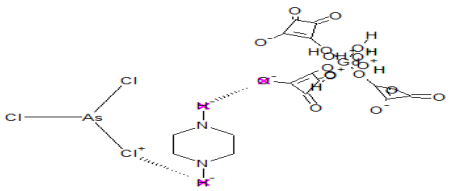
الشكل(21): طول سلسلة البيبيرازين.

في هذا الجزء نقترح ملوث ثلاثي كلوريد الزرنيخ الذي يتميز بطول سلسلة 3.186A°، ومن المعروف أن الملوث يذوب في الماء ويسبب آفات في جسم الإنسان وبناءا على ذلك نفترض أننا نملك كمية من المياه الملوثة بهذا الملوث ولهذا البروتوكول الذي سوف نقوم به هو إضافة كمية من المركب المنمذج $Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{10}H_{12}N_2$ومادمنا نعمل إفتراضيا لانحدد كتلته.

ومن خلال المقارنة بين طول سلسلة الملوث 3.186A° و 5.638A° نجد أن طول المسام أكبر من طول سلسلة ثلاثي كلوريد الزرنيخ ونتيجة لهذا نتوصل إلى إمكانية حدوث عملية الإمتزاز في هذه الحالة.

- **إقتراح آلية الإمتزاز :**

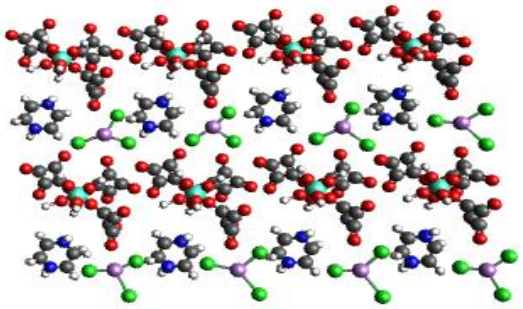
الإفتراض المعتمد هو حدوث روابط هيدروجينية بين الكلور النهائي من ذرة الزرنيخ مع N–H الأتي من البيبيرازين PEPERAZINE لتتشكل لنا الرابطة N–H–CL.



الشكل(22): آلية الإمتزاز المقترحة لإمتزاز ثلاثي كلوريد الزرنيخ.

- نموذج آلية الممتز في الشبكة البلورية:

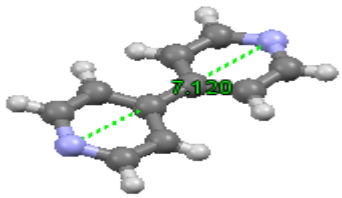
يوضح الشكل (23) تموضع جزيئات الزرنيخ الممتزة داخل الأنبوب المسامي الممتد على طول المحور (C) و نجاح عملية إمتزاز الملوث ثلاثي كلوريد الزرنيخ الذائب في المحلول الذي تم إفتراضه بطريقة النمذجة.



الشكل(23): النمذجة الجزيئية للمركب في وجود البيبيرازين.

3-3 النمذجة الجزيئية ل4,4 بيبيريدين لإمتزاز الديوكسين:

بناءا على التصور الإفتراضي و بإستعمال برنامج أفوقادرو نقوم بنمذجة الجزيء $Gd(C_4O_4)$ OH $(H_2O)_4$ مع 4,4 بيبيريدين (4,4PiPERIDINE) الذي يتموضع بين الوريقة والوريقة ليعوض مكان الرابطة الهيدروجينية التي كانت تربط الوريقتين وذلك بواسطة روابط هيدروجينية من النوع N-H...O حيث الطول H...O يبلغ 2.82A°إستنادا على دراسةDonatelaArmentano [98] بالإضافة إلى طول السلسلة الكربونية لجزي 4,4 بيبيريدين التي تبلغ 7.120A°.



الشكل(24): طول سلسلة 4,4 بيبيريدين.

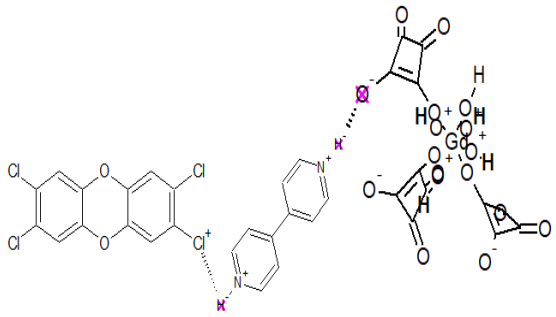
إقترحنا هنا ملوث الديوكسين الذي يتميز بطول سلسلة7.925 A°،ومن المعرف أن هذا الملوث ذو ذوبانية منخفضة في الماء[99]، والتي تبلغ 0.002g/ml عند 25° وعليه فإنها تمنع إنحلاله الكلي في الماء وبناءا على ذلك نفترض أننا نملك كمية من المياه الملوثة بهذا الملوث.

فالبروتوكول الذي سوف نقوم به لتحقيق عملية الإمتزاز هو أن نقوم برفع درجة الحرارة لزيادة ذوبانيته وغمر كمية ذات كتلة غير محددة من المركب المنمذج الصلب$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{10}H_{12}N_2$.

وبالمقارنة بين طول السلسلة الكربونية للديوكسين7.925A° و 9.94A° نجد أن طول المسام أكبر من طول سلسلة الديوكسين وعليه تتحقق عملية الإمتزاز في هذه الحالة.

- **إقتراح آلية الإمتزاز :**

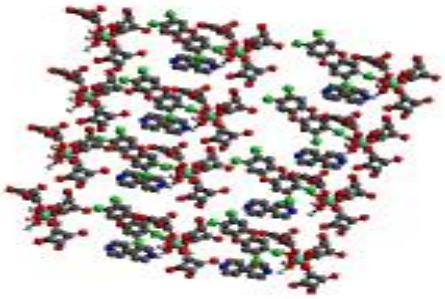
وهنا نعتمد على إفتراض حدوث روابط هيدروجينية بين الكلور النهائي من ذرة الديوكسين مع N–H الآتي من 4،4 بيبيريدين (4،4 peiperidine)لتتشكل لنا الرابطة N–H–CL.



الشكل(25): آلية الإمتزاز المقترحة لإمتزاز الديوكسين.

- نموذج آلية الممتز في الشبكة البلورية:

يوضح الشكل (26) تموضع جزيئات الديوكسين الممتزة داخل الأنبوب المسامي الممتد على طول المحور (C) و نجاح عملية إمتزاز ملوث الديوكسين الذائب في المحلول الذي تم إفتراضه بطريقة النمذجة.



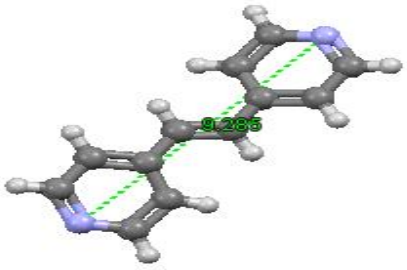
الشكل(26): النمذجة الجزيئية للمركب في وجود 4،4 بيبيريدين.

3- 4 النمذجة الجزيئية ل1,2- ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان لإمتزاز أزرق المثيلين:

بناءا على التصور الإفتراضي و بإستعمال برنامج أفوقادرو قمنا بنمذجة الجزيء

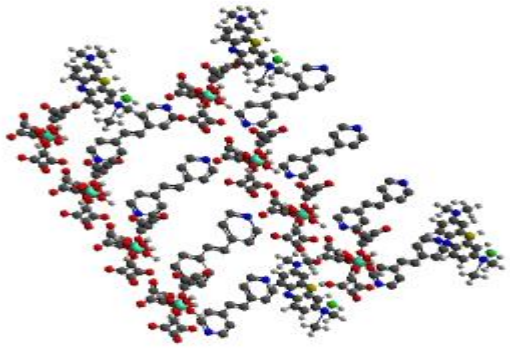
$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4$ مع 1,2- ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان (1,2-Di (4-pyridyl) ethylene)

الذي يتموضع بين الوريقة والوريقة ليعوض مكان الرابطة الهيدروجينية التي كانت تربط الوريقتين وذلك بواسطة روابط هيدروجينية من النوع N-H...O حيث الطول H...O يبلغ 2.82A°إستنادا على دراسةDonatelaArmentano [98] بالإضافة إلى طول السلسلة الكربونية لجزي 1،2- ثنائي (4- بيريديل) إيثلان التي تبلغ 9.285A°.



الشكل(27): طول سلسلة1،2- ثنائي (4-بيريديل) إيثلان.

وعند مقارنة طول السلسلة الكربونية لأزرق المثيلين التي توافق 11.92A° مع 12.105A° (9.28+ 2.82) نستنتج أن إمكانية حدوث الإمتزاز ضعيفة وهذا ماتوضحة الصورة التالية.



الشكل(28): النمذجة الجزيئية للمركب في وجود 1،2- ثنائي (4- بيريديل) إيثيلان.

خلاصة:

إن العمل الذي تم في هذا الجزء من هذا الفصل عبارة عن عمل منمذج بإستعمال آليات الإعلام الآلي.

تم إتخاذ هذا الإجراء بسب عدم تمكننا من إجراء هذه العملية مخبريا ويكون ذلك بتحضير وسط ماز في كل مرة والوسط الملوث من أجل التحقق مما سلف ذكره تجريبيا ولاسيما التحقق بإستعمال منحنيات إيزوتارم الإمتزاز التي تم التطرق إليها في الجزء النظري هذا إذا كانت أتيحت لنا الفرصة بأن نقوم بهذا العمل المنمذج على أمل أن نتأكد من هذه النتائج تجريبيا.

خلاصة:

تضمن البحث دراسة النمذجة الجزيئية لمعقدات التناسقية في إمتزاز الملوثات، حيث تعتمد على مدى إمتزاز الملوثات بإستخدام النمذجة الجزيئية، ومن المعروف أن كفاءة عملية الإمتزاز تعتمد على خواص كلا من السطح الماز والمادة الممتزة.

إذ أننا نقوم بنمذجة مركب ذو الصيغة $Gd(C_4O_4)\ OH\ (H_2O)_4$ مع مرتبطات من بينها (piperazine بيبيرازين ،4,4′-Bipyridine4,4'- ثنائي بيبيريدين،1,2 ثنائي (4− بيريديل) إيثيلان). وملوثات (ثلاثي كلوريد الزرنيخ، الديوكسين، أزرق المثيلين) بإستخدام برامج أهمها (Mercury ، Avogadro،ChemSketch) بغية التخلص من التلوث والمواد المسببة له.

قبل دراسة إمكانية القضاء على الملوثات المقترحة تطرقنا إلى قياس أبعاد المسامات للمركب بإستخدام برنامج Mercury من خلال ملف المعطيات البلورية وبالمقارنة بين هذه الأبعاد وأطوال السلسلة الكربونية للملوثات إستنتجنا أن إمكانية حدوث عملية الإمتزاز غير ممكنة لهذا قمنا بتعديل ونمذجة المركب بالمرتبطات المذكورة أعلاه ليتسنى لنا تكبير المسام وحدوث عملية إمتزاز الملوثات.

من خلال التفاعل التصوري والتصور بالنمذجة والمقارنة بين أطوال السلاسل الكربونية للأمينات توصلنا إلى أن نمذجة المركب تتم وفق 3 مراحل وهي:

- عند نمذجة المركب مع البيبيرازين (pipérazine) تبين لنا أن الملوث المناسب هو ثلاثي كلوريد الزرنيخ ونتيجة لهذا تسهل لنا عملية إمتزازه

- ❖ وبنفس الخطوات مع 4،4–بيبيريدين(4,4-piperidine) توضح لنا أن الملوث المناسب هو الديوكسين.
- ❖ وبالنسبة لـ1,2 ثنائي(4–بيريديل)إيثيلان (1,2-Di (4-pyridyl) ethylene) لم نتوصل إلى نتيجة فعالة إتجاه الملوث أزرق المثيلين.

وفي الأخير يعد هذا البحث أول خطواتنا في التعرف على النمذجة الجزيئية والبحث في خصائصها ووظائفها حيث يعتبر هذا الموضوع أرض خصبة للمزيد من التطبيقات ولعل أسمى هدف سعينا لتحقيقه هو كيفية نمذجة وتعديل مركب للتخلص من ملوثات مختلفة. هذا ما يجعلنا نأمل مستقبلا أن نواصل مابدأناه ونتعمق فيه ونقوم بتوليف وتعديل مواد لم يسبق تحضيرها وإدراجها في دراسة مخبرية.

الملخص:

تعتبر النمذجة الجزيئية أحد أهم الأدوات الآلية في إعطاء نموذج للجزيئات والتنبؤ بفعالية بعض المركبات في الكيمياء، في حين الإمتزاز من الظواهر الفيزيوكيميائية التي تسمح لنا بفصل الملوثات من الأوساط السائلة، في هذا البحث قمنا بنمذجة إمتزاز ثلاث ملوثات تتمثل في: ثلاثي كلوريد الزرنيخ، الديوكسين، أزرق الميثيلين على سطح ماز،السطح الماز عبارة عن مادة كيميائية تحمل الصيغة الجزيئية $Gd(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4$وهي عبارة عن مركب هجين عضوي-لاعضوي،حيث تمت نمذجة إمتزاز الملوثات على سطح هذه المادة بعد إجراء تعديل أميني في البنية البلورية للمركب الأصلي:

الأول مع البيبيرازين $(Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{12}N_2)$, الثاني مع 4،4 بيبيريدين $(Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{10}N_2)$, الثالث مع 1،2- ثنائي (4 - بيريديل) إيثيلان $(Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{12}H_{12}N_2)$ فتوصلنا إلى أن الملوثين الديوكسين وثلاثي كلوريد الزرنيخ يحدث لهما إمتزاز على سطح المركب الماز، أما الملوث الأخير لم يحدث له إمتزاز.

الكلمات المفتاحية: النمذجة الجزيئية، معقدات هجينة، إمتزاز، ملوثات.

Resumé

La modélisation moléculaire est l'un des outils automatisés les plus importants pour modéliser des molécules et la prediction l'activité de certains composés en chimie, tandis que l'adsorption est un phénomène physico-chimique qui nous permet d'eleminer les polluants susceptible d'etre present dans les milieux liquides. Dans ce travail, nous avons modélé l'adsorption de trois polluants : le trichlorure d'arsenic, la dioxine et le bleu de méthylène sur une surface adsorbante‹ La surface adsorbante est un produit chimique de formule moléculaire $Gd(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4$ et c'est un composé hybride organique-inorganique. L'adsorption des polluants sur la surface de ce matériau a été modélisée après une modification par amine de la structure cristalline du composé d'origine : le premièr avec la pipérazine ($Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{12}N_2$)‹ Le deuxiéme avec 4,4-piperidine ($Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{10}N_2$)‹Le troisième avec 1,2-Di (4-pyridyl) ethylene($Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{12}H_{12}N_2$)‹Nous avons conclu que les deux polluants, la dioxine et le trichlorure, ont été adsorption à la surface du composé adsorbant, contrairement au dernier polluant.

MOTS-CLES : modélisation moléculaire , complexe hypride ,adsorpation, polluant.

Abstract

Molecular modeling is one of the most important automated tools for modeling molecules and predicting the activity of certain compounds in chemistry, while adsorption is a physicochemical phenomenon that allows us to remove pollutants that can to be present in liquid media،In this work, we modeled the adsorption of three pollutants: arsenic trichloride, dioxin and methylene blue on an adsorbent surface،The adsorbent surface is a chemical product with the molecular formula $Gd(C_4O_4)(OH)(H_2O)_4$ witch is an organic-inorganic hybrid compound, The adsorption of pollutants on the surface of this material was modeled after an amine modification of the crystal structure of the original compound:

The first with piperazine$Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{12}N_2$)،Thesecondwith4,4biperidine ($Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_4H_{10}N_2$),Thethirdwith1,2-Di-(4-pyridyl)ethylene ($Gd(C_4O_4)OH(H_2O)_4C_{12}H_{12}N_2$), We concluded that the two pollutants, dioxin and trichloride, were adsorbed to the surface of the adsorbent compound, unlike the last pollutant.

KEY WORDS : Molecular modeling, complex hybrid, adsorption, pollutants.

قائمة المراجع

الرقم	المرجع
[1]	Economie Reserch Service., " Interst Increases in using plants for Environemental Remediation".,Industrial USES,IUS.**1996.**p6.
[2]	M.Vinichuk., " Readiocaesium in the fungal compartment of forest Ecosystems ".,Acta Universitatis Agriculturae Sueciae Agraria,434,1401-6249.**2003.**
[3]	B.Voesky., " Biosorption and biosorbents ".,In:Volesky B,editor biosorption of Heavy,Metals.Florid:CRC Press.**1990.**p3-5.
[4]	N.Bouziane.," Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ".,Mémoire MAGISTER en chimie, Universite MENTOURI DE CONSTANTINE.**2007.**p17.
[5]	F.K.Ayevide.," Caractérisation des matériaux Adsorbants pour le stockage de l'hydrogene "., Mémoire présentés à trois Riviéres,Université du Québec.**2015.**p6.
[6]	D.HARKATI., " Etude de la structure et des propriétés physico-chimiques associées de quelques molécule bioactives à intérêt pharmaceutiqe ".,Mémoire de DOCTORAT en Science chimie Informatique et pharmaceutique ,Universite Moohamed KHIDER BISKRA.**2013.**p29-28,35,37 ;40-41-42-43.
[7]	ر.زواري أحمد.،" (دراسة البرامترات) المحبة للماء والكارهة للماء على السطح المشترك(محب للماء/كاره للماء) للمضادات الحيوية الماكروليدية ذات 16ذرة ".مذكرة ماجيستير في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم الهندسية.**2012**.ص28.
[8]	إ. بوشنقير، ف. كافي.،" دارة مشكلة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية وتحقيق التنمية المستدامة بين النظري والتطبيق".، مداخلة ، جامعة باجي مختار عنابة.ص5.
[9]	س.عطية ،ح. بله باسي.،" التلوث البيئي وآثاره على حق الإنسان في بيئة نظيفة ".، مذكرة ماستر في قانون البيئة ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.**2017**.ص25،26،32.
[10]	ب. بوزغاية.،" تلوث البيئة والتنمية بمدينة بسكرة ".، مذكرة ماجيستير في علم الاجتماع الحضري ، جامعة متتوري قسنطينة.**2008**.ص38.
[11]	W.GUERMAZI.," Coure de pollution&NUISANCES-LFSNAB ".,Universite de GABES.**2017**.p3.
[12]	أ. بحة،أ. طويل.،" تحضير وتشخيص مادة مازة إنطلاقا من مخلفات النخيل (السعف) وتطبيقها في إزالة تلوث الماء بصبغة أزرق الميثيلين ".، مذكرة ماستر في الهندسة الكيميائية ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.**2018**.ص4.

[13] ك. كباس، س.صلوح.،" تنقية المياه الملوثة:مقارنة بين محطتي تقرت (طريقة الحمأة المنشطة) ومحطة ورقلة (طريقة البحيرات)".، مذكرة ماستر في الكيمياء ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.**2020**.ص3.

[14] ح.أبو النجا.،" مخاطر التلوث البيئي".، الطبعة الأولى: القاهرة –جمهورية مصر العربية، الناشر المكتبة الأكاديمية.**2012**.ص31،32.

[15] و.هـ.القحطاني.،" تلوث المياه".، محاضرة ،جامعة الملك سعود، كلية علوم الأغذية والزراعة.**1965**.

[16] ز.أسماعيل حسن .،" التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز".، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريس في علوم الكيمياء ، جامعة القادسية جمهورية العراق.**2017**.ص26.

[17] ص. بوحادة،ع. بن داديّ.،" إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية – مقارنة بين فعالية طين الإيليت – كاولينيت والسيليوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة " .، مذكرة ماستر في الكيمياء ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.**2020**.ص8،9.

[18] أ.د. م. واصل .،" أسس كيمياء السطوح ".، الأكاديمية الحديثة للكتاب الكتاب الجامعي هبة النيل العربية للنشر والتوزيع .**2008**. ص9،10.

[19] د .ح. أ. شحاتة.،" كيمياء السطوح والحفز ".، الطبعة الأولى ،القاهرة : دار الفجر للنشر والتوزيع .**2004**.ص51.

[20] ن.بالخرفي، ب.بوليفة.،" نمذجة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية ".، مذكرة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة. **2019**.ص11.

[21] د.ن.الحايك .،" مدخل الى كيمياء السطوح ". قسنطينة : دار البعث .**1990**.ص87،88،89.

[22] و.ن. م.السعيد .،" الدراسة الحركية والترموديناميكية لإمتزاز أيونات (Ni^{2+} ,Co^{2+} ,Fe^{3+},Cr^{3+}) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم ".، جامعة كربلاء جمهورية العراق.**2006**.ص9.

[23] S.S.Rajaram.," Coure of chemistry 05 (Class X Ⅱ) ".,Université CIET-NCERT.

[24] N.Bouziane.," Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ".,Mémoire MAGISTER en chimie, Universite MENTOURI DE CONSTANTINE.**2007.**p17.

[25] S.Iftekhar, L.R.Deepika, V.Srivastava,M.B.Asif , M. Sillanpaa .," Understanding the factors affecting the adsorption of lanthanum using different adsorption :Article review ".,204,413-430.**2018**.p417.

[26] إ. م.توفيق.،" دراسة قابلية وحركية إمتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السيليسية العراقية " .، بكالوريس كيمياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم ،جامعة بغداد.**2008**.ص9،10.

[27] إ. ناصري، إ. حمادة.،" إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود:الوادي".، مذكرة ماستر في الكيمياء ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.**2019**.ص17.

[28] ح. ر.مسلم.،" دراسة إمتزاز صبغة الملكايت الخضراء على سطح بوليمر الكيتوسان".، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريس في علوم الكيمياء ،جامعة القادسية جمهورية العراق.**د.س**.ص15.

[29] أ.د.إ.راهب.،" محاضرات مقرر الكيمياء الفيزيائية ".،جامعة الشام الخاصة كلية الصيدلة اللاذقية–السورية.**2018**.ص6،7.

[30] إ. بن عشورة ، ك.حميتي .،" محاولة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج".، مذكرة ماستر في الكيمياء ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.**2010**.ص41،42.

[31] F. Benamraoui.," Elimination des colorants cationique par les charbons actifs synthétisés a partir des résidus de l'agriculture "., Deplome de MAGISTER Genie chimique, Université FERHAT ABBAS SETIF-1UFAS(ALGERIE).**2014**.p12.

[32] B.MEBARKI.," Etude et analyse d'un systéme de production de froid par énergie solaire pour la climatisation ".,Deplome de MAGISTER Genie Climatique ,Université COSTANTINE .**2013**.p3.

[33] A.BOMESRANE , O.BOUNOUR.," L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (Tio_2/UV) " .,Mémoire MASTER science et technologie Génie des procédés,Universite kasdi Merbah ouargla.**2015**.p14.

[34] ع. م. غافل.،" الإمتزاز على السطح الصلب والمحاليل".، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية .**2016**.ص18.

[35] N.SEDIRA.,"Etude de l'adsoption des métaus lourds sur un charbon actif isssu de moyaus de dattes" .,Memoire de MAGESTER Enveronnement et traitement des eaus ,Universitaire Mohamed chérif Massaidia ,Souk-Ahrass.**2013.**p36,37,38.

[36] N.J. KROU.," Etude exprimentale et modélisation d'un procédé Séquentiele AD-OX d'élimination de polluants adsorption organique" .,En vue de l'obtention du DOCTORAT Génie des procédés de l'environnement ,Universitaire de Talouse.**2010**.p38.

[37] م.عموري ، س.صياد.،" دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف)".، مذكرة ماستر علوم وتكنولوجيا ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي .**2018**.ص6،7.

[38] ع.كمرشو .،" إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمرة دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الخضرية .دراسة مقارنة ".، أطروحة دكتوراه علوم في الكيمياء التحليلية ومراقبة المحيط ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة .**2017**.ص57،58.

[39] L.F. Bouchareb.,"Contribution à l'etude de la stabilité des complexes de « métaus-pyrazoles »par modélisation moléculaire "., Memoire MAGISTER chimie théorique et modélisation moléculaire, Universite ABOU-BAKR BELKAID de TELEMCEN.**2011.**p6,7,8.

[40] R.R. Nadendla.," Molecular Modeling :Apowerful tool for drug desing and molecular docking ".,General Article.**2004**.p51.

[41] A.Varnek, R.Schurhanner.,"Introduction à la modélisationmoléculaire ".,Lc chimie.ULP Strasbourg.p1.

[42] T.Patrick.," Chapitre 3-les méthodes ".,Cours Environnement Version1.**2011.**

[43] K.Melghit., Soft chemistry Route to New nonosize materials .,SQU Journal for science, 12(2),87-100.**2007.**p90.

[44] A.Henni.," Synthéses et caractérisations des complexes de zinc-Alcalino-terreux ".,Mémoire de MAGISTER,University Abou Beker Belkaid.**2013.**p7,38.

[45] F.Bahmid,S.Boukheie.," Complexation et activité antibatérienne des dérivés de l'acide cinnamique" .,Mémoire de master,Université Adrar.**2017.**p4.

[46] Z.Touileb.," Synthése caractérisation complexes de Cu(Ⅱ) et Ni(Ⅱ) avec des ligands bidentates ".,Mémoire de master ,Université Mouloud Mammeri TiZi Ouzou.**2016.**p4,23.

[47] F.Dar Kbira.," Synthése caractérisation et etude structural des complexes de nickel et de cuivre ".,Mémoire de MAGISTER,Université Abou Bekr Balkaid Telemcen.**2013.**p6,38.

[48] F.Z.Akika-Hellala.," Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes ".,Cours & Exercices,Université Mohamed seddik Ben yahia-Jijel.**2018.**p1-5.

[49] R.Maouche ,C.Kadi.," Complexes de Cu(Ⅱ),Ni(Ⅱ) et Co(Ⅱ) avec bases de schiff dérivéées d'acide aminés :Synthése caractérisation propriétés biologique ".,Mémoire de master ,Université A.MIRA.BAJAIA.**2015.**p3,6.

[50] K.Ouanis.," Etude théorique en DFT des composes organometalliques des métaus de transion à ligand cyclique ".,Mémoire de master ,Université L'arbiBen M'Hidi Oum EL-Bouaghi.**2017**.p23.

[51] V.Bath et all.," The role of ligands polytopic ligands and metal organic ligands (Mols) in coordination chemestry ".,Chemical science Review and letters 4(14),ISSN2278-6783.**2015.**p414-428.

[52] M.Bouchargour.," Etude théorique des composes organometalliques combienes a des ligands bidentates ".,Mémoire de master ,Université L'arbi Ben M'Hidi Oum EL-Bouaghi.**2016.**p9.

[53] M.Benidir,M.Djannati.," Elaboration d'un matériau organometallique Identification structure cristalline et propriétés ".,Mémoire de master,Université Kasdi Merbah Ouargla.**2019.**p9,15.

[54] E.Arunan et al., Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) .,Pure appl.chem,vol 83,N 8,1637-1641.**2011.**p1638.

[55] M.S.Gordon and J.H.Jensen.," Understanding the hydrogen bond using quantum chemistry " .,Acc.chem.Res,29,536-543.**1996.**

[56] A.V.Zakharova ,M.E.Bedrina.," Aquantune chemical study of endometallofullerenes: Gd @ C_{70} ,Gd @ C_{82} ,Gd @ C_{84} and Gd @ C_{90} ".,Article in the Europeanphysical Journal D.**2020.**p1.

[57] G.Gilli et al., " Associations of squaric acid and its anions as multiform building blocks of hydrogen-bonded molecular crystals ".,Acta cryst.ISSN0108-7681.B57,859-865.**2001.**

[58] L.Zenkhri.," Stucture cristalline et réactivité de nouveaux matériaux inorganiques poreux ".,Mémoire DOCTORAT en sciences chimie des matériaux, Université Kasdi Merbah –Ouargla.**2018.**p18.

[59] R.Wast and D.L.Powell.," New Aromatic anion .III.Molecular orbital calculations on oxygenated anion" .,Contribution from the department of chemistry, University of WISCONSINN Madison 6.Wisj,2577-2579.**1963.**

[60] م.باسة،ع. سدراتي.،" تحضير المواد المهجنة، توصيفها ودراسة فعاليتها ".، مذكرة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.**2018**.ص16،31.

[61] و.غ. محمد، و.م.السعيطي.،" أسس الكيمياء العضوية ".، الطبعة الأولى، بنغازي–ليبيا: دار الكتب الوطنية.**2008**.ص274.

[62] A.Atakitt, T.Getinet.," Ahexa cationic coordination compound from Co(Ⅱ)and a cationic ligand derived from 4,4 bipyridine: Synthesis, characterization and investigation for biological application ".,Cogent chemistry,4:1,1564162.**2018.**

[63] M.Ondoh et al.," Synthesis characterization and antimicrobial properties of some transition metal bipyridine ".,International journal of current researchin chemistry and pharmaceutical sciences,volume1,ISBN 2348-5213.**2014.**p101.

[64] J.A.Mccle verty, T.J.Mayer.," Comprehensive coordination chemistry Ⅱ from biology to nanotechnology ".,Elsever perganion,USA,volume1,ISBN0-08-043748-6.**2005.**p1-2.

[65] B.K.Koo et al.," 1Dchain crystal structure of copper (Ⅱ) Oxalate containing a 4,4-bipyridine and 1,10-phenanthroline ligands:$[Cu_2(Ox)(4,4\text{-}bpy)(phen)_2]$ $(No_3)_2$ ".,Bull.Korean.chem,vol 31,No 2,**2010.**p487.

[66] M.Indrani et al.," Hydrothermal synthesis crystal structures and properties of Co(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) supramolecular complexes with 2,4,6-trimethyl benzoate and 4,4 bipyridil ".,Polyhydron,27.**2008.**p3593.

[67] A.A.Al-owais et al.," Electrochemical properties of charge transfer complexes of 4,4 bipyridine with benzoquinone derivatives ".,J.New.Electrochem.systems,17,17-21,**2014.**p17.

[68] I.Kim, M.Xiaoguang, R.Beck, H.Knutila, J.P.Andreassen.," Solubility measurements of piperazine" .,Sintef materials and chemistry,N-7465 trondheim ,Norway,Departement of chemical Engineering,NTNU,N-7491Trondheim Norway.

[69] F.Khalili, A.Henni, A.L.L.East.," Pk_a values of some piperazines at (298,303,313,and 323)K" .,J.Chem.Eng.Data,54,2914-2917.**2009.**

[70] J.Suebphanpho, S.Wannapaiboon, S.Youngme, and J.Boonmak.," Bifunctional dinuclear complexes based on iminodiacetate and (1,2-di(4-pyridyl)ethylene:crystal structures, vapochromism, and iodine adsorption ". Crystal Growth & Desing,20,11,7439-7449.**2020.**

[71] S.Biswas et al.," Observation of a large magnetocaloric effect in a 2D Gd(III)-based coordination polymert ".,View article online.Dalton transaction,42,13331-13334.**2013.**

[72] P.Ambrozova ,J.Kynicky, T.Urubek and V.D. Nguyen.," Synthesis and Modification of clinoptilolite ".,J.molecules,22,1107-2207.**2017.**

[73] M.G.Haggerty,S.R. Bowman.," Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite" .,Sci.Technol,28,452-458.**1994.**

[74] Z.Li.," Sorption Kinetics of hexade cyltrimethyl ammonium on natural clinoptilolite.,"Langmuir,15,6438-6445.**1999.**

[75] A.Dakovic,M.Tomasevic-canovic,E.G.Rottinghaus,V.Medakovic,S.Zaric.," Adsorptionof mycotoxins by organo zeolites ".,Colloide surf,46,20-25.**2005.**

[76] S.Zaremotlagh ,A.Hezarkhani.," Removal of textile dyes from aqueous solution by conducting polymer modified clinoptilolite ".,Environ.Earth Sci,71,2999-3006.**2014.**

[77] Y.Zhao, X.Zhao,J. Deng, C.He.," Utilization of chitosan-clinoptilolite composite for the remvole of radicobalte from aqueous solution:Kinetics and thermodynamics ".,J.Radioanal.Nucl.Chem,308,701-709.**2016.**

[78] A.Olad, S.Ahmadi, A.R.zadeh,A.," Removal of nickel(II)frond aqueous solutions with polypyrrole modified clinoptilolite:Kinetic and isotherm studies desalination ".,Water Treat,51,7172-7180.**2013.**

[79] P.Guzel, A.Y.Aydin, D.N.Aksoy.," Removal of chromate from waste water using amine-based-surfactant-modified ".,Ine.J.Environ.Sci.Technol,13,1277-1288.**2016.**

[80] B.Dousova ,T.Grygar, A.Martaus, L.Fuitova,D.Kolousek, V.Machovic.," Sorption of asvon aluminosilicates treated with feu nano particles ".,J.colloid.Interface Sci,302,424-431.**2006.**

[81] M.Siljeg, L.Fogllar, I.Gudelj.," The removal of arsemic from water with natural and modified clinoptilolite ".,Chem.Ecol,28,75-87.**2012.**

[82] N.Bogdanchikova, B.R.Concepcion , V.V.Petrano, B.M.Avalos, F.G.Rodriguez.," 01-p-15-different silver states stabilized in natural clinoptilolites ".,In studies in surface science and catalysis,135.**2001.**p243.

[83] M.Nikazar, K.Gholivand, K.Mahanpoor.," Photocatalytic degradation of azo dye Acide Red 114 in water with Tio_2 supported on clinoptilolite as a catalyst desalination ".,219,293-300.**2008.**

[84] M.E.Trujilo ,D.Hirales ,M.E.Rincon ,J.F.Hinojosa ,G.L.Leyva ,F.F.Castillon.," Tio_2 /Clinoptilolite composites for photocatalytic degradation of anionic and cationic contaminants ".,J.Mater.Sci,48,6778-6785.**2013.**

[85] U.Wingenfelder,B.Nowack,G.Furrer, R.Schulin.," Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite ".,Water Res,39,3287-3297.**2005.**

[86] J.Warchol, P.Misaelides, R.Petrus, D.Zamboulis,D.," Preparation and pplication of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides".,J.Hazard Mater B,137,1410-1416.**2006.**

[87] P.Guzel, A.Aydin, A.N.Deveci.," Removal of chromate from wastewater using amine-based-surfactant-modified clinoptilolite ".,Ine. J. Environ. Sci.Technol,13,1277-1288.**2016.**

[88] D.Bousquet., " Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles "., Mémoire doctorat, département de chimie de l'école normale supérieure de Paris-UMR8640.**2013.**

[89] S.SID.," Evaluation des méthodes spectroscopiques en termes de détermination des structures moléculares ,application à la synthése d'un materiau hybride ".,Mémoire master de chimie organique, Université Kasdi Merbah Ouargla.**2019.**p26.

[90] The cambridge crystallographic data centre (CCDC), Mercury.https://www-CCDC.Cam.ac.UR/community/CSD-community/freemercury/.

[91] غ. بن عزية، س.أوكادي.،" توليف–توصيف، نمدجة ودراسة النشاط المضاد للبيكتيريا في المختبر لمعقدات الكوبالت (II) والنيكل (II) مع حمض الأكساليك و4.4 بيبيريدين كمرتبطات".، مذكرة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.**2020**.ص36.

[92] M.Hanwell et al.," Avogadro :an advanced semantic chemical editor,visualization and analysis platform" .,Jornal of chem,informatics,4:17.**2012.**

[93] M.Djennati, M.Benidir.," Elaboration d'un matériau organométallique.Identification, structure cristalline et popriétés ".,Mémoire de Master en chimie (Analytique), Universite KASDI Merbah Ouargla.**2019.**p25.

[94] M.Pierre., Académie clermont-ferrand, logiciel de sinulation de structure moléculaires chemsketch,https://www.ac-clermont.fr/discipline/index.php ?id=5536.

[95] https://www.openhub.net/p/Note pad-plus.

[96] N.Atamna.," Misc 2016 smart-symposium : une application android et connecté en vue d'assister contextuellement des comférenciers ".,Mémoire de master ,Universite CONSTANTINE 2 Abdelhamid Mehri.**2016.**p64.

[97] S.Biswas, A.Adhikar, S.Goswami, S.Konar.," Observation of large magnetocaloric effect in a 2D Gd(III) based coordination polymer ".,Journal the Royal society of chemistry.**2013.**

[98] D.Armentano et al.," New Extended Magnetic systems based on oxalate and Iron (III) Ions" .,Inorg.chem,47.3772-3786.**2008.**p3780.

[99] A.Sophie et al.," dioxins dans l'environement: quells risques pour la santé ?.,INSERM,406.**2000.**p7.