

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاضي مبراح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء،

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: محجر جنات

بعنوان

دراسة نظرية للمعقدات التناسقية

دات الفعل المزيل لتلوث المياه المستعملة

نوقشت علنا يوم: الخميس 9 جوان 2022

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذ محاضر أ- جامعة قاضي مبراح ورقلة	بالفار محمد الاخضر
مناقشا	أستاذ محاضر أ- جامعة قاضي مبراح ورقلة	زروقي حياة
مقررا	أستاذ محاضر أ- جامعة قاضي مبراح ورقلة	زنخري الويزة

السنة الجامعية : 2021 / 2022

سُورَةُ يُوسُفَ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نَرَفَعُ دَرَجَاتٍ مَّنْ نَّشَاءُ

وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ ﴿٧٦﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

## الاهداء

إلى منارة العلم وامام المصطفى إلى الأمي .. إلى سيد الخلق إلى  
رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وآله وسلم.

إلى من كلفه الله بالهيبه والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار.. إلى  
من أحمل أسمه بكل افتخار.. أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد  
حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهدي بها اليوم وفي  
الغد وإلى الأبد.. والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان و  
التفاني.. إلى بسمه الحياة و سر الوجود غلى من كان دعائها سر  
نجاحي و حنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب...امي الحبيبة

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي إلى.. أخوتي

إلى من سرنا سوياً ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح والإبداع.. إلى  
زميلاتي وزملائي

إلى من علمونا حروفاً من ذهب وكلمات من درر وعباراً من أسمى  
وأجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم  
الكرام أساتذتنا إلى ..... والنجاح العلم سيرة لنا تنير منارة



## التشكرات

أتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى  
أستاذتي

ومشرفتي الاستاذة لويذة زنجري لما بذلته في إخراج  
البحث

بالشكل الامثل...

واشكر كذلك كل من رئاسة قسم الكيمياء وعمادة كلية  
علوم المادة

الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة....

إلى جميع أساتذتي الأفاضل....

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
26	الخصائص الفيزيائية لـ SG-G0 ~ SG-G4.0	1
38	مقارنة قدرة الامتزاز مع الممتزات الأخرى	2
44	معلومات متساوية الامتزاز لـ $Cr^{3+}$	3
45	المعلومات الملائمة لنموذج D-R لـ $Cr^{3+}$	4

## قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
27	المسار الاصطناعي لمواد متغصنة من هلام السيليكا / PAMAM.	1
35	قدرة الإمتزاز المشبعة لـ $Cr^{3+}$ .	2
37	هيكل التشابك المحتمل لـ SG-G3.0.	3
40	تأثير الأس الهيدروجيني على امتصاص الكروم $Cr^{3+}$ .	4
40	الملامح الحركية للامتصاص لـ $Cr^{3+}$ .	5
42	منحنيات متساوية الامتزاز لـ $Cr^{3+}$ .	6
46	تأثير القوة الأيونية على امتصاص SG-G2.0 و SGG2.5 لـ $Cr^{3+}$ .	7
48	أطياف FTIR للمواد الماصة قبل وبعد الامتزاز	8
49	الأشكال الهندسية المحسنة لمجمعات $Cr^{3+}$ مع G0.5 و G1.0	9
50	تجديد SG-G0 ~ SG-G4.0	10

## الفهرس

ص	المحتوى
	الإهداء
	شكر و عرفان
	قائمة الجداول
	قائمة الأشكال
	المقدمة العامة
<b>الفصل الأول</b>	
<b>عموميات حول المعقداتالتناسقية و التلوث و الإمتزاز</b>	
5	المقدمة
6	1 - تعريف المعقدات
7	2- تعريف تلوث المياه
8	3 - أنواع التلوث المائي
8	3- 1 - تلوث طبيعي
8	2 --3 تلوث كيميائي
8	4-أنواع الملوثات المائية
8	4 .1.الأصباغ
8	2.4.المركبات الأروماتية المتعددة
10	1.2.4.مركبات الفينول
10	3.4.التلوث بمياه الصرف الصحي
11	4.4.الملوثات النفطية
11	5.4.المخلفات الزراعية
12	1.5.4.تلوث الماء بالمبيدات
12	2.5.4.التلوث المائي بالمخصبات الزراعية
15	5-الإمتزاز
16	1.5.أهمية الإمتزاز
17	2.5.أنواع الإمتزاز
18	6-إزالة الملوثات بإستعمال المعقدات
18	1.6.الكروم
20	2.6.البورون
22	3.6.الكربون المنشط
<b>الفصل الثاني</b>	
<b>المواد والأدوات</b>	
24	مقدمة
25	المنشور العلمي
25	مزيا حاسوب يدوي
25	طرق العمل

28	1. سعة الامتزاز المشبعة
28	2. تأثير الأس الهيدروجيني على الامتزاز
28	3. حركية الامتزاز
28	4. ايزوثرم الامتزاز
29	5. تأثير القوة الأيونية على الامتزاز
29	6. انتقائية الامتزاز
29	7. آلية الامتزاز
30	9. الأجهزة المستخدمة
الفصل الثالث: النتائج و المناقشة	
35	سعة الامتزاز المشبعة
39	تأثير الأس الهيدروجيني على الامتزاز
40	حركية الامتزاز
41	متساوي الامتزاز
45	تأثير القوة الأيونية على الامتزاز
46	انتقائية الامتزاز
46	آلية الامتزاز
49	تجديد الممتزات
51	الخاتمة
53	المراجع
57	الملاحق





# المقدمة العامة

23 يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق 24 للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء او الماء او التربة نتيجة 25 وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة او بسبب الازدياد او النقص في نسب بعض المكونات الاساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحصل ذلك من جراء تدخلات الانسان او بفعل بعض الظواهر الطبيعية.

ويعد خصيصا تلوث المياه من اهم مشاكل التلوث لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية، اذ ان الماء يكمن فيه سرّ الحياة لكل من دبّ على الارض وما يخرج من نبات فضلاً عن ان الماء يعد عنصراً اساسياً في الصناعة، اذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تتطلبها كل صناعة. وياخذ تلوث المياه صوراً متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية او المبيدات او المنظفات او التلوث الناتج عن المواد الغذائية او التلوث الحراري او التلوث بالمواد النفطية او غيرها الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا.

وتعد الاصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك إلى اهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي الوان التصوير الفوتوغرافي كمضافات في الصناعات النفطية فضلاً عن استخدامها في مجالات واسعة اخرى لا مجال لحصرها هنا.

وينتج من هذه الاصباغ سنوياً ما يقارب 510x 8 طن في كافة انحاء العالم. ويستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة [1].

و يفقد ما يقارب 10-15 % من هذه الاصباغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة [2.3] والتي تطرح الى مصادر المياه او التربة مسببة مشاكل كبيرة للنبات والحيوان و الانسان.

وقد بدأ الاهتمام في دراسة السلوك البيئي للاصباغ بصورة فعلية بعد توارد الانباء حول احتمالية سمية هذه المواد وخطورتها، وقد تزايد هذا الاهتمام بعد ادراك حقيقة ان الكثير من المواد الاولية المستخدمة في تحضير هذه الاصباغ هي اصلاً من العوامل المسببة لأمراض السرطانية مثل:

البنزيدين والانلين وغيرها من المركبات الامينية والتلوينات التي يمكن ان يعاد تشكيلها كنتيجة لبعض التفاعلات الحيوية او نتيجة تحلل هذه الاصباغ [4.5] وبالتالي فان وجودها في مياه الصرف هو امر غير مرغوب فيه وغير مرخص لذلك يفضل ازالة هذه المواد من المياه قبل دفعها الى البيئة ليس فقط لاسباب جمالية البيئة وانما لسمية هذه الاصباغ وتأثيراتها الطويلة الامد على البيئة والانسان [6].

إن تصاعد مشكلة التلوث في العقود الاخيرة دفع العديد من الحكومات في مختلف انحاء العالم لاسيما المتقدمة منها الى تشكيل هيئات ووكالات لحماية البيئة [7] والسيطرة على مصادر التلوث واصدار التشريعات التي تجبر المصانع المنتجة للمواد الكيميائية على الفحوصات والمعالجات اللازمة قبل طرح المخلفات المائية الى البيئة. هذا الامر دفع عددا من الباحثين الى التفكير في ايجاد السبل الملائمة لایزلة هذا النوع من المركبات والذي اصبح من المشاكل الحقيقية خاصة عند مستويات و تراكيز قليلة.

ومن اهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو الامتزاز على الرواسب الطينية فضلاً عن بعض تقنيات الكيمياء الفيزيائية كالتخثر coagulation و الاندماج flocculation و التشبع بالاوزون Ozonation والتنافذ العكسي Reverse Osmosis و الامتزاز على الكربون المنشط واوكسيد المنغنيزيوم و السيليكا جل و الطين [8.9].

ويعد الامتزاز من اهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الاخرى، فضلاً عن كلفته الاقتصادية الاقل.

وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً الى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي [10.11] و لا تكاد تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات الحياة قبل طرحها الى البيئة.

تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه، بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، يؤثر سلباً على الكائنات الحية، أو يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة. ويؤثر تلوث الماء تأثيراً كبيراً في حياة الفرد والأسرة والمجتمع، فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية، فالماء قد يكون سبباً رئيسياً في إنهاء الحياة على الأرض إذا كان ملوثاً.

في هذه المدكرة سوف نسلط الضوء على دراسة مجموعة من الملوثات دراسة نظرية، لدى تم تقسيم

هذه المدكرة كما يلي:

1. الفصل الأول: عموميات حول المعقدات التناسقية و التلوث و الإمتزاز.

2. الفصل الثاني : الأدوات و المواد

3. الفصل الثالث :

# الفصل الأول

عموميات حول المعقدات التناسقية والتلوث والإمتزاز

## مقدمة الفصل الاول

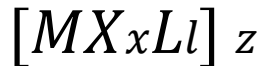
ينقسم التلوث المائي إلى نوعين رئيسيين، الأول هو التلوث الطبيعي، ويظهر في تغير درجة حرارة الماء، أو زيادة ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة. والنوع الآخر هو التلوث الكيميائي، وتتعدد أشكاله كالتلوث بمياه الصرف والتسرب النفطي والتلوث بالمخلفات الزراعية كالمبيدات الحشرية والمخصبات الزراعية. يأخذ التلوث المائي أشكالاً مختلفة، ويحدث تداعيات مختلفة، وبالتالي تتعدد مفاهيم التلوث المائي. فيمكن تعريفه بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي، مما يقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية، وبصفة خاصة ما يتعلق بموارده السمكية وغيرها من الأحياء المائية [12] كذلك يُعرف التلوث المائي بأنه تدنيس لمجري الأنهار والمحيطات والبحيرات، بالإضافة إلى مياه الأمطار والآبار والمياه الجوفية، مما يجعل مياهها غير معالجة وغير قابلة للاستخدام، سواء للإنسان أو الحيوان أو النبات وسائر الكائنات المائية [13].

يعتبر المجرى المائي ملوثاً عندما يتغير تركيب أو حالة مياهه بشكل مباشر أو غير مباشر نتيجة عمل الإنسان، وبالتالي تصبح مياهه أقل صلاحية للاستعمالات في وضع حالتها الطبيعية [14] والتلوث المائي أيضاً هو كل تغيير الصفات الطبيعية في الماء من خلال إضافة مواد غريبة تسبب تعكيره أو تكسبه رائحة أو لونا أو طعماً، وقد تكون الميكروبات مصدراً للتلوث، مما يجعله مصدراً للمضايقة أو للإضرار بالاستعمالات المشروعة للحياة [15] وتحتوي المياه الملوثة على مواد غريبة عن مكوناتها الطبيعي، قد تكون صلبة ذائبة أو عالقة، أو مواد عضوية أو غير عضوية ذائبة، أو مواد دقيقة مثل البكتيريا أو الطحالب أو الطفيليات، مما يؤدي إلى تغيير خواصه الطبيعية أو الكيميائية أو الأحيائية، مما يجعل الماء غير مناسب للشرب أو الاستهلاك المنزلي، كذلك لا يصلح استخدامه في الزراعة أو الصناعة [16].



## 1- تعريف المعقدات :

المعقد هو هيكل متعدد الذرات يتكون من كاتيون معدني مركزي (أقل في كثير من الأحيان ذرة معدنية) محاطة بأيونات أو جزيئات مرتبطة بالذرة المركزية بواسطة روابط كيميائية. نستخدم أيضًا المصطلح المركب "تنسيق" لوصف المجمعات. تتكون بعض المجمعات من عدة ذرات مركزية: تسمى مجموعات متعددة النوى. جميع المجمعات لها صيغة عامة على النحو التالي.



**M : atome central (métal).** (ذرة مركزية معدن).

**L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs d'électrons au métal).**

L: (روابط حتى (توفر زوجًا واحدًا أو أكثر من الإلكترونات للمعدن).

**X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).** روابط جذرية (تساهم بواحد أو عدد فردي من الإلكترونات في المعدن).

**z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).** (شحنة المجمع (إذا لم تكن صفرًا).

**l : nombre de ligands de type L coordonnés.** عدد الروابط المنسقة من النوع.

**x : nombre de ligands de type X coordonnés.** عدد الروابط المنسقة من النوع.

في صيغة المركب ، يشار إلى أيون المعدن أولاً ، متبوعًا بروابط سالبة الشحنة ثم المحايدة وأخيرًا تلك ذات الشحنة الموجبة.

الرابطة بين الكيان المركزي والروابط من أصل إلكتروستاتيكي: تسمى رابطة التنسيق. التنسيق أو تكوين الرابطة التساهمية dative هو تفاعل حمض-قاعدي لويس. ذرة المعدن المركزية أو أيون ، الذي يقبل المضاعفات ، هو حمض لويس. لديها عيوب "إلكترونية". الأربطة ، التي تعطي الزوجين ، هي قواعد لويس ؛ لذلك لديهم أزواج مجانية متاحة في صيغة المركب ، يشار إلى أيون المعدن أولاً ، متبوعًا بروابط سالبة الشحنة ثم المحايدة وأخيرًا تلك ذات الشحنة الموجبة.

الرابطة بين الكيان المركزي والروابط من أصل إلكتروستاتيكي: تسمى رابطة التنسيق. التنسيق أو تكوين الرابطة التساهمية dative هو تفاعل حمض-قاعدي لويس. ذرة المعدن المركزية أو أيون ، الذي يقبل المضاعفات ، هو حمض لويس. لديها عيوب "إلكترونية". الأربطة ، التي تعطي الزوجين ، هي قواعد لويس ؛ لذلك لديهم أزواج مجانية متاحة. [2]

• أمثلة:

- $Cu^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+}$  : couleur bleue
- $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$  : couleur bleu céleste
- $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$  : couleur rouge sang

## 2. تعريف تلوث المياه:

يمكن تعريف تلوث المياه على أنه إطلاق بعض المواد إلى المسطحات المائية، مثل: البحيرات، أو في الجداول والأنهار، لتتداخل مع استخدامات المياه أو مع الأنظمة البيئية، إلى جانب إطلاق المواد الكيميائية أو الكائنات الحية الدقيقة، أو حتى إطلاق الطاقة على شكل نشاط إشعاعي أو حراري إلى الماء، ولا يقتصر الأمر على النظم الإيكولوجية المائية فقط، وإنما قد يشمل أيضاً المياه الجوفية، لتصبح المياه المستخدمة في المنازل أو في الممارسات اليومية المختلفة مياهاً ملوثة غير صالحة للاستخدام. [27][28].



### 3. أنواع التلوث المائي:

يمكن تصنيف التلوث المائي إلى:

#### 3-1. تلوث طبيعي :

ويقصد به التلوث الذي يغير من الخصائص الطبيعية للماء، فيجعله غير مستساغ للاستعمال الآدمي، وذلك عن طريق تغير درجة حرارته أو ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة به، سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي. وينتج ازدياد ملوحة الماء في الغالب لازدياد كمية البخر لماء البحيرة أو النهر، خصوصاً في الأماكن الجافة دون تجديد لها، ويؤدي ذلك أيضاً لاكتسابه رائحة الكريهة أو تغير لونه أو مذاقه [14].

#### 3-2. تلوث كيميائي :

يعتبر التلوث الكيميائي للماء واحد من أهم وأخطر المشاكل التي تواجه الإنسان المعاصر [13] حيث يصبح للماء بسببه أي الإنسان تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة فيه، مثل: مركبات الرصاص، والزرنيق، والكاديوم، والزرنيخ، والمبيدات الحشرية. والتي يمكن تقسيمها إلى: نوع قابل للانحلال، ونوع آخر قابل للتراكم و التجمع في الكائنات الحية التي تعيش في الماء، مما يمثل خطراً كبيراً عليها، كذلك على تناول الأسماك بسبب تلوثها.

### 4. أنواع الملوثات المائية :

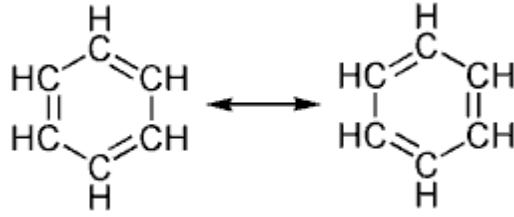
#### 4.1. الاصبغ :

الاصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها ألواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأكسجين والحوامض والقواعد [17]. وتمتاز هذه الاصبغ باعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الانظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترولونات في تركيبها.

#### 4.2. المركبات الأورماتية المتعددة :

في الكيمياء تعني كلمة العطرية أو الأروماتية، هي خاصية كيميائية يكون بها الجزيء جزيئاً في شكل حلقة. الحلقة تكون عادة سداسية الشكل حيث تتكون من ستة ذرات من الكربون مرتبطة ببعضها البعض؛ وفي نفس الوقت ترتبط كل ذرة كربون بذرة هيدروجين.

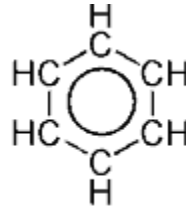
أبسط الجزيئات العطرية هو البنزين وصيغته الكيميائي (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) وهذا يقال أنه يحدث بسبب حرية دوران الإلكترونات حول ترتيب دائري من الذرات , وتتبادل فيما بينها الوضع الأحادي والثنائي للرابطة التساهمية, لتوضيح أكثر هذه الروابط يمكن أن تلاحظ كتهجين بين الروابط الأحادية والثنائية فكل رابطة في الحلقة تكون متطابقة مع الأخرى وهذا هو التصور العام للحلقات العطرية الذي تم إبقتراحه بواسطة كيكولة ويتكون هذا التصور للبنزين من شكلان بهما رنين ,وهما يمثلان تبادل الوضع للروابط الأحادية والثنائية .ويكون البنزين أكثر ثباتا من " الهيكسا ترايين الحلقي ,"وهو جزيء نظري [18].



### حلقتان بنزين يمثلان تبادل الوضع للروابط الاحادية والثنائية

ويمثل السهم ذو الرأسين هنا عملية الرنين .وهندسيا فإن البنزين شكل سداسي تام الرنين بصفة عامة فإن الرابطة C=C أقصر من C-C , ولا يجب ان يخلط بين الشكلين حيث أن طول الرابطة C-C يتدبدب .

ويوجد تمثيل أفضل لحلقة البنزين ,وهو وضع دائرة حيث تتوزع الكثافة الإلكترونية من الرابطة باي أسفل وأعلى الحلقة .وهذا التمثيل للحلقة أفضل في تمثيل الكثافة الإلكترونية في الحلقة.



### حلقة بنزين

**1.2.4. مركبات الفينول :**

الفينول هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة قارئة لطيفة، وغالبًا ما يشار إليها والتي يمكن أن تكتب بالشكل ،  $C_6H_6O$  برائحة المشافي .صيغته الكيميائية المجملة وبنيتها عبارة عن زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة فينيل، ف فهو  $C_6H_5OH$ . المفصل مركب عطري. تستخدم كلمة الفينول أيضا للإشارة إلى أي مركب يحتوي على حلقة عطرية ذات ست عناصر، مرتبطة مباشرة إلى زمرة الهيدروكسيل (  $OH-$  ). في الواقع، تعتبر الفينولات فئة من المركبات العضوية التي تحتوي الفينول كعضو أساسي.

**3.4. التلوث بمياه الصرف الصحي :**

أصبحت قضية التخلص من مياه الصرف الصحي (المجاري) من أكبر المشكلات التي تواجه العالم بأسره، لما يترتب على ذلك من أخطار صحية واقتصادية جمة .فهذا النوع من المياه الملوثة يشتمل على العديد من الملوثات الخطرة، سواء كانت عضوية أو مواد كيميائية (كالصابون والمنظفات الصناعية)، وبعض أنواع البكتيريا والميكروبات الضارة، إضافة إلى المعادن الثقيلة السامة والمواد الكربوهيدراتية[12]. تحتوي مياه الصرف الصحي على بكتيريا كثيرة جداً تسبب أمراضاً عديدة، فمثلاً في الجرام الواحد من مخرجات الجسم (عرق أو بول ) يحتوي على 10 مليون فيروس، بالإضافة إلى مليون من البكتيريا[13] . مثال ذلك بكتيريا السالمونيلا التي تؤدي إلى الإصابة بمرض حمى التيفوئيد والنزلات المعوية .وتسبب بكتيريا الشيغلا أمراض الإسهال، كما تسبب بكتيريا الإسشيرشيا كولاي القيء والإسهال، وقد تؤدي إلى الجفاف خاصةً عند الأطفال .أما بكتيريا اللبتوسيرا فيترتب عليها أمراض التهابات الكبد والكلية والجهاز العصبي المركزي ، أما بكتيريا الفيبريو فتسبب مرض الكوليرا.

وتسبب تلك أنواع البكتيريا وغيرها الأمراض المختلفة نتيجة للتعامل مع المياه الملوثة بالصرف الصحي، سواء بالشرب أو الاستحمام أو حتى تناول الأسماك التي تم اصطيادها من هذه المياه عوضاً عن الإقامة بالقرب من المسطحات المائية الملوثة، فإنه يمكن الإشارة إلى أمراض شلل الأطفال والحمى والجرب والملاريا [20].

#### 4.4. الملوثات النفطية :

تعتبر الملوثات النفطية من أكبر مصادر التلوث المائي إنتشاراً و تأثيراً رغم حداثة، ويحدث التلوث بالنفط عندما تتسرب المواد النفطية إلى المسطحات المائية خاصةً البحرية منها والتي لم تقتصر على المناطق الساحلية فقط ، بل تمتد لتصل إلى سطح مياه المحيطات وطبقات المياه العميقة [19].

تتعدد أسباب التلوث النفطي للمياه ، لتتضمن حوادث ناقلات النفط ومنتجاته ، وحوادث استخراج النفط من الآبار البحرية ، خاصةً أثناء عملية فصل الماء عن الزيت فصلاً كاملاً، أو نتيجة تسرب النفط من الآبار المجاورة للشواطئ البحرية ، أو بسبب تلف أنابيب نقل النفط من آباره البحرية للشواطئ ، وأيضاً حوادث إلقاء النفايات والمخلفات النفطية في البحر من ناقلات النفط أثناء سيرها؛ خاصةً تلك المخلوطة بالمياه التي استخدمت في غسيل خزاناتها ؛ وخاصةً تلك المصاحبة لتفريغ مياه توازن السفن [12]. أو غرق الناقلات النفطية المحملة بالنفط أو اصطدامها بالسفن الأخرى . يحدث التلوث بالنفط كذلك عند التدمير العمدي لآبار النفط البرية والبحرية، كما في حربي الخليج الأولى والثانية، مما أدى لتلوث مياه الخليج العربي بالبترول، وقد دلت دراسات أن التلوث بالنفط في الخليج يبلغ أكثر من 57 مرة التلوث على المستوى العالمي بالنسبة إلى وحدة المساحة .ويأتي % 77 من التلوث من عمليات الإنتاج البحري والناقلات.

ومن أضرار التلوث النفطي نجد الآتي:

- للنفط تأثير سام على الكائنات البحرية عندما تمتصه، فتتجمع المواد الهيدروكربونية المكونة للنفط في الأنسجة الدهنية وكبد وبنكرياس الأسماك، والتي تقتل بدورها الإنسان بعد إصابته بالسرطان .
- كما تؤثر سلباً على اللاقاريات والعوالق والمحار والثدييات والطيور البحرية والشعاب المرجانية.
- يمتد تأثير التلوث السلبي على المنتجات السياحية الشاطئية .
- تزداد كلفة الحد من التأثيرات السلبية للنفط ، أو ما تدفعه الشركات الملاحية من تعويضات نتيجة للتلوث [12].

#### 5.4. المخلفات الزراعية :

المخلفات الزراعية هي الأسمدة والمبيدات التي يجري تصريفها إلى المجاري المائية إذا ما تركت دون تدوير ، والتي تؤدي إلى تلويث المياه بالأحماض والقلويات والأصباغ والمركبات الهيدروكربونية ، والأملاح السامة والدهون والدم والبكتيريا، وبالتالي يضم هذا النوع من المخلفات خليطاً من الملوثات الكيميائية والمبيدات الحشرية والمخصبات الزراعية.



#### 1.5.4. تلوث الماء بالمبيدات:

تستخدم المبيدات الحشرية في مجالات الزراعة والصحة العامة للقضاء على الآفات والحشرات وبصفة عامة يؤدي استخدام المبيدات إلى اختلال التوازن البيئي من خلال تلويث عناصر البيئة المختلفة من تربة وماء ونبات وحيوان بشكل يصعب إعادة توازنها. وتشمل المواقع المعرضة للتلوث بالمبيدات، عن طريق المياه الجوفية والآبار والينابيع والأنهار والبحيرات و الخزانات المائية والبرك. وتتلوث مياه الشرب بالمبيدات بأكثر من وسيلة، منها الانتقال العرضي من المناطق المجاورة أثناء عملية الرش، أو من جراء التسرب من الأراضي التي تتعامل مع مبيدات بالتزامن مع حركة الماء، أو يحدث التلوث المباشر باستخدام المبيدات في القضاء على نبات ورد النيل مثلاً الذي ينتشر على صفحة نهر النيل في مصر، وبالتالي تمثل مخلفات المبيدات مشكلة خطيرة سواء بالنسبة لصحة الإنسان؛ من حيث تأثيره على الجهاز التنفسي والجلد والعين، أو باعتباره مهلك للأسماك وضار بالزراعات؛ خاصة نبات القطن عند ريه بمياه تم التعامل معها بتلك المبيدات في حالة القضاء على ورد النيل مثلاً. كما أنه ضار بالحيوانات المنتجة للبن عند شربها لمياه ملوثة [20].

#### 2.5.4. التلوث المائي بالمخصبات الزراعية:

أما بالنسبة للتلوث المائي بالمخصبات الزراعية ، سواء كانت آزوتية أو فوسفاتية أو بوتاسية ، والتي يتزايد استخدامها نظراً لمحدودية التربة الصالحة للزراعة [21]، والاتجاه نحو التوسع في الزراعة الكثيفة لزيادة إنتاجية الزراعة من الغذاء مع النمو المضطرب للسكان . فمثلاً ينشأ التلوث المائي بالمخصبات الزراعية في حال استخدامها بطريقة غير محسوبة ، مما يؤدي إلى زيادتها عن حاجة النبات، فتذوب في مياه الري التي يتم التخلص منها في المصارف ، أو تتراكم بمرور الزمن لتصل إلى المياه الجوفية التي ترتفع فيها نسبة مركبات النترات والفوسفات ، كما تلعب الأمطار دوراً في حمل ما تبقى منها في التربة ونقلها إلى المجاري المائية المجاورة.

تعد المركبات الفوسفاتية من أهم الملوثات المائية، حيث يترتب على زيادة نسبتها في المياه إلى

الإضرار بحياة كثير من الكائنات الحية التي تعيش في المياه، وينجم عن الإفراط في المركبات

الفوسفاتية آثاراً ضارة ، منها:

1. يتصف هذا النوع من المخصبات بنباتاته الكيميائي ، يبحث يجعله يستمر في التربة لفترة طويلة،

فالنباتات والمحاصيل لا تستطيع أن تمتص كل ما يضاف منها إلى التربة. فضلاً عما تتصف به من

سمية يجعلها من المعانات في استخدامها ضرراً على كل من يتعامل من المياه شرباً وزراعة (الإنسان والحيوان) ، مما يستوجب عدم زيادة مركبات الفوسفات في مياه الشرب عن حدود معينة تقررها السلطات المحلية المعنية بالأمر .

2. تعمل المركبات الفوسفاتية على النمو الزائد للطحالب وبعض النباتات المائية في المسطحات المائية المغلقة كالبحيرات ، والتي تستقبل في أغلب الأحيان مياه الصرف الصحي، حتى تصل لحالة تشبع غذائي يؤدي بمرور الزمن إلى خلوها من الأكسجين، وبالتالي القضاء على ما بها من أسماك وكائنات بحرية أخرى.

تسهم مياه الصرف الزراعي ومياه الأمطار والمياه الجوفية بنسبة مركبات فوسفورية إلى المجاري

المائية تفوق بكثير تلك التي تحمله مياه الصرف الصحي والملوثات الصناعية . [22]



#### 6.4. التلوث المائي بالمخلفات الصناعية :

يُقصد بالمخلفات الصناعية كافة المخلفات المتخلفة عن الأنشطة الصناعية، خاصةً الصناعات الكيماوية والتعدين والتصنيع الغذائي. وتمثل مخلفات الصناعة خطراً حقيقياً على كافة عناصر البيئة الذي يعد الماء أهم عناصره، وقد ظهر هذا النوع من التلوث بوضوح في سبعينات القرن العشرين. وتعتبر كل من الصناعات التحويلية والصناعات التعدينية المصدران الرئيسيان لمخلفات المياه بالفلزات الثقيلة والكيماويات والمنظفات الصناعية. فالمياه تستخدم في الصناعة بصفة رئيسية في تبريد وتنظيف الآلات

ومعالجة المواد الخام أو الطعام وغيرها من العمليات التصنيعية المختلفة، مما ينجم عنه ذلك تلويث المياه بمستويات متباينة، ويتم تصريف كميات هائلة من المياه الصناعية يومياً.

يمثل التوث بالصناعات التعدينية ذات العلاقة بإنتاج الفلزات الثقيلة- كالزئبق والرصاص والكاديوم والزنك -مشكلة كبرى ، نظراً لقدرتها على التراكم في الأنسجة الحية، خاصةً الزئبق الذي يعد أكثرها انتشاراً و أشدها سميّة وقدرة على التراكم بالأنسجة ، فضلاً عن دورها في استهلاك قدر كبير من الأكسجين يزيد 5 أمثال ما تستهلكه مخلفات الصرف الصحي، وهذا بدوره يؤدي لمزيد من قتل الكائنات الحية بالمياه التي تلقى فيها هذه المخلفات.

أسوأ بالفلزات الثقيلة، تسهم عديد من الصناعات التحويلية الأخرى في التلوث المائي، مثل الصناعات الكيماوية وعامل تكرير النفط، والصناعات الدوائية وصناعة الحديد والصلب، والصناعات الورقية والصناعات الغذائية، بجانب محطات توليد الكهرباء .وما يترتب على ذلك من الإضرار بسلسلة الغذاء، من خلال إصابة الأحياء المائية من الأسماك والثدييات المائية بالسرطان، الذي بدوره ينتقل إلى الإنسان، فضلاً عن التأثير السلبي لهذا التلوث على إنتاجية المسطحات المائية من الأسماك .وبصفة عامة تتضح سلبيات التلوث المائي بمخلفات الصناعات التحويلية في الدول المتقدمة أكثر من الدول النامية، وخاصةً الصناعات التعدينية، بالإضافة إلى المناطق المتقدمة صناعياً مثل دول شرق آسيا.

كذلك تؤدي إلقاء المواد بلاستيكية في المسطحات المائية إلى قتل الأسماك والطيور والثدييات البحرية، أو إلحاق ضرر بها .فصغار السلاحف البحرية- على سبيل المثال -تلتهم الأكياس البلاستيكية العائمة ظناً منها إنها قناديل البحر التي تُشكل وجبات لذيذة لها، ومن ثم تموت نتيجة انسداد أمعائها بهذه الأكياس التي لا تهضم .كما أن الطيور البحرية تصطدم- عن طريق الخطأ -بالخيوط البلاستيكية المستعملة في أدوات صيد الأسماك، مما يتسبب في موتها شقياً [13].



### 5. الإمتزاز:

يعد الإمتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح (Surface Chemistry) إذ أضحى الإمتزاز والعامل المساعد حالياً علمين بالغى الأهمية، لا تكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحالي من الاستفادة منهما، كما وان صناعات البترول والزيوت والألبان والأصباغ خير مثال على أهمية الإمتزاز والفعل المساعد في نموها وتطورها. [23]

إن الاستفادة من تطبيقات الإمتزاز لا تقتصر على الجانب الصناعي وانما تتعدى إلى جوانب أخرى من أهمها التلوث البيئي و المجالات الطبية وما يتعلق منها في معالجة حالات التسمم و تحضير العقاقير.

ظاهرة الإمتزاز هي ظاهرة ترسب الجزيئات في الطور المائع (كثف) على سطح صلب (مادة ماصة). لا تمتص جميع مكونات الخليط بنفس المعدل وبنفس النسب. هذا يسبب ظاهرة الانفصال. منذ أوائل الستينيات ، أصبحت عمليات فصل الامتزاز عمليات صناعية شائعة. تم تصميمها حول واحد أو أكثر من أسرة ممتصة صلبة ثابتة ، وتسمى أيضاً أعمدة الامتزاز. وهي عبارة عن اسطوانات مليئة بجزيئات المواد الصلبة الممتزة يتدفق خليط السوائل على طول هذا الطبقة حيث يتم فصل المكونات المختلفة. والأمثلة على الإمتزاز كثيرة نذكر منها: إمتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطح دقائق الفحم، و إمتزاز زالهيدروجين على أسطح بعض الفلزات كالنيكل والحديد. [24.25]

تسمى المادة التي تعاني الإمتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate) كما يدعى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالسطح الماز (Adsorbent) .

قد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتدعى عندئذ بالإمتزاز الأحادي الجزيئية ( Unimolecular Adsorption ) ويشمل الإمتزاز احياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على

السطح الماز وتسمى العملية عندئذ ب الإمتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption) [26].

يصحب الإمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة  $\Delta G$  (Free Energy) للسطح الماز (Adsorbent) , كما يرافقه نقص في الأنتروبي Entropy ( $\Delta S$ ) لأن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض من درجات حريتها قياساً بالحالة التي كانت عليها قبل. الإمتزاز ويترتب على تناقص الطاقة الحرة  $\Delta G$  والانتروبي  $\Delta S$  في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) (Heat Content) بموجب العلاقة الترموديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معاً في درجة حرارة معينة:-

$$[1.2]\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

### 1.5. أهمية الإمتزاز:

على الرغم من أن الإمتزاز يعد من التقنيات القديمة فانه يمتلك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامها، فهو يستخدم في صناعات البترول والاصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والالبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا [27.28] و تكفي الإشارة إلى انه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الإمتزاز.

وتستخدم عملية الإمتزاز لإنجاز العديد من عمليات الفصل [29] خاصة تلك التي يتعذر انجازها أو أن انجازها يكون غير عملي وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم ذات الأساس الغشائي. [30] و ربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية الإمتزاز شيوعاً هي عملية معالجة وتنقية المياه. [31] خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لإزالة أي اثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلاً عن معالجة اللون والطعم و الرائحة الناتجة عن التلوث.

وقد توسعت عمليات تطبيق الإمتزاز في الآونة الاخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جداً بسبب الحاجة المتزايدة اليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعاً.

وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الامر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الإمتزاز و للأغراض المختلفة [30]. وعلى مدى فترة طويلة من الزمن حاول العديد من الباحثين بناء مفهوم وتصور واضحين



حول الميكانيكية التي تحصل بها عملية الإمتزاز ، وفي الحقيقة قاد هذا التطور إلى تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عمليات الإمتزاز لإلاستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية.

وأخيراً أصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية ذات العلاقة ب الإمتزاز باستخدام التحليل العددي، وقد مكّن تطور البرمجيات وتوفر الحاسبات المتطورة إلى تحديد ودراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز مباشرة دون الخوض في مجالات مضللة.

## 2.5. أنواع الإمتزاز:

تتم عملية الإمتزاز على سطوح بعض المواد خاملة بسبب التشبع الالكتروني لذاتها، وذلك نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها ، إذ يتم الأمتزاز على هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي، ويدعى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعي أو الفيزيائي ( Physical Adsorption ) وفي بعض الأحيان يسمى بامتزاز فاندرفالز (Vander Waals Adsorption) [23] ويكون الإمتزاز الفيزيائي شبيهاً في طبيعته وميكانيكته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل المادة نفسها. ترتبط جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة بوساطة قوى فاندرفالز التداخلية الضعيفة نسبياً ، إذ يحدث على كل السطوح ولا توجد سطوح مختصة بهذا الإمتزاز فعلى سبيل المثال يمكن لغاز النتروجين أن يعاني إمتزازاً فيزيائياً على سطح أي مادة صلبة شرط أن تكون درجة الحرارة أقل من نقطة غليان المادة الممتزة.

وهناك سطوح أخرى تعد نشطة في عملية الإمتزاز وذلك لعدم تشبع ذراتها الكترونياً، وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة الكترونياً رغم الأواصر التي تكونها مع الذرات المجاورة إذ تميل هذه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم إمتزازها على السطح و يدعى مثل هذا النوع من الإمتزاز ب الإمتزاز الكيميائي ويحدث هذا النوع من الإمتزاز على سطوح معينة في ظروف معينة وقد لا يحدث على سطوح أخرى عند توفير الظروف نفسها أو على السطوح نفسها عند تغيير الظروف المناسبة [33].

يمكن إجمال الفروق بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي بالاتي:-





## 6. إزالة الملوثات باستعمال المعقدات :

### 1.6. الكروم:

يعد الكروم أحد أكثر أيونات المعادن خطورة والتي يتم إطلاقها على نطاق واسع من صناعة الأدوية ، وأنشطة التعدين ، وصناعة النسيج ، والكهربائي. يمكن أن يوجد الكروم كحالات أكسدة مختلفة في البيئات الطبيعية ؛ أنواع  $Cr^{+3}$  و  $Cr(VI)$  هي الأشكال السائدة التي تعرض خاصية مميزة (Liu et al 2019) يوجد  $Cr(VI)$  بشكل أساسي في شكل  $HCrO_4^-$  و  $Cr_2O_7^{2-}$  ، بينما يمكن تقديم  $Cr^{+3}$  على شكل أيون حر (Godinho et al 2017) .

على الرغم من أن قابلية حركة  $Cr^{3+}$  وسميتها أقل من  $Cr(VI)$  ، إلا أن تناول  $Cr^{3+}$  يمكن أن يتسبب في تلف الجهاز العصبي والكبد والكلية والدماغ ( Ali et al. 2017 ؛ Dias et al 2018 ؛ وانج وآخرون 2018) . علاوة على ذلك ، فإن  $Cr^{3+}$  من شأنه أن يمارس اضطرابًا بنيويًا أقوى على غشاء كرات الدم الحمراء البشرية ويقلل

من نشاط اليوريزاز في الكائنات الحية مقارنة بأشكال Cr (VI) وبالتالي ، فإن إزالة  $Cr^{3+}$  من مياه الصرف الصحي له أهمية حيوية لحماية البيئة والسلامة العامة.

تم تطبيق تقنيات مختلفة بما في ذلك التبادل الأيوني والترسيب الكيميائي والامتصاص وفصل الأغشية لإزالة التلوث من أيونات المعادن الثقيلة ( Awual et al. 2016 a ؛ Sun et al. 2018 ؛ Zhang et al. 2017 ؛ 2019 a). من بين هذه التقنيات ، يعتبر الامتزاز تقنية واعدة بسبب كفاءتها العالية ومرونتها في التشغيل وقابليتها لإعادة الاستخدام (Awual 2015 ؛ Ma et al 2016 ؛ Ma et al 2017). ومن ثم ، فإن تصميم مادة ماصة فعالة لإزالة  $Cr^{3+}$  هو محور أبحاث مكثفة.

تم استخدام مادة البولي أميدامين (PAMAM) المتشعبة على نطاق واسع لفصل أيونات المعادن بسبب وجود ذرات نيتروجين وأكسجين وفيرة ، بالإضافة إلى التجايف الداخلية التي يمكن أن تستوعب أيونات المعادن (Lang et ؛ Kommu et al 2017). الخاصية الفريدة تمكن PAMAM dendrimer من (Niu et al 2014 ؛ al 2004). إظهار قدرة ربط ممتازة تجاه أيونات المعادن. ومع ذلك ، فإن كلاً من متشعبات PAMAM ومجمعاتها الأيونية المعدنية تظهر قابلية ذوبان جيدة في محلول مائي ، مما يحد من تطبيقها في امتصاص وفصل أيونات المعادن.

تتمثل إحدى الطرق الفعالة في تثبيت متشعبات PAMAM على مصفوفة صلبة معينة لتسهيل الفصل بعد الامتزاز. على سبيل المثال، توليف سلسلة من السليكا / EDT وظيفية PAMAMDendrimer لإزالة النحاس المائي  $Ni^{2+}$  ،  $Pb^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  (Jiang et al 2007) (بركات وآخرون) بشل حركة الجيل الرابع من مادة PAMAM المتشجرة على سطح التيتانيا ، واستخدمت لإزالة  $Cu^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  من مياه الصرف الصحي (Barakat et al 2013) ، (بهراميفار وآخرون) تطعيم شجر PAMAM على أكسيد الجرافين لإزالة  $Cd^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  (Einullahi Peer et al 2018).

من بين هذه المصفوفات ، يحظى هلام السيليكا باهتمام خاص نظرًا ل:

- مساحة سطحه الكبيرة .

- ومقاومته الجيدة للتورم .
- واستقرار حراري وميكانيكي ممتاز .
- وخاصة سطح وظيفية سهلة (Awual et al. 2016b ؛ Jiang et al. 2007 ؛ Niu et al. 2014) .

في أبحاثهم السابقة ، تم تصنيع سلسلة من المواد الهجينة من هلام السيليكا / PAMAM المتشعبة (SG-G0 ~ SG-G4.0) عن طريق تطعيم متشعب PAMAM من الجيل صفر إلى الجيل الرابع على سطح هلام السيليكا ، لامتصاص  $Pb^{2+}$  و  $Co^{2+}$  من محلول مائي وإيثانول ، على التوالي (Niu et al 2013 ؛ Song et al 2017).

أظهرت النتائج أن المميزات أظهرت قدرة امتصاص ممتازة للأيونات المعدنية المستهدفة. على الرغم من استخدام مواد الامتصاص القائمة على شظايا PAMAM على نطاق واسع لإزالة أيونات المعادن المختلفة من المحلول المائي ، إلا أن القليل من التقارير تركز على أداء وآلية الامتزاز ، بالإضافة إلى قابلية إعادة استخدام هذه المواد الماصة تجاه الكروم السام (III) ، والذي قد يكون كذلك مهم لمعالجة تلوث  $Cr^{3+}$  [29].

## 2.البورون:

البورون من المغذيات الدقيقة الهامة. يوجد البورون بشكل أساسي في شكل مواد مؤكسجة ، وخامته الرئيسية في الطبيعة هي البورق وخام البوراكس ، والذي يوجد على نطاق واسع في مياه البحر والبحيرات المالحة (Hilal et al. 2011 ؛ Bodzek et al. 2015). بالنسبة لمعظم النباتات ، يعتبر البورون مفيداً لنمو وإطالة جذور المحاصيل ويزيد من محتوى السكر في ثمار المحاصيل وما إلى ذلك (Howe et al. 1998). بالنسبة للبشر ، يمكن أن يعزز البورون نمو العظام والأوعية الدموية والدماغ. ومع ذلك ، يمكن أن يتسبب التركيز المفرط للبورون أيضاً في تلف نمو الحيوانات والنباتات (Lyu et al 2017). لا يمكن أن يؤدي البورون المفرط إلى ضعف نمو النبات وتشوّهه وتساقط الثمار فحسب ، بل يمكن أن يتسبب أيضاً في أمراض القلب والأوعية الدموية والشريان التاجي والعصبية والتناسلية في الحيوانات والبشر (Avraham et al. 2011 ؛ Wolska et al. 2013).

تتمتع سبائك البورون بخصائص ممتازة مثل مقاومة الحرارة ومقاومة التآكل ومثبطات اللهب. مع تطور التكنولوجيا ، تُستخدم كيميائيات البورون على نطاق واسع في مجالات التعدين والمواد الكيميائية ومبيدات الآفات وما إلى ذلك (Wang et al. ، 2014a ، b ؛ Nasef et al. 2014 ؛ Theiss et al. 2013). ومع ذلك ، في إنتاج وتطبيق صناعة البورون ، يتم أيضًا إنتاج المياه العادمة المحتوية على البورون ، مما يتسبب في تلوث البيئة وإهدار موارد البورون.

لذلك ، تقترح منظمة الصحة العالمية أن محتوى البورون في مياه الشرب أقل من 0.5 مجم / لتر (منظمة الصحة العالمية ، 1997). في أوروبا ، يكون محتوى البورون في مياه الشرب أقل من 1.0 مجم · لتر<sup>-1</sup> (باركس وآخرون 2005). لذلك ، من المهم إيجاد طريقة مناسبة لإزالة محتويات البورون في مياه الصرف الصحي هذه. بشكل عام ، تشتمل الطرق الحالية لإزالة البورون من الماء على الامتصاص ، والترسيب الكيميائي ، والاستخراج ، وفصل الغشاء ، والتبادل الأيوني ، والتخثير الكهربائي ، وما إلى ذلك (Liu et al. 2009 ؛ Lin et al. 2015 ؛ Jianhua et al. 2010 ؛ Bernstein R et al. 2011 ؛ Wang B et al. 2006 ؛ Isa et al. 2013). من بين هذه الطرق المقترحة ، طريقة الامتزاز.

### 3. الكربون المنشط :

هيكل مسامي أصلي يعتمد بشكل كبير على درجة تحصين السلائف. من وجهة النظر الاقتصادية والبيئية ، تعتبر المواد الماصة التي يتم الحصول عليها من مواد النفايات مثل نشارة الخشب أو البلاستيك أو النفايات الزراعية بديلاً ممتازاً لتلك المنتجة من الوقود الأحفوري.

إن إنتاج المواد الماصة ليس فقط طريقة شائعة للغاية لاستخدام نفايات التحلل البيولوجي ببطء (مثل الإطارات والراتنجات وحمأة الصرف الصحي) وتحويلها إلى منتجات ذات قيمة. يقدم الأدب العديد من التقارير حول استخدام الكربون المنشط الذي تم الحصول عليه من منتجات النفايات الزراعية عن طريق التنشيط الكيميائي أو الفيزيائي.

تحظى الدراسة التي أجراها جاراميلو وآخرون بأهمية كبيرة. [16] ، الذين أثبتوا أن الكربون المنشط الناتج عن التنشيط الفيزيائي والمزيد من أكسدة أحجار الكرز يمكن استخدامه في معالجة المياه ومياه الصرف لامتصاص أنواع المعادن ، على سبيل المثال  $Co^{+2}$  و  $Cu^{2+}$  [17] (Kazemipour وآخرون) في تقريرهم أظهروا أن الجوز والبندق واللوز وقشور الفستق وحجارة المشمش يمكن أن تكون مواد خام

جيدة لتطوير الكربون المنشط الرخيص ، القادر على إزالة الرصاص والكاديوم والزنك والنحاس من مياه الصرف الصناعية.

تم استخدام الكربون المنشط الذي تم الحصول عليه من النفايات الزراعية من أنواع مختلفة بنجاح لإزالة الأصباغ [18] أو المركبات الفينولية من مياه الصرف الصحي الملوثة [19]. تم تكريس قدر أقل من الاهتمام لاستخدام مثل هذه المواد الماصة للامتصاص من المرحلة الغازية [20،21]. لذلك كان الهدف من هذه الدراسة هو الحصول على سلسلة من الكربون المنشط من أحجار البرقوق الشائعة وخصائصها من خصائصها الفيزيائية والكيميائية وخصائص الامتصاص. تم فحص معاملات التحضير المختلفة ، ولا سيما إجراءات التنشيط المختلفة ، من أجل تقييم تأثير ظروف الكربنة والتفعيل على المعلمات التركيبية ، والطابع الحمضي الأساسي للمنتجات النهائية وعلى قدرة الكربون المنشط على إزالة ثاني أكسيد النيتروجين تحت ظروف الجفاف و الظروف الرطبة.



# الفصل الثاني

المواد و الادوات

## مقدمة الفصل الثاني

تسبب تلوث المياه في الاهتمام العالمي منذ أن وجد أنه ضار و / أو مزعج. [1-4] فيما يتعلق بآثارها الصحية المحتملة على البشر ، أصدرت منظمة الصحة العالمية (WHO) الحد الأقصى لمستوى الملوثات (MCL) من مجموعة متنوعة من الملوثات في مياه الشرب. وفقاً لهذا المبدأ التوجيهي ، تم تطوير تقنيات وعمليات مبتكرة لحل أو التخفيف من مشاكل الملوثات [6] .

تم تطبيق تقنيات عامة مثل التخثر ، الترسيب الكيميائي ، التبادل الأيوني ، الترشيح بنجاح لمعالجة المياه الملوثة.

اختيرت تقنية الامتزاز من بين هذه التقنيات لكونها تقنية واعدة بسبب كفاءتها العالية ومرونتها في التشغيل . [1]

في هذا الفصل سوف نتطرق الى بعض الدراسات السابقة و التي تناولت ازالة بعض الملوثات من الاوساط المائية بطريقة الامتزاز من بينها :



**المواد و الادوات:****1. المنشور العلمي:**

قمنا باختيار المنشور العلمي التالي:

المؤلفون	عنوان المنشور
Rutao Yin <sub>1</sub> & Yuzhong Niu <sub>1</sub> & Baoshui Zhang <sub>1</sub> & Hou Chen <sub>1</sub> & Zhenglong Yang <sub>1</sub> & Lixia Yang <sub>1</sub> & Yuming Cu <sub>1</sub>	Removal of Cr(III) from aqueous solution by silica-gel/PAMAM dendrimer hybrid material

**2. حاسوب يدوي:**

دو خصائص:

7 èdition intègral windows

Copyright 2009

Microsoft Corporation

Tous droits réservés .Service pack1

**طرق العمل**

بعد القيام باختيار المنشورات العلمية على اساس: 1. طريقة الامتزاز

2. ملوث  $Cr^{3+}$

3. المادة المازة

اخذ المؤلف وزملائه مجموعة من الملوثات يمكن معالجتها من مياه الصرف الصحي:

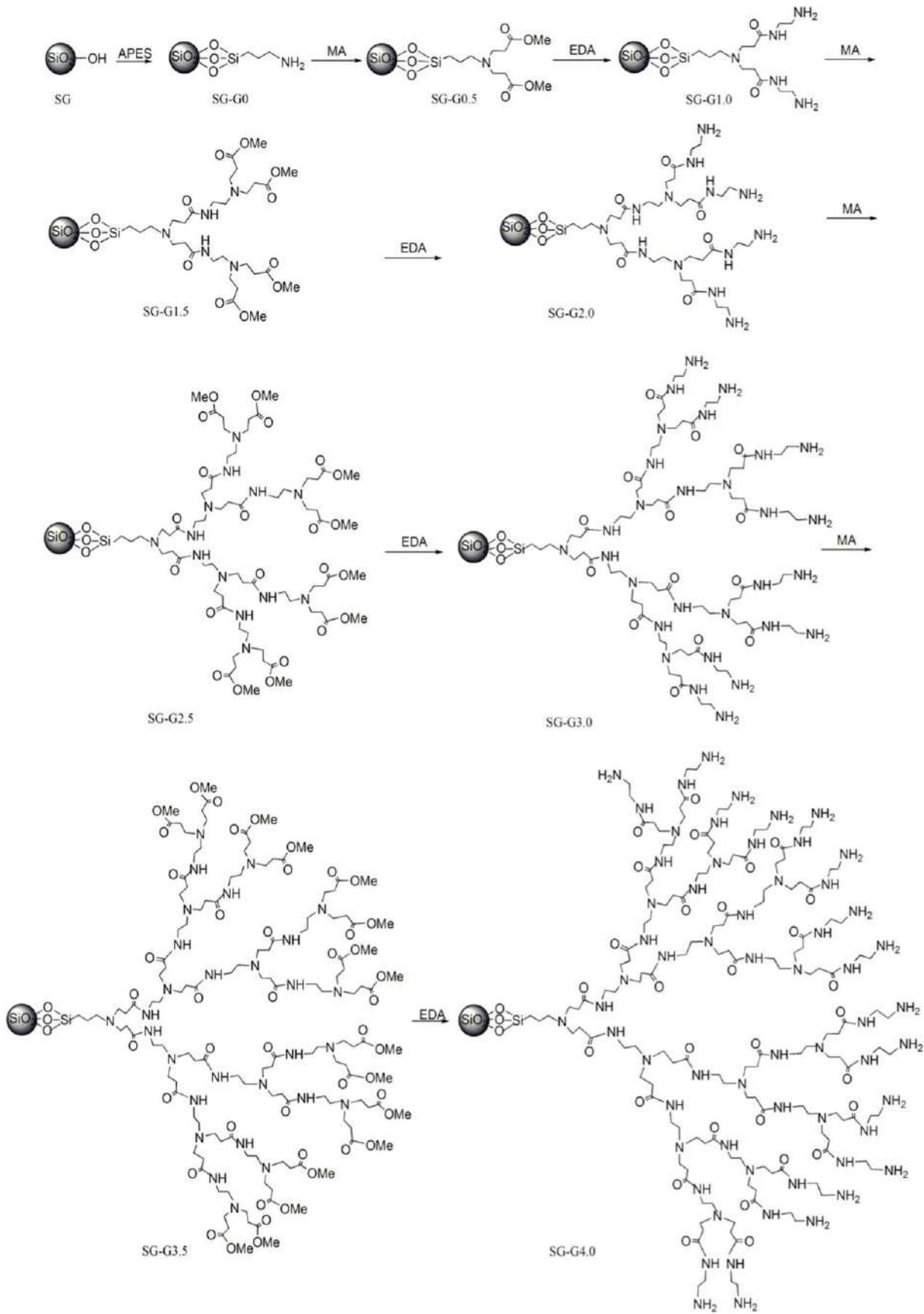
1. الكروم باستعمال هلام السيليكا

SG-G0 ~ SG-G4.0 تم تصنيعها وفقاً للمخطط 1 عبر طريقة متباينة. يتم عرض الخصائص الفيزيائية لحجم الجسيمات وحجم المسام ومساحة السطح المحددة لـ SG-G0 ~ SG-G4 في الجدول 1 يوضح الشكل 1 التشكل السطحي للمواد الهجينة باختيار SG-G4 كمثل  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  والكواشف الأخرى كانت جميعها من الدرجة التحليلية وتم شراؤها من (Ltd Sinopharm Chemical Reagent Co الصين) تم تحديد تركيز  $Cr^{+3}$  قبل وبعد الامتزاز بواسطة **VARIAN AA240** الطيف الضوئي للامتصاص الذري (AAS). تم تسجيل أطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على مقياس الطيف الضوئي (Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific ، الولايات المتحدة الأمريكية).

تم تسجيل الأشكال والتشكل السطحي للمادة الماصة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (JEOL ، SEM) **JSF5600LV** ، (اليابان). تم تحديد حجم الجسيمات وحجم المسام ومساحة السطح المحددة بواسطة **ASAP Micromeritics 2020**.

الجدول 1: الخصائص الفيزيائية لـ SG-G0 ~ SG-G4.0.

المز	الصيغة الكيميائية	السطح النوعي ( $m^2 g^{-1}$ )	حجم المسامات ( $cm^3 g^{-1}$ )	ابعاد المسامات (nm)
SiO2		362.18	0.89	7.91
SG-G0		293.95	0.69	6.95
SG-G0.5		283.56	0.68	7.05
SG-G1.0		266.55	0.67	7.35
SG-G1.5		237.46	0.58	6.95
SG-G2.0		157.16	0.36	5.86
SG-G2.5		148.50	0.36	6.34
SG-G3.0		121.16	0.30	5.76
SG-G3.5		73.85	0.17	5.27
SG-G4.0		42.73	0.10	5.02



المخطط 1: المسار الاصطناعي لمواد متغصنة من هلام السيليكا / PAMAM

**1. سعة الامتزاز المشبعة :**

تم إجراء سعة الامتزاز المشبعة لـ SG-G0 ~ SG-G4.0 لـ  $Cr^{3+}$  من خلال الإجراء التالي: تم تجهيز حوالي 20 مغ الممتزات و 20 مل 0.005 مول.ل<sup>-1</sup> من محلول  $Cr^{3+}$  في القوارير ورجها عند 25 درجة مئوية لمدة 12 ساعة.

بعد ذلك ، تم الكشف عن التركيز المتبقي لـ  $Cr^{3+}$  بواسطة AAS وتم حساب سعة الامتزاز

حيث :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W}$$

-q هي سعة الامتزاز (ممول غ<sup>-1</sup>) .

-C<sub>0</sub> و C هما التركيز الأولي والتوازن لـ  $Cr^{3+}$  (م مول.مل<sup>-1</sup>)، على التوالي .

-V حجم المحلول (مل).

-W كتلة المادة الماصة (غ).

**2. تأثير الأس الهيدروجيني على الامتزاز:**

تم إجراء تأثير الأس الهيدروجيني الأولي للمحلول على الامتزاز بخلط سلسلة من 20 مجم من الممتزات و 20 مل 0.005 مول.ل<sup>-1</sup> من محلول  $Cr^{3+}$  مع درجة حموضة مختلفة (1-6). تم اهتزاز المعلق لمدة 12 ساعة عند 25 درجة مئوية وتم تحديد تركيز  $Cr^{3+}$ .

**3. حركية الامتزاز:**

تم إجراء حركية الامتزاز باستخدام طريقة الدفوعات مضيئا سلسلة من 20 ملغ من الممتزات و 20 مل 0.005 مول.ل<sup>-1</sup> للقوارير. تم رج القوارير عند 25 درجة مئوية وتم تحديد تركيز  $Cr^{3+}$  عند فترات زمنية مختلفة.

**4. ايزوثرم الامتزاز:**

ايزوثرم الامتزاز تم اجراء بتجهيز 20 ملجم من مادة الامتصاص لسلسلة من 20 مل من محلول  $Cr^{3+}$  بتركيز مختلف. تم اهتزاز العينات لمدة 12 ساعة عند 15 درجة مئوية و 25 درجة مئوية و 35 درجة مئوية على التوالي. بعد ذلك تم الكشف عن تركيز  $Cr^{3+}$  وحساب سعة الامتزاز.

### 5. تأثير القوة الأيونية على الامتزاز:

تم تقييم تأثير القوة الأيونية على الامتزاز باختبار SG-2.0 و SG-2.5 كممثلين عن طريق إدخال  $Na^+$  و  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  في المحلول (Awual وآخرون 2018)؛ Shahat وآخرون 2015). تمت إضافة حوالي 20 مجم من مادة الامتصاص و 20 مل من محلول  $Cr^{3+}$  الذي يحتوي على  $Na^+$  أو  $Mg^{2+}$  أو إلى القوارير. كان تركيز  $Cr^{3+}$  0.005 مول.ل<sup>-1</sup>، بينما كان تركيز  $Na^+$  و  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  0.001 مول.ل<sup>-1</sup> تم رج الخليط عند 25 درجة مئوية لمدة 12 ساعة و تم الكشف عن التركيز المتبقي لـ  $Cr^{3+}$  بواسطة AAS.

### 6. انتقائية الامتزاز:

تم إجراء انتقائية الامتزاز لـ  $Cr^{3+}$  عن طريق اختبار SG-2.0 و SG-2.5 كممثلين وفقاً للإجراء التالي: حوالي 20 مجم من الممتزات و 20 مل من محلول الأيونات المتعددة المعادن الذي يحتوي على  $Cr^{3+}$  وأيونات معدنية أخرى متعايشة  $Mn^{+2}$  و  $Co^{+2}$  و  $Cd^{2+}$   $Ag^+$  تم شحنها في سلسلة من القوارير. كانت التركيزات  $Cr^{3+}$  والأيونات المعدنية المتعايشة كلها 0.005 مول لتر. تم رج الخليط لمدة 12 ساعة عند 25 درجة مئوية، ثم تم الكشف عن تركيز  $Cr^{3+}$  والأيونات المعدنية المتواجدة بواسطة AAS. تم حساب سعة امتصاص الكروم  $Cr^{3+}$  وأيونات المعادن المتواجدة على التوالي.

### 7. آلية الامتزاز:

تم توضيح آلية الامتزاز من خلال تحليل FTIR وحساب DFTcalculation. تم إجراء حساب DFTcalculation بواسطة برنامج Gaussian 03 باختبار G0.5 و G1.0 كنموذج المركبات بسبب التناظر الهندسي العالي لـ PAMAM dendrimer. تم إجراء التحسين الهندسي على مستوى (LANL2DZ for  $Cr^{3+}$ ) B3LYP/6-31+G(d). بعد ذلك، تم إجراء تحليل المدار الطبيعي للرابطة (NBO) على مستوى 6-311+G(d, p) (LANL2DZ for  $Cr^{3+}$ ) للكشف عن آلية التفاعل بين PAMAM dendrimer و  $Cr^{3+}$  (Song et al. 2017b).

### 8. تجديد تنشيط المادة الممتزة:

تم إجراء التجديد باستخدام 4 مول.ل<sup>-1</sup> من حمض الهيدروكلوريك ككاشف التصفية تم شحن حوالي 20 مل من محلول HCl و 20 مجم من مادة الامتصاص بعد امتزاز  $Cr^{3+}$  في القوارير ورجها عند 25 درجة مئوية لمدة 6 ساعات؛ ثم تم تحديد تركيز  $Cr^{3+}$ . تم حساب نسبة الامتصاص على أنها نسبة الكمية الممتصة إلى الكمية الممتصة.

## 9. الأجهزة المستخدمة :

### 1.9. الطيف الضوئي للامتصاص الذري (AAS):

- تم تحديد تركيز  $Cr^{+3}$  قبل وبعد الامتزاز بواسطة VARIAN AA240 الطيف الضوئي للامتصاص الذري (AAS).



### تعريف طيف الأمتصاص الذري :

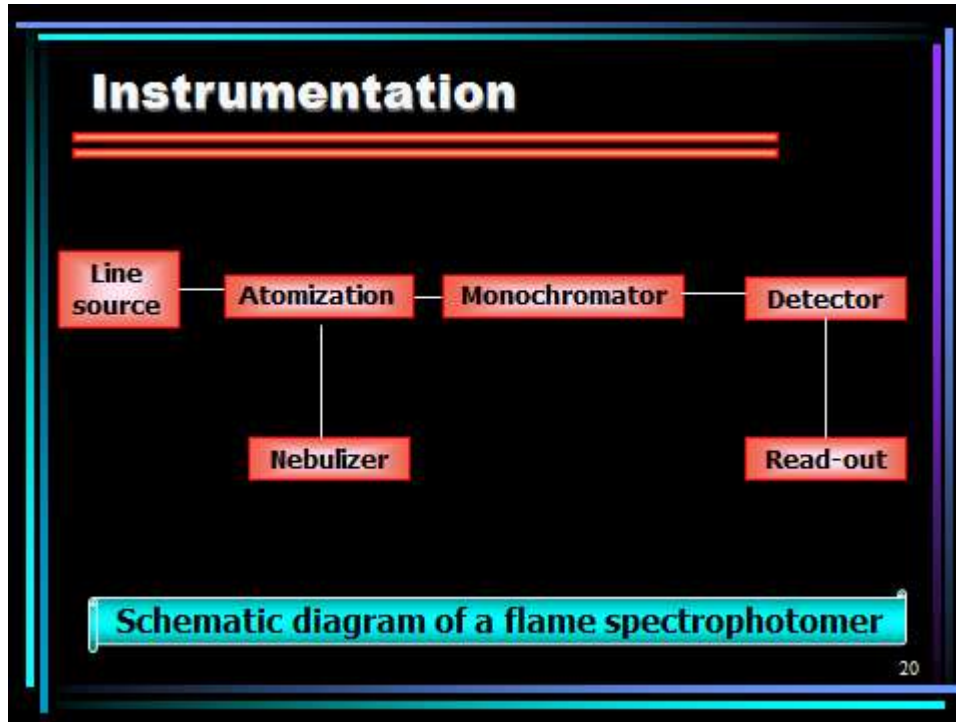
وهو الطيف الناتج عن امتصاص الطاقة الضوئية من قبل ذرات العنصر الطليقة في طول موجي معين ويعتمد هذا الطول الموجي على العنصر.

مطيافية الأمتصاص الذري: أن مطيافية الأمتصاص الذري AAS هي دراسة إمتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل الذرات Atoms. . وباعتبارها طريقة تحليلية تشتمل على تحويل العناصر المتحدة إلى ذرات حرة طليقة Free atoms لها القابلية على إمتصاص الطاقة الأشعاعية.

### مكونات مطياف الامتصاص الذري الاساسية :

#### Essential components of Atomic Absorption Spectrophotometer

يتألف مطياف الأمتصاص الذري من مكونات اساسية مبينة في الشكل التخطيطي الآتي: [30]



## 2.9. مقياس الطيف الضوئي :

- تم تسجيل أطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على مقياس الطيف الضوئي.

### أ. تعريفه:

جهاز قياس الضوء الطيفي (بالإنجليزية: spectrophotometer) هو الأداة التي تقوم على قياس الانعكاس الموجي، أو كمية تعبير المواد للضوء من خلالها، أو امتصاصها للضوء؛ وذلك لمعرفة تركيز هذه المادة، عن طريق معامل الطول الموجي الناتج لها؛ حيث يستخدم فيه الأشعة فوق البنفسجية غالباً، ويكون الطول الموجي المستخدم ما بين 250 – 800 نانوميتر، بحيث تكون نتيجة قراءة المادة بين هذه القراءتين، وبذلك يتم معرفة تركيزها في الوسط المذابة فيه، أو الموجودة فيه. [31]

### ب. مبدأ عمل الجهاز:

تقوم آلية عمل جهاز قياس الضوء الطيفي، على قراءة تفاعل المادة مع الضوء الموجه عليها مثل؛ انعكاس، وامتصاص، أو تشتت هذا الضوء، أو قراءة انبعاث الضوء عن المادة نفسها مثل؛ اللعان، وغيره، كما أن الضوء الذي يتم استخدامه في هذه الأجهزة يجمع بين الأشعة فوق البنفسجية، والأشعة تحت الحمراء، بالإضافة إلى الضوء المرئي (بالإنجليزية: polychromatic light)؛ الذي يتم تنقيحه لإعطاء الطول الموجي (wavelength)



الناتج للمادة، أو إعطاء كل الأطوال الموجية، ما عدا الخاص بالمادة، وبذلك يمكن تمييز الباقي، وقراءة النتيجة. [32]



جهاز مقياس الطيف الضوئي

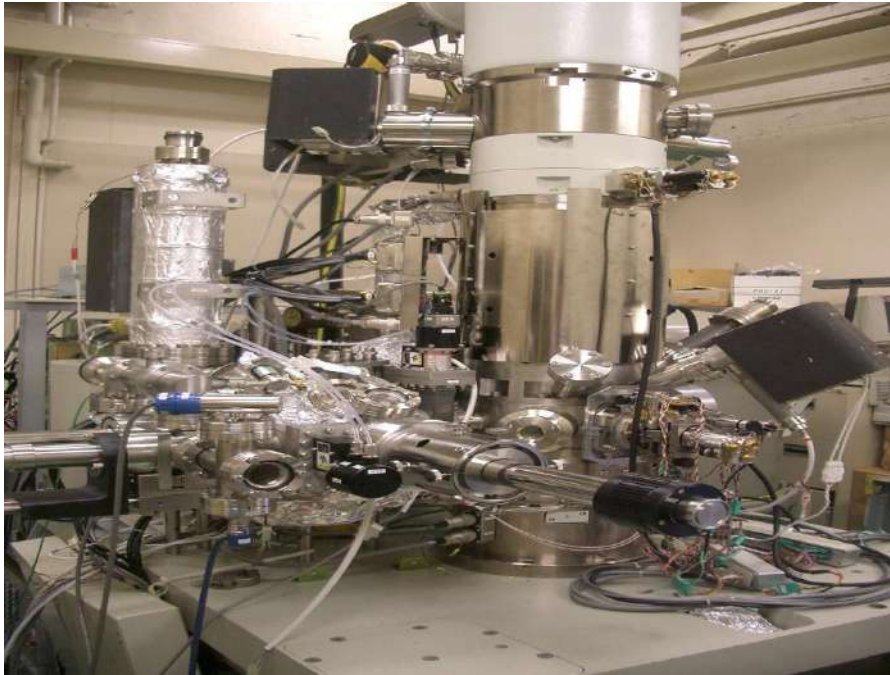
### 3.9. المجهر الإلكتروني الماسح :

- تم تسجيل الأشكال والتشكل السطحي للمادة الماصة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح.  
أ- تعريفه:

المجهر الإلكتروني الماسح ( Scanning Electron Microscope واختصاره SEM) هو نوع من المجاهر الإلكترونية التي تنتج صوراً بمسح السطح بشعاع مركز من الإلكترونات. تتفاعل الإلكترونات مع الذرة في العينة، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات عن طبوغرافيا السطح وتكوين العينة.

### ب. مبدأ العمل :

يتم مسح شعاع الإلكترون في نمط المسح النقطي، ويتم دمج موضع الحزمة مع شدة الإشارة المكتشفة لإنتاج صورة. في وضع SEM الأكثر شيوعاً، يتم الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من الذرات التي تثيرها حزمة الإلكترون باستخدام كاشف إلكترون ثانوي (كاشف إفرهات-ثورنلي). يعتمد عدد الإلكترونات الثانوية التي يمكن الكشف عنها، وبالتالي شدة الإشارة، من بين أمور أخرى، على تضاريس العينة. يمكن لبعض SEMs تحقيق دقة أفضل من 1 نانومتر. تُرصد العينات في فراغ عالي في SEM تقليدي، أو في فراغ منخفض أو ظروف رطبة في ضغط متغير في SEM بيئي، وفي نطاق واسع من درجات الحرارة المبردة أو المرفوعة باستخدام أجهزة متخصصة. صمم هذا الميكروسكوب لفحص طبوغرافية سطح العينة، وهو يوفر قوة تكبير وقوة تحليل أقل مما يوفره الميكروسكوب الإلكتروني النافذ، ويستخدم على سبيل المثال لفحص أعين الحشرات وخياشيم الأسماك.. إلخ. [33]



المجهر الإلكتروني الماسح

تم تحديد حجم الجسيمات وحجم المسام ومساحة السطح المحددة بواسطة ASAP  
.Micromeritics 2020



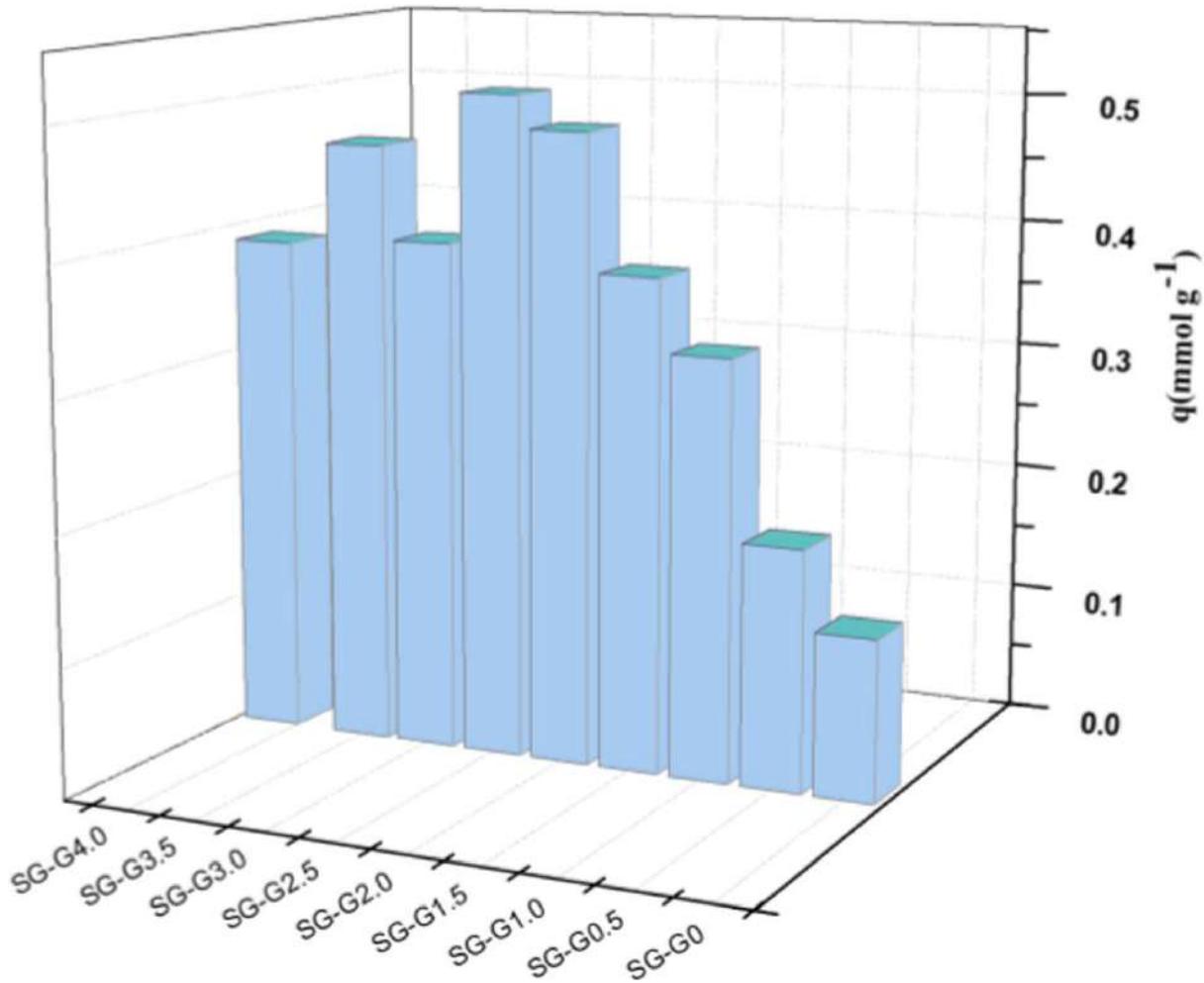
الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

## النتائج و المناقشة

### 1- سعة الامتزاز المشبعة :

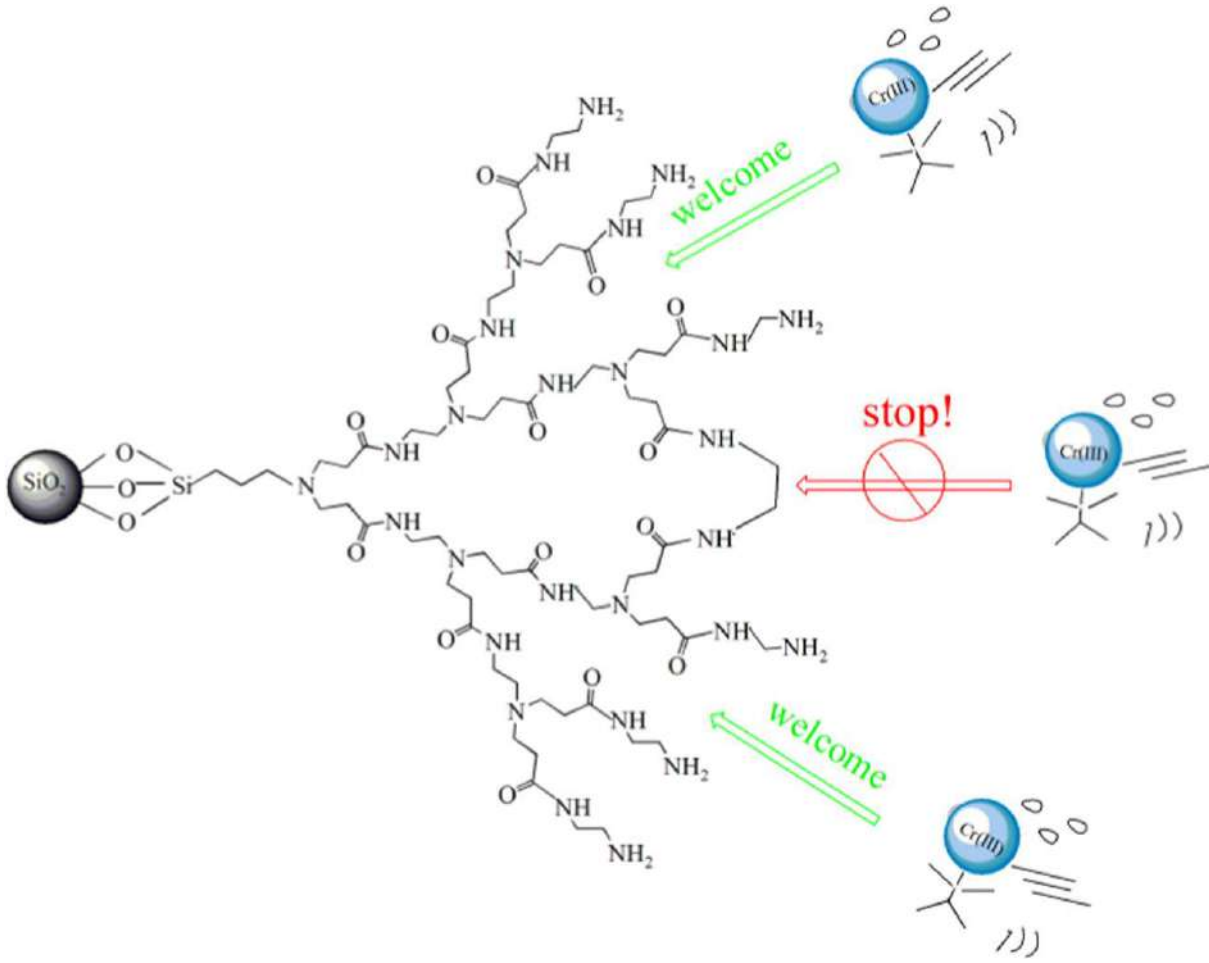
قدرة الامتزاز المشبعة لـ SG-G4.0 ~ SG-G0 لـ Cr (III) معروضة في الشكل 2. ويمكن ملاحظة أن قدرة الامتزاز في متشعبات هلام السيليكا المنتهية بالإستر / PAMAM اتبع ترتيب SG-G0.5 > SG-G1.5 > SG-G3.5 > SG-G2.5 ، بينما ينخفض ترتيب الأحماض الأمينية بترتيب SG-G0.0 > SG-G1.0 > SG-G3.0 > SG-G4.0 > SG-G2.0 تشير النتيجة إلى زيادة سعة الامتصاص أولاً ثم تنخفض مع زيادة توليد الشجرة لكل من الإستر والمواد الهجينة الأمينية.



الشكل 2 : قدرة الامتزاز المشبعة لـ Cr<sup>3+</sup>

من الناحية النظرية ، من المفترض أن قدرة الامتصاص لـ  $(Cr^{3+})$  ستزداد مع زيادة توليد dendrimer بسبب المحتوى العالي للمجموعات الوظيفية. ومع ذلك ، أثناء نمو متشعب PAMAM على سطح هلام السيليكا ، فإن الهياكل المتشابكة سوف تتشكل حتمًا في الجيل العالي من PAMAM dendrimer (Niu et al. 2013).

خذ SG-G3.0 على سبيل المثال، هيكل التشابك المحتمل الذي تم تشكيله موضح في الشكل 3. تشكيل هيكل التشابك يجعل من الصعب على  $Cr^{3+}$  أن ينتشر في الداخل من متشعب PAMAM ل يتم امتصاصه ، مما يؤدي إلى انخفاض معدل استخدام المجموعة الوظيفية. ومن ثم ، تقل قدرة الامتزاز للجيل العالي من شعاع PAMAM. يمكن أيضًا ملاحظة أن المميزات المنتهية بالإستر تُظهر أداء امتصاص أفضل من مثيلاتها ذات النهايات الأمينية (SG-G0.5 > SG-G1.0 و SGG1.5 > SG-G2.0 و SG-G2.5 > SG-G3.5 و SG-G4.0) ، مما يشير إلى أن قدرة الارتباط لمجموعة الإستر تفوق قدرة المجموعة الأمينية لـ  $Cr^{3+}$ .



الشكل 3: هيكل التشابك المحتمل لـ SG-G3.0

تم سرد مقارنة سعة الامتزاز مع المميزات البديلة الأخرى في الجدول 2 باختيار SG-G2.0 و SG-G2.5 كممثلين. يمكن ملاحظة أن SG-G2.0 و SG-G2.5 يظهران قدرة امتصاص أعلى نسبياً من معظم المميزات ، مما يشير إلى أنه يمكن استخدامها كمتصات واعدة لإزالة تلوث الكروم المائي.

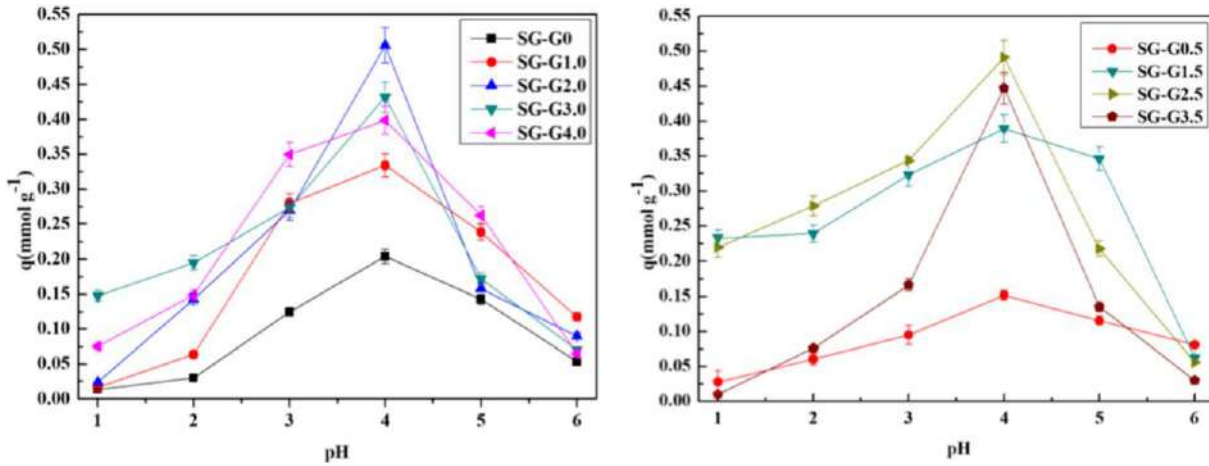
الممتزات	(ممول.غ <sup>-1</sup> ) سعة الإمتزاز	المراجع
SG-G2.0	0.49	هذه الدراسة
SG-G2.5	0.51	هذه الدراسة
أكسيد الحديد / مركبات النانو السيليكا.	0.71	Egodawatte et al. 2015
نفايات دقيق فول الصويا	0.42	Witek-Krowiak and Harikishore Kumar Reddy 2013
SBA-15 الأمينية الوظيفية	0.33	Da'na and Sayari 2012
MCM-41 ثيول الوظيفية	0.31	Wu et al. 2010
Manganese ferrite nanoparticles جزيئات الفريت المنغنيز النانوية	0.31	Luther et al. 2013
لب جوز الهند	0.22	Parab et al. 2006
MCM-41 المغناطيسي	0.17	Chen et al. 2011
بقايا لب قصب السكر	0.07	Yang et al. 2013

الجدول 2: مقارنة قدرة الامتزاز مع الممتزات الأخرى

## 2. تأثير الأس الهيدروجيني على الامتزاز:



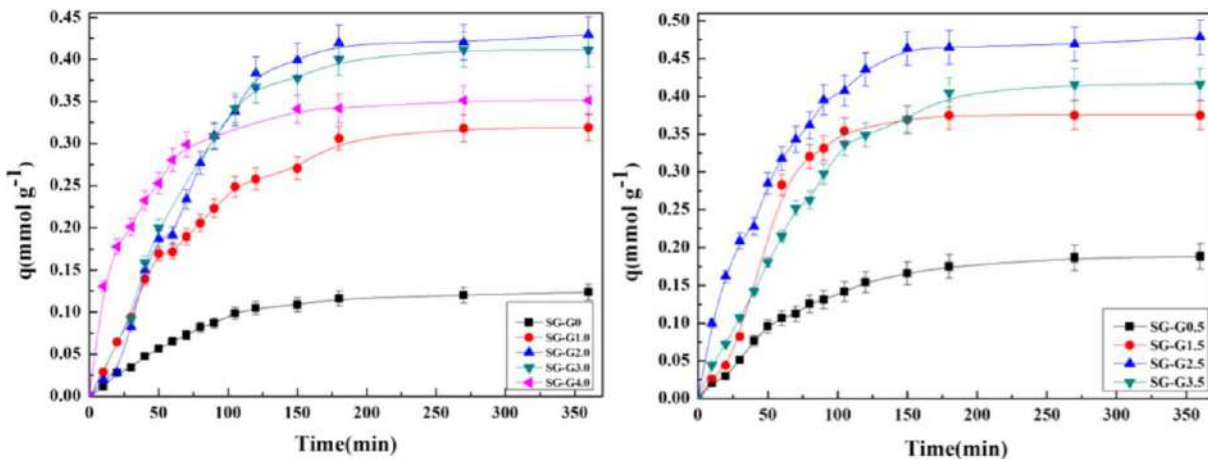
يلعب الأس الهيدروجيني الأولي للمحلول دورًا مهمًا في الامتصاص حيث أن الحالة الحالية للمجموعة الوظيفية وأيون المعدن ستتغير مع تغير درجة الحموضة في المحلول. التأثير يوضح الشكل 4. من الأس الهيدروجيني على الامتزاز. ومن الواضح أن قدرة الامتصاص تعتمد بشكل كبير على الرقم الهيدروجيني للمحلول وتزداد سعة الامتصاص أولاً ثم تنخفض مع زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول. تظهر السعة القصوى للامتصاص عند الرقم الهيدروجيني 4 لكل من الهجينة ذات الإستر والأمينو. في حالة انخفاض الأس الهيدروجيني ، فإن المجموعات الوظيفية ل- NH<sub>2</sub> و -NH سوف تكون بروتونية وتتواجد في شكل - NH<sub>3</sub><sup>+</sup> و - NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. التنافر الإلكترونيستاتيكي بين المجموعات الوظيفية البروتونية و Cr<sup>3+</sup> سوف يصد ملامسة Cr<sup>3+</sup> مع الممتزات ، مما يؤدي إلى ضعف قدرة الامتصاص . علاوة على ذلك ، فإن وجود H<sup>+</sup> بكثرة في المحلول من شأنه أن يتنافس مع Cr<sup>3+</sup> لربط المجموعات الوظيفية ، مما يقلل من قدرة الامتصاص. متاح لربط Cr<sup>3+</sup> ، مما يؤدي إلى زيادة علاوة على ذلك ، فإن وجود H<sup>+</sup> بكثرة في المحلول من شأنه أن يتنافس مع Cr<sup>3+</sup> لربط المجموعات الوظيفية ، مما يقلل من قدرة الامتصاص مع زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول ، تنخفض درجة البروتونات وتكون مواقع الربط الأكثر نشاطًا هي متاح لربط Cr<sup>3+</sup> ، مما يؤدي إلى زيادة قدرة الامتزاز. علاوة على ذلك ، فإن انخفاض تركيز H<sup>+</sup> يخفف أيضًا من المنافسة بين H<sup>+</sup> و Cr<sup>3+</sup> لمواقع الربط التي تزيد من تعزيز الامتزاز. لذلك ، تزداد سعة الامتزاز تدريجيًا وتصل إلى الحد الأقصى من الامتصاص عند الرقم الهيدروجيني 4. عندما يتجاوز الرقم الهيدروجيني 4 ، يحدث ترسيب هيدروكسيد غير قابل للذوبان ويسبب امتزازًا غير صالح ل- Cr<sup>3+</sup>. لذلك ، أجريت تجارب الامتزاز اللاحقة عند درجة الحموضة الأمثل للحل 4.



الشكل 4 : تأثير الأس الهيدروجيني على امتصاص الكروم  $Cr^{3+}$

### 3. حركية الامتزاز :

تظهر الملامح الحركية للامتصاص لـ  $Cr^{3+}$  في الشكل 5. ويمكن ملاحظة أن الامتزاز يكون سريعاً جداً خلال الـ 120 دقيقة الأولى لـ كلا من الإستر- والأمينو الهجينة المنتهية. ثم يتناقص الامتصاص تدريجياً ويصل أخيراً التوازن عند 210 و 180 دقيقة للهجن الأمينية والإسترات ، على التوالي. في بداية الامتزاز ، توجد أيونات  $Cr^{3+}$  كافية ومواقع ربط نشطة ، والتي تعزز التنسيق السريع لـ  $Cr^{3+}$  مع المجموعات الوظيفية ، مما يؤدي إلى معدل امتصاص سريع.



الشكل 5: الملامح الحركية للامتصاص لـ  $Cr^{3+}$

مع بدء الامتزاز ، يقلل انخفاض تركيز  $Cr^{3+}$  ومواقع الربط من فرصة تلامس  $Cr^{3+}$  مع مواقع الربط. ومن ثم ينخفض معدل الامتزاز ويتم الوصول إلى توازن الامتزاز تدريجياً. من أجل الكشف عن الآلية الحركية للامتصاص ، النماذج الحركية من الدرجة الأولى الزائفة والنماذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة التي يتم التعبير عنها بواسطة المعادلات. تم اعتماد المعادلات (2) و (3) لتحليل البيانات الحركية (Ho 2006; Ho 2018 and McKay 1998; Zhao et al):

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

حيث تمثل:

-  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $K_2$  ( $\text{molm g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) : ثوابت المعدل للنموذجين .

-  $q_e$  و  $q$  هي سعة الامتزاز عند التوازن وفي الوقت  $t$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ).

يمكن الحصول على قيم  $k_1$  و  $k_2$  و  $q_e$  من منحدر وتقاطع المؤامرات المقابلة.

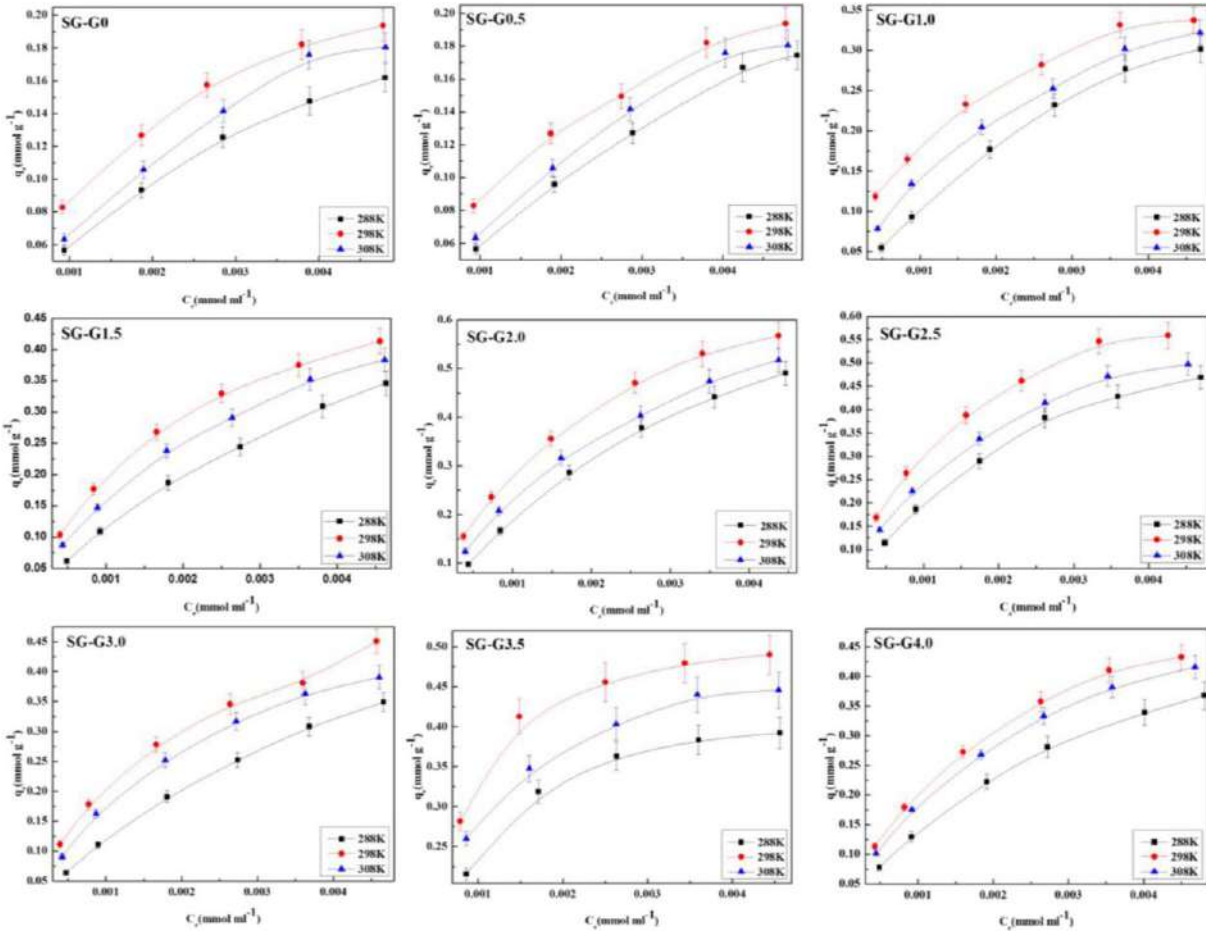
#### 4. متساوي الامتزاز:

يتم عرض منحنيات متساوية الامتزاز لـ  $Cr^{3+}$  في الشكل 6. ويمكن ملاحظة أن سعة الامتزاز تزداد مع زيادة تركيز  $Cr^{3+}$  الأولي. يمكن أن يُعزى سبب ذلك إلى التدرج عالي التركيز عند التركيز العالي ، مما يسهل الانتشار والامتصاص اللاحق لـ  $Cr^{3+}$  بواسطة الممتزات. يمكن أن يلاحظ أيضاً زيادة سعة الامتصاص أولاً ثم تنخفض في نطاق درجة الحرارة من 15 إلى 35 درجة مئوية. عندما ترتفع درجة الحرارة من 15 إلى 25 درجة مئوية ، تزداد سعة الامتزاز وفقاً لطبيعة الامتصاص الماص للحرارة. ومع ذلك ، تقل قدرة الامتزاز مع استمرار زيادة درجة الحرارة إلى 35 درجة مئوية. قد يعزى انخفاض قدرة الامتزاز إلى التفاعل الضعيف النسبي بين  $Cr^{3+}$  و PAMAM dendrimer. مع زيادة درجة الحرارة ، سيتم تسريع الحركة الحرارية لـ  $Cr^{3+}$  و PAMAM dendrimer ، مما يوفر إمكانية  $Cr^{3+}$  للهروب من ارتباط PAMAM dendrimer ، وبالتالي يؤدي إلى انخفاض قدرة الامتصاص.

كما لوحظت ظاهرة مماثلة لامتصاص الرصاص (II) بواسطة SG-G0 ~ SG-G4.0 (Niu et al 2013) ونخالة الذرة المخلفات الزراعية (سينغ وآخرون 2006) ، بالإضافة إلى أداء امتصاص

الشيتوزان لـ Cr (VI) (Aydin and Aksoy 2009) . يتم استخدام نماذج متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich و Dubinin-Radushkevich (D-R) للكشف عن آلية تساوي درجة حرارة الامتزاز (Hawari et al. 2014 ؛ Song et al. 2017a ؛ 2017b).

يصف نموذج Langmuir امتزاز أيون المعدن على مواقع ربط محددة جيداً ذات تقارب مماثل بواسطة سلوك أحادي الطبقة ولا يوجد تفاعل بين أيونات المعادن الممتصة. يفترض نموذج Freundlich امتزاز أيون المعدن على سطح غير متجانس.



الشكل 6: منحنيات متساوية الامتزاز لـ Cr<sup>3+</sup>

. يمكن التعبير عن الشكل الخطي لنماذج Langmuir و Freundlich بالمعادلات 4 و 5 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_l} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{\ln c_e}{n} \quad (5)$$

حيث تشير:

-  $q_m$  و  $q_e$  إلى التوازن وسعة الامتصاص القصوى ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ، على التوالي

-  $C_e$  هو تركيز التوازن (مليمول  $\text{مل}^{-1}$ )

-  $K_L$  ( $\text{مل ممول}^{-1}$ ) و  $K_F$  (ممول  $\text{غرام}^{-1}$ ) تمثل ثابت Langmuir و Freundlich .

-  $n$  تشير إلى ثابت Freundlich المرتبط بقدرة الامتزاز (بلا أبعاد).

النتائج الملائمة لنماذج لانجموير وفريوندليش موضحة في الجدول 3. ويمكن ملاحظة أن نموذج لانجموير يوفر معاملات ارتباط أعلى ( $R_L^2$ ) من المعامل المقابل.

نموذج فرندليش ( $R_F^2$ )، الذي يوضح نموذج Langmuir أكثر قابلية للتطبيق لوصف سلوك الامتزاز لـ  $\text{SG-G4.0} \sim \text{SGG0}$  لـ  $\text{Cr}^{3+}$ . بالإضافة إلى ذلك ، تتطابق القيم المحسوبة لـ  $q_m$  من نموذج Langmuir بشكل جيد مع النتائج التجريبية ، مما يشير أيضاً إلى عقلانية نموذج Langmuir. يتم استخدام نموذج D-R الذي يمكن أن يصف كلاً من الامتزاز المتجانس وغير المتجانس لكشف طبيعة الامتصاص (سليم وآخرون 2018 ؛ سونغ وآخرون 2017 ب).

الشكل الخطي لنموذج D-R هو كما يلي :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

حيث:

-  $q_m$  و  $q_e$  هما التوازن وسعة الامتصاص القصوى ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ؛

-  $\beta$  هو معامل النشاط المرتبط بمتوسط الطاقة الحرة ( $2 - \text{mol}^2 \text{J}$ )

-  $\varepsilon$  هو جهد Polanyi الذي تم الحصول عليه بواسطة ( $\varepsilon = RT \ln (1 + 1 / C_e)$ ).

يمكن حساب قيمة متوسط الطاقة الحرة ( $E, \text{kJ mol}^{-1}$ ) من قيمة  $\beta$  وفقاً للمعادلة:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta i}} \quad (7)$$

mm	Adsorbent	T (K)	Langmuir			Freundlich		
			$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (mL mmol <sup>-1</sup> )	$R_L^2$	$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$n$	$R_F^2$
SG-G0		288	0.30	245.95	0.9966	5.55	1.53	0.9906
		298	0.29	426.60	0.9973	3.40	1.90	0.9815
		308	0.34	247.28	0.9924	6.61	1.51	0.9866
SG-G0.5		288	0.35	200.51	0.9974	73.52	0.91	0.8854
		298	0.29	42.24	0.9952	3.28	1.91	0.9908
		308	0.34	247.28	0.9924	6.60	1.51	0.9866
SG-G1.0		288	0.78	150.66	0.9984	21.42	1.29	0.9894
		298	0.43	786.16	0.9919	4.10	2.21	0.9892
		308	0.49	420.26	0.9945	8.70	1.66	0.9880
SG-G1.5		288	0.74	184.98	0.9954	21.64	1.31	0.9947
		298	0.59	512.27	0.9997	10.09	1.73	0.9798
		308	0.61	371.82	0.9970	12.09	1.59	0.9920
SG-G2.0		288	0.89	278.59	0.9994	23.39	1.42	0.9914
		298	0.78	604.59	0.9964	11.32	1.86	0.9900
		308	0.77	449.14	0.9932	13.86	1.68	0.9931
SG-G2.5		288	0.74	385.91	0.9952	15.02	1.59	0.9820
		298	0.74	743.78	0.9952	9.41	1.99	0.9826
		308	0.69	591.44	0.9961	9.72	1.86	0.9865
SG-G3.0		288	0.71	204.50	0.9970	20.12	1.34	0.9954
		298	0.54	649.85	0.9992	7.63	1.89	0.9749
		308	0.59	432.55	0.9992	11.31	1.64	0.9831
SG-G3.5		288	0.48	1061.80	0.9946	2.91	2.78	0.9026
		298	0.57	1440.50	0.9945	2.82	3.21	0.8499
		308	0.54	1116.33	0.9982	2.77	3.03	0.9517
SG-G4.0		288	0.64	282.97	0.9989	14.85	1.47	0.9900
		298	0.67	452.16	0.9967	11.60	1.69	0.9916
		308	0.63	424.70	0.9985	11.61	1.65	0.9859

### الجدول 3: معلمات متساوية الامتزاز لـ Cr<sup>3+</sup>

يمكن استخدام قيمة E لتحديد طبيعة الامتزاز. إذا كانت قيمة E تقع في نطاق 8-16 kJ mol<sup>-1</sup> ، فإن الامتزاز الكيميائي يهيمن عليه. خلاف ذلك ، إذا كانت قيمة E < 8 kJ mol<sup>-1</sup> ، فإن الامتزاز يستمر فعليًا بشكل أساسي (Song et al 2017b ؛ Selim et al 2018). يتم عرض قيم E المحسوبة في الجدول 4، ويمكن ملاحظة أن غالبية قيم E عند 298 و 308 كلفن تتراوح بين 8 و 16 كيلو جول مول<sup>-1</sup> ، مما يشير إلى الطبيعة الكيميائية للامتصاص عند درجة الحرارة هذه. في المقابل ، فإن معظم قيم E عند 288 كلفن أقل وقريبة من 8 كيلوجول مول<sup>-1</sup> ، مما يشير إلى الامتزاز الفيزيائي المصحوب بامتصاص كيميائي يسيطر على الامتزاز (شي وآخرون 2018 ب ؛ صن وآخرون 2009).

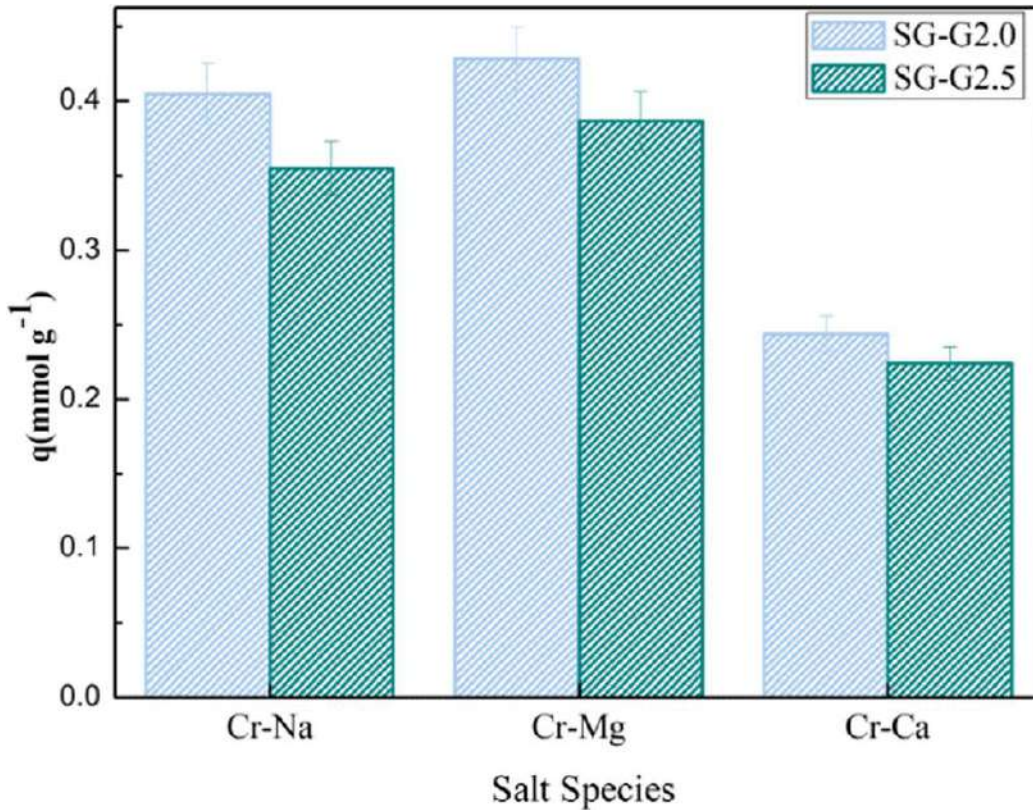
Adsorbent	T (K)	Linear equation	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k$ (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
SG-G0	288	$y = -1.30 \cdot 10^{-9}x + 0.45$	1.56	$1.30 \cdot 10^{-8}$	6.20	0.9396
	298	$y = -6.97 \cdot 10^{-9}x - 0.38$	0.68	$6.97 \cdot 10^{-9}$	8.47	0.9911
SG-G0.5	308	$y = -8.23 \cdot 10^{-9}x - 0.12$	0.89	$8.23 \cdot 10^{-9}$	7.79	0.9932
	288	$y = -1.50 \cdot 10^{-8}x + 0.86$	2.36	$1.50 \cdot 10^{-8}$	5.57	0.9154
SG-G1.0	298	$y = -6.91 \cdot 10^{-9}x - 0.41$	0.66	$6.91 \cdot 10^{-9}$	8.51	0.9958
	308	$y = -8.23 \cdot 10^{-9}x - 0.12$	0.89	$8.23 \cdot 10^{-9}$	7.79	0.9933
SG-G1.5	288	$y = -1.05 \cdot 10^{-8}x + 0.59$	1.80	$1.05 \cdot 10^{-8}$	6.90	0.9967
	298	$y = -5.62 \cdot 10^{-9}x - 0.05$	0.94	$5.62 \cdot 10^{-9}$	9.43	0.9947
SG-G2.0	308	$y = -7.05 \cdot 10^{-9}x + 0.24$	1.27	$7.05 \cdot 10^{-9}$	8.42	0.9965
	288	$y = -1.03 \cdot 10^{-8}x + 0.65$	1.92	$1.03 \cdot 10^{-8}$	6.97	0.9994
SG-G2.5	298	$y = -7.18 \cdot 10^{-9}x + 0.45$	1.57	$7.18 \cdot 10^{-9}$	8.34	0.9930
	308	$y = -7.35 \cdot 10^{-9}x + 0.47$	1.60	$7.35 \cdot 10^{-9}$	8.25	0.9986
SG-G3.0	288	$y = -9.35 \cdot 10^{-9}x + 0.89$	2.44	$9.35 \cdot 10^{-9}$	7.31	0.9983
	298	$y = -6.63 \cdot 10^{-9}x + 0.67$	1.95	$6.63 \cdot 10^{-9}$	8.68	0.9976
SG-G3.5	308	$y = -6.89 \cdot 10^{-9}x + 0.70$	2.01	$6.89 \cdot 10^{-9}$	8.52	0.9991
	288	$y = -8.50 \cdot 10^{-9}x + 0.70$	2.01	$8.50 \cdot 10^{-9}$	7.67	0.9929
SG-G4.0	298	$y = -6.15 \cdot 10^{-9}x + 0.60$	1.82	$6.15 \cdot 10^{-9}$	9.02	0.9936
	308	$y = -6.23 \cdot 10^{-9}x + 0.54$	1.72	$6.23 \cdot 10^{-9}$	8.96	0.9957
SG-G4.5	288	$y = -1.00 \cdot 10^{-8}x + 0.62$	1.86	$1.00 \cdot 10^{-8}$	7.07	0.9997
	298	$y = -6.58 \cdot 10^{-9}x + 0.32$	1.38	$6.58 \cdot 10^{-9}$	8.72	0.9892
SG-G5.0	308	$y = -7.12 \cdot 10^{-9}x + 0.46$	1.58	$7.12 \cdot 10^{-9}$	8.38	0.9944
	288	$y = -5.08 \cdot 10^{-9}x - 0.31$	0.97	$5.08 \cdot 10^{-9}$	9.92	0.9281
SG-G5.5	298	$y = -1.88 \cdot 10^{-8}x - 0.31$	0.71	$1.88 \cdot 10^{-8}$	16.30	0.8507
	308	$y = -3.56 \cdot 10^{-9}x - 0.10$	0.91	$3.56 \cdot 10^{-9}$	11.86	0.9854
SG-G6.0	288	$y = -9.20 \cdot 10^{-9}x + 0.54$	1.72	$9.20 \cdot 10^{-9}$	7.37	0.9976
	298	$y = -7.34 \cdot 10^{-9}x + 0.55$	1.73	$7.34 \cdot 10^{-9}$	8.25	0.9986
308	$y = -7.09 \cdot 10^{-9}x + 0.51$	1.67	$7.09 \cdot 10^{-9}$	8.40	0.9959	

الجدول 4: المعلمات الملائمة لنموذج D-R لـ  $Cr^{3+}$

### 5. تأثير القوة الأيونية على الامتزاز:

يتم تقييم تأثيرات القوة الأيونية على الامتزاز عن طريق إدخال  $Na^+$  و  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  في المحلول. يتم اختيار SG-G2.0 و SG-G2.5 كممثلين وتظهر النتائج في الشكل 7. كما يتضح من الشكل 7، سعة الامتزاز لـ SG-G2.0 و SG-G2.5 لـ  $Cr^{3+}$  تنقص عند أخذ القوة الأيونية في الاعتبار مقارنة بقدرة الامتصاص المشبعة. يمكن أن يُعزى سبب انخفاض قدرة الامتصاص إلى المنافسة بين  $Na^+$  و  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  لمواقع الامتزاز المتاحة، مما يؤدي إلى تقليل قدرة الامتصاص لـ  $Cr^{3+}$ .





الشكل 7: تأثير القوة الأيونية على امتصاص SG-G2.0 و SG-G2.5 لـ Cr<sup>3+</sup>

### 6. إنتقائية الامتزاز :

تم التحقيق في انتقائية الامتزاز للمواد الهجينة من هلام السيليكا / PAMAM المتشقق لـ Cr من خلال اختيار SG-G2.0 و SG-G2.5 كنماذج ، وتظهر النتائج في الجدول 7. ويمكن رؤيتها يمكن لـ SG-G2.0 أن يمتص بشكل انتقائي 100% Cr<sup>3+</sup> من نظام الأيونات الثنائية Cr<sup>3+</sup>-Co<sup>2+</sup> ، Cr<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup> ، Cr<sup>3+</sup>-Cd<sup>2+</sup>. بينما يُظهر SG-G2.5 انتقائية امتصاص ممتازة لـ Cr<sup>3+</sup> في وجود Mn<sup>2+</sup> و Co<sup>2+</sup>.

### 7. آلية الامتزاز:

تم التحقق من صحة آلية الامتزاز عبر FTIR عن طريق اختيار SG-G1.5 و SG-G2.0 كممثلين. أطياف FTIR لـ SG-G1.5 و SG-G2.0 قبل وبعد الامتزاز موضحة في الشكل 8. في طيف SG-G1.5 تنتمي قمم الامتصاص عند 1735 سم<sup>-1</sup> و 1548 سم<sup>-1</sup> للامتصاص المميز لمجموعة استر C = O وتمتد مجموعة الاهتزاز N - H ، على التوالي. بعد الامتزاز ، تصبح شدة الامتصاص للقممتين أضعف ، مما يشير إلى مشاركة C = O و N - H أثناء الامتزاز. بالإضافة إلى ذلك ، يظهر شريط امتصاص جديد ينسب إلى اهتزاز التمديد لـ NO<sub>2</sub> في NO<sub>3</sub> - أيونات عند 1382 سم<sup>-1</sup> في طيف SG-G1.5 بعد الامتزاز مما يؤكد أيضًا امتزاز Cr<sup>3+</sup> على الممتزات (نيو وآخرون 2013 ؛ تاكافوجي وآخرون 2004). كما لوحظت ظواهر مماثلة لطيف SG-G2.0 قبل وبعد الامتزاز ، مما يشير أيضًا إلى ارتباط Cr<sup>3+</sup> بـ C = O و N - H وسيطر على امتزاز SG-G2.0 لـ Cr<sup>3+</sup>.

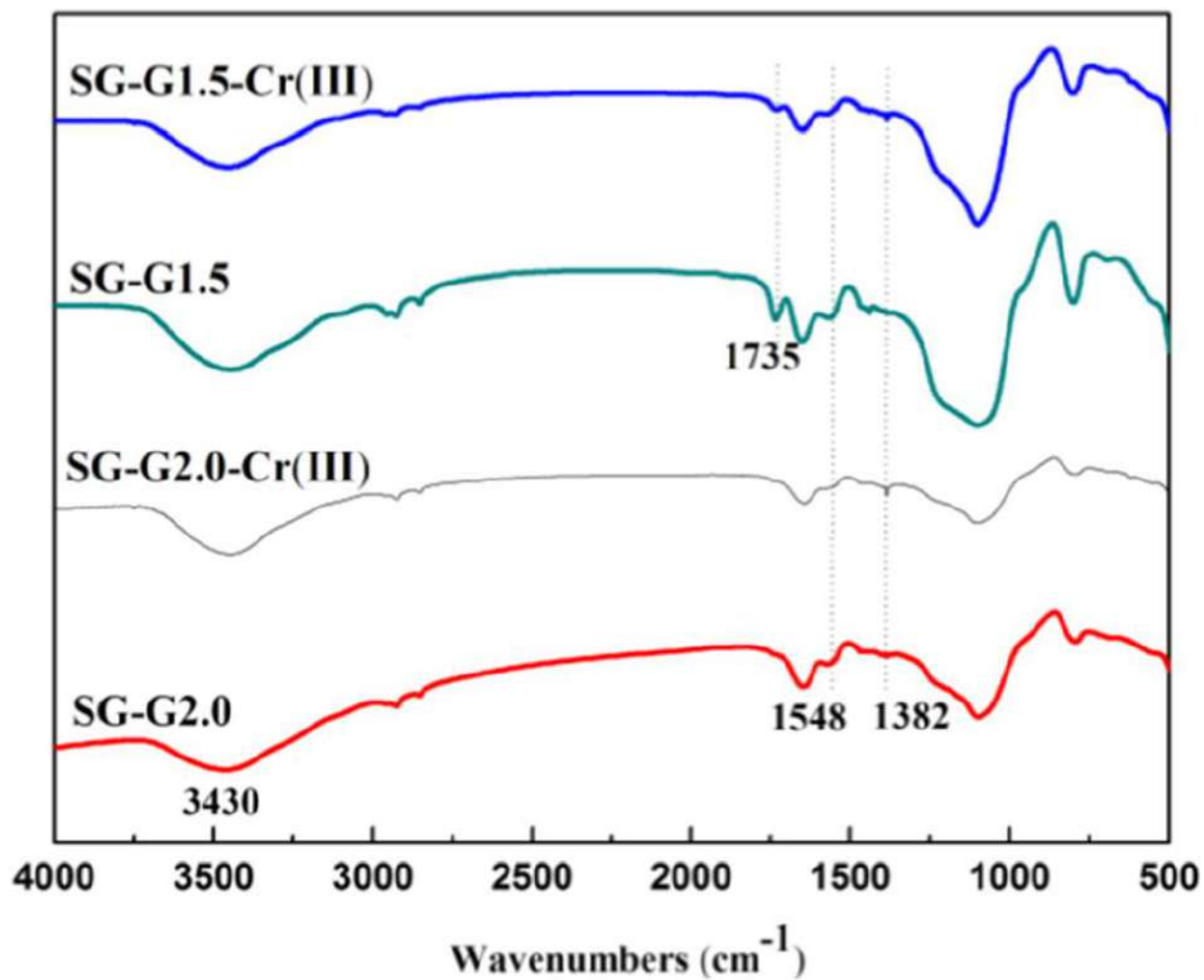
تم الكشف عن آلية الامتزاز بشكل أكبر من خلال **حساب DFT**. تم اختيار G0.5 و G1.0 كنماذج حسابية للتنسيق مع  $Cr^{3+}$  بسبب التناظر الهندسي العالي لـ PAMAM dendrimer.

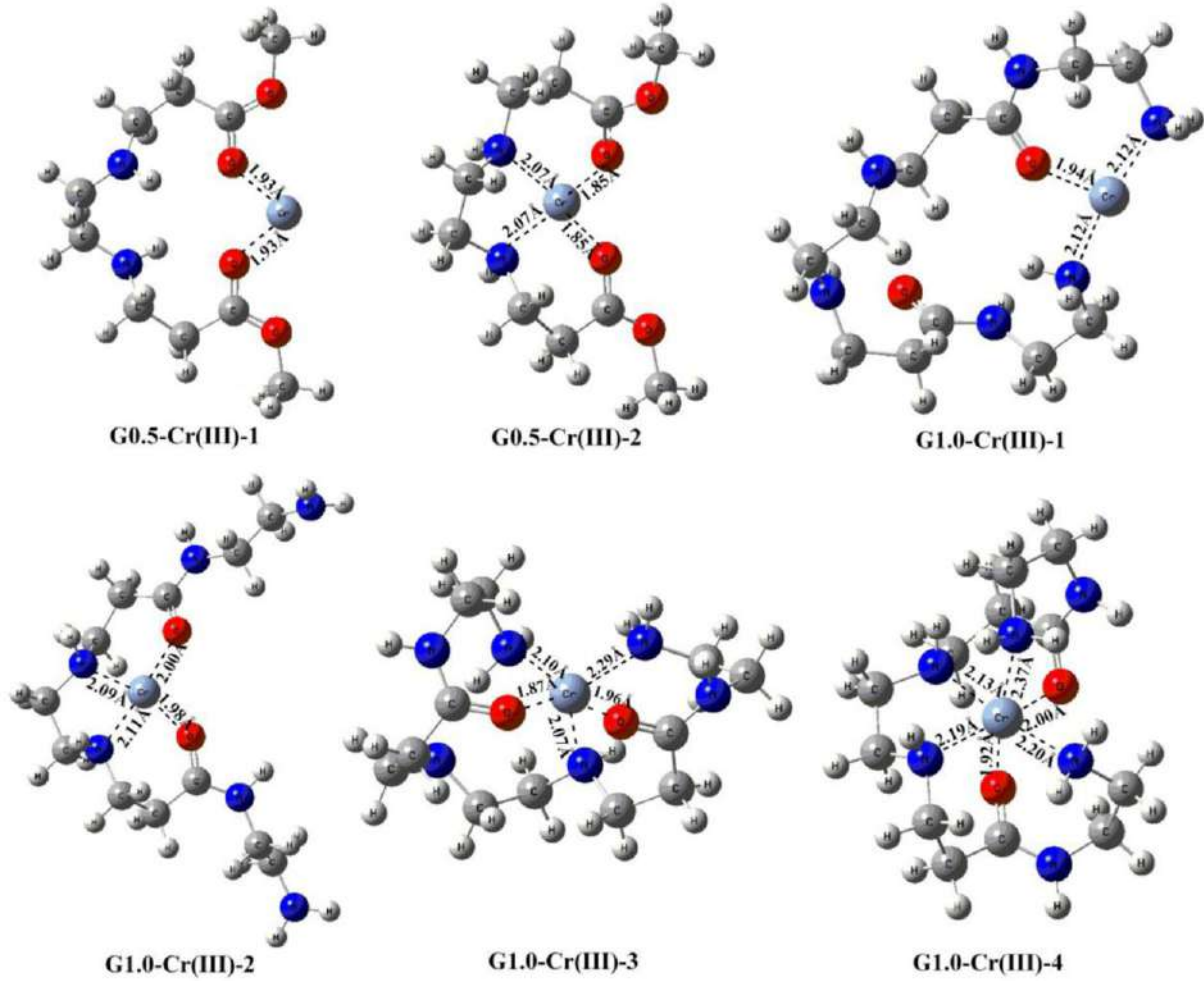
يوضح الشكل 9 الأشكال الهندسية المحسنة للمجمعات المحتملة في الشكل 9 ، والمعلمات المقابلة لها في الجدول 8. ويمكن أن نرى من الشكل 9 أن G0.5 يميل إلى ربط  $Cr^{3+}$  في سلوك ثنائي أو رباعي التنسيق لتشكل  $G0.5-(Cr^{3+})^{-1}$  أو  $G0.5-(Cr^{3+})^{-2}$ . بالنسبة لـ  $G0.5-(Cr^{3+})^{-1}$  ، ينسق G0.5 مع  $Cr^{3+}$  بواسطة ذرتين من الأكسجين الكربوني بطول رابطة Cr-O البالغ 1.93 Å. بالنسبة لـ  $G0.5-(Cr^{3+})^{-2}$  ، يتصرف G0.5 باعتباره رباعي الاتجاه للتفاعل مع  $Cr^{3+}$  بواسطة ذرتين من الأكسجين الكربوني واثنين من ذرات نيتروجين أمين ثانوي. أطوال روابط Cr-O و Cr-N هي 1.85 و 2.07 Å. كما هو موضح في الجدول 8 ، طاقات الربط لـ  $G0.5-(Cr^{3+})^{-1}$  و  $G0.5-(Cr^{3+})^{-2}$  هي -721.12 و -756.09 كيلوكالوري.مول<sup>-1</sup>، مما يشير إلى تكوين  $G0.5-(Cr^{3+})^{-2}$  يهيمن  $(Cr^{3+})^{-2}$  بشكل أساسي على الامتزاز. يمكن أن يتفاعل G1.0 مع  $Fe^{3+}$  من خلال أوضاع منسقة ثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية. بالنسبة لـ  $G1.0-(Cr^{3+})^{-1}$  ، فإن G1.0 مخلّب مع  $Cr^{3+}$  بواسطة نيتروجين أمين أولي وذرة أكسجين كربونيل واحدة. أطوال روابط Cr-O و Cr-N هي 2.12 و 1.94 Å. على غرار  $(Cr^{3+})^{-1}$  ، يمكن لـ G1.0 ربط  $Cr^{3+}$  مع اثنين من الأكسجين الكربوني و ذرات نيتروجين أمين لتكوين  $G1.0-(Cr^{3+})^{-2}$ . أطوال روابط Cr-N هي 2.09 و 2.11 Å ، في حين أن Cr-O هي 2.00 و 1.98 Å. بالنسبة لـ  $G1.0-(Cr^{3+})^{-3}$  ، يعمل G1.0 كخماسي ليجند للتنسيق مع  $(Cr^{3+})$  بواسطة اثنين من الأكسجين الكربوني ، واثنين من نيتروجين أمين أساسي ، وذرات نيتروجين أمين ثانوي. أطوال الروابط لـ Cr-O هي 1.87 و 1.96 Å ، وطول Cr-N هو 2.10 و 2.29 و 2.07 Å على التوالي. على غرار  $G1.0-(Cr^{3+})^{-3}$  ، يتم تشكيل  $G1.0-(Cr^{3+})^{-4}$  كمخلّبات منسقة سداسياً من خلال مشاركة أكسجين الكربونيل والنيتروجين الأميني الأولي وذرات نيتروجين أمين ثانوي.

طاقات الربط لـ  $G1.0-(Cr^{3+})^{-4} \sim G1.0-(Cr^{3+})^{-1}$  تتبع ترتيب

$G1.0-(Cr^{3+})^{-2} < G1.0-(Cr^{3+})^{-1} < G1.0-(Cr^{3+})^{-3} < G1.0-(Cr^{3+})^{-4}$   
 مما يشير إلى امتزاز  $Cr^{3+}$  بواسطة الممترات الأمينية يُنسب أساساً إلى الأكسجين الكربوني ، وذرات النيتروجين الأميني الأولي والثانوي.

الشكل 8: أطياف FTIR للمواد الماصة قبل وبعد الامتزاز



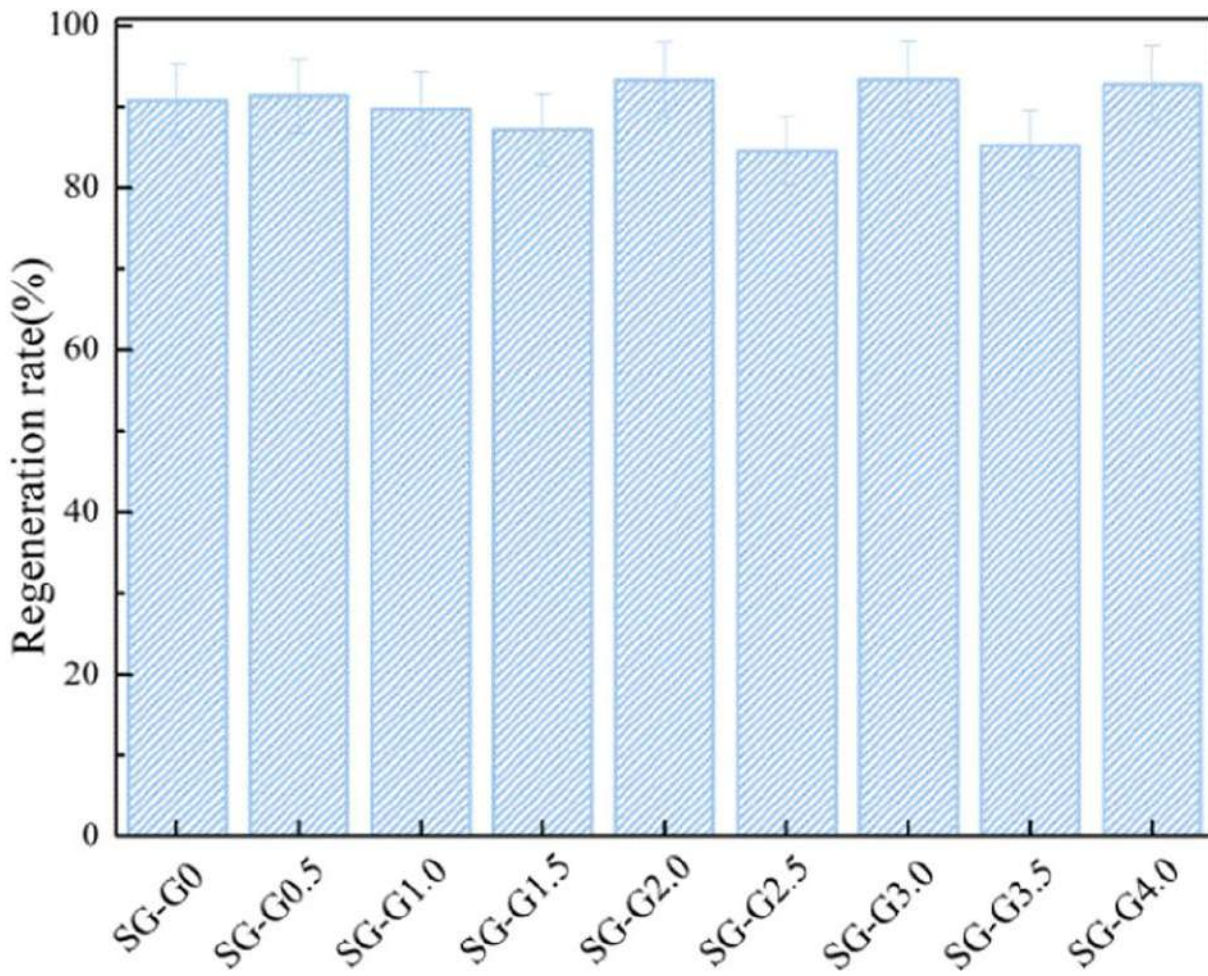


الشكل 9: الأشكال الهندسية المحسنة لمجمعات  $Cr^{3+}$  مع G0.5 و G1.0

### 8. تجديد المميزات :

من أجل التحقق من قابلية إعادة استخدام SG-G0 ~ SG-G4.0 لامتصاص  $Cr^{3+}$ ، تم إجراء التجديد باستخدام 4 جزيء جرامي من حمض الهيدروكلوريك ككاشف التنصيف (Shahat et al. 2015). يرجع سبب استخدام حمض الهيدروكلوريك ككاشف شطف أساساً إلى بروتون مجموعة وظيفية -NH- و -NH<sub>2</sub>- تحت ظروف حامضية عالية. معدل تجديد المميزات الأمينية المنتهية كلها أعلى من 90%، في حين أن معدل المميزات المنتهية بالإستر كلها أعلى من 85%. معدل امتصاص المواد الماصة المنتهية بالإستر أقل من مثيلاتها ذات النهايات الأمينية (على سبيل المثال، SG-G3.5 < SG-G4.0، SG-G2.5 < SiG-G3.0، إلخ)، مما يشير إلى تفوق قدرة ربط مجموعة الإستر على أن المجموعة الأمينية لـ  $Cr^{3+}$ . تتوافق النتيجة مع النتيجة التي تم الحصول عليها من قدرة الامتصاص المشبعة.





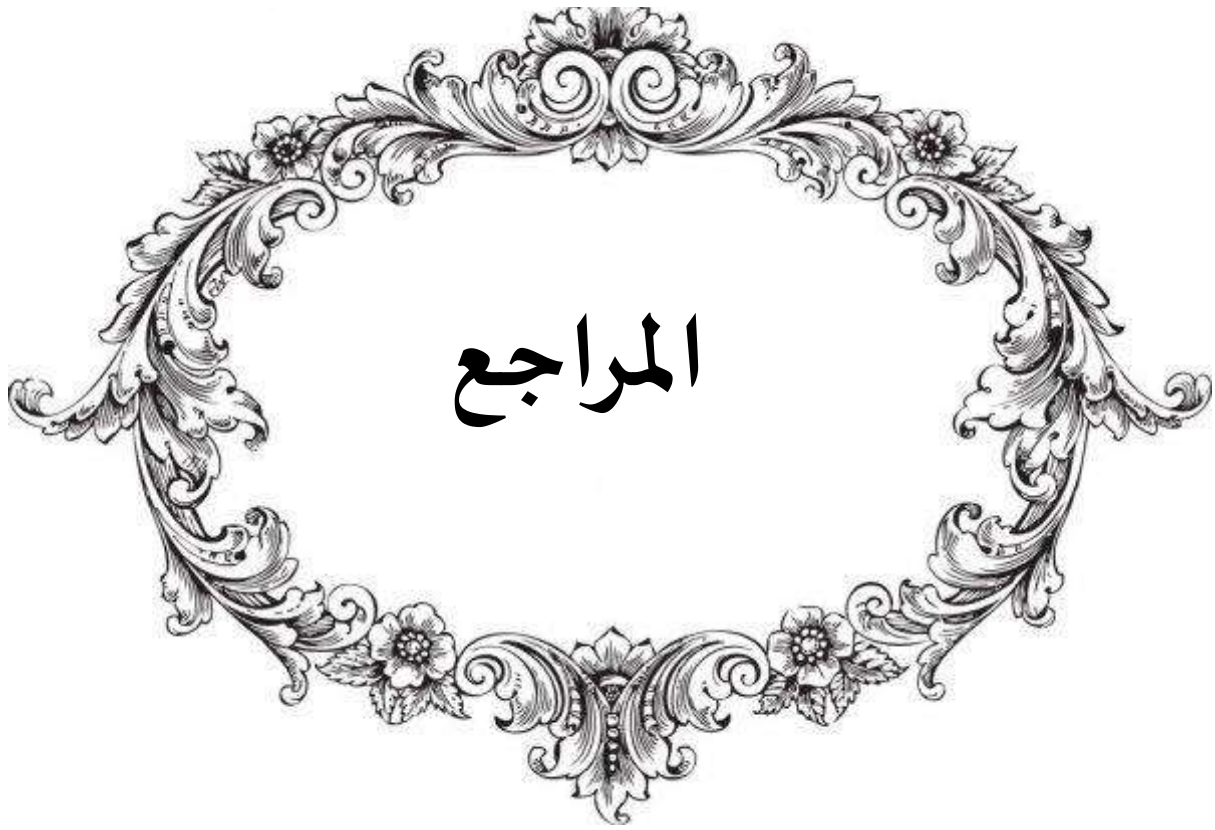
الشكل 10: تجديد SG-G0 ~ SG-G4.0

## الخاتمة

تم استخدام سلسلة من المواد الهجينة من هلام السيليكا PAMAM SGG0 ~ SG-G4.0 لإزالة  $Cr^{3+}$  من المحلول المائي. تم الكشف عن تأثيرات التوليد المتشقق ، والمجموعة الطرفية ، ودرجة الحموضة للمحلول ، ووقت التلامس ، وتركيز (III Cr) الأصلي ، ودرجة الحرارة على الامتزاز. تشير النتائج إلى أن سعة الامتصاص تزداد أولاً ثم تنخفض مع زيادة رقم توليد الشجرة لكل من الإستر والمواد الهجينة الأمينية. تتبع قدرة الامتزاز للممتصات المنتهية بالإستر ترتيب  $SG-G2.5 > SG-G3.5 > SG-G1.5 > SG-G0.5$  ، بينما تقل قدرة الامتصاص للأمينات المنتهية بترتيب  $SG-G2.0 > SG-G4.0 > SG-G0$  . درجة الحموضة الامتزاز الأمثل هي 4 لجميع الممتزات. تشير حركية الامتزاز إلى أن الامتزاز يمكن أن يصل إلى التوازن عند 210 و 180 دقيقة للهجن المنتهية بالأمينين والإستر ، على التوالي. يمكن وصف عملية الامتزاز الحركية المناسبة بواسطة نموذج حركي من الدرجة الثانية الزائفة وتهيمن عليها عملية انتشار الفيلم. يقترح متساوي الامتزاز أن قدرة الامتصاص تزداد مع زيادة تركيز  $Cr^{3+}$  الأولي ، وتتبع عملية الامتزاز نموذج Langmuir أحادي الطبقة. تشير أطياف FTIR إلى أن امتزاز  $Cr^{3+}$  بواسطة PAMAM dendrimer يتضمن بشكل أساسي مشاركة مجموعات N - H و C = O. يوضح حساب DFT أن امتصاص  $Cr^{3+}$  بواسطة الممتزات المنتهية بالإستر يشتمل بشكل أساسي على أكسجين الكربونيل وذرات نيتروجين أمين ثانوي لتكوين مخلّب رباعي التنسيق ، بينما يميل الشخص المختبر أميناً إلى تكوين مخلّبات منسق سداسياً بواسطة أكسجين الكربونيل ، الأولي و ذرات نيتروجين أمين ثانوي. يشير تحليل NBO إلى أن نقل الشحنة من PAMAM dendrimer إلى  $Cr^{3+}$  يحدث أثناء الامتزاز.







- [1] <sup>1</sup>E.A. AL-Hyali, O.M. Ramadhan and S.A. AL- Dobone, (2005), "Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH", Raf. Jour. Sci., Vol. 16, No. 3, pp. 68-78.
- [2] U. Gurses, A. Danis and N. Canpolat, (1998), "Removal of some azo dyes from wastewater for using PAC as adsorbent", 1<sup>st</sup> International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Turkey.
- [3] L. Young and Yu Jian, (1997), "Ligninase-catalyzed decolorization", Wat. Res., 31, 5, 1187-1193.
- [4] E.A. Clarke and R. Anliker, (1980), "Organic dyes and pigments. In. The handbook of environmental chemistry", Vol. 3, Part A, Anthropogenic Compounds, Hutzinger, O. [Ed], Spriner-Verlag, Heidelberg, 181-215.
- [5] G. Baughman and T.A. Perenich, (1988), "Fate of dyes in aqueous systems : solubility and partitioning of hydrophobic dyes and related compounds", Environ. Toxicol. Chem., 7, 183-199.
- [6] N.B. Hanny, (1976), "Treatise on solid state chemistry", Vol. 68, Surface II, p. 14.
- [7] M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik and Asif Matin, (2003), "Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material", Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST). Tamiz-Ud-Din Road Raqalpindi Cantt. Pakistan, E-mail: masud 92 pak@hotmail.com pp. 1-8.
- [8] M.M. Mortland, S. Shaobai and S.A. Boyd, (1986), "Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols", Clays and Clay Minerals, 34, 581-585.
- [9] P. Mavros, A.C. Daniilidou, N.K. Lazaridis, and L. Stergiou, (1994), "Color removal from aqueous solutions", Part I, Flotation. Environ. Technol., 15, 601-616

- [10] T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", *Global Nest., The Int. J.*, 2, 3, 237–241.
- [11] F. Banat, S. Alasheh and L. Abu-Aitah, (2003), "Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metal-ions from aqueous solution" Abstracts from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1, pp.
- [12] 2002 القاهرة، والتوزيع، للنشر الماجد دار والطبية، الصحية الجغرافيا مصيلحي، م.ف
- [13] م.ع.القادر الفقي، البيئةمشاكلها وقضاياها و حمايتها من التلوث، الهيئة المصيبة العامة للكتاب، القاهرة، 2006
- [14] 1982 بيروت، عويدات، منشورات، قوي محمد:ترجمة الماء، تلوث قولاس، ر.
- [15] 1888 القاهرة، ، للكتامة ال المصرية ال اي والحلول، المخاطر مصر في ال بي تلور النجار، س.م
- [16] 1888 القاهرة، ، للكتامة ال المصرية ال اي مواجته، وسبل ي البي التلور سويلم، ن.م
- [17] دار مطبعة، "الصناعي والتلوث الكيمياء" ، ( 1991 ) ذنون، .ع.أ و الغنام .أ.خ رمضان، م.ع. الموصل والنشر، للطباعة . الحكمة
- [18] <https://ar.wikipedia.org> . ويكيبيديا الحرة العلمية الموسوعة
- [19] م.ك.عبد العزيز الصحة، والبيئة-التلوث البيئي والخط الداهم على صحتنا.
- [20] القاهرة1999، ، للكتامة ال المصرية ال اي، البي وتلور الإنسان أرنأوط، السيد .م.
- [21] 1880 أغسطس الكويت، المعرفة، (105) عالم سلسلة صر، ال مشكلة التلور إسلام، م.أ
- [22] A. M. Samuel and B. Land Jerom, (1974), "Fundamental of physical chemistry", 1st edition, London, p. 753.
- [23] J. M. Saleh, "Surface Chemistry", 1st edition, Baghdad University press, Baghdad (1980).
- [24] A. I. Liapis and D.W. Rippin, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 593(1978).
- [25] F. Daniels, J. W.. Williams, P. Bender and R. A. Alberty, "Experimental Physical Chemistry", McGraw – Hill, New York (1962).
- [26] N. I. Levine, "Physical Chemistry", 3rd edition, McGraw- Hill, Singapore (1988).
- [27] Jerry A. Nathanson, "Water pollution"ب^أ

- www.britannica.com, Retrieved 20-6-2018. Edited.
- [28] "Water Pollution", wwf.panda.org, Retrieved 20-6-2018. Edite
- [29] Aguila B, Sun Q, Perman JA, Earl LD, Abney CW, Elzein R, Schlaf R, Ma S (2017) Efficient mercury capture using functionalized porous organic polymer. *Adv Mater* 29(31):1–6
- [30] [https://www.google.com/url?esrc=s&q=&rct=j&sa=U&url=https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/6/6\\_2019\\_01\\_03!06\\_53\\_09\\_PM.doc&ved=2ahUKEwjIN-Y6pv4AhUCRuUKHbNBA5wQFXoECAMQAg&usg=AOvVaw0b4cpdZuTi1CyZMAEJpqcO](https://www.google.com/url?esrc=s&q=&rct=j&sa=U&url=https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/6/6_2019_01_03!06_53_09_PM.doc&ved=2ahUKEwjIN-Y6pv4AhUCRuUKHbNBA5wQFXoECAMQAg&usg=AOvVaw0b4cpdZuTi1CyZMAEJpqcO)
- [31] <https://www.materials-talks.com/blog/2019/07/16/the-difference-between-spectrometers-and-spectrophotometers/>
- [32] <https://edin.granite-web.com/blog/what-is-a-spectrometer/>
- [33] Stokes, Debbie J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Chichester: John Wiley & Sons. ISBN 978-0470758748





### المخلص:

هذا العمل هو دراسة نظرية للمعقدات التناسقية ذات الفعل المزيل لتلوث المياه عن طريق الامتزاز، من خلال الدراسات السابقة تبين ان المعقدات التناسقية لها القدرة الخارقة في ازالة الملوثات من الاوساط المائية تم استخدام سلسلة من المواد الهجينة من هلام السيليكا جل لازالة  $Cr^{3+}$  من المحلول المائي. حيث اختيرت تقنية الامتزاز لكونها تقنية واعدة بسبب كفاءتها العالية في هذا المجال و بساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض.

الكلمات المفتاحية: المعقدات التناسقية, الامتزاز, الملوثات, المطياف الضوئي.

### Résumé

Ce travail est une étude théorique des complexes de coordination qui éliminent la pollution de l'eau par adsorption, à travers les études précédentes, il a été démontré que les complexes de coordination ont l'extraordinaire capacité d'éliminer les polluants des milieux aqueux. Une série de matériaux hybrides de gel de silice ont été utilisés pour éliminer le  $Cr^{3+}$  de la solution aqueuse. Là où la technologie d'adsorption a été choisie car c'est une technologie prometteuse du fait de sa grande efficacité dans ce domaine et de la simplicité de la technologie utilisée à cet effet.

**Mots clés:** complexes de coordination, adsorption, polluants, spectrophotométrie.

### Abstract

This work is a theoretical study of the coordination complexes that remove water pollution through adsorption, through the previous studies it was shown that the coordination complexes have the extraordinary ability to remove pollutants from aqueous media. A series of hybrid materials of silica gel were used to remove  $Cr^{3+}$  from the aqueous solution. Where the adsorption technology was chosen because it is a promising technology because of its high efficiency in this field and the simplicity of the technology used for this purpose.

**Keywords:** coordination complexes, adsorption, pollutants, spectrophotométrie.