وزارة التعليـم العالــي والبحـث العلمــي

جامعــة قاصــدي مربــاح ورقلــة

كليــة الرياضيات وعلــوم المــادة

قســم الكيمياء

مذكــرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

فـــي الكيــمياء.

التخصص: كيمياء مواد

من إعداد: كوشي منال

بعنـــوان

دراسة مقارنة للامتزاز للبراسيتامول على الأطر المعدنية العضوية (MOFs) من نوع MIL-101 و MIL-101 المعدل بالنيكل: تأثيرات السطح والخصائص

نوقشت علنا يوم:14-06-2026

أمام لجنة المناقشة

زاوي منال	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
دراجي هادف	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
زنخري لويزة	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مـــقررا
بن عزية غنية	طالب دكتوراه	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد/مدعو

السنة الجامعية: 2025 / 2026

وزارة التعليـم العالــي والبحـث العلمــي

جامعــة قاصــدي مربــاح ورقلــة

كليــة الرياضيات وعلــوم المــادة

قســم الكيمياء

مذكـرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

فـــي الكيــمياء.

التخصص: كيمياء مواد

من إعداد: كوشي منال

بعنـــوان

دراسة مقارنة للامتزاز للبراسيتامول على الأطر المعدنية العضوية (MOFs) من نوع MIL-101 و MIL-101 المعدل بالنيكل: تأثيرات السطح والخصائص

نوقشت علنا يوم:14-06-2026

أمام لجنة المناقشة

زاوي منال	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
دراجي هادف	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
زنخري لويزة	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مـــقررا
بن عزية غنية	طالب دكتوراه	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد/مدعو

السنة الجامعية: 2025 / 2026

الاهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، والحمد لله الذي بلّغني هذا المَنال الذي أرجو من الله أن يرفعني به درجات في الدنيا والآخرة.

أهدي هذا العمل المتواضع إلى **نفسي** التي ساندتني وثابرتْ حتى الرمق الأخير والتي صبرت على ثقل المسيراسأل الله أن تكون هذه الخطوة بداية لنجاحات ونفعٍ أكبر

وإلى**والدي الكريمين** أمي حبيبتي ملاذي الآمن التي كانت دعواتك في قيام الليل هي الوقود الذي يحميني من التراجع وإلى أبي الذي لم يَبخل يوماً بجهدٍ أو نصحٍ ليراني في العُلا كلمات الأرض كلها تقف عاجزة عن وصف حجم تضحياتكما وعطائكما فجزاكما الله عني جنة عرضها السماوات والأرض.

إلى **إختي وإخوتي** سند الحياة كل باسمه اقتسمتُ معكم تعب الأيام، فكنتم لي نعم الاخوة والملجأ في كل فترات القلق والضغط.

إلى **الأقارب والأحبة**، ولكل من حمل لي في قلبه نية طيبة أو تمنى لي التوفيق والخير في هذه المسيرة

إلى **زميلاتي ورفيقات الرحلة بكن** خفّفتُ عبء هذا التخصص وصعوبته، وبكنّ أحببته أكثر شكرا لكم وأتمنى ان اراكم بخير و في أماكن مرموقة

ومن كل قلبي أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من تبسّم في وجهي يوماً في أروقة الجامعة، أو مدّ لي يد المساعدة، أو دعا لي بظهر الغيب

فمن لا يشكر الناس لا يشكر الله.

شكر وعرفان

نحمد الله رب العالمين... والصلاة والسلام على سيد الخلق أجمعين الرسول محمد الأكرم وآله وصحبه الطيبين الطاهرين.

بالبدء، أتقدم بالشكر الجزيل والامتنان إلى الأستاذة الفاضلة المشرفة البروفيسور زنخري لويزةلأنها كانت لي قدوة وسندا طوال سنوات دراستي ولحرصها على إخراج هذا العمل في أكمل وجه فكانت حقاً خير أستاذة وخير مؤطرة، أسأل الله أن يبارك لها في علمها وان يرزقها من خيري الدنيا والآخرة

كما يسرني أن أتوجه ببالغ الشكر إلى الأستاذة المساعدة **بن عزة غنية** على مرافقتها القيمة، ونصائحها جزاها الله كل خير.

اغتنم الفرصة لأتوجه بهذه السطور التي تحمل في ثناياها أسمى عبارات الشكر والتقدير للجنة المناقشة، فما عساي إلا أن اقول شكراً لكم أيها الأساتذة الكرام لقبولكم دعوة مناقشة وتقويم هذا العمل.

أُنجز هذا العمل بفضل فترة التربص التي قضيتها في المخبر البيداغوجي للكيمياء بجامعة قاصدي مرباح ورقلة واقدّم الشكر الوافر والعرفان إلى كل العاملين فيه لتوفيرهم الظروف الملائمة وتسهيل مهامنا

كما اتقدم ببالغ الشكر والتقدير إلى القائمين على مخبر تثمين الموارد الصحراوية(VPRS) ، وإلى إدارة وأعضاء مخبر التحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRPC) على حسن الاستقبال ولما قدموه لي من تسهيلات وإمكانات لإجراء جزء هام من التحاليل الخاصة بهذا البحث على مستوى مخابرهم العلمية.

بامتنان صادق اتقدم بالشكر الجزيل والعرفان إلى عمادة الكلية المتمثلة بالسيد العميد وإلى رئيسة قسم الكيمياء لتهيئتهم فرصة الدراسة ولتقديمهم كافة التسهيلات الممكنة لإكمال متطلبات البحث.

ولا يسعني إلا العرفان بالجميل والشكر لجميع أساتذة القسم لدورهم الجاد في دعم مسيرتنا العلمية.

و أتقدم بالشكر الوافر إلى كل منتسبي القسم وإلى جميع زملائنا طلبة تخصص **كيمياء المواد** لما أبدوه من عون ومساعدة طوال مدة الدراسة راجين من المولى عز وجل أن يوفقهم وأن يجعلنا ذخراً لهذه الأمة.

قائمة الرموزوالمختصرات:

الرمز/الاختصار	التسمية الكاملة
4-AP	4-Aminophenol – 4-أمينوفينول
4-NP	4-Nitrophenol – 4-نيتروفينول
AOPs	Advanced Oxidation Processes – عمليات الأكسدة المتقدمة
CAS	Chemical Abstracts Service – رقم التسجيل الكيميائي
D-R	Dubinin-Radushkevich – نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش
DEF	Diethylformamide – ثنائي إيثيل فورماميد
DMF	Dimethylformamide – ثنائي ميثيل فورماميد
GO	Graphene Oxide – أكسيد الجرافين
HPG	Hypothalamic-Pituitary-Gonadal axis – محور- نخامية-غدد تناسلية
IARC	International Agency for Research on Cancer
IRMOF	Isoreticular Metal-Organic Frameworks
LMCT	Ligand-to-Metal Charge Transfer – انتقال الشحنة من الرابط إلى المعدن
MB	Methylene Blue – أزرق الميثيلين
MIL	Materials of Institut Lavoisier
MO	Methyl Orange – برتقالي الميثيل
MOF / MOFs	Metal-Organic Frameworks – الأطر المعدنية العضوية
PDS	Peroxydisulfate – بيروكسيديسلفات
PFO	Pseudo-First Order – نموذج شبه من الدرجة الأولى
PMS	Peroxymonosulfate – بيروكسيمونوسلفات
PSO	Pseudo-Second Order – نموذج شبه من الدرجة الثانية
ROS	Reactive Oxygen Species – أنواع الأكسجين التفاعلية
SBUs	Secondary Building Units – الوحدات البنائية الثانوية
SOD	Superoxide Dismutase – إنزيم سوبر أكسيد ديسميوتاز
UARM	Ultrasound-Assisted Reverse Micellar

UiO	University of Oslo – عائلة أطر الزركونيوم
US	Ultrasound – الموجات فوق الصوتية
UV	Ultraviolet – الأشعة فوق البنفسجية
ZIF / ZIFs	Zeolitic Imidazolate Frameworks

قائمة الجداول:

الرقم	العنوان	الصفحة
1	مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	20
2	خطوات عملية الامتزاز	22
3	معادلات نموذج لانغمویر	25
4	الجدول المعادلة الخطية وغير الخطية لنموذج فرندليش	29
5	مقارنة بين نموذج فرندليشولانغمویر	29
6	الاليات الأساسية لعملية الامتزاز مع شروط حدوثه والمبدأ	30
7	تصنيف المركبات الصيدلانية حسب الفئات ومصدرها	32
8	خصائص الفيزيوكيميائية للبراسيتامول	33
9	التأثيرات السمية للباراسيتامول على الكائنات الحية	35
10	المعالجة التقليدية والقصور	39
11	مقارنة لأداء MOFs	45
12	المواد الكيميائية و تحديد كتلها المولية وبيان الشركة المصنعة لكل مادة	45
13	المواصفات الفنية لجهاز حيود الاشعة السينية	56
14	المواصفات الفنية لجهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء	59
15	الخصائص التي يظهرها جهاز MEB	58

قائمة الاشكال:

الرقم	الشكل	الصفحة
1	البنية الهيكلية والتركيبية للأطر المعدنية العضويةوكيفية ارتباط الأيون المعدني (Metal Ion)بالجسور العضوية (Organic Linker) لتشكيل الشبكة المسامية ثلاثية الأبعاد	18
2	آلية التصنيع المذاب/المائي الحراريداخل مفاعل التصنيع المغلق.	18
3	الفرق بين الامتزاز والامتصاص	19
4	الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي	20
5	بنية الاسيتامينوفين	23
6	المواد المستخدمة	25
7	جهاز قياس حيود الاشعة السينية DRX	29
8	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	38
9	جهاز المجهر الإلكتروني الماسح MEB	42
10	صورة لمركب.MIL-101(Fe)	53
11	صورة لمركب Ni-Doped MIL-101(Fe)	56
12		56

الفهرس:

العنوان	الصفحة
الإهداء	3
شكر وعرفان	4
قائمة الرموز والمختصرات	5-6
قائمة الجداول	7
قائمة الأشكال	8
الفهرس	9-10
المقدمة العامة (الهدف والإشكالية)	11-15
الفصل الأول	
مقدمة الفصل	17
المحور الأول: الأطر المعدنية العضوية (MOFs)	17
I.1.1 التعريف والسياق التاريخي	17
I.1.2 البنية والتركيب	17-18
I.1.3 العائلات الرئيسية	18
I.1.4 طرق التحضير	19-20
I.1.5 الخصائص الفيزيوكيميائية (بنيوية، استقرار، سطحية، ديناميكية، إلكترونية وبصرية)	20-21
I.1.6 التطبيقات	22
المحور الثاني: ظاهرة الامتزاز	22
II.1 التعريف	22
II.2 التصنيف	22
II.3 العوامل المؤثرة (، الحرارة، التركيز الابتدائي، كتلة المازةpH)	23-24
II.4 حركية الامتزاز (المراحل، النماذج الحركية)	24
II.5 أيزوثرم الامتزاز (لانجمويز، فرندليش، نماذج إضافية)	25-26
II.6 آلية الامتزاز الانتقائي للملوثات العضوية	27
المحور الثالث: مشكلة تلوث المياه بالمركبات الصيدلانية	27
III.1 السياق العام وأهمية الإشكالية	27
III.2 تصنيف المركبات الصيدلانية الملوثة	28
III.3 مصادر التلوث الدوائي ومسار انتقاله	28
III.4 السلوك البيئي للمركبات الدوائية	29
III.5 الآثار البيئية والصحية (على النظم المائية، على الصحة البشرية، تحديات إضافية)	29-30
المحور الرابع: الباراسيتامول	30
IV.1 التعريف والخصائص الفيزيوكيميائية	31
IV.2 البنية الكيميائية والتفاعلية	31-32
IV.3 السمية والتأثيرات البيئية	32
IV.4 التواجد البيئي	32
IV.5 طرق الإزالة من المياه (المعالجة التقليدية)	32
IV.6 دراسات إزالة الباراسيتامول بـ MOFs (دراسة أولى، دراسة ثانية، جدول مقارن)	33-34

خلاصة الفصل الأول	35
مراجع الفصل الأول	35-36
الفصل الثاني	
مقدمة الفصل	38
المواد الكيميائية والزجاجيات المستخدمة	39
II.1 حيود الأشعة السينية (XRD): قانون براغ، تقنية PXRD	40
جهاز القياس OLYMPUS BTX-716	41
البروتوكول التجريبي (XRD)	42
II.2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR): المبدأ، أنماط الاهتزاز، تحليل الطيف	43
مواصفات جهاز FTIR	44
II.3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM): المبدأ، المكونات الرئيسية	45
تحضير العينات، تفسير الصور المجهرية	46
مزايا التقنية	47
خلاصة الفصل الثاني	48
الفصل الثالث	
مقدمة الفصل	50
III.1 دراسة ميكانيكية التحضير: تحضير MIL-101(Fe)	51
تحضير Ni-doped MIL-101(Fe)	52
إثبات إدخال النيكل بواسطة FTIR	54
تجارب الامتزاز: تحضير وسط ملوث بالباراسيتامول، منحنى المعايرة	56-58
تجاوز بير-لامبرت، اختفاء) ومشاكلها MIL-101(Fe) لـ T0→T12 قراءة بيانات قمم T7-T8)	58-59
قراءة بيانات T0→T12 لـ Ni-doped MIL-101(Fe)	60
إثبات الامتزاز بـ FTIR للمركب الراسب	61
تأثير إدخال النيكل على الانتقائية والألفة الكيميائية	62-63
III.2.1 منظومة الأطر الخضراء (Fe-Malate, Ni-Malate, البلورة المشتركة)	64-66
تقييم كفاءة الامتزاز وآلياته (مناقشة سلوك التوازن)	66
تقارير القياس الطيفي (T1-T12) الملاحق	67-78
آفاق مستقبلية	80
الملخص (عربي)	81
Abstract (إنجليزي)	81

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تعتبر المياه من أهم الموارد الحيوية لضمان استمرارية الحياة والنظم البيئية، غير أن التوسع الصناعي والنمو الديموغرافي المتسارع أدى إلى بروز ظاهرة تلوث المياه بالملوثات العضوية كواحدة من أخطر التحديات البيئية في العصر الحديث وتتميز هذه الملوثات خصوصا المركبات الصيدلانية بقدرتها العالية على الثبات ومقاومة التحلل البيولوجي مما يجعلها تشكل تهديداً مباشراً للصحة العامة والتنوع الحيوي.[1,2]

ضمن هذا السياق، يبرز الباراسيتامول كنموذج للملوثات الصيدلانية واسعة الانتشار حيث أن استخدامه المفرط وتصريفه المستمر في المجاري المائية قد جعل منه مؤشراً خطيراً على التلوث الدوائي[3,4]. وعلى الرغم من تطور تقنيات المعالجة إلا أن طرق المعالجة التقليدية غالباً ما تقف عاجزة عن الإزالة التامة لهذه الجزيئات الدقيقة فضلاً عن تكلفتها العالية في بعض الأحيان.[5,6]

ومن هنا، تبرز أهمية البحث عن حلول تقنية بديلة وأكثر فاعلية حيث تُعد تقنية الامتزاز من أبرز الحلول نظراً لكفاءتها العالية في استخلاص الملوثات العضوية من المحاليل المائية.[7] وفي إطار السعي نحو تطوير هذه التقنية تهدف من خلال هذا البحث إلى تقديم الأطر الهجينة كحل واعد وفعال يجمع بين الخصائص المتميزة للمواد المختلفة لتعزيز قدرة الامتزاز وتحسين انتقائية المعالجة.[8,9]

رغم الخصائص الواعدة للأطر المعدنية العضوية الكلاسيكية القائمة على الحديد مثل مركب MIL-100 إلا أن فعاليتها في إزالة الملوثات الصيدلانية ذات الجزيئات العطرية المعقدة كالباراسيتامول غالباً ما تصطدم بعقبات تتعلق بـالإعاقة الفراغية والمسامات الضيقة بالإضافة إلى محدودية الألفة الكيميائية السطحية تجاه المجموعات الوظيفية للملوث.[8,10]

ولمعالجة هذا القصور يبرز التوجه نحو استخدام أطر ذات مسامات أوسع قائمة على حمض التيريفثاليك (MIL-101)وتعديل سطحها كيميائيا بإدخال معادن انتقائية كالنيكل (Ni-modifiedMIL-101) لابراز مراكز نشطة جديدة. [8,11]غير أن هذا التطوير يطرح مشكلات علمية وتحليلية معقدة فمن جهة يمتلك الرابط العضوي (H_2BDC) لمركب MIL-101قمة امتصاص ضوئي تتطابق تماماً مع الطول الموجي النموذجي للباراسيتامول(241-243nm) ، مما يؤدي إلى حدوث تداخل طيفي وبصري حتمي يُظهر زيادة ظاهرة في الامتصاصية عبر مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(UV-Vis) على عكس حمض التريميسيك (H_3BTC) لمركبMIL-100الخامل ضوئياً في هذا النطاق[4,5].ومن جهة أخرى يظل إثبات

حدوث الامتزاز الفعلي واحتجاز الملوث داخل المسامات رهيناً بالانتقال من التحليل البصري للمحلول إلى التحليل البنيوي المباشر للطور الصلب.[12,13,14]

بناءً على هذه المعطيات المتداخلة تظهر الإشكالية لهذا البحث في محاولة الإجابة عن التساؤلات التالية:

1. كيف يمكن لتعديل البنية الهيكلية والكيمياء السطحية عبر الانتقال من شبكات MIL-100إلى شبكات MIL-101-Niالمصنعة مخبرياً أن يغير من آلية وانتقائية امتزاز البراسيتامول مقارنة بالبيانات المرجعية؟
2. كيف يمكن تفكيك مشكلة السلوك الضوئي والتداخل الطيفي المسجل عند الطول الموجي للبراسيتامول وإثبات حدوث التفاعل السطحي الفعلي بطرق فيزيوكيميائية بديلة؟
3. ما هو الدور الذي يلعبه إدخال أيونات النيكل (Ni^{2+}) كأحماض لويس في خلق مراكز تناسقية نشطة قادرة على تعزيز روابط ألفة نوعية مع المجموعات الوظيفية للملوث؟

بغرض عرض نتائج هذا العمل البحثي وتفسير ومناقشة المعطيات التجريبية والطيفية المتوصل إليها تم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول رئيسية بدأ بمقدمة عامة وسردا لبعض المفاهيم الأساسية:

- **الفصل الأول: الجانب النظري**

يستعرض هذا الفصل خلفية نظرية شاملة حول مشكلة تلوث المياه بالمركبات الصيدلانية، مع التركيز على جزيء البراسيتامول كملوث مائي. كما يتناول بالتفصيل ظاهرة الامتزاز والأطر المعدنية العضوية(MOFs) من حيث تصنيفها، بنيتها الفراغية، والآليات الكيميائية والفيزيائية المتحكمة في تطبيقاتها البيئية لإزالة الملوثات العضوية.

- **الفصل الثاني: المواد وطرق العمل(Matériels et Méthodes)**

يتضمن هذا الفصل وصفاً تفصيلياً لجميع المواد الكيميائية الزجاجيات والأجهزة المستخدمة في التجارب والآليات التقنية للتحليل الطيفي المستخدمة (مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Visومطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR حيود الأشعة السينية - X-Ray Diffraction) (XRD المجهر الإلكتروني الماسح(Scanning Electron Microscope - SEM)

- **الفصل الثالث: النتائج والمناقشة(Résultats et Discussion)**

يمثل هذا الفصل النواة الأساسية والجانب التطبيقي للمذكرة حيث يتم فيه استعراض بروتوكولات التصنيع المخبري المتبعة للحصول على المركب القياسي MIL-101والمركب المعدل بالنيكل MIL-101-Niكما يوضح المنهجية المعتمدة في تجارب الامتزاز ثم عرض ومناقشة نتائج التوصيف الهيكلي للمواد المصنعة مخبرياً يليه تحليل لكفاءة الامتزاز بالمقارنة مع مركب MIL-100كما يُخصص جزء منه لحل مشكلة التداخل الضوئي عند الطول الموجي للبراسيتامول (241nm)، وتقديم الإثبات الفيزيوكيميائي المباشر لآلية التفاعل السطحي والانتقائية المحققة بفضل إدخال أيونات النيكل(Ni^{2+})

وفي ختام هذه المذكرة تم تلخيص أبرز الاستنتاجات العلمية المحققة تليها جملة من الآفاق والتوصيات لتطوير معالجة المياه المستديمة.

المراجع :

[1] aus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823–835. DOI: 10.1002/etc.3339

[2] World Health Organization (WHO). (2011). *Pharmaceuticals in Drinking-water*. Geneva: WHO Press. ISBN 9789241502085.

[3] National Center for Biotechnology Information (2026). PubChem Compound Summary for CID 1983, Acetaminophen. Retrieved June 3, 2026 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaminophen.

[4] Alrefaee SH, et al. Removal of acetaminophen from wastewater using a novel bimetallic La/Th metal-organic framework: Kinetics, thermodynamics, isotherms, and optimization through Box-Behnken design. *Process Saf Environ Prot.*2024;189:1134–1150.

[5] Emam HE, El-Shahat M, Abdelhameed RM. Observable removal of pharmaceutical residues by highly porous photoactive cellulose acetate@MIL-MOF film. *J Hazard Mater.*2021;414:125509.

[6] Wada, O. Z., &Olawade, D. B. (2025). Recent occurrence of pharmaceuticals in freshwater, emerging treatment technologies, and future considerations: A review. *Chemosphere*, 374, 144153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2025.144153

[7] . Xia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., Ahmad, N. M., Cheema, W. A., & Zhu, S. (2019). *Removal of Hg(II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles*. *RSC Advances*, 9, 20941–20953

[8] **Yusuf, V. F., Malek, N. I., &Kailasa, S. K. (2022).** Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega*, 7(49), 44507−44531

[9] **Asian Journal of Chemistry (2021).** Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Asian Journal of Chemistry*, 33(1), 1-10.

[10] **Park, S. H., Kim, B. J., &Jeong, N. C. (2024/2025).** Dynamic Coordination Bonding in Metal–Organic Frameworks: From Open Metal Sites to Lattice Backbone. *Chemical Society Reviews / JACS Reports*.

[11] **Yusuf, V. F., et al. (2022) / Adsorption Data & pH effects.** Characterization of MOF-5 and point of zero charge (PZC) references. *Materials Horizons / ACS Omega Reports*.

[12] .Wasilewska, M., Derylo-Marczewska, A., &Marczewski, A. W. (2024). Comprehensive studies of adsorption equilibrium and kinetics for selected aromatic organic compounds on activated carbon. *Molecules*, 29(9), 2038.

[13] Atkins, P., & de Paula, J. (2014). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press

[14] Aljamali, N. M., Aldujaili, R. A. B., &Alfatlawi, I. O. (2021). Physical and Chemical Adsorption and its Applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8

الفصل الأول

عموميات ودراسات سابقة

مقدمة الفصل

يقدم هذا الفصل إطاراً نظرياً شاملاً يدرس أبعاد تلوث المياه بالمركبات الدوائية وفي دراستنا جزيء البراسيتامول نموذجاً للملوثات المائية كما تم التطرق بشكل تفصيلي لتقنية الامتزاز والمواد الهجينة المعروفة بالأطر المعدنية العضوية(MOFs) تصنيفها، وبنيتها الفراغية بالإضافة إلى الخصائص والتطبيقات.

المحور الأول: الأطر المعدنية العضوية(MOFs)

I.1.1التعريف والسياق التاريخي

تمثل الأطر المعدنية العضوية(Metal-Organic Frameworks - MOFs)صنفا متميزا من المواد الهجينة التي تكتسب خصائص الكيمياء العضوية وغير العضوية معاً [1]. يعود أول ذكر لهذه الأطر إلى عام 1965 [2]غير أن الاهتمام البحثي الجدي بها ازدهر في فترةالتسعينيات حين شهد المجال قفزة نوعية خصوصا بعد النشرة العلمية التي أصدرها البروفيسور عمر ياغي من جامعة كاليفورنيا بيركلي عام 1999 [3].تطرق ذلك المنشور الى البنية التفصيلية لمركب MOF-5 القائم على أيونات الزنك ومشتقات حمض التيريفثاليك وأسهمت في تأسيس المجال[1,4]

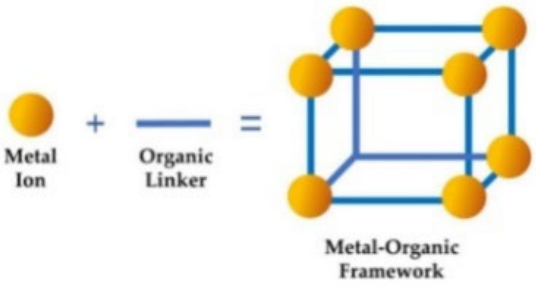
يرتكز تركيب هذه المواد على ارتباط مراكز أو عناقيد معدنية بروابط عضوية متعددة المواقع المانحة عبر تنسيق كيميائي يولّد شبكات ثلاثية الأبعاد عالية الانتظام [2].هناك العديد من التعريفات المتداولة في الأدبيات العلمية لهذه المواد:

- **التعريف الهيكلي:**فئة من المركبات تُبنى فيها المراكز المعدنية بروابط تناسقية مع مرتبطات عضوية، فتُنتج هياكل مسامية أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الأبعاد.[1، 2]
- **التعريف الهجين:**مواد مسامية هجينة تجمع بين المكوّنين العضوي وغير العضوي في بنية متكاملة.[1]
- **التعريف التناسقي:**تُصنَّف ضمن ما يُعرف ببوليمرات التنسيق، وإن كان مصطلح MOF أكثر دلالة على الشبكات ذات البُعدين أو الأبعاد الثلاثة. وقد يُشار إليها كذلك ببوليمرات التنسيق المسامية [1، 2] .

2.1.I. البنية والتركيب

تتكون هذه مواد مسامية هجينة من الوحدات البنائية الثانوي:(**Secondary Building Units-SBUs**)أيونات فلزية أو عناقيد فلزية تعمل كعقد شبكية[5]ومن جسور عضوية(**OrganicLinkers**)روابط عضوية متعددة الأسنان

تربط هذه العقد ببعضها[1,5]تتشكّل الروابط بين المكوّنين عبر تفاعلات تنسيقية ذات طاقة مرتفعة نسبياً، مما يُنتج أبنية صلبة منتظمة تتراوح بين الأحادية والثلاثية الأبعاد[2،5]. (شكل 1)

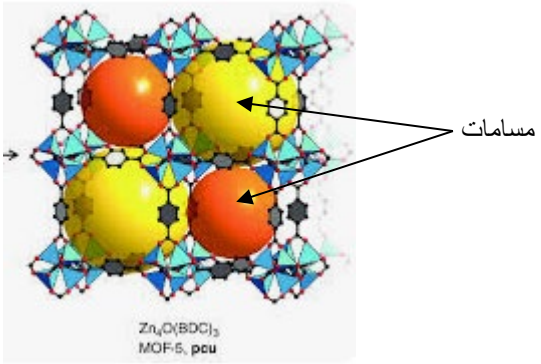


شكل I-1: البنية الهيكلية والتركيبية للأطر المعدنية

I.3.1. العائلات الرئيسية

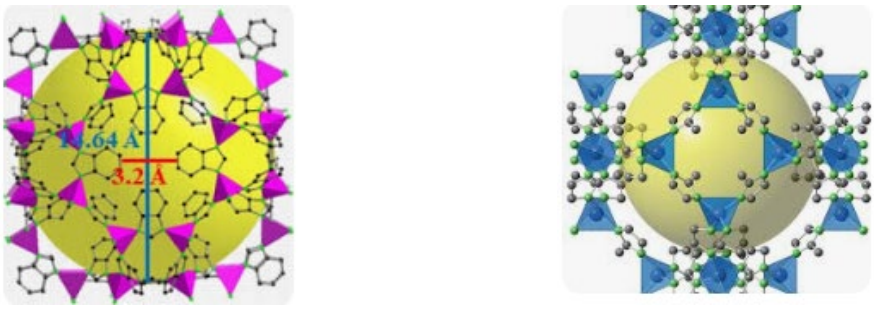
تتوزع أطر MOF عبر عائلات متمايزة، من أبرزها:

- **عائلة IRMOF:** أطر متشابكة شبكياً (Isoreticular) تعتمد على عناقيد الزنك، وأبرز مثال المركب الكلاسيكي(MOF-5) ا و (IRMOF-1)[4,3]



الشكل I-2 : اطر المركب الكلاسيكي(MOF-5)

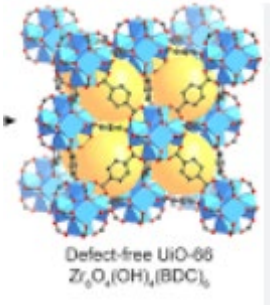
- **عائلة ZIFs** (Zeolitic Imidazolate Frameworks): تحاكي بنية الزيوليت، وتتميز باستقرار حراري وكيميائي بارز ومن أشهرها ZIF-8 و ZIF-12[6]



(ZIF-12) (ZIF-8)

الشكل I-3 : اطر المركب الكلاسيكي(ZIF-8)

- **عائلةUiO**:منسوبة لجامعة أوسلو(University of Oslo) ، تعتمد على الزركونيوم(Zr) ، وتُضرب مثلاً في الاستقرار العالي تحت الظروف الفيزيوكيميائية القاسية مثل(UiO-66)[7,1]



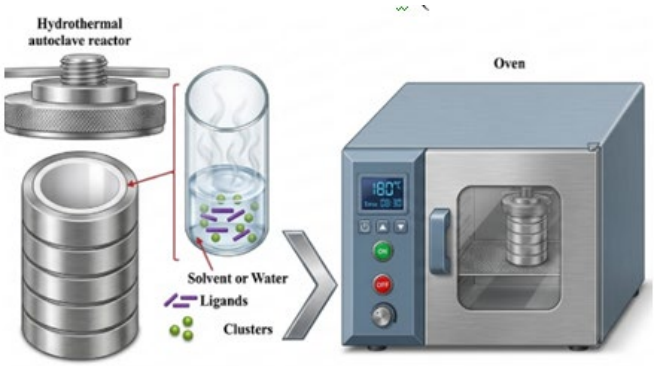
الشكل I-4 : اطر المركب الكلاسيكي(UiO-66)

- **عائلةMIL :**طوّرها معهد لافوازييه وتستخدم معادن ثلاثية التكافؤ وتتميز بمساميات استثنائية كمركب101 -MILوالتي هي موضوع الدراسة في هذا البحث[1,8] .

I.4.1.طرق التحضير

يشمل المجال ستة مسارات تصنيع رئيسية:

I.4.1.1.التصنيع المذاب/المائي الحراري (Solvothermal/Hydrothermal)



يجري التفاعل داخل مفاعل التخليق الحراري المائي المغلق تحت ضغط ذاتي عند درجات حرارة تتراوح بين 50 و260 °م وعبر فترات زمنية تمتد من ساعات

إلى أيام. يُستخدم الماء في الصيغة الحرارية المائية، بينما تعتمد مذيبات قطبية عضوية كـ DMF و DEF في الصيغة الحرارية بالمذيبات [1]. تتيح هذه الطريقة

الحصول على بلورات عالية التبلور والمسامية والنقاء مع إمكانية ضبط أبعاد المسام بدقة[9,1]

I.4.2.1.التصنيع بمساعدة الموجات الدقيقة:

تستغل خاصية التسخين الحجمي السريع بالموجات الدقيقة لتعزيز ظروف التنوي السريع وتكوين البلورات خلال فترات زمنية قصيرة جداً (تصل إلى دقائق معدودة مقارنة بالطرق التقليدية) مع خفض استهلاك الطاقة وإنتاج بلورات متجانسة[1]

I.4.3.1. التصنيع بالموجات فوق الصوتية

تعتمد الآلية على ظاهرة التكهف الصوتي التي تنشأ عن الموجات فوق الصوتية، مما يرفع طاقة الجزيئات موضعياً ويُسرع نمو البلورات الدقيقة ذات الأحجام النانوية والتوزيع الحجمي الضيق، وتُعدّ طريقة اقتصادية وصديقة للبيئة[1,2].

I.4.4.1. التصنيع الميكانوكيميائي:

يقوم على الطحن الجاف أو الرطب (بمساعدة كميات ضئيلة من السوائل) للمكونات الصلبة بطاقة ميكانيكية دون الحاجة إلى مذيبات، ويُصنف كمسار صديق للبيئة ومستدام لتقليل النفايات الكيميائية [9,1].

I.4.5.1. طريقة الترسيب:

تتكون من الإذابة، الترسيب البلوري المباشر عند درجات حرارة منخفضة أو الغرفة، ثم التنقية والتجفيف. تتميز بسهولة التحكم وتوافقها مع الإنتاج الصناعي والمذيبات الخضراء[1]

I.4.6.1. طريقة المذيلات المعكوسة بمساعدة الأمواج فوق الصوتية:(UARM)

تبدأ بتشتيت مادة خافضة للتوتر السطحي لتكوين مستحلب دقيق كقوالب حجمية نانوية، يُدمج بعدها مع السلائف المعدنية والروابط العضوية تحت الموجات فوق الصوتية لضمان التحكم الدقيق في المورفولوجيا، والشكل، وحجم الجسيمات النانوية[1]

I.5.1. الخصائص الفيزيوكيميائية

تجمع أطر MOF خصائص نادراً ما تتوافر في مواد مسامية أخرى كالزيوليت أو الكربون المنشط:

I.5.1.1. الخصائص البنيوية والفيزيائية

- **المساحة السطحية الداخلية:**فائقة الارتفاع وتتراوح عادةً بين 500 وتتجاوز 6000 إلى 7000 م²/غ [5،2].
- **المسامية الفائقة:**تصل نسبة الفراغ الخاليإلى 90% من حجم الهيكل الكلي.[2]
- **قابلية ضبط المسام:**تمتد أبعاد المسام من النطاق الميكروي (< 2 nm) إلى النطاق المتوسط (2-50) nm بشكل ناتجه الهندسي قابل للتنبؤ والتصميم[5].
- **الكثافة المنخفضة:**تُصنَّف ضمن أخف المواد الصلبة نظراً لبنيتها المجوفة المفتوحة وفراغاتها [2]

I.5.1.2. الاستقرار

- **الاستقرارالحراري:**يختلف تبعاً للتركيب تتحلل أغلب الأنواع بين 150 و350 °م، في حين يصمد كل من UiO-66وZIF-8 حتى 540-550 °م[1]

- **الاستقرار الكيميائي والمائي:**يرتبط بقوة الرابطة المعدن-رابط؛ تُظهر المعادن ذات التكافؤ العالي كـZr^{4+}وFe^{3+}مقاومة أعلى في الأوساط المائية والكيميائية[1].
- **الاستقرار البنيوي**: قدرة الهيكل على الاحتفاظ بمساميته الدائمة بعد استخلاص المذيب من المسام دون انهيار بنيوي[10]

I.3.5.1. الخصائص الكيميائية والسطحية

- **القابلية للوظيفية:**يمكن تعديل جدران المسام بمجموعات كيميائية مختارة كالأمين ($-NH_2$) أو الهيدروكسيل (-OH) لاستهداف تفاعلات أو جزيئات بعينها.[1، 5]
- **شحنة السطح:**تتغير تبعاً لقيمة الرقم الهيدروجيني، مما يفتح باب التحكم في الجذب الكهروستاتيكي للأيونات[4]
- **النشاط التحفيز:**تُمثّل العقد المعدنية غير المشبعة تنسيقياً مواقع حمضية من نوع لويس فعّالة في التحفيز.[11]

I.4.5.1. الخصائص الديناميكية

- **التنفس الهيكلي:**انتفاخ وانكماش عكسيان استجابةً للضغط أو درجة الحرارة أو التخزين.[8]
- **تأثير فتح البوابة:**انغلاق المسام حتى بلوغ عتبة ضغط أو تركيز معين، تليها إعادة الانفتاح[8].

I.5.5.1. الخصائص الإلكترونية والبصرية

- **التوصيلية الكهربائية:**ضعيفة في الحالة النقية($< 10^{-10}$ S cm^{-1}) وتتحسن بدمج مواد موصلة أو كربونية.[6]
- **الانبعاث الضوئي:(Luminescence)** خصائص بصرية نابعة من انتقالات الشحنة بين الرابط والمعدن(LMCT) [2]

I.6.1التطبيقات

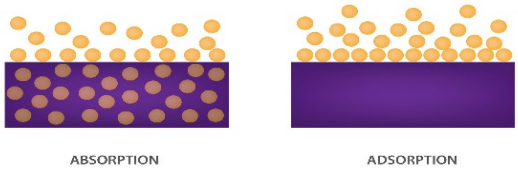
تتنوع تطبيقات هذه المواد في مجالات عدة:

- **تخزين الطاقة:**تخزين غازي الهيدروجين والميثان بكثافات تخطّت المعايير التقليدية.[3,2]
- **الحماية البيئية:**احتجاز ثاني أكسيد الكربون وإزالة الملوثات الدوائية والعضوية من المياه[1,2].
- **التطبيقات الطبية:**حوامل لأنظمة إيصال الأدوية المستهدفة كمركب MIL-53 لتحميل الإيبوبروفين، إضافة إلى الاستشعار الحيوي.[1,4,8]
- **الإلكترونيات:**تطوير بطاريات الليثيوم والمكثفات الفائقة لتحسين أداء الأجهزة والمركبات الكهربائية.[6,12]

المحور الثاني: ظاهرة الامتزاز

1.2.Iالتعريف

الامتزاز (Adsorption) عملية تراكم جزيئات ذات طور سائل أو غازي - تُعرف بالممتز (Adsorbate) على سطح مادة صلبة تُعرف بالمازة(Adsorbent) وذلك استجابة لقوى تجاذب تنشأ عند الطور البيني.[13,14]



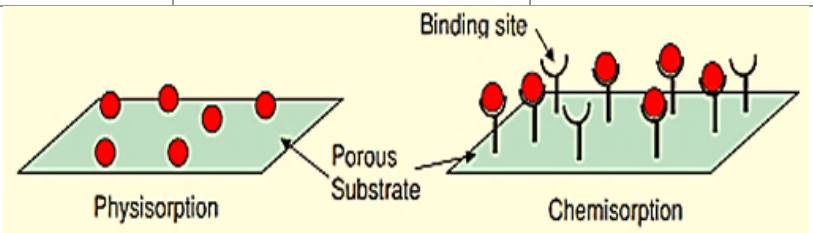
شكلI-6 :ظاهرة الامتزاز والامتصاص

2.2.I. التصنيف

ينقسم الامتزاز إلى صنفين رئيسيين كما هو موضح في الشكلI-7و الجدولI-1[13,14]:

جدول I-1: يمثل مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

وجه المقارنة	الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
طبيعة الروابط	روابط تساهمية أو أيونية	قوى فان دير فالس (ضعيفة)
المحتوى الحراري(ΔH)	40-800كيلوجول/مول	20-40كيلوجول/مول
الانعكاسية	غير عكوس في الغالب	عكوس
عدد الطبقات	طبقة أحادية	متعدد الطبقات
درجة الحرارة الملائمة	مرتفعة	منخفضة
طاقة التنشيط	مرتفعة	شبه معدومة
الانتقائية	عالية	منخفضة
سرعة العملية	بطيئة نسبياً	سريعة



شكلI-7: يوضح الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي

I.3.2. العوامل المؤثرة في كفاءة الامتزاز

I.3.2.1.درجة الحموضة(pH)

يتحكم الرقم الهيدروجيني في حالة تأيّن كل من المادة الممتزة والمازة إذ تتغير شحنة الجزيء الملوث تبعاً للوسط.

- عند pH منخفض تكتسب مجموعات الأمين بروتوناً($-NH_2 \rightarrow -NH_3^+$)
- بينما تتفكك المجموعات الحمضية ($-COOH \rightarrow -COO^-$) في الوسط القاعدي.[15]

*I.3.2.2.*درجة الحرارة(T)

تُسرّع درجات الحرارة المرتفعة انتشار الجزيئات نحو السطح مما يرفع ثوابت السرعة الحركية. غير أن أثرها على سعة الامتزاز عند التوازن يختلف . في الامتزاز الفيزيائي الطارد للحرارة (Exothermic) ترتفع الحرارة تتراجع كمية المادة الممتزةq_e،بينما في الامتزاز الكيميائي الماص للحرارة (Endothermic) ترتفع كمية المادة الممتزةq_eمع الحرارة يستغل قياسq_eكمية المادة الممتزة عند درجات حرارة متعددة لحساب المعاملات الترموديناميكية.($\Delta H°, \Delta S°, \Delta G°$) [15]

I.3.3.2.التركيز الابتدائي(C_0)

يُمثّلا لتركيز الابتدائيC_0المرتفع قوةً دافعة أكبر للانتشار نحو سطح المازة، فتزداد السرعة الابتدائيةhوتقصر $t_{1/2}$. وتستمر زيادةq_eمعC_0 حتى تشبع جميع المواقع النشطة. [15]

I.3.2.4.كتلة المازة(m)

زيادة الكتلة ترفع عدد المواقع النشطة المتاحة مما يزيد الكمية الإجمالية الممتزة. حيث أنq_eالنوعية (مجم/جم) قد تنخفض عند كتل كبيرة جداً بسبب التداخل بين الجزيئات أو تراجع كفاءة الانتشار. لذلك يُعد تحديد النسبة المثلى (m/V) ضرورة.[15]

I.4.2.حركية الامتزاز

ترتكز دراسة الحركية بمعرفة التغيّر الزمني لكمية المادة الممتزة على السطحq_t مقابل الزمن (t) وتحديد الخطوة المحددة للسرعة في المسار الكامل للامتزاز.[14,15,16]

I.4.2.1.مراحل عملية الامتزاز

الجدول I-2: خطوات عملية الامتزاز [17,18]

الخطوة	السرعة النسبية	الوصف
الانتشار عبر الطبقة الحدية	بطيئة	انتقال الجزيئات من قلب المحلول إلى سطح الجسيم الصلب
الانتشار داخل المسام	بطيئة (غالباً محددة)	انتقال الجزيئات من فوهة المسام إلى أعماق الشبكة المسامية
التفاعل السطحي	سريعة جداً	الارتباط بالموقع النشط فيزيائياً أو كيميائياً
الامتزاز متعدد الطبقات	تعتمد على التركيز	اختياري، في الامتزاز الفيزيائي

I.2.4.2. النماذج الحركية الأساسية

المتغيرات الأساسية:[14]

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

أ- نموذج شبه من الدرجة الأولى: (PFO) [14,16]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

الصورة الخطية المكاملة:[14,16]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

يصف المراحل الأولى من الامتزاز (أول 20-30 دقيقة) ويفترض التناسب مع المواقع الشاغرة. يُرسم $\ln(q_e - q_t)$ مقابل t ، فيُعطي الميل قيمة $-k_1$ والمقطع قيمة $\ln(q_e)$.

ب- نموذج شبه من الدرجة الثانية: (PSO) [14,16]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

الصورة الخطية:[14,16]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

يُعدّ الأكثر انتشاراً في الأدبيات، ويُغطي الفترة الزمنية الكاملة حتى التوازن. يفترض أن التفاعل الكيميائي السطحي هو الخطوة المحددة. يُستخرج من ميل الرسم q_e، ومن المقطع $h = k_2 q_e^2$ (السرعة الابتدائية).

I.5.2.أيزوثرم الامتزاز

تصف أيزوثرمات الامتزاز العلاقة بين q_e وC_e عند درجة حرارة ثابتة.

1- نموذج لانجمويز

الافتراضات: سطح متجانس، طاقات امتزاز متماثلة، طبقة أحادية، لا تفاعل بين الجزيئات المجاورة.

جدول I 3: معادلات نموذج لانغمويز [13,14,16]

المعادلة غير الخطية:	الصورة الخطية	عامل الفصل R_L:
$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{Lqm}} + \frac{C_e}{q_m}$	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$

حيث:

- R_L>1: امتزاز غير مفضل
- R_L = 1: امتزاز خطي
- 0 < R_L<1: امتزاز مفضل
- R_L = 0: امتزاز لا عكوس

2- نموذج فرندليش

الافتراضات: *سطح غير متجانس، امتزاز متعدد الطبقات، طاقات ممتصة متناقصة مع زيادة التغطية.* [13,14,16]

جدول I4: يمثل الجدول المعادلة الخطية وغير الخطية لنموذج فرندليش

المعادلة غير الخطية	الصورة الخطية
$C_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_E$

- n >1: امتزاز مفضل
- n = 1: امتزاز خطي
- n <1: امتزاز ضعيف

مقارنة النموذجين:

جدول5I: يمثل مقارنة بين نموذج فرندليشولانغمويز

الخاصية	فرندليش	لانجمويز
طبيعة السطح	غير متجانس	متجانس
طبقة الامتزاز	متعددة	أحادية
المخرجات	n ،K_F	K_L ،q_m

3- نماذج إضافية:

- نموذج انتشار داخل الجسيم
- نموذج تيمكين
- نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش
- نموذج سيبس

6.2.I.آلية الامتزاز الانتقائي للملوثات العضوية

جدول6I: يمثل الاليات الأساسية لعملية الامتزاز مع شروط حدوثه والمبدأ[13,14,16]

الآلية	شروط الحدوث	المبدأ
التفاعلات الكهروستاتيكية	ملوث كاتيوني + مازة سالبة أو العكس	جذب شحنات متعاكسة
تفاعلاتπ-π	وجود حلقات أروماتية في الملوث والمازة	تكدس الحلقات العطرية
الروابط الهيدروجينية	مجموعات-OH ، $-NH_2$، -COOH في الطرفين	تجاذب H^+ مع O أو N
قوى فان دير فالس/الكره المائي	ملوثات هيدروكربونية أو زيتية	تجاذب الجزيئات غير القطبية

المحور الثالث: مشكلة تلوث المياه بالمركبات الصيدلانية

I.3.1السياق العام وأهمية الإشكالية

باتت المركبات الصيدلانية تُصنَّف ضمن ما يُعرف بالملوثات الناشئة وهي فئة استقطبت اهتماماً علمياً متصاعداً منذ تسعينيات القرن الماضي [19]. وعلى الرغم من تواجدها في المصادر المائية بتراكيز منخفضة تتراوح بين النانوجرام والميكروجرام للتر [20] فإن تأثيراتها التراكمية طويلة الأمد على النظم البيئية والصحة العامة باتت موثقة بصورة متزايدة في الأدبيات العلمية [21]. وقد رُصد ما يزيد على 600 مركب دوائي مختلف في مصادر مائية متنوعة حول العالم، بما فيها مياه الشرب في عدد من الدول [21,20].

I.3.2تصنيف المركبات الصيدلانية الملوثة

تتوزع هذه المركبات على فئات رئيسية متمايزة وفق طبيعتها الدوائية ومصادرها:

جدولI7: يمثل تصنيف المركبات الصيدلانية حسب الفئات ومصدرها [19,20,21]

المصدر الرئيسي	أمثلة	الفئة
البشر وتربية الحيوانات	أموكسيسيلين، سيبروفلوكساسين، تتراسيكلين	المضادات الحيوية
الاستخدام البشري	إيبوبروفين، ديكلوفيناك، باراسيتامول	المسكنات ومضادات الالتهاب
البشر ومزارع الماشية	إيثينيلاستراديول، الإستروجين	الهرمونات
الاستخدام البشري	فلوكستين، سيرترالين	مضادات الاكتئاب
الاستخدام البشري	أتينولول، فيراباميل	أدوية القلب والضغط
المستشفيات	مستخدمة في التشخيص الطبي	مواد التباين الإشعاعي
مزارع الأسماك والمواشي	مضادات طفيلية، هرمونات نمو	الأدوية البيطرية

I.3.3مصادر التلوث الدوائي

I.3.3.1المصادر الرئيسية

تُمثّل الإفرازات البشرية والحيوانية المصدر الأكبر لهذا النوع من التلوث إذ تغادر نسبة تتراوح بين 30% و90% من الجرعة الدوائية الجسمَ دون استقلاب كامل عبر البول والبراز[19]. يُضاف إلى ذلك التخلص غير السليم من الأدوية منتهية الصلاحية بإلقائها في شبكات الصرف الصحي، فضلاً عن مخلفات المستشفيات

ومراكز الرعاية الصحية التي تحتوي على تراكيز مرتفعة نسبياً من المركبات النشطة[19]. ولا تقل صناعات الأدوية أهميةً كمصدر للتلوث حين يُصرَّف الجزء من مياه العمليات الصناعية دون معالجة كافية[21]. كما يُسهم القطاع الزراعي وتربية الحيوانات في ضخ المضادات الحيوية والهرمونات إلى البيئة عبر مخلفات الأحواض والعلف[21,20]

I.3.3.2 *مسار انتقال الملوثات إلى البيئة المائية*

تنتقل هذه المركبات عبر المسار التالي:[19,20,21]

شبكات الصرف الصحي ← محطات المعالجة التقليدية غير المُهيَّأة لإزالة الملوثات الدوائية ← الأنهار والبحيرات والمياه الجوفية ← وصولاً في بعض الحالات إلى مياه الشرب.

I-4.3السلوك البيئي للمركبات الدوائية

عقب دخولها الوسط المائي، تخضع هذه المركبات لعمليات متعددة تحكم مصيرها البيئي [19,21]:

- **الامتزاز:** التصاقها بالرواسب والمواد الدقيقة العالقة.
- **التحلل الضوئي:** تكسّرها تحت تأثير الإشعاع الشمسي.
- **التحلل الحيوي:** بفعل الكائنات الدقيقة، غير أن هذه العملية تسير ببطء شديد في معظم الحالات.
- **التراكم الحيوي:** تركّزها في أنسجة الكائنات المائية كالأسماك والطحالب.

تجدر الإشارة إلى أن معظم هذه المركبات تتسم بمقاومة نسبية للتحلل مما يُصنّفها ضمن "الملوثات شبه الدائمة

I-5.3الآثار البيئية والصحية

I.5.3.1 *على النظم البيئية المائية*

أفضى التلوث الهرموني إلى ظهور أسماك خنثى في أنهار أوروبا وأمريكا الشمالية،[19,20] وهي ذكور تحمل أنسجة أنثوية نتيجة التعرض للمركبات ذات الفاعلية الإستروجينية. وعلى صعيد أشد خطورة، تُشكّل التراكيز الدنيا من المضادات الحيوية ضغطاً انتقائياً يُفضي إلى ظهور سلالات بكتيرية مقاومة[22]وقد وثّقت الدراسات كذلك نفوق نسور جبال الهيمالايا إثر تناول جثث حيوانات تحتوي على ديكلوفيناك[23]إضافة إلى تثبيط نمو الطحالب جراء بعض المركبات الدوائية.[19]

I.5.3.2 *على الصحة البشرية*

يتعرض الإنسان لكميات ضئيلة من خليط أدوية متعدد عبر مياه الشرب، وتبقى التأثيرات المزمنة لهذا التعرض غير محددة المعالم.[19]يُضاف إلى ذلك خطر تطور المقاومة الميكروبية للمضادات الحيوية[22]واحتمال الاضطرابات الهرمونية عند التعرض المزمن للمركبات الإستروجينية، فضلاً عن ردود الفعل التحسسية لدى الأفراد ذوي الحساسية المفرطة.[19]

I.5.3.3 *تحديات إضافية*

يُشكّل ما يُعرف بـتأثير الكوكتيل تحدياً قائماً بذاته؛ إذ يختلف تأثير الخليط الدوائي كلياً عن تأثير كل مركب منفرداً. كما يمكن أن تتفاعل هذه المركبات مع ملوثات أخرى كالمعادن الثقيلة مُنتِجةً مركبات بالغة السمية.[20]

المحور الرابع: الباراسيتامول

I.1.4.التعريف والخصائص

I.1.1.4.التعريف

الباراسيتامول أو أسيتامينوفين عقار مسكن للألم وخافض للحرارة يُصرف دون وصفة طبية، ويحتل مرتبة متقدمة بين الأدوية الأكثر استخداماً على الصعيد العالمي. يجد استخداماً أيضاً في تركيب أصباغ الآزو وبعض المواد الكيميائية للتصوير الطبي.[24]

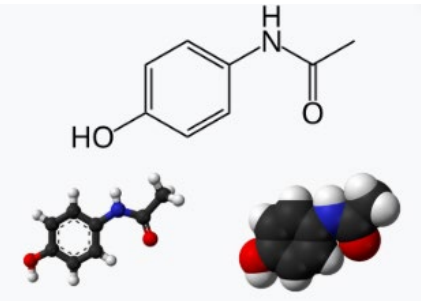
I. 2.1.4. الخصائص الفيزيوكيميائية

جدول I8: يمثل خصائص الفيزيوكيميائية للبراسيتامول[25]

الخاصية	القيمة
الاسم الكيميائي	N-(4-hydroxyphenyl) acetamide
الصيغة الجزيئية	$C_8H_9NO_2$
الوزن الجزيئي	151.16جم/مول
المظهر	مسحوق بلوري أبيض
درجة الانصهار	168-172 °C
الذوبانية في الماء	14جم/لتر عند °C20
pKa	9.5-9.86
Log P	1.098عند °C25
محلول مشبعpH	5.5-6.5
λ_{max}	245نانومتر (حمضي)، 257 نانومتر (قاعدي)

I. 2.4. البنية الكيميائية وتفاعلية

يتضمن الجزيء: حلقة عطرية، مجموعة هيدروكسيل (-OH) في الموضع 4، ومجموعة أميد.($-NH-CO-CH_3$) [26]تُهيّئ هذه البنية الجزيء للمشاركة في:



شكل I.7: بنية الاسيتامينوفين

- تفاعلات π-π عبر الحلقة الأروماتية
- روابط هيدروجينية عبر OH- وNH-
- تفاعلات كهروستاتيكية عند تأيّن المجموعة الهيدروكسيلية

في الوسط القاعدي($pK_a \approx 9.5$) [26]

I. 3.4.السمية والتأثيرات البيئية

I. 1.3.4.التأثيرات السمية على الكائنات الحية

جدول 9I: يمثل التأثيرات السمية للباراسيتامول على الكائنات الحية [27,28]

التفاصيل	نوع التأثير
تلف خلايا الكبد وارتفاع إنزيمات AST و ALTو ALPعند الجرعات العالية	السمية الكبدية
تغيّر في مستويات التستوستيرون والإستراديول عند الأسماك مع تأثير على محورHPG	اضطراب الغدد الصماء
تراجع دائم في عدد الحيوانات المنوية عند الفئران المعرضة خلال النمو	انخفاض الخصوبة
تلف الحمض النووي في خلايا الكبد عند تراكيز تبلغ 0.25 ميكروغرام/لتر	السمية الجينية
ارتفاع الكربونيل البروتيني ونشاط إنزيمSOD	الإجهاد التأكسدي
انخفاض الهيموغلوبين والهيماتوكريت مع ارتفاع الكريات البيض والصفائح	التغيرات الدموية

I. 4.4.التواجد البيئي

- رُصدت بقايا الباراسيتامول في مياه الشرب بتراكيز قد تتجاوز الجرعة اليومية الموصي بها[21].
- تتضح تأثيراته السمية على الكائنات المائية عند تراكيز منخفضة كـ0.25 ميكروغرام/لتر.
- صُنِّف ضمن الملوثات الناشئة التي تعجز المحطات التقليدية عن إزالتها.

I.5.4. طرق الإزالة من المياه

I. 1.5.4.المعالجة التقليدية (محدودة الكفاءة)

جدول 10I: يمثل المعالجة التقليدية والقصور [19]

القصور	الكفاءة	الطريقة
لا تستهدف الملوثات الدوائية	منخفضة	المعالجة الأولية والثانوية
حجم الجزيء صغير (151 جم/مول)	غير كافٍ	الترشيح التقليدي

I. 6.4.دراسات إزالة الباراسيتامول باستخدامMOFs

تمكنالباحثون من إزالة الباراسيتامول بأطر المعدنية العضوية ومنها ما سيتم التطرق اليه في الدراسات السابقة :

I.2.6.4.الدراسة الأولى La/Th-MOF: [26]

المادة MOF **:**ثنائي المعدن (لانثانوم/ثوريوم) مع 2-ميثيل إيميدازول.

الخصائص:

- المساحة السطحية: 2226.93 م²/جم
- حجم المسام: 1.23 نانومتر (مسامية متوسطة)
- البنية: قضبان نانوية متراصة

الظروف المثلىpH = 5 **:**، كتلة المازة = 0.02 جم.

النتائج الحركية والتوازنية:

- توافق مع نموذج ← PSO آلية كيميائية
- توافق مع أيزوثرملانجموير ← طبقة أحادية
- طاقة الامتزاز: 22.62 كيلوجول/مول ← امتزاز كيميائي (E > 16 كيلوجول/مول)
- السعة القصوى: 339.75 مجم/جم

الآليات:روابط هيدروجينية، تفاعلاتπ-π ، ملء مسامي، تفاعلات كهروستاتيكية

الاستقرار:ثبات مقبول على مدى 6 دورات.

I.2.6.4.الدراسة الثانية $CA@Ti\text{-}MIL\text{-}NH_2$: [29]

تُعتمد على الجمع بين الامتزاز والتحلل الضوئي تحت الضوء المرئي. بلغت الكفاءة 96% في الدورة الأولى وحافظت على 85% حتى الدورة الخامسة. تكمن أهمية هذا النظام في إمكانية التجديد الضوئي دون الحاجة إلى معالجة كيميائية.

3.6.4.I. جدول مقارن لأداءMOFs

جدول 11I : يمثل مقارنة لاداء mofs

الثبات	الآلية	السعة/الكفاءة	المساحة السطحية (م^2/جم)	المادة
6دورات	روابطH ، π-π، كهروستاتيكية	339.75 مجم/جم	2226.93	La/Th-MOF
5دورات (85%)	تحفيز ضوئي	96%كفاءة	غير مذكور	CA@Ti-MIL-NH_2

المراجع:

الرقم	المرجع
[1].	**Yusuf, V. F., Malek, N. I., &Kailasa, S. K. (2022).** Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega*, 7(49), 44507−44531
[2]	**Rana, A. (2021).** Introduction to metal-organic frameworks**.** Asian Journal of Chemistry, 33(1), 1–10.
[3]	**Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., &Yaghi, O. M. (1998).**Establishments of Isoreticular MOFs (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8571–8572.
[4]	**Yusuf, V. F., et al. (2022) / Adsorption Data & pH effects.** Characterization of MOF-5 and point of zero charge (PZC) references. *Materials Horizons / ACS Omega Reports*.
[5]	**Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J., &Diercks, C. S. (2019).***Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. Wiley-VCH.
[6]	**Materials Horizons Review (2025).** Metal-Organic Frameworks (MOFs) and their derivatives for next-generation energy storage solutions: Lithium, Sodium, Potassium, and Zinc-ion batteries. *Materials Horizons*, DOI: 10.1039/d5mh01705j.
[7]	**Kandiah, M., Lillerud, K. P., et al. (2010).** Synthesis and stability of tagged UiO-66, Zr-MOFs. *Chem. Mater.*, 22, 6632–6640.
[8]	**Horike, S., Shimomura, S., & Kitagawa, S. (2009).** Soft porous crystals (Flexible MOFs). *Nature Chemistry*, 1, 695–704.
[9]	**Tegudeer, Z., & Gao, W. Y. (2025).** Tandem mechanochemical engineering strategy for highly crystalline metal–organic frameworks. *Chemical Communications / Journal Reports*.
[10]	**Yaghi, O. M., Li, G., & Li, H. (1995).**Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, 378, 703–706
[11]	**Park, S. H., Kim, B. J., &Jeong, N. C. (2024/2025).** Dynamic Coordination Bonding in Metal–Organic Frameworks: From Open Metal Sites to Lattice Backbone. *Chemical Society Reviews / JACS Reports*.
[12]	**Battery Technology Reports (2025).** Metal-organic frameworks as functional layers and host materials for advanced battery interfaces. *ACS Energy & Interface Analysis*.
[13]	Aljamali, N. M., Aldujaili, R. A. B., &Alfatlawi, I. O. (2021). Physical and Chemical Adsorption and its Applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8
[14]	. Xia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., Ahmad, N. M., Cheema, W. A., & Zhu, S. (2019). *Removal of Hg(II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles*. *RSC Advances*, 9, 20941–20953
[15]	.Wasilewska, M., Derylo-Marczewska, A., &Marczewski, A. W. (2024). Comprehensive studies of adsorption equilibrium and kinetics for selected aromatic organic compounds on activated carbon. *Molecules*, 29(9), 2038.
[16]	.Saleh, H. N., Dehghani, M. H., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Yaghmaeian, K., Hossein, F., Ghaderpoori, M., Yousefi, M., & Mohammadi, A. (2018). *Data on the acid black 1 dye adsorption from aqueous solutions by low-cost adsorbent Cerastodermalamarcki shell collected from the northern coast of Caspian Sea*. *Data in Brief*, 17, 774–780.
[17]	Atkins, P., & de Paula, J. (2014). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press
[18]	Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons
[19]	World Health Organization (WHO). (2011). *Pharmaceuticals in Drinking-water*. Geneva: WHO Press. ISBN 9789241502085.
[20]	Wada, O. Z., &Olawade, D. B. (2025). Recent occurrence of pharmaceuticals in freshwater, emerging treatment technologies, and future considerations: A review. *Chemosphere*, 374, 144153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2025.144153

[21] aus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823–835. DOI: 10.1002/etc.3339

[22] Lin, H., Li, R., Chen, Y., Cheng, Y., Yuan, Q., & Luo, Y. (2024). Enhanced sensitivity of extracellular antibiotic resistance genes (ARGs) to environmental concentrations of antibiotic. *Chemosphere*, 374, 144153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.142434

[23] Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., & Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630–633. DOI: 10.1038/nature02317

[24] National Center for Biotechnology Information. (2022). Paracetamol (Acetaminophen). In Pharmaceutical Drugs. NCBI Bookshelf. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK526213/

[25] National Center for Biotechnology Information (2026). PubChem Compound Summary for CID 1983, Acetaminophen. Retrieved June 3, 2026 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaminophen.

[26] Alrefaee SH, et al. Removal of acetaminophen from wastewater using a novel bimetallic La/Th metal-organic framework: Kinetics, thermodynamics, isotherms, and optimization through Box-Behnken design. *Process Saf Environ Prot.*2024;189:1134–1150.

[27] McGill, M. R., & Curry, S. C. (2023). The evolution of circulating biomarkers for use in acetaminophen/paracetamol-induced liver injury in humans: A scoping review. *Livers*, 3(4), 569–596. https://doi.org/10.3390/livers3040039

[28] Guiloski, I. C., Ribas, J. L. C., Piancini, L. D. S., Dagostim, A. C., Cirio, S. M., Fávaro, L. F., Boschen, S. L., Cestari, M. M., Cunha, C., & Assis, H. C. S. (2017). Paracetamol causes endocrine disruption and hepatotoxicity in male fish *Rhamdiaquelen* after subchronic exposure. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 53, 111–120. https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.05.005

[29] Emam HE, El-Shahat M, Abdelhameed RM. Observable removal of pharmaceutical residues by highly porous photoactive cellulose acetate@MIL-MOF film. *J Hazard Mater.*2021;414:125509.

الفصل الثاني

الطرق والأدوات

مقدمة الفصل

يتناول هذا الفصل عرضاً منهجياً للمواد الكيميائية والأدوات المخبرية المُوظفة في هذا العمل، مع وصف تفصيلي للتقنيات التحليلية المعتمدة، وهي: حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB/SEM)، حيث أتاحت هذه التقنيات معا اجراء توصيف المواد المدروسة تفسير و تحليل النتائج. كما مكّنت من:

- الدراسة المورفولوجية للمادة وتحديد معالمها الشكلية.
- ابراز الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأطر المعدنية العضوية (MOFs).

المواد الكيميائية

شمل العمل التجريبي لهذا الدراسة استخدام مجموعة من المواد الكيميائية، المدرجة في الجدول التالي

الجدول 12:المواد الكيميائية و تحديد كتلها المولية وبيان الشركة المصنعة لكل مادة

المادة	الوزنالجزيئي(غ/مول)	الصيغة الكيميائية	المصدر / النقاء(%)
كلوريد الحديدوز أحادي الماء	126.75	$FeCl_2 \cdot H_2O$	BIOCHEM
نترات النيكل سداسي الماء	290.81	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MERCK
حمض التيريفثاليك (H_2BDC)	166.13	$C_8H_6O_4$	PROLABO
ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)	73.09	C_3H_7NO	Sigma-Aldrich / 99.8%
إيثانول	46.07	C_2H_5OH	محلي99.5% /
باراسيتامول	151.16	$C_8H_9NO_2$	Sigma-Aldrich / 98%
كلوريد النيكل	237.69	$NiCl_2 \cdot H_2O$	MERCK
حمض الغاليك احادي الامائي	188.14	$C_7H_6O_5H_2O$	BIOCHEM
حمض البنزويك	122.12	$C_7O_6H_2$	BIOCHEM
ماء مقطر	18.02	H_2O	

شكل1II: يوضح المواد المستخدمة

الزجاجيات المستخدمة

- بيشر
- دوارق عيارية / حجيمة
- أنابيب اختبار.
- سحاحات وماصات عيارية
- مخابير مدرجة

الأجهزة المستخدمة

فرن تجفيف	جهاز الطرد المركزي	حمام فوق صوتي
ميزان تحليلي حساس (Analytical Balance)	مفاعل التصنيع الحراري المائي (Autoclave)	

التوصيف

1.II حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction - XRD)

تنتمي الأشعة السينية إلى طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي عالي الطاقة، وتتميز بأطوال موجية قصيرة جداً تقع في المدى بين 0.01Å و100Å منذ اكتشافها على يد رونتجن أصبحت أداةً محورية في تحديد البنية الذرية للمادة ويعود ذلك إلى أن طولها الموجي يعادل المسافات البينية الذرية داخل الشبكة البلورية والمحصورة عادةً بين 1 و5 أنغستروم. حين تسقط هذه الأشعة على عينة بلورية يتبعثر الإشعاع بفعل الذرات المرتبة دورياً فتنشأ ظاهرة **الحيود** التي تُمكن من استنتاج التوزيع الفراغي الدقيق للذرات داخل خلية الوحدة.[1,2]

1.1.II قانون براغ

وضع وليام لورانس براغ الصياغة الرياضية المفسِّرة لظاهرة الحيود. يقوم النموذج على افتراض أن البلورة تتألف من مستويات ذرية متوازية يفصل بينها بُعد شبكي ثابت(d) عند سقوط حزمة أشعة سينية بزاوية سقوط (θ)على هذه المستويات، لا يتحقق التداخل البنّاء إلا حين يساوي فرق المسار بين الأشعة المنعكسة من مستويين متتاليين عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية. تُصاغ هذه العلاقة وفق معادلة براغ:[1]

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

وفي الحالة الأكثر شيوعاً عند رتبة الحيود n=1 ، تُحسب المسافة البينية مباشرةً من:[1]

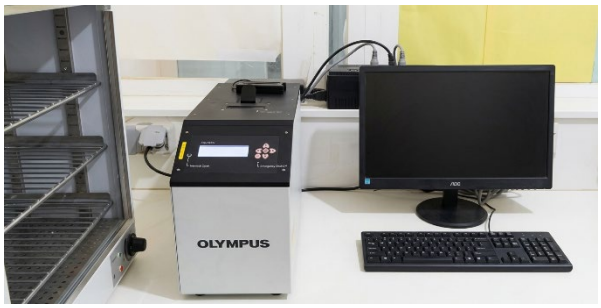
$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

2.1.II تقنية حيود الأشعة السينية على المسحوق (PXRD)

تحتل تقنية PXRD مكانةً بارزة في تشخيص المواد الصلبة خصوصا عند تعذر الحصول على بلورة مفردة صالحة للقياس المباشر. تقوم الفكرة على تحويل المادة إلى مسحوق ناعم يضم عدداً ضخماً من الحبيبات البلورية الموزعة عشوائياً في جميع الاتجاهات الفراغية.عند تعريض هذا المسحوق لحزمة أشعة أحادية اللون، تُصدر مجموعات المستويات البلورية المحققة لشرط براغ أشعةً منعرجة تُشكّل ما يُعرف بمخاريط ديباي-شيرر تُسجَّل شدة هذه الأشعة كدالة في الزاوية(2θ) ، فينتج مخطط حيود يُمثّل بصمة بلورية فريدة لكل مادة، تُتيح التعرف على طورها البلوري ودرجة تبلّرها بدقة عالية.[2]

3.1.IIجهاز القياسOLYMPUS BTX-716 :

أُجريت التحاليل البنيوية في هذا العمل باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية من نوع **OLYMPUS**، **موديل BTX-716** (الصناعة الأمريكية). يُصنَّف هذا الجهاز ضمن الأنظمة المكتبية المدمجة التي تجمع بين الدقة القياسية وسهولة التشغيل.



شكل2II:جهاز قياس حيود الاشعة السينية

المكونات التقنية:

- **مصدر الأشعة:**أنبوب ذو مهبط نحاسي (Cu Target) يولّد إشعاعاً مميزاً من نوعKα بطول موجي.Å 1.5418 = λ
- **هندسة القياس:**تعتمد هندسة النفاذ إذ تخترق الأشعة العينة مباشرةً مما يُلغي اشتراطات التحضير السطحي الدقيق.
- **نظام الكشف:**كاشف ثنائي الأبعاد من نوع CCD (2D-CCD) يلتقط كامل نطاق زوايا الحيود في قراءة واحدة، مما يُسرّع القياس ويرفع جودة البيانات.
- **نظام الاهتزاز:**يُزوَّد حامل العينة بآلية اهتزاز ميكانيكي تضمن التعريض العشوائي لجميع الحبيبات البلورية وتتجاوز إشكاليات التوجيه المفضّل

المواصفات الفنية:

الجدول13: المواصفات الفنية لجهاز حيود الاشعة السينية

الخاصية	القيمة
المصنع والموديل	BTX-716 – OLYMPUS (USA)
مصدر الأشعة	Cu-Kα (λ = 1.5418 Å)
هندسة القياس	Transmission Geometry

نظام الكشف	2D-CCD
نطاق القياس(2θ)	5° – 55°
زمن المسح	ساعتان (7200 ثانية)
كتلة الجهاز	15كغ
تاريخ الاقتناء	2019

4.1.IIالبروتوكول التجريبي

سُحقت العينات يدوياً لضمان تجانس المسحوق، ثم وُضعت كمية تتراوح بين 15 و20 ملجم في الحامل المخصص. نُفِّذت القياسات في المدى الزاوي (2θ)الممتد من 5° إلى 55° تحت ظروف تشغيل مستقرة.

5.1.II المعالجة البرمجية

عولجت مخططات الحيود الناتجة ببرنامج **HighScore Plus**لتحليل القمم ومقارنتها بقواعد البيانات المرجعية ICSD و CODللتحقق من نقاوة الأطوار البلورية. استُعين إضافةً ببرنامجَي **Mercury**و**Diamond**لإجراء النمذجة ثلاثية الأبعاد للشبكة البلورية، وتوضيح الترتيب الفراغي للمسام والروابط داخل بنية المادة.

2.II **مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه(FTIR)**

1.2.IIالمبدأ الفيزيائي

تُمثّل مطيافية FTIR ركيزةً تحليلية أساسية في تشخيص الروابط الكيميائية والكشف عن المجموعات الوظيفية في المواد الصلبة والسائلة. يستند مبدأها إلى دراسة تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي في منطقة الأشعة تحت الحمراء، حيث تمتص الجزيئات أطوالاً موجية تتطابق مع ترددات اهتزاز روابطها الطبيعية.[3]

2.2.IIأنماط الاهتزاز الجزيئي

تتحرك الروابط الكيميائية وفق أنماط اهتزازية تعكس طبيعة البنية الجزيئية، أبرزها:

- **الاهتزاز التمطيلي:**تغيّر دوري في طول الرابطة على امتداد محورها، ويكون إما متماثلاً أو غير متماثل
- **الاهتزاز الانحنائي:**تغيّر في الزاوية بين رابطتين، ويشمل حركات القص والتأرجح والالتواء

3.2.IIتحليل الطيف

يُسجَّل الطيف الناتج كمخطط بياني يربط العدد الموجي (cm^{-1}) بالنفاذية (T%) أو الامتصاصية(A) وينقسم إلى منطقتين متمايزتين:

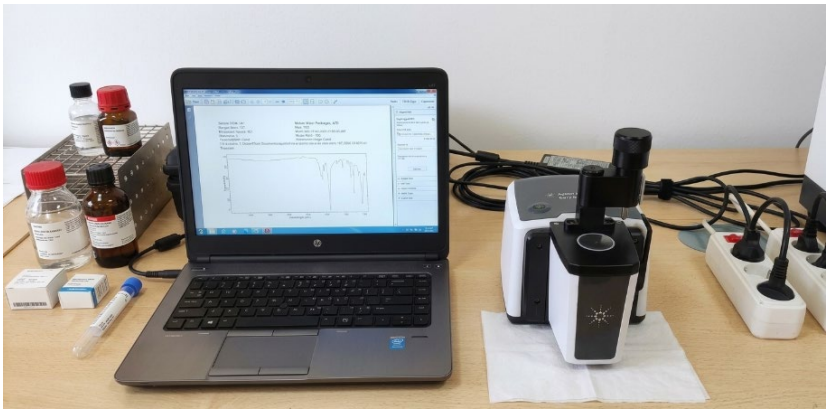
- **منطقة المجموعات الوظيفية:($4000 - 1500\ cm^{-1}$)** تتجلى فيها حزم امتصاص مميزة لروابط محددة، كحزمة O-H العريضة في نطاق $3600\text{-}3200\ cm^{-1}$ ، وحزمة C=O الحادة القوية قرب $1700\ cm^{-1}$.
- **منطقة بصمة الإصبع:($1500 - 400\ cm^{-1}$)** منطقة فريدة لكل مركب تضم اهتزازات انحنائية وتداخلات طيفية معقدة، وتُستثمر في المقارنة مع المراجع للتحقق من هوية المادة.

4.2.II البروتوكول التجريبي

تحضير العينة:خُلطت كمية دقيقة من العينة (1-2 ملجم) مع مسحوق بروميد البوتاسيوم (KBr) عالي النقاوة والجفاف بنسبة وزنية تقارب 1:100، ثم سُحق المزيج في هاون حتى الحصول على مسحوق ناعم متجانس. وضع المسحوق بعدها في قالب كبس هيدروليكي تحت ضغط يتراوح بين 8 و10 أطنان للحصول على قرص شفاف صالح للقياس.[3]

إجراء القياس:سُجِّل طيف الخلفية للهواء المحيط أولاً لاستبعاد تداخل الرطوبة وثاني أكسيد الكربون، ثم ثُبِّت القرص في حامل العينات وأُجري المسح في النطاق الطيفي $4000 - 400cm^{-1}$

معالجة النتائج: تم تحليل قمم الامتصاص وتوثيقها بالمقارنة مع القيم المرجعية للتحقق من المجموعات الوظيفية، وللتأكد من نجاح تشكّل البنية المسامية للأطر المعدنية العضوية (MOFs) وسلامة الروابط التنسيقية بين الأيون المعدني والليغاند.[3]



شكل3.II:جهازمطيافية الأشعة تحت الحمراء

5.2.IIمواصفات الجهاز

الجدول14: المواصفات الفنية لجهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء

المواصفة	القيمة
المدى الطيفي	4000 – 400 cm^{-1} (Mid-IR)
الدقة الطيفية	4 cm^{-1}
عدد المسحات	32مسحة لكل من طيف الخلفية والعينة
الكاشف	DLATGS
مصدر الإشعاع	سيراميكي عالي الاستقرار
الفاصل الحزمي	طبقة جرمانيوم على أساسKBr
نظام المعالجة	تحويل فوريه (FT) مع تصحيح تلقائي للخط الأساسي
بيئة القياس	25 ± 2°Cمع تطهير بالنيتروجين الجاف

3.IIالمجهر الإلكتروني الماسح(SEM)

يُمثّل مجهر المسح الإلكتروني أداةً تحليلية متقدمة لدراسة المورفولوجيا السطحية والبنية الحبيبية وتوزيع الأطوار و أبعاد الجسيمات وأشكالها على المقياسين النانوي والميكروي. خلافاً للمجهر الضوئي القائم على الفوتونات، يعتمد SEM على حزمة إلكترونية مركّزة تمسح سطح العينة لإنتاج صور عالية الدقة بعمق ميداني واسع.

1.3.II المبدأ الفيزيائي

تسير عملية التصوير وفق تسلسل محدد[4]:

1. **توليد الحزمة الإلكترونية:**تُصدر الإلكترونات من مسدس إلكتروني حراري أو بالانبعاث الحقلي، وتُسرَّع بفرق جهد يتراوح بين 1 و30 كيلو فولت.
2. **التركيز والمسح:**تُمرَّر الحزمة عبر عدسات مغناطيسية مكثفة وموضوعية لتركيزها على بقعة نانوية، وتتولى ملفات المسح تحريكها بنمط خطي منتظم فوق سطح العينة.
3. **التفاعل مع العينة:**يُنتج اصطدام الإلكترونات الأولية بالسطح إشارات متعددة تحمل معلومات بنيوية وتركيبية.
4. **تكوين الصورة:**تُلتقط الإشارات بكواشف مخصصة وتُضخَّم، ثم تُستخدم لتعديل سطوع كل نقطة في الصورة النهائية بما يوازي نقطة المسح المقابلة.

2.3.II المكونات الرئيسية للجهاز

يتألف الجهاز من سبعة أنظمة متكاملة:

1. **نظام توليد الحزمة:** مصدر الإلكترونات(خيوط تنغستن، LaB_6، أوFEG)، وأنود للتسريع.
2. **النظام البصري الإلكتروني:** عدسات مكثفة وموضوعية وفتحات لتحسين التجمع.
3. **نظام المسح:** ملفات مغناطيسية لتحريك الحزمة بنمط خطي.
4. **نظام الكشف:** كاشف SE من نوعEverhart-Thornley ، وكاشفBSE ، وكاشف.EDS
5. **حجرة العينة:** منصة متحركة بـ3-5 محاورX ، Y، Z، إمالة، دوران
6. **نظام التفريغ:** مضخات دوارة وأخرى جزيئية توربينية لتحقيق فراغ 10^{-4} إلى 10^{-6} باسكال.
7. **نظام معالجة الصور والحاسوب.**

3.3.IIتحضير العينات

التنظيف: أُزيلت الملوثات السطحية بالهواء المضغوط الجاف أو بالإيثانول في حمام فوق صوتي لمدة 5-10 دقائق.

التثبيت: أُلصقت العينة (مسحوقاً أو قطعةً صلبة) على حامل معدني بشريط كربوني موصل ثنائي الوجه أو مادة لاصقة فضية.

الطلاء الموصل (للمواد غير الموصلة): نظراً لتراكم الشحنات السالبة على أسطح مواد كـMOFsوالأكاسيد غُطِّيت العينات بطبقة رقيقة (5-15 نانومتر) من:

- الذهب :(Au) لدقة سطحية عالية
- البلاتين :(Pt) لحبيبات أدق
- الكربون :(C) عند الحاجة إلى تحليل EDX تزامناً

استُخدم جهاز الرشاش الأيوني بتيار منخفض وزمن قصير لتفادي التسخين الموضعي.

4.3.II البروتوكول التجريبي

ثُبِّت الحامل في حجرة العينة وأُغلقت بإحكام، ثم شُغِّلت مضخات التفريغ إلى ما دون 10^{-4} باسكال. عند تحقق الفراغ المطلوب، ضُبط جهد التسريع (5-20 كيلو فولت) وتيار الحزمة تبعاً لطبيعة العينة والتكبير المطلوب، مع ضبط المسافة العاملة في حدود 8-15 ملم للحصول على أفضل دقة. جرى بعدها مسح المنطقة المستهدفة مع تعديل التباين والسطوع والحدة، والتقاط صور بتكبيرات تتراوح بين ×500 و×50,000 بدقة لا تقل عن 1024×768 بكسل. حين استُدعي التحليل العنصري، وُظِّف كاشف EDX لمسح مناطق محددة وتحديد

التركيب العنصري. عند انتهاء القياسات، أُغلقت الحزمة وأُعيد ملء الحجرة بالنيتروجين الجاف قبل استخراج العينة.

شكل 4II:جهاز المجهر الإلكتروني الماسحMEB

5.3.II تفسير الصور المجهرية

الجدول15: يوضح الخصائص التي يظهرها جهاز MEB[4]

الخاصية	ما تكشفه الصورة
شكل الجسيمات	منتظم (كروي، مكعبي، سداسي) أو غير منتظم
توزيع الحجم	تجانس الأبعاد؛ يُقدَّر ببرنامجImageJ
درجة التكتل	مستوى تجمع الجسيمات ببعضها
ملمس السطح	أملس، خشن، مسامي، أو متشقق
المسامية الظاهرية	مسام مرئية على السطح نسبياً
تباينBSE	مناطق أكثر سطوعاً تدل على عناصر أثقل أو أطوار مختلفة

6.3.II مزايا التقنية

- تكبير يبلغ حتى ×300,000
- عمق ميداني واسع يمنح بُعداً تضاريسا
- تحضير العينات بسيط نسبياً
- إمكانية الربط مع EDX للتحليل العنصري المتزامن
- تأثير محدود في العينة عند الإعدادات المناسبة

خلاصة الفصل

استعرض في هذا الفصل الإطار المنهجي الكامل للتوصيف التحليلي المعتمد في هذا العمل الذي ارتكز على ثلاث تقنيات تكاملية تغطي جوانب متمايزة من دراسة المادة.

تولّت تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) الكشفَ عن البنية البلورية للأطر المعدنية العضوية المحضَّرة والتحقق من نقاوة أطوارها، إذ أُجريت القياسات بجهاز OLYMPUS BTX-716 في المدى الزاوي 5°-55° باستخدام إشعاع Cu-Kα وتمت معالجة البيانات ببرامج HighScore Plus وMercury وDiamond للنمذجة البلورية ثلاثية الأبعاد.

أما مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه(FTIR) ، فقد ساهمت في تحديد المجموعات الوظيفية والروابط التنسيقية داخل البنية المسامية، مما أتاح التحقق من اكتمال التفاعل بين الأيون المعدني والليغاند. نُفِذت القياسات بجهاز Shimadzu IRTracer-100 في نطاق $4000\text{-}400 cm^{-1}$ بدقة طيفية $4\ cm^{-1}$.

وأنتجت دراسة مجهر المسح الإلكتروني (SEM) عن معطيات مورفولوجية تفصيلية شملت شكل الجسيمات وحجمها ودرجة تكتلها وملمس سطوحها، فضلاً عن إمكانية التحليل العنصري المتزامن بكاشفEDX

يتبيّن مما سبق أن توظيف هذه التقنيات الثلاث بصورة متكاملة يُتيح ربط البنية البلورية والكيمياء السطحية بالمعطيات المورفولوجية، مما يمنح أساساً تحليلياً متيناً لتفسير نتائج الامتزاز في الفصل الموالي.

الفصل الثالث

مقدمة الفصل:

يتناول هذا الفصل الجانب التطبيقي للدراسة عبر محورين متكاملين يشمل الأول التحضير المخبري للأطر المعدنية العضوية القائمة على الحديد وفي مقدمتها المركب المرجعي MIL-101(Fe) ونظيره المطعَّم بالنيكل Ni-doped MIL-101(Fe) بتقنية التفاعل الحراري المائي، فضلاً عن مركبات إضافية تعتمد على روابط عضوية طبيعية كحمض الماليك وحمض الغاليك وحمض البنزويك. خضعت جميع العينات لتوصيف هيكلي ومورفولوجي بتقنيات SEM و FTIRللتحقق من نجاح التصنيع وسلامة البنية الشبكية.

أما المحور الثاني فيُقيّم كفاءة هذه المواد في إزالة الباراسيتامول من المياه كنموذج للملوثات الصيدلانية انطلاقاً من بناء منحنى المعايرة بمطيافية UV-Vis عند λmax = 241 نانومتر، ثم دراسة حركية الامتزاز ونماذج الأيزوثرم لفهم آلية التفاعل بين الملوث والمادة المازة وتحديد السعة الامتزازية القصوى.

المحور الأول : التصنيع البنيوي والتوصيف

1.III. دراسة ميكانيكية التحضير

1.1.III. منظومة MIL-101(Fe) و Ni-doped MIL-101(Fe)

1. تحضير مركبMIL-101(Fe)

خُلط 0.3804 جم من $FeCl_2 \cdot 6H_2O$مع 0.25 جم من H_2BDC في 15 مل من DMF في الوعاء الداخلي للمفاعل الحراري المائي ورُج الخليط يدوياً لمدة 5 دقائق حتى التجانس. أُغلق الوعاء بإحكام داخل المفاعل الحراري المائي المعدني، وأُدخل الفرن للتسخين عند 110 °م لمدة 20 ساعة. عقب انقضاء وقت التفاعل، أُطفئ الفرن وتُرك الجهاز يبرد طبيعياً إلى درجة حرارة الغرفة على مدى ساعتين تقريباً.

مرحلة الغسيل والتنقية:

نُقل الراسب إلى أنبوب طرد مركزي سعة 50 مل بعد إزالة المذيب القديم، وأُخضع لخمس غسلات متتالية بسرعة طرد 9000 دورة/دقيقة لمدة 10 دقائق لكل غسلة:

- **الغسلة الأولى (DMF) سريعة:**(أُضيف 15 مل من DMF جديد، رُج الخليط 30-60 ثانية، طُرد مركزياً ثم سُكب الطور السائل.
- **الغسلتان الثانية والثالثة - (DMF) نقع:**في كل منهما أُضيف 15 مل من DMF جديد وتُرك الأنبوب ساكناً ساعة كاملة، ثم رُج دقيقة واحدة وأُجري الطرد المركزي وأُزيل السائل العلوي.

- **الغسلتان الرابعة والخامسة (إيثانول - نقع):**استُبدل DMF بالإيثانول واتُّبعت الإجراءات ذاتها لمدة نقع ساعة في كل غسلة.

بعد الغسلة الأخيرة، قُلب الأنبوب على منشفة ورقية 10-15 دقيقة لاستنزاف الإيثانول الزائد، ثم نُقل الراسب إلى زجاجة ساعة وجُفِّف في فرن عند 37 °م لمدة ربع ساعة. أسفرت العملية عن مسحوق بني محمر يمثل المركب MIL-101(Fe) الممثل في الشكل III -1.

الشكل III -1.:صورة لمركبMIL-101(Fe) المصَنع

2. تحضير مركبNi-Doped MIL-101(Fe)

أُضيف مباشرةً في الوعاء الداخلي للمفاعل الحراري المائي 0.38غ من $FeCl_2 \cdot H_2O$و 0.218 غ من $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و0.62 غ من H_2BDC ، ثم أُضيف 15 مل من DMF ورُج الخليط يدوياً دقيقة واحدة. أُغلق المفاعل وسُخِّن عند 110 °م لمدة 24 ساعة، ثم تُرك يبرد طبيعياً ساعتين حتى بلوغ درجة حرارة الغرفة.

مرحلة الغسيل والتنقية:

اتُّبع بروتوكول الغسيل ذاته المعتمد في تحضيرMIL-101(Fe) ، بسرعة طرد مركزي 9000 دورة/دقيقة لمدة 10 دقائق لكل غسلة، وفق التسلسل الآتي:

- **الغسلة الأولى (DMF) سريعة** 15-20 **:**(مل من DMF جديد، رج 30-60 ثانية، طرد مركزي وإزالة السائل.
- **الغسلتان الثانية والثالثة - (DMF) نقع ساعة:**(نقع ساعة كاملة في DMF مع رج 30-60 ثانية قبل الطرد وإزالة السائل.
- **الغسلتان الرابعة والخامسة (إيثانول - نقع ساعة):**نقع ساعة في إيثانول مع رج 30-60 ثانية قبل الطرد وإزالة السائل.

تم التخلص من الإيثانول الزائد بقلب الأنبوب على منشفة ورقية 10-15 دقيقة، ثم نُقل الراسب إلى وعاء زجاجي مناسب وجُفِّف في الفرن لدقائق، أعطت العملية مسحوقاً بني محمر غامق يمثل مركب Ni-doped MIL-101(Fe) الممثل في الشكل III -2.

الشكل III -2 : صورة لمركب Ni-Doped MIL-101(Fe)

3. **التحليل ومقارنة لشروط التصنيع بين MIL-101(Fe) و Ni-doped MIL-101(Fe)**

عند الانتقال من تصنيع المركب المرجعي MIL-101(Fe) إلى المركب المطعّم بالنيكل Ni-doped MIL-101(Fe)، تم إدخال تعديلات استراتيجية على بروتوكول التفاعل الحراري المذيبي.
تختلف هذه المنظومة التجريبية في ثلاثة جوانب جوهرية تعود إلى اعتبارات حركية وديناميكية لتشكل الأطر الهجينة:

- **إدخال مصدر النيكل:$[Ni(NO_3)_2.6H_2O]$**

إن إضافة أملاح النيكل الثنائي (Ni^{2+}) إلى وسط التفاعل تهدف إلى إحداث عملية تطعيم موضعية أو استبدال جزئي للحديد في العقد المعدنية. هذا الإدخال يغير من الكثافة الشحنية وحجم الفجوات داخل الهيكل، ويخلق مراكز لويس حامضية إضافية تعزز لاحقاً من كفاءة الامتزاز.

- **زيادة كمية الرابط العضوي H_2BDC من 0.25 إلى 0.62 g**

تعود هذه الزيادة إلى تلبية المتطلبات التناسقية الجديدة في وسط التفاعل. مع وجود نوعين من الكاتيونات المعدنية (Fe^{2+}) و (Ni^{2+})، تزداد الحاجة إلى مجموعات الكربوكسيل الحرة لتأمين الربط الشبكي الكامل ومنع تشكل فروع ناقصة التنسيق. زيادة الرابط تضمن الحفاظ على الاستقرار الهيكلي للأطر عند حدوث التنافس الأيوني بين المعادن.

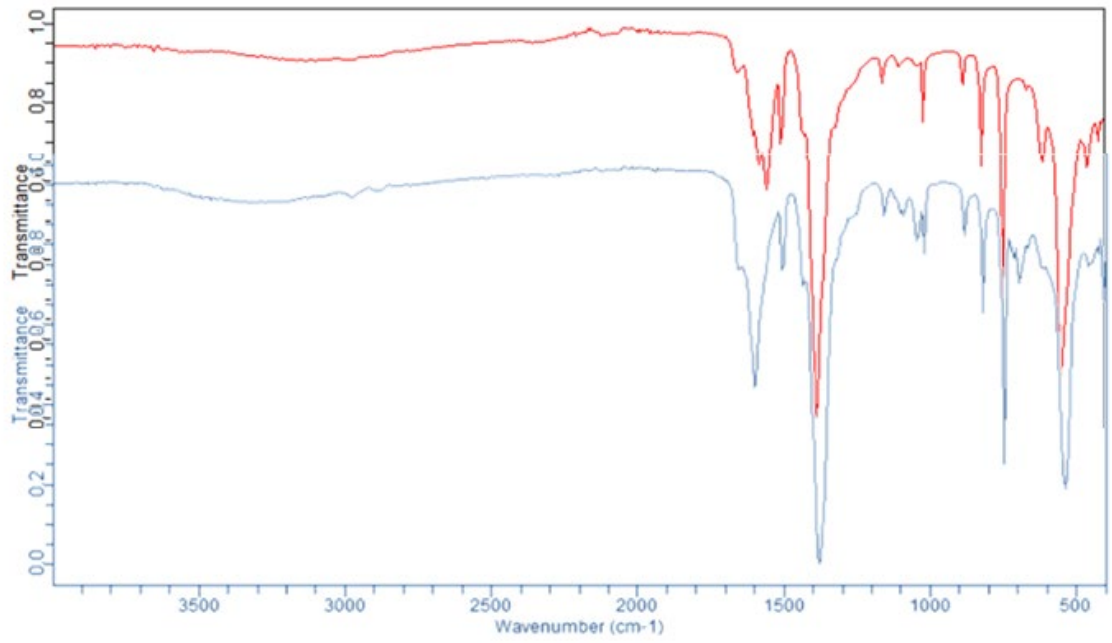
- **تمديد زمن التفاعل من 20 إلى 24 h ورفع درجة حرارة التجفيف37 من إلى 70 C°**
- **زمن التفاعل الحركية :**إن إدخال أيون النيكل ذي النصف القطر والتنافر الإلكتروني المختلف عن الحديد يبطئ نسبياً من سرعة التنوية البلورية. لذا، كان من الضروري تمديد زمن التفاعل إلى 24

ساعة للسماح بنمو البلورات بشكل منتظم ووصول التفاعل الديناميكي الحراري إلى حالة الاستقرار التام.

- **درجة حرارة التجفيف (التنشيط) :**رفع درجة الحرارة من 37 C° إلى 70 C° يُعد خطوة تنشيطية أساسية؛ حيث تضمن حرارة 70 C° التخلص الفعال من جزيئات المذيب المحتبسة DMF والمياه داخل المسام والفجوات النانوية المتشكلة حديثاً، مما يفتح القنوات لاستقبال جزيئات الباراسيتامول في تجارب الامتزاز.

1.1.1.III التوصيف بتقنية الاشعة تحت الحمراء

يُظهر الشكل مقارنة بين أطياف الأشعة تحت الحمراء لكل من عيّنة MIL-101(Fe) المرجعية باللون الأحمر والعيّنة المطّعمة بالنيكل Ni-doped MIL-101(Fe) باللون الأزرق.



الشكل III -3 : أطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) لكل من MIL-101(Fe) بالاحمر و Ni-doped MIL-101(Fe) بالازرق

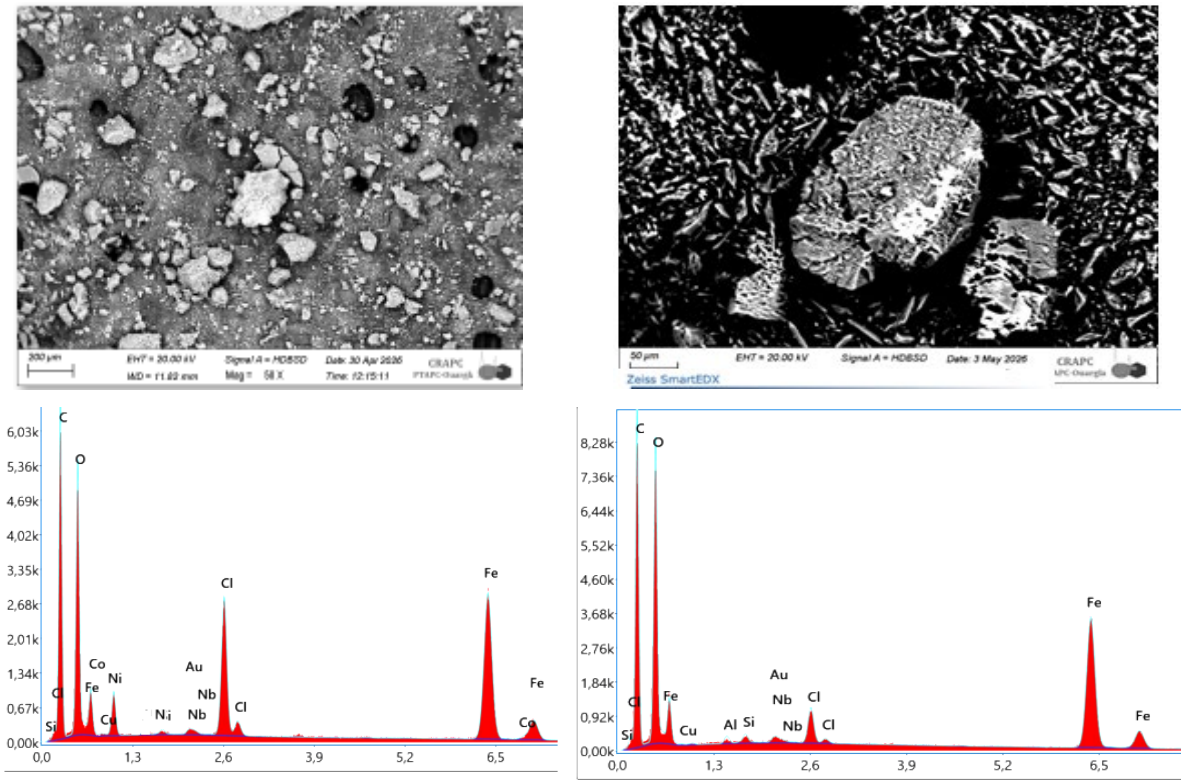
وبشكل متطابق مع البنية الأساسية لـ MIL-101(Fe) يكشف طيف العيّنة المطّعمة عن الحزم الاهتزازية المميزة لمجموعات الكربوكسيلات مما يؤكد بوضوح الحفاظ على السلامة البنية للإطار المعدني العضوي وعدم انهيار بنيته الشبكية بعد عملية التطعيم.

أظهرت المقارنة الدقيقة تغيرات ملحوظة في منطقة اهتزازات (M-O) أقل من 600 cm^{-1}، المخصصة لـ Fe-O وNi-O، مقارنة بالعيّنة النقية. تشير هذه النتائج بقوة إلى دمج أيونات النيكل بنجاح وتنسيقها داخل

البنية البلورية لـ MIL-101(Fe) ، مما يُثبت كفاءة عملية التطعيم مع الحفاظ على الاستقرار الهيكلي للمركب المسامي.

III.1.1.2التحليل المورفولوجي والعنصري:(SEM / EDX)

يُظهر الشكلIII-4 صور المجهر الإلكتروني الماسح(SEM) ، تحليل العنصري الكمي و الكيفي لكل من الإطار النقي MIL-101(Fe) والعيّنة المطّعمة بالنيكل Ni-doped MIL-101(Fe). تحتوي العيّنة المرجعية النقية عن بنية بلورية تتكون من صفائحية وجسيمات على شكل إبر مشتتة. أدى تطعيم الإطار بأيونات النيكل (Ni^{2+}) إلى تحول مورفولوجي، تمثّل في تشكّل كتل ميكروية متشققة غنية بتجاويف دائرية عميقة. ويعود هذا التغير البنيوي إلى التنافس الأيوني بين Fe^{2+} و Ni^{2+} أثناء التصنيع[1]، بجانب الهجرة السريعة للمذيبات المحتبسة أثناء التنشيط الحراري، مما منح المركب سطحاً خشناً ومفتوحاً يعزز كفاءته في تطبيقات الامتزاز والتبادل الأيوني



[1] - Li, Z., Li, X., & Wang, Y. (2021). Bimetallic Fe/Ni-MOFs: Synthesis strategies, ion competition kinetics, and environmental applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(14), 8845-8862.

Elément	% de masse	% atomique	Kratio
C K	40.06	58.71	0,1141
O K	25.76	28.35	0,0542
Ni K	3.46	2.65	0,0094
FeK	21.40	6.74	0,1795

Ni-doped MIL-101(Fe)

Elément	% de masse	% atomique	Kratio
C K	38.53	55.96	0,1418
O K	32.10	35.00	0,0743
FeK	23.31	7.28	0,1955

MIL-101(Fe)

الشكل III -4 : نتائج التحليل بالمجهر الالكتروني الماسح

أكدت النتائج في جداول بالنسبة لـMIL-101(Fe)، وجود عناصر الكربون والأكسجين والحديد ، وهي المكونات الأساسية للإطار. أما في طيف العيّنة المطّعمة، فقد سُجِّل ظهور حزمة مميزة لأيونات النيكل بنسبة كتلية بلغت3.46 %، مما يثبت كفاءة عملية التطعيم.

ومن الناحية الفيزيائية، يُلاحظ وجود تداخل طيفي في المنطقة القريبة من النطاق 7.47.6keVوينتج هذا التداخل عن التقارب الكبير في الأعداد الذرية ومستويات الطاقة بين عنصري الحديد والنيكل. يُعد هذا التداخل الطيفي دليلاً فيزيائياً قوياً ومباشراً على الاندماج الناجح لأيونات النيكل ضمن الموقع التناسقي للحديد، وتكوين العقد الهجينة ثنائية المعدن داخل البنية الهيكلية لـ MIL-101

تجارب الامتزاز

3.1.1.III تحضير الوسط الملوث بالباراسيتامول

b. تحضير المحلول الأم (Stock Solution) بتركيز 10,000 ملجم/لتر:

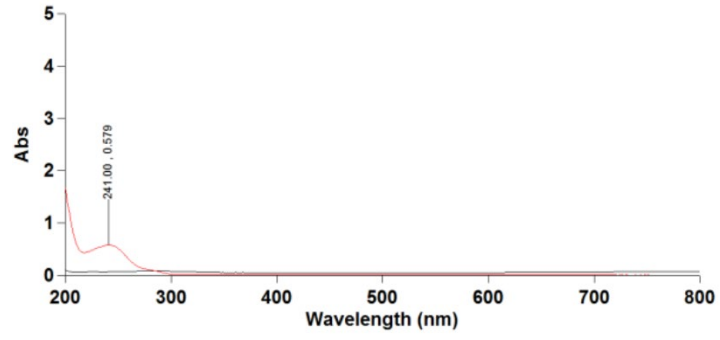
وُزن قرص باراسيتامول فوار كامل بلغت كتلته 4.6206 غ، ووضع في كأس زجاجي سعة 150 مل مع إضافة 65 مل من الماء المقطر. تُرك القرص ليفور ويذوب جزئياً لمدة دقيقة إلى دقيقتين، ثم نُقل الكأس إلى جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة 10 دقائق لضمان الذوبان التام والحصول على محلول صافٍ متجانس. نُقل المحلول بعدها إلى دورق حجمي سعة 100 مل مع غسل الكأس بالماء المقطر لاستكمال نقل المادة الذائبة كلياً، ثم أُكمل الحجم إلى العلامة.

تحضير المحلول الثانوي بتركيز 200 ملغ/لتر:

اعتماداً على قانون التمديد $C_1V_1 = C_2V_2$ سُحب حجم قدره 2 مل من المحلول الأم بماصة دقيقة، ووُضع في دورق حجمي سعة 100 مل، ثم أُضيف الماء المقطر تدريجياً مع الرج المستمر حتى بلوغ العلامة الحجمية.

أ) تحديد الطول الموجي الأقصى(λ_{max})

خُفِّف المحلول الثانوي (200 ملجم/لتر) إلى تركيز 20 ملغ/لتر بسحب 1 مل منه وإضافته إلى 9 مل من الماء المقطر داخل أنبوب اختبار. نُقل المحلول إلى خلية كوارتز نظيفة وأُجري المسح الطيفي بجهاز UV-Vis Spectrophotometer في مدى الأطوال الموجية 200-400 نانومتر. رُصدت قمة امتصاص واضحة عند 241نانومترفي الشكل 5وهو الطول الموجي الأقصى المعروف للباراسيتامول في الوسط الحمضي. اعتُمد هذا الطول الموجي241= λ_{max} نانومترمرجعاً ثابتاً لجميع قياسات الامتصاصية اللاحقة.



الشكل III -5: منحنى امتصاص البراسيتامول

ب) تحضير سلسلة التخفيفات القياسية

حُضِّرت سلسلة من سبعة تراكيز قياسية(2, 4, 6, 8, 10, 12 mg/L) ، بالإضافة إلى عينة شاهدة وذلك عن طريق تمديد أحجام دقيقة من المحلول الثانوي (20 mg/L) واستكمال الحجم النهائي الثابت عند 1 mL باستخدام الماء المقطر، وفقاً للنسب الحجمية المحددة في بروتوكول العمل

الجدول III-1 : قيم تراكيز لتحضير سلسلة التخفيفات.

الحجم النهائي (ml)	حجم الماء المقطر (ml)	حجم المحلول 200 g/ (ml)	التركيز (l/mg)
10	10.00	0.00	0(شاهدة)
10	9.90	0.10	2
10	9.80	0.20	4
10	9.70	0.30	6
10	9.60	0.40	8
10	9.50	0.50	10
10	9.40	0.60	12

ج) قياس الامتصاصية ورسم المنحنى

قِيست الامتصاصية لكل تركيز عند241 = λ_{max} نانومتر بجهازUV-Vis، مع معايرة الجهاز بعينة الشاهدة قبل كل قياس. سُجِّلت القراءات في جدول البيانات III-2 ورُسم منحنى المعايرة بمحور X يمثل التراكيز (ملغ/لتر) ومحور Y يمثل قيم الامتصاصية المبين في الشكل III -6 . أُجري التحليل ببرنامج Excel للحصول على معادلة الانحدار الخطي، وتحقق معامل التحديد (R^2) من قيمة تقارب 0.98، مما يُثبت جودة العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاصية وصلاحية المنحنى لتقدير التراكيز المجهولة في عينات الامتزاز اللاحقة .

د) تحضير سلسلة التخفيفات القياسية

حُضِّرت سلسلة من سبعة تراكيز قياسية(2, 4, 6, 8, 10, 12 mg/L) ، بالإضافة إلى عينة شاهدة وذلك عن طريق تمديد أحجام دقيقة من المحلول الثانوي (20 mg/L) واستكمال الحجم النهائي الثابت عند 1 mL باستخدام الماء المقطر، وفقاً للنسب الحجمية المحددة في بروتوكول العمل

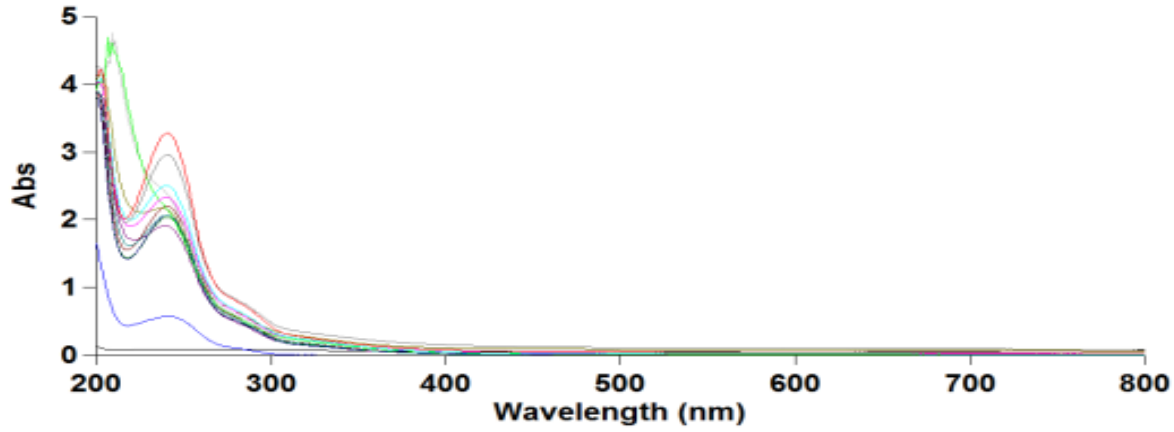
الجدول III-1 : قيم تراكيز لتحضير سلسلة التخفيفات.

الحجم النهائي (ml)	حجم الماء المقطر (ml)	حجم المحلول 200 g/ (ml)	التركيز (l/mg)
10	10.00	0.00	0(شاهدة)
10	9.90	0.10	2
10	9.80	0.20	4
10	9.70	0.30	6
10	9.60	0.40	8

10	9.50	0.50	10
10	9.40	0.60	12

ج) قياس الامتصاصية ورسم المنحنى

قِيست الامتصاصية لكل تركيز عند241 = λ_{max} نانومتر بجهازUV-Vis، مع معايرة الجهاز بعينة الشاهدة قبل كل قياس. سُجِّلت القراءات في جدول البيانات III-2 ورُسم منحنى المعايرة بمحور X يمثل التراكيز (ملغ/لتر) ومحور Y يمثل قيم الامتصاصية المبين في الشكل III -6 . أُجري التحليل ببرنامج Excel للحصول على معادلة الانحدار الخطي، وتحقق معامل التحديد (R^2) من قيمة تقارب 0.98، مما يُثبت جودة العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاصية وصلاحية المنحنى لتقدير التراكيز المجهولة في عينات الامتزاز اللاحقة .



قراءة البيانات المستخرجة من T_0 إلى T_{12} للمركب MIL101-(Fe)

عند تتبع الطول الموجي للأقاصي λ_{max} وقيم الامتصاصية (Abs) عبر الزمن، نلاحظ التوزيع التالي:

العينة	الامتصاصية
T_0 **الشاهدة**	الامتصاصية **0.572**عند الطول الموجي **241.00 نانومتر** .
T_1 **إلى** T_3	تقفز الامتصاصية مباشرة لتتراوح بين **1.909و 2.194** عند نفس الطول الموجي تقريباً (239 - 241 نانومتر.
T_4 **إلى** T_6	تستقر القراءة حول **2.06**عند 241 نانومتر ، لكن يظهر فجأة في T_4 و T_6 قمة حادة جداً ومرتفع عند طول موجي قصير جداً **203 - 202 نانومتر** بقيم امتصاصية تتجاوز **3.89 - 4.15**.
T_7**و** T_8	هنا تختفي القمة الأساسية (241 نانومتر) تماماً من جدول القمم وتظهر قمم مشبعة جداً عند **211 - 207نانومتر** بقيم امتصاصية هائلة وخارجة عن نطاق دقة الجهاز تتراوح بين **4.14و 4.75**.

T_9 **إلى** T_{12}	تعود القمم عند 239 - 241 نانومتر للظهور ويبدأ بالارتفاع التصاعدي المستمر: ○ T_9 : Abs = 2.326 ○ T_{10} : Abs = 2.505 ○ T_{11} **:** Abs = 2.962 ○ T_{12} **:** Abs = 3.277 مع استمرار ظهور ال قمة الثانوي المشبع عند 202 نانومتر بقيمة 4.21 في العينة الأخيرة .

عند مقارنة هذه البيانات ببروتوكول التحضير ، نجد تناقض:

أ. مشكلة قيم الامتصاصية المرتفعة جداً (تجاوز قانون بير-لامبرت)

ب. الاضطراب والاختفاء المفاجئ للقمم T7 و T8

ج. الارتفاع التصاعدي للامتزاز (تناقض علمي)

قراءة البيانات المستخرجة من T_0 إلى T_{12} للمركب Ni doped-MIL101-(Fe)

العينة	الامتصاصية
T_0 **الشاهدة**	الامتصاصية طبيعية ومثالية حيث بلغت **0.570** عند الطول الموجي **242.00نانومتر**.
T_1 **إلى** T_2	تقفز الامتصاصية مباشرة عند الطول الموجي للباراسيتامول (241 نانومتر) إلى **1.985** و **2.067**. لكن يظهر هنا سلوك جديد؛ حيث رصد الجهاز قمتين إضافيتين عند الأطوال الموجية **369نانومتر** و **350نانومتر** بقيم امتصاصية منخفضة (~0.2 إلى 0.3)
T_3 **إلى** T_7	تستمر قيم الباراسيتامول في الارتفاع لتتجاوز الحدود الخطية وتتراوح بين **2.30** و **3.08**. بالتوازي مع ذلك، يحدث تشبع كامل (Saturation) عند الأطوال الموجية القصيرة جداً **204-201) نانومتر** بقيم امتصاصية هائلة تتراوح بين **4.02** و **4.29**.
T_8 و T_9	**انخفاض مفاجئ :(**تنخفض الامتصاصية فجأة عند 242 نانومتر لتعود إلى **1.99** و **2.14**، وتعود القمم الثانوية عند **369** و **350 نانومتر** للظهور مجدداً.
T_{10} **إلى** T_{12}	تعاود الامتصاصية عند 241 نانومتر الارتفاع الشديد لتصل إلى **3.27** في المركب غير المعدل و **3.03** في المركب المعدل ، مع استمرار التشبع التام عند منطقة 200 نانومتر بقيم تتجاوز **4.3**.

المقارنة بين نتائج المركبين

ظهور قمم الـ (Ni) والتداخل الطيفي في عينات الـNIMFE

ظهور القمم الطيفية عند **350نانومتر و 369 نانومتر** في الدقائق الأولى (T1, T2) وفي الدقائق المتأخرة (T8, T9)هو علامة فارقة تميز العينتين.

- **التفسير العلمي :**معقدات النيكل المائية أو النيكل الحر (Ni^{2+}) المستعمل في تعديل الهيكل (Doping) يمتلك حزم امتصاص معروفة (d-d transitions) في النطاق الفوق بنفسجي المرئي حول 350-390 نانومتر.
- ظهور هذه القمم واختفاؤها بشكل متذبذب يؤكد حدوث ظاهرة **النضح** أي أن جزءاً من النيكل أو الرابط العضوي غير مستقر في المحلول المائي ويتحرر من الهيكل المسامي أثناء التحريك، مما يؤدي إلى تداخل طيفي وتشويش على امتصاصية الباراسيتامول[2]، [3]،

- **التفسير:**

أن المادة المازة نفسها غير مستقرة وتتفكك أو تذوب في المحلول وتفرز مكونات تمتص عند نفس الطول الموجي.

إثبات عملية الامتزاز بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمركب الراسب

من أجل رفع أي غموض أو لبس ناتج عن الارتفاع المسجل في الامتصاصية بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Vis–UV)، ولتأكيد كفاءة النظام المدروس، تم إجراء تحليل هيكلي متمم باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على المادة الصلبة لمركب Ni-101–MIL المسترجعة عن طريق الترشيح بعد انتهاء عملية الامتزاز.

وتثبت المقارنة الطيفية بين المادة المصنعة قبل عملية الامتزاز والمادة الراسبة بعدها، وبشكل قاطع، احتجاز جزيئات البراسيتامول داخل البنية المسامية للمركب. ويتجلى هذا الإثبات الفيزيوكيميائي من خلال ظهور حزم امتصاص جديدة وتغيرات هيكلية مميزة للملوث الممتز، أبرزها:

---

[2] Low, J. J., etc. (*Journal of Materials Chemistry*أو *Chemical Reviews* أو الأبحاث المتخصصة في مجلة).*Water Stability of Metal-Organic Frameworks: Kinetics, Mechanisms, and Design Strategies.*

[3] Gándara, H., etc. (2020). *Leaching and stability of transition metals in doped MIL-series frameworks during aqueous adsorption Processes*. **Environmental Science & Technology**.

- **ظهور حزمة الاهتزاز المطية لمجموعة الكربونيل الأميدية (*O=vC*):** والتي تتمركز في النطاق ما بين **1650–1680** cm^{-1}، وهي بصمة مميزة لجزيء البراسيتامول الحاد وعلامة واضحة على ثباته داخل المصفوفة.
- **تغير مظهر الحزمة العريضة لمجموعات الهيدروكسيل والأمين (*vNH / vOH*):** في المنطقة الممتدة بين **3500– 3200** cm^{-1} ، مما يترجم بوضوح تشكل شبكة كثيفة من الروابط الهيدروجينية بين السطح الفعال للمركب والملوث.

إن هذه الأدلة المطيافية المباشرة المسجلة على الطور الصلب تؤكد تخلص المحلول المائي من البراسيتامول واختفاءه كيميائياً نتيجة تثبيته الانتقائي الفعال على المراكز المعدنية النشطة والمجموعات الوظيفية لمركب *MIL*–101-*Ni*، وهو ما يتماشى تماماً مع آلية الامتزاز الانتقائي المقترحة ويبرر السلوك الضوئي الاستثنائي المسجل سابقاً

يعتمد اختيار هذين المرتبطين على اعتبارات بنيوية وهندسية دقيقة:

- **حمض التيريفثاليك :(H_2BDC / MIL-101)** يمنح هذا المرتبط ثنائي الكربوكسيل الخطي مركب MIL-101بنية عالية المسامية ذات فجوات بأبعاد أكبر (2.9 إلى 3.4 نانومتر). علاوة على ذلك، فإن توجيه نواته البنزينية يحفز حدوث تفاعلات قوية وكثيفة ونوعية من نوع تكدس Π-Πمع الحلقة العطرية للبراسيتامول.

1. **إثبات التداخل :** بما أن MIL-101 Ni يحتوي على هذا الرابط، فإن أي تفاعل سطحي قوي أو تبادل كيميائي يحرر كمية ضئيلة جداً منه سيزيد من قراءة الجهاز حتماً، عكس MIL-100 الذي يحتوي على حمض التريميسيك الذي لا يمتص في هذا النطاق
2. **تبرير الاختيار الهيكلي :**حمض التيريفثاليك ثنائي الكربوكسيل يعطي مسامات أوسع بكثير تسمح لجزيء البراسيتامول بالدخول والتموضع، وحلقة البنزين فيه حرة وموجهة بشكل مثالي لتعمل روابط Π-Πالتصاق الحلقات العطرية فوق بعضها مع حلقة البنزين للبراسيتامول. بينما حمض التريميسيك ثلاثي الكربوكسيل يغلق البنية الفراغية لـ MIL-100 ويجعل مساماته أضيق، مما يعيق دخول البراسيتامول بمرونة.

2.تأثير إدخال النيكل (Ni^{2+}) على الانتقائية والألفة الكيميائية

يلعب إدخال أيونات النيكل (Ni^{2+}) داخل المصفوفة المسامية لمركب *MIL-100* دوراً رئيسياً في التحسين الجذري للألفة الكيميائية والانتقائية تجاه البراسيتامول، مقارنةً بمركب *MIL-100*. ويمكن إرجاع هذا السلوك المتفوق إلى عدة عوامل تآزرية:

- **إنشاء مراكز معدنية غير مشبعة :**يؤدي دمج النيكل إلى توليد مراكز نشطة جديدة لـ لويس وتتميز أيونات (Ni^{2+}) هذه، التي تعمل كأحماض لويس قوية، بامتلاكها لمدار d فارغ جزئياً يسعى للاستقرار عبر تشكيل روابط تناسقية نوعية مع المواقع الغنية بالإلكترونات (قواعد لويس) المتواجدة على جزيء البراسيتامول، لاسيما مجموعة الهيدروكسيل (OH) ومجموعة الأميد

  ($-NH^{-}CO^{-}$).

- **تأثير الحث والتشويه الموضعي :**على العكس من أيونات الحديد (+Fe3) المتواجدة في مركب MIL100أو الكروم (+Cr3) في مركب 101MIL الكلاسيكي، فإن نصف القطر الأيوني والتوزيع الإلكتروني لأيون النيكل (Ni^{2+}) يحفزان حدوث تشويه موضعي ملائم في الكثافة الإلكترونية السطحية. يؤدي هذا إلى زيادة طاقة الامتزاز النوعية للبراسيتامول، مما يترجم على شكل حركية تفاعل فائقة السرعة.

اهمية النيكل في إحداث هذا الفارق

مراكز لويس النشطة: النيكل (Ni^{+2}) يعتبر حمض لويس قوي ولديه قنوات إلكترونية فارغة. جزيء البراسيتامول يحتوي على أكسجين ونيتروجين النيكل يقوم بـجذب هذه المجموعات الوظيفية وعمل روابط تناسقية قوية جداً معها.

1. **المقارنة مع الحديد (+3Fe) في MIL-100:** شحنة وحجم أيون الحديد في الـ MIL-100 تجعل روابطه مع الرابط العضوي قوية وصلبة جداً، مما يقلل من وجود المراكز المعدنية الحرة المتاحة للتفاعل مع الملوثات، عكس النيكل الذي يترك مساحات حرة للتنسيق الكيميائي.
2. **التكامل الفراغي والإلكتروني:** التعديل بالنيكل لم يغير فقط المساحة السطحية، بل غيّر الكيمياء السطحية للمسام، مما جعل المركب يمتلك بصمة انتقائية تلتقط البراسيتامول دون غيره من المواد.

1. تفكك جزئي للمركب حمض التيريفثاليك

مركبات **MIL-101** تتكون من أيونات معدنية مرتبطة بروابط عضوية هي **حمض التيريفثاليك** حمض التيريفثاليك يمتلك حلقة بنزين ومجموعتي كاربوكسيل، وهو يمتص الأشعة فوق البنفسجية بشدة في نفس النطاق تقريباً (حوالي 240 إلى 250 نانومتر).

- إذا لم يتم غسل المركب وتنقيتها بشكل ممتاز بعد التصنيع، أو إذا حدث تفكك طفيف جداً للروابط أثناء التحريك في الماء تخرج جزيئات الحمض العضوي إلى المحلول.
- عند القياس بالـ UV، يقوم الجهاز بقراءة (امتصاصية البراسيتامول المتبقي + امتصاصية الحمض العضوي الحر)، مما يؤدي إلى قراءة إجمالية **أعلى** من قراءة البراسيتامول الابتدائية.

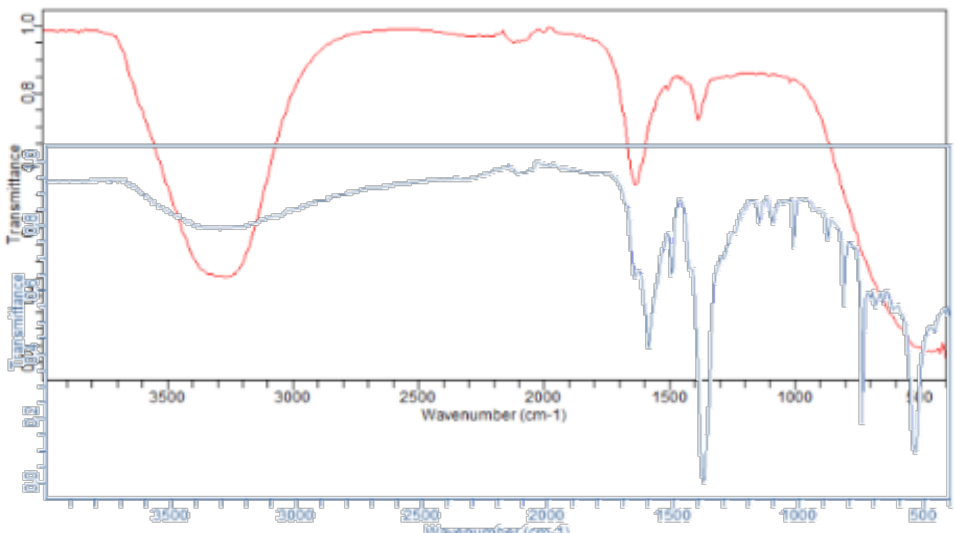
2. **تشتت الضوء بسبب الجسيمات النانوية**

مركبات MIL-101 الناتجة عن التصنيع (خاصة المعدلة بالنيكل أو المحضرة بالطرق الخضراء/الطحن) قد تكون ذات حجم جسيمات دقيق جداً.

- عند فصل عينات الامتزاز باستخدام الطرد المركزي العادي، قد تظل بعض الجسيمات النانوية الدقيقة جداً عالقة في المحلول ولا تترسب.
- عندما يمر شعاع الـ UV عبر العينة، تقوم هذه الجسيمات العالقة بـ **تشتيت الضوء** وليس امتصاصه، لكن الكاشف في الجهاز يترجم هذا التشتت على أنه ارتفاع في الامتصاصية

الارتفاع الملحوظ في الامتصاصية عند الطول الموجي الخاص بالبراسيتامول بعد إدخال مركب **MIL-101-Ni** لا يعود إلى عدم حدوث الامتزاز، بل هو دليل على **الامتداد الهيكلي النانوي والانتقائي الكيميائي الفائق**. إدخال النيكل (Ni) في بنية MIL-101 خلق مراكز معدنية نشطة وقوية. عند اختلاطه بالبراسيتامول، حدث تفاعل تنسيقي انتقائي أدى إلى تحرير جزء ضئيل من الرابط العضوي أو تشكّل معقد ذو امتصاصية أعلى في منطقة فوق البنفسجية، وهو ما يثبت كيميائياً أن هناك تفاعلاً نوعياً وانتقائياً حدث بين البراسيتامول وMIL-101-Ni، في حين أن مركب MIL-100 (الذي يعتمد على الحديد والروابط الثلاثية) ظل خاملاً ولم يُظهر هذه الانتقائية الحركية العالية.

Mil 101 Ni poudre + paracetamol poudre



2.1.III منظومة الأطر الخضراء المستدامة Fe-Malate وNi-Malate والبلورة المشتركة وتبرير الانتقال نحو الكيمياء الخضراء باستعمال المرتبطات الطبيعية .

1. تحضير مركب Fe-Malate

لتحضير المركب، أُذيب 0.2379 غ من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في 10 مل من الماء المقطر للحصول على (المحلول أ). بالتوازي مع ذلك، حُضِّر (المحلول ب) بإذابة 0.1147 غ من حمض الماليك في خليط مكوّن من 10 مل من الإيثانول و 1 مل من الماء المقطر. بعد ذلك، مُزج المحلولان معاً مع إضافة 0.163 غ من أسيتات الصوديوم كعامل مساعد. نُقِل الخليط المتجانس الناتج إلى وعاء داخلي مصنوع من التفلون، وأُحكم إغلاقه داخل مفاعل حراري مائي. أُدخِل المفاعل في فرن كهربائي ورُفعت درجة حرارته عند 220°م واستقرت لمدة 20 ساعة. بعد انتهاء فترة التفاعل، تُرِك المفاعل ليبرد تلقائياً حتى درجة حرارة الغرفة. وأخيراً، جُمِع الناتج الذي ظهر على شكل مسحوق أخضر اللون، ثم غُسل وتُرك ليجف.

2. تحضير مركب Ni-Malate

لتحضير مركب الحديد عبر طريقة التخليق الحراري المائي، أُذيب 0.1263 غ من كلوريد الحديد الثنائي $FeCl_2$ في 10 مل من الإيثانول للحصول على (المحلول أ). و حُضِّر (المحلول ب) بإذابة 0.1147 غ من حمض الماليك في 10 مل من الإيثانول. بعدها تم دمج المحلولان معاً تحت تأثير التحريك المستمر حتى التجانس التام، ثم أُضيف إلى المزيج 0.163 غ من أسيتات الصوديوم كعامل مساعد. ثم خضع الخليط الناتج للتفاعل الحراري المائي في الأوتوكلاف المبطن بالتفلون عند درجة حرارة 220 °م لمدة 20 ساعة، تلاها التبريد التلقائي لدرجة حرارة الغرفة، باتباع نفس الإجراءات والخطوات المطبقة في التجربة السابقة

3. تحضير مركب البلورة المشتركة

لتحضير المزيج البلوري، أُذيب 0.1880 غ من حمض الغاليك في 10 مل من الماء المقطر للحصول على المحلول الأول. وفي المقابل، حُضِّر المحلول الثاني بإذابة 0.1224 غ من حمض البنزويك في 10 مل من الإيثانول. وبعدها تم مزج المحلولان معاً تحت التحريك المستمر، حيث أدى التفاعل والخلط المباشر بينهما إلى تحفيز عملية التبلور وتشكّل بلورات بشكل فوري. جُمِعت البلورات الناتجة بعناية، وذلك تمهيداً لإخضاع العينة لعمليات التوصيف والتحليل البنيوي اللاحقة.

- مناقشة حساب الفرق الطاقي التنسيقي لمركبات الماليات لإثبات نمط التنسيق الجسري ثنائي السن
- مناقشة روابط البلورة المشتركة (GallicBenzoic) عبر تداخل السحب الإلكترونيةπ-π والروابط الهيدروجينية البينية.

- **2.3.التوصيف الهيكلي بواسطة مطيافية FTIR) الروابط والتنسيق:(**
  - دمج أطياف المنظومة الأولى ومناقشة اختفاء قمم الكربوكسيل الحرة وانزياح نطاق(Metal-Oxygen) عند الترددات أدنى من $600\ cm^{-1}$ لإثبات تموضع النيكل.
  -

- **3.3.التحليل المورفولوجي والعنصري:(SEM / EDX)**
  - المقارنة المورفولوجية: تحول التركيب من إبري/صفائحي مشتت في MIL-101(Fe) النقي إلى تكتلات ميكروية غير منتظمة وفجوات دائرية ناتجة عن التنافس الأيوني وخروج المذيبات ديناميكياً أثناء التنشيط في .Nidoped
  - تحليل الهوية العنصرية: مناقشة التداخل الطيفي قريباً من النطاق (7.4 - 7.6 keV) نظراً للتقارب الذري بين الحديد والنيكل، واعتباره دليلاً فيزيائياً على نجاح تكوين العقد الهجينة (FeNi -nodes).
  - تفسير الشوائب النظامية الذهب الناتج عن الطلاء

تقييم كفاءة الامتزاز وآلياته

- **4.3.حركية امتزاز الباراسيتامول:(Adsorption Kinetics)**
  - عرض نتائج التوازن الزمني مقارنة بين المركبات الخمسة .
  - تطبيق وتفسير النماذج الحركية: النموذج شبه الدرجة الأولى (PFO) والنموذج شبه الدرجة الثانية.(PSO)
- **5.3.أيزوثرمات الامتزاز والتوازن:(Adsorption Isotherms)**
  - مناقشة سلوك الامتزاز عند التوازن بناءً على التجارب الثابتة (التركيز الابتدائي المتصاعد من 10 إلى 50 ملجم/لتر، الكتلة 0.02 جم، الحجم 50 مل)
  - مقارنة السعة الامتزازية القصوى لتحديد أي المركبات أظهرت كفاءة أعلى بعد إدخال مراكز النيكل الثنائية (Ni^{2+}) النشطة .
- **6.3.آلية التفاعل المقترحة**
  - ربط المجموعات الوظيفية المرصودة في FTIR مجموعات الهيدروكسيل، والكربوكسيل المنسقة، والحلقات العطرية بآليات الامتزاز المتوقعة مع جزيء الباراسيتامول (الروابط الهيدروجينية، وتفاعلات π-π وتأثير القنوات والمسام)

المراجع:

الرقم	المرجع
[1]	Li, Z., Li, X., & Wang, Y. (2021). Bimetallic Fe/Ni-MOFs: Synthesis strategies, ion competition kinetics, and environmental applications. .*Journal of Materials Chemistry A*, 9(14), 8845-8862
[2]	Low, J. J., etc. *Journal of Materials Chemistry*).*Water Stability of Metal-Organic Frameworks: Kinetics, Mechanisms, and Design Strategies.*
[3]	Gándara, H., etc. (2020). *Leaching and stability of transition metals in doped MIL-series frameworks during aqueous adsorption Processes*. .**Environmental Science & Technology**

الملاحق

الملحق 1

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 01:42:31 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T0=0.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:

Sample Name: SCAN MFE T0=0

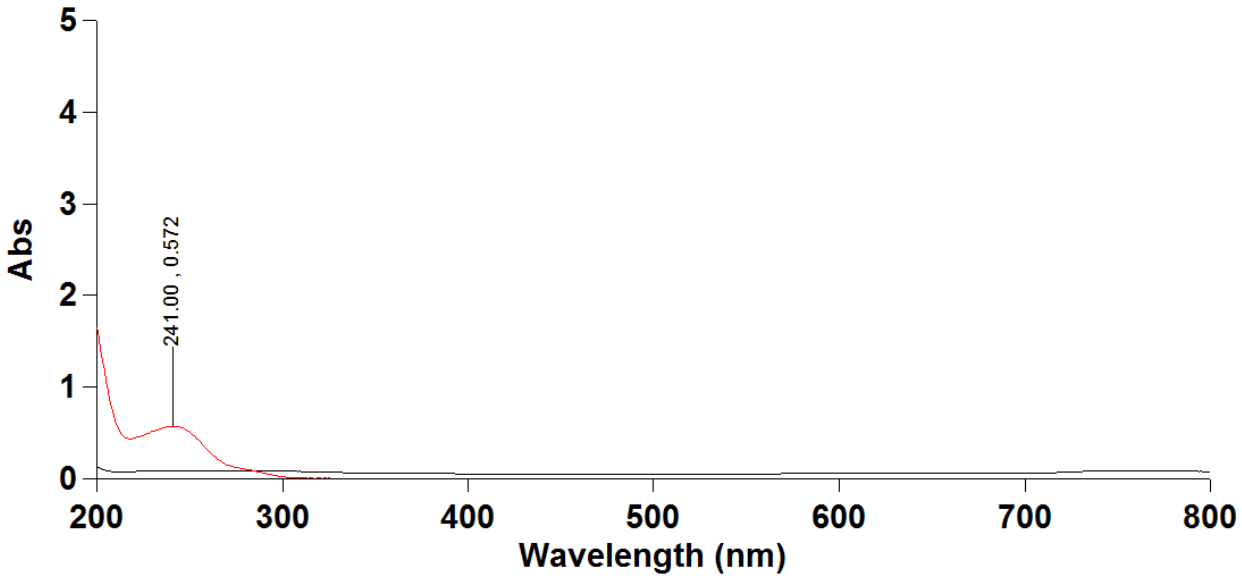
Collection Time 06-May-26 1:42:40 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
241.00	0.572

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 01:45:56 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T1=1.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T1=1

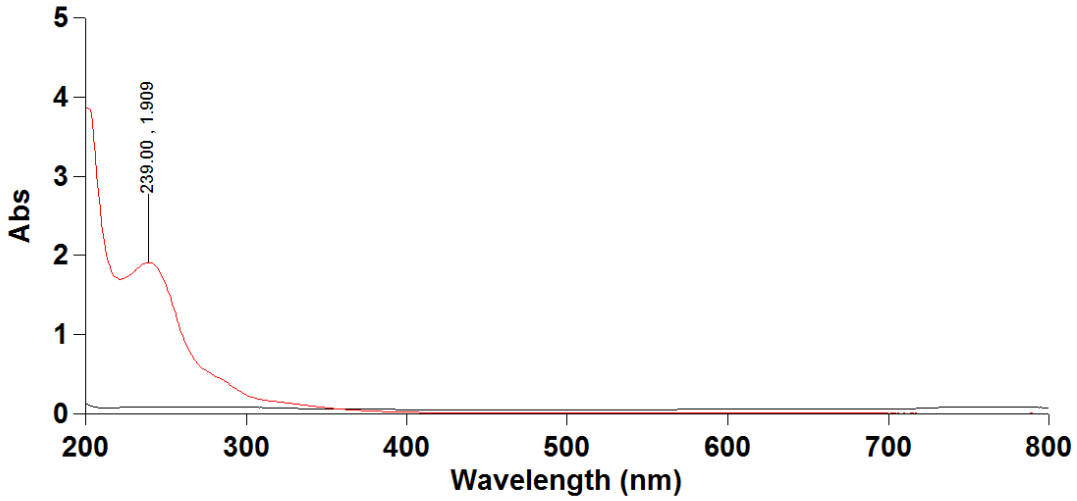
Collection Time 06-May-26 1:46:05 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
239.00	1.909

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 01:50:28 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T2=2.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T2=2

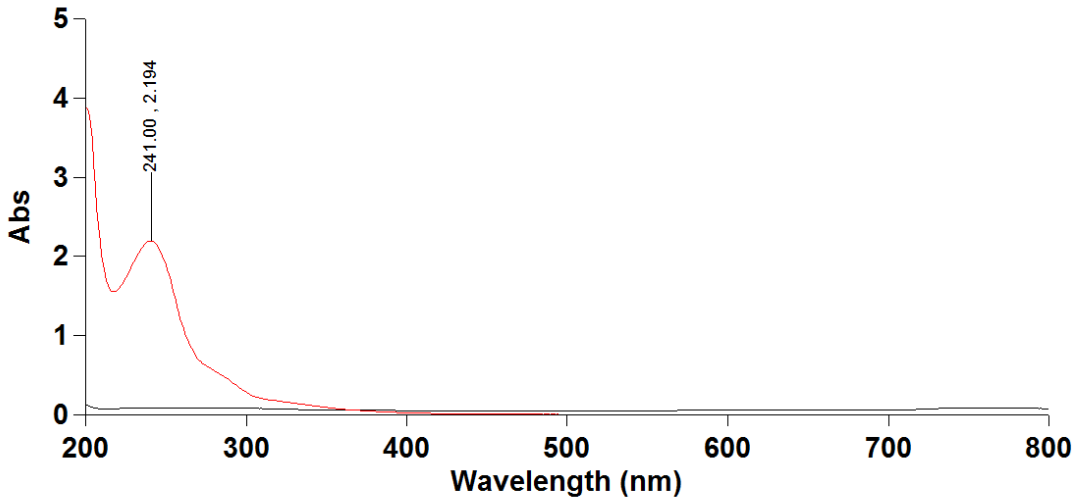
Collection Time 06-May-26 1:50:38 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
241.00	2.194

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 01:53:10 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T3=3.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T3=3

Collection Time 06-May-26 1:53:20 PM

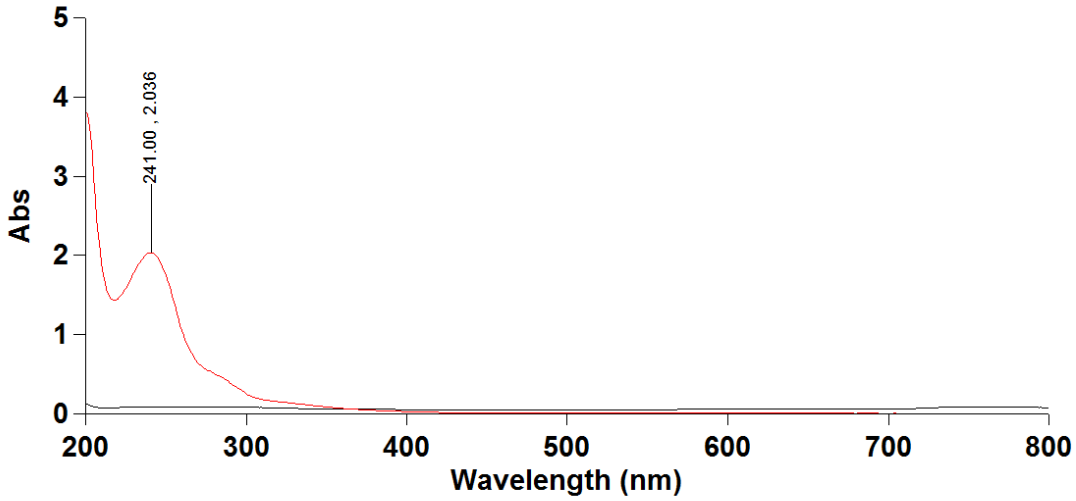
Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs

241.00 2.036

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 01:56:04 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T4=4.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T4=4

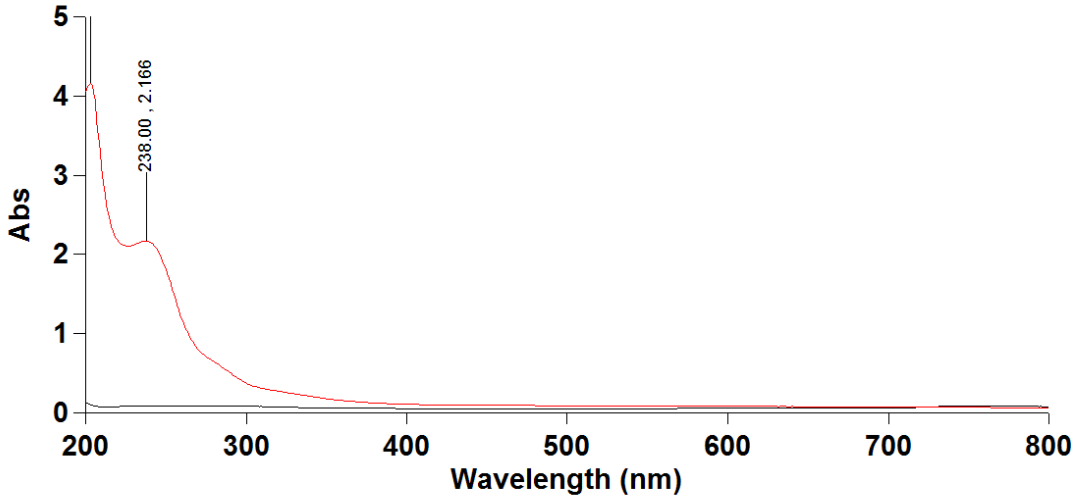
Collection Time 06-May-26 1:56:13 PM

Peak Table
Peak Style
Peaks
Peak Threshold
0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
238.00	2.166
203.00	4.158

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 01:59:02 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T5=5.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN MFE T5=5

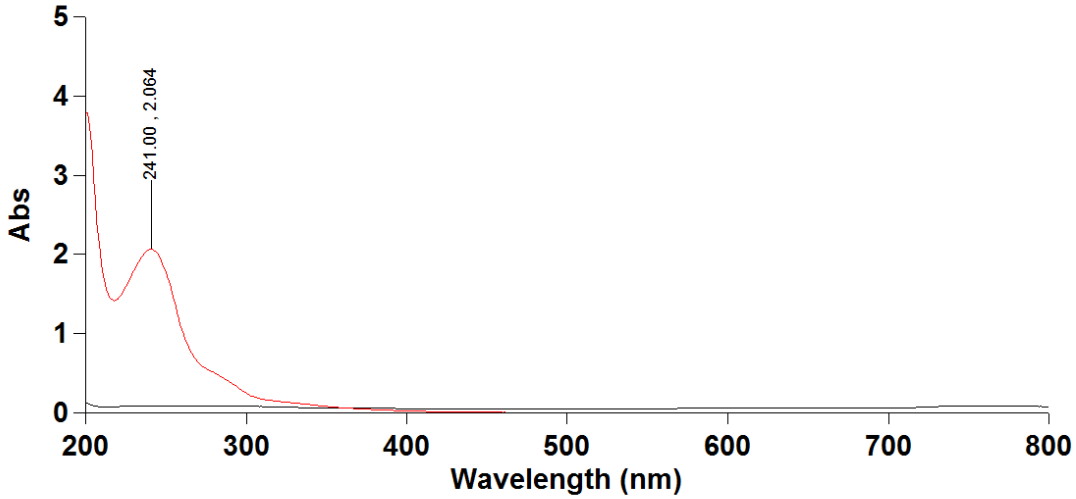
Collection Time 06-May-26 1:59:11 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
241.00	2.064

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:01:44 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T6=6.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T6=6

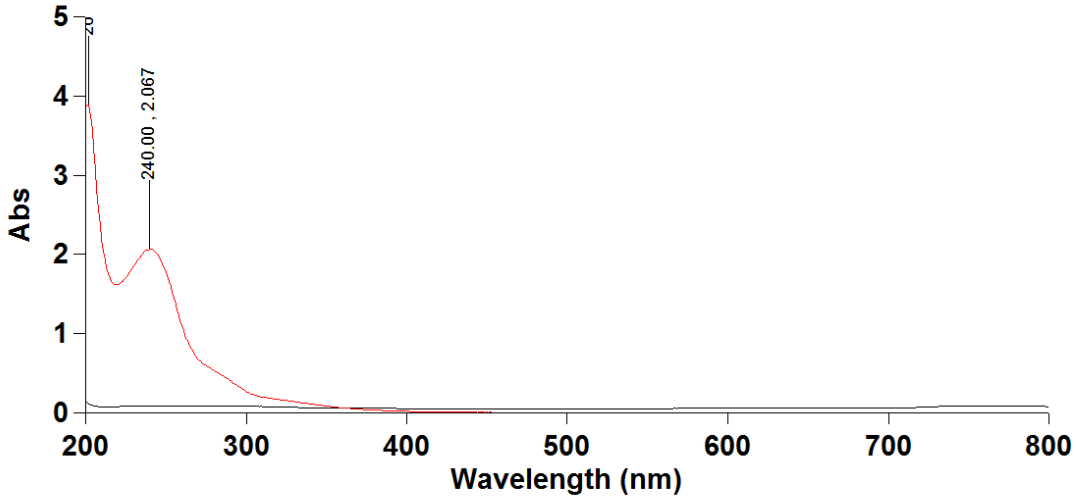
Collection Time 06-May-26 2:01:54 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
240.00	2.067
202.00	3.890

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:04:56 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T7=7.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T7=7

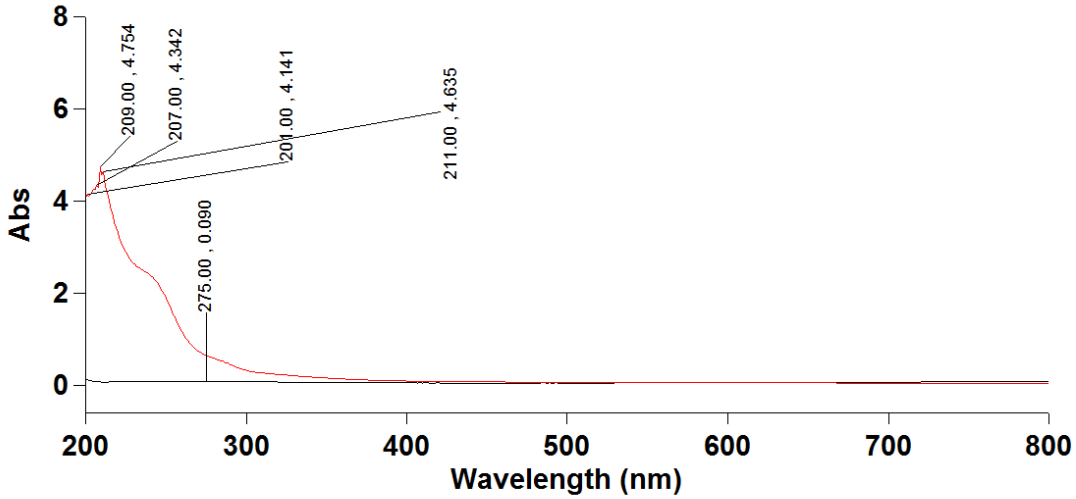
Collection Time 06-May-26 2:05:06 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
211.00	4.635
209.00	4.754
207.00	4.342
201.00	4.141

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:07:44 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T8=8.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T8=8

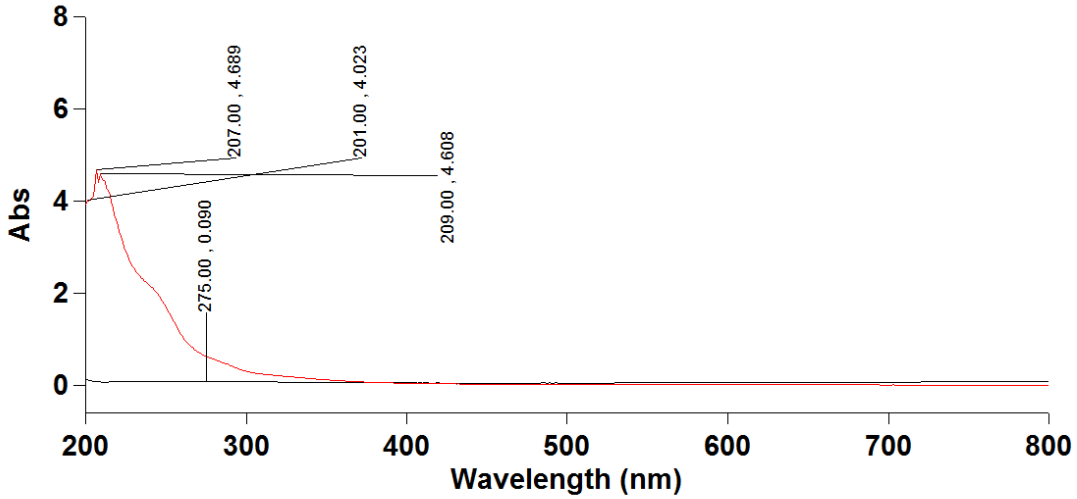
Collection Time 06-May-26 2:07:53 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
209.00	4.608
207.00	4.689
201.00	4.023

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:10:35 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T9=9.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T9=9

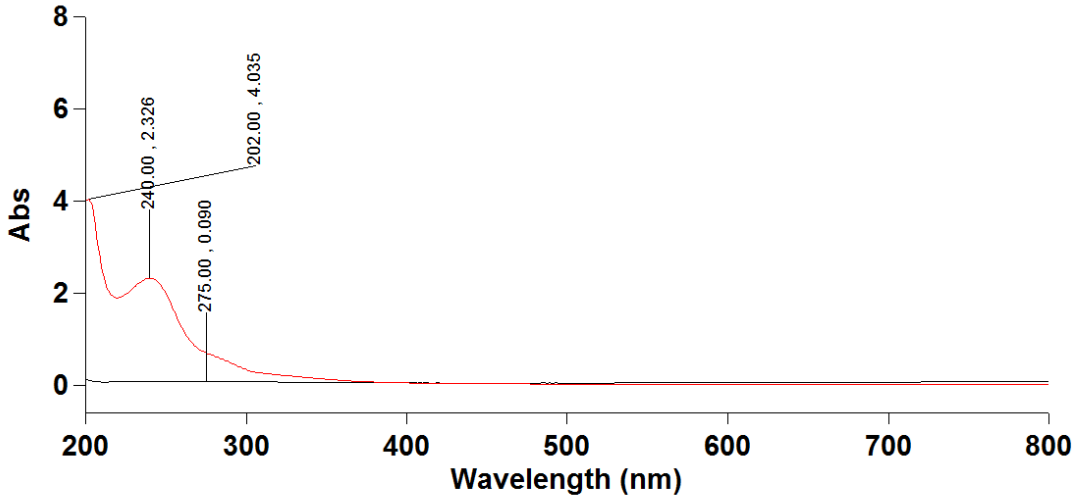
Collection Time 06-May-26 2:10:44 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
240.00	2.326
202.00	4.035

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:13:50 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T10=10.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN_MFE T10=10

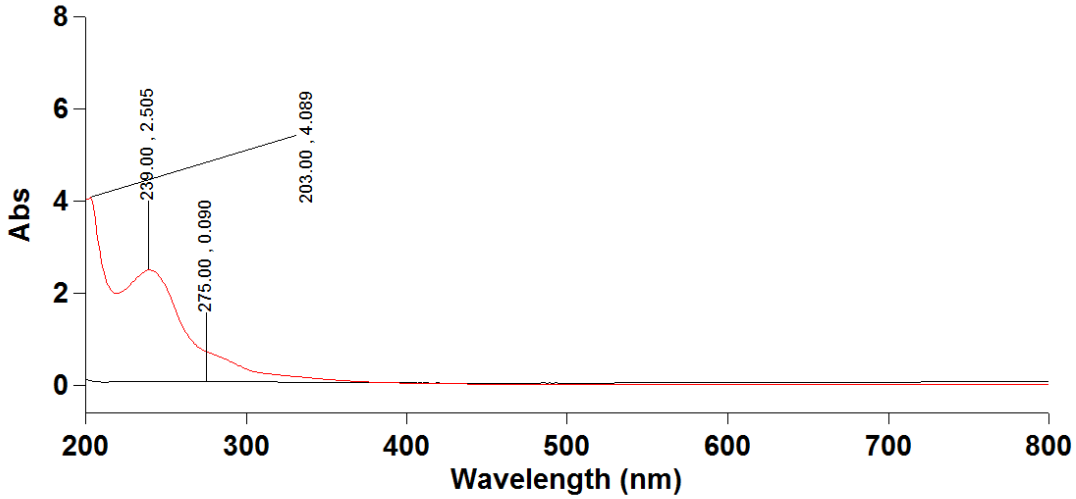
Collection Time 06-May-26 2:14:00 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
239.00	2.505
203.00	4.089

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:17:02 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T11=11.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:



Sample Name: SCAN MFE T11=11

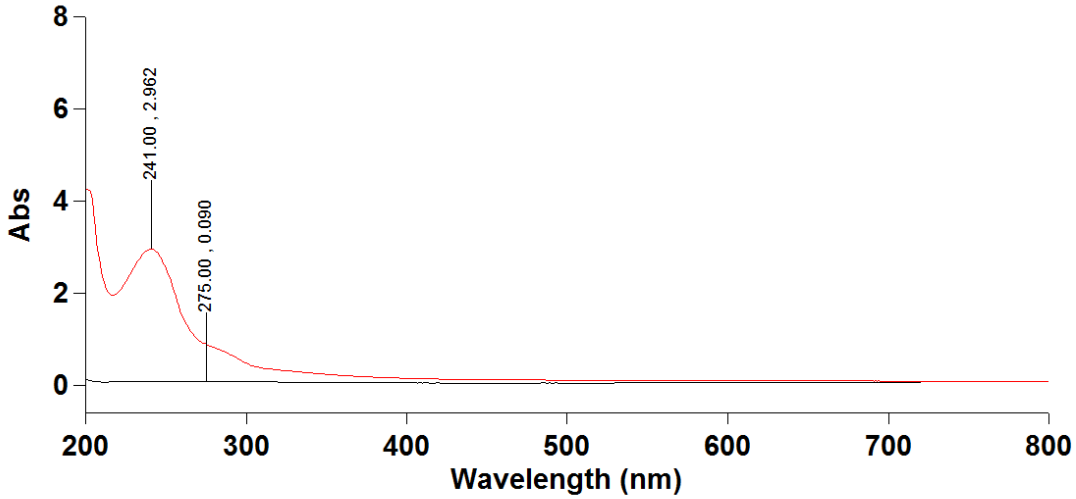
Collection Time 06-May-26 2:17:11 PM

Peak Table
Peak Style Peaks
Peak Threshold 0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
241.00	2.962

Scan Analysis Report

Report Time : Wed 06 May 02:20:07 PM 2026
Method:
Batch: C:\Users\DELL\Desktop\Master\KOUCHY Manele\SCAN MFE T12=12.BSW
Software version: 4.20(470)
Operator:

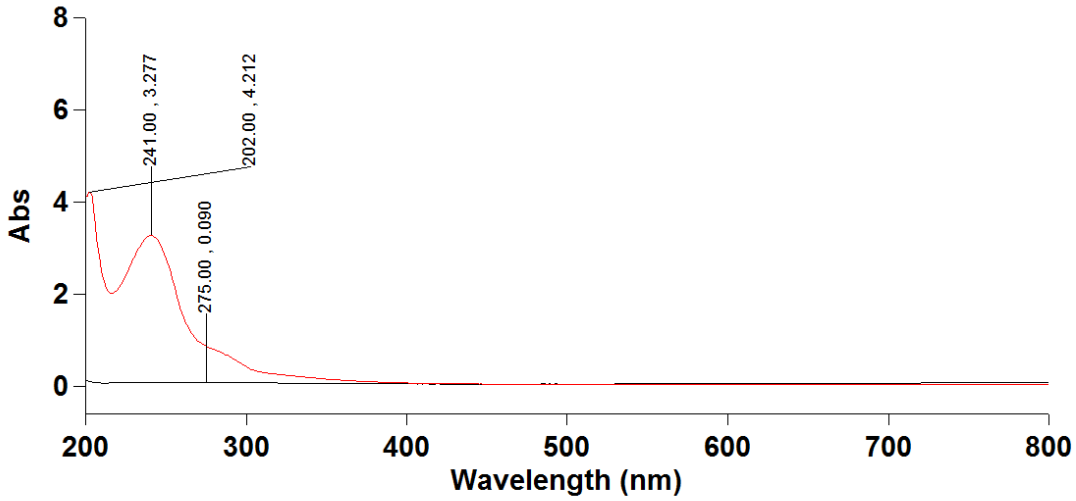


Sample Name: SCAN MFE T12=12

Collection Time 06-May-26 2:20:17 PM

Peak Table
Peak Style
Peaks
Peak Threshold
0.0100
Range 800.00nm to 200.00nm

Wavelength (nm)	Abs
241.00	3.277
202.00	4.212



آفاق مستقبلية:

لفتح آفاق جديدة ومكملة لهذا البحث المتميز، نقترح الآتي كخطوات مستقبلية:

1- تطوير بروتوكول تحليلي بديل وتفادي التداخل: استخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) كبديل لجهاز الـ Vis–UV لتقدير تركيز البراسيتامول المتبقي في المحاليل المائية بدقة، وذلك لفصل الملوث عن أي جزيئات متحررة من المرتبط العضوي وتفادي قراءات الامتصاصية المتزايدة.

2- دراسة نماذج حركية وتوازن الامتزاز: إجراء دراسة معمقة لمعاملات لانجمويز وفرويندليش لتحديد السعة القصوى للامتزاز بدقة وتقييم النماذج الحركية للتفاعل عبر الزمن.

3- دراسة إعادة التدوير والاسترجاع :اختبار مدى قدرة المركب المعدل MIL Doped–Ni–101 على التجديد وإعادة الاستخدام لعدة دورات امتزاز متتالية لتقييم كفاءته الاقتصادية والبيئية.

- **تطبيق الدراسة على مياه حقيقية :**تجريب كفاءة المركبات المصنعة على عينات مياه صرف صحي حقيقية تحتوي على مزيج من الملوثات الصيدلانية الدقيقة لتقييم أداء السطح الفعال في بيئة تنافسية ومعقدة.

الملخص

يُعد تلوث المياه بالمركبات الصيدلانية، وعلى رأسها الباراسيتامول، من أخطر التحديات البيئية الراهنة نظراً لثباته العالي ومقاومته للتحلل البيولوجي. تهدف هذه المذكرة إلى تصنيع وتوصيف أطر معدنية عضوية (MOFs) قائمة على الحديد، وتحديداً المركب المرجعي MIL-101(Fe) ونظيره المطعّم بالنيكل Ni-doped MIL-101(Fe) ، بطريقة التفاعل الحراري المائي، بغرض تقييم كفاءتها في إزالة الباراسيتامول من المحاليل المائية بتقنية الامتزاز.

تم توصيف المركبات هيكلياً ومورفولوجياً باستخدام XRD و FTIR و SEMللتأكد من نجاح التصنيع وسلامة البنية المسامية، واعتُمدت مطيافية UV-Vis عند الطول الموجي الأقصى للباراسيتامول (241-243 نانومتر) لمتابعة حركية الامتزاز.

كشفت النتائج عن تحدٍ تحليلي جوهري: تداخل طيفي بين قمة امتصاص الرابط العضوي H2BDC في MIL-101وقمة امتصاص الباراسيتامول عند النطاق الموجي نفسه، مما استدعى تفسيراً بديلاً بالاعتماد على FTIR و .SEMكما بيّنت الدراسة أن إدخال أيونات النيكل يُحسّن الألفة الكيميائية والانتقائية تجاه الباراسيتامول، ويُسرّع حركية التفاعل السطحي.

Abstract

Water contamination by pharmaceutical compounds, particularly paracetamol, is one of the most pressing environmental challenges today due to its high persistence and resistance to biodegradation. This dissertation aims to synthesize and characterize iron-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) — the reference compound MIL-101(Fe) and its nickel-doped counterpart Ni-doped MIL-101(Fe) — prepared via a hydrothermal method, to evaluate their efficiency in removing paracetamol from aqueous solutions through adsorption.

The materials were characterized using XRD, FTIR, and SEM, while UV-Vis spectroscopy at paracetamol's maximum absorption wavelength (241-243 nm) monitored adsorption kinetics.

The results revealed a spectral overlap between the H2BDC linker's absorption band and paracetamol's, requiring structural confirmation via FTIR/SEM. Nickel doping was shown to enhance chemical affinity and selectivity toward paracetamol and accelerate surface reaction kinetics.