



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان
كلية التربية الاساسية
قسم العلوم العامة



دراسة بعض الخصائص الكهروكيميائية والفيزيائية لجسيمات الالبتايت وأكاسيد
الحديد النانوية المحضرة مختبرياً وتقييم كفاءتها في إزالة بعض ملوثات التربة
والمياه

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية الاساسية / جامعة ميسان
كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في العلوم العامة
(علوم عامة تخصصية)

من قبل الطالبة

ريام سعد الدين علي جاسم

بكالوريوس العلوم العامة/الفيزياء

بإشراف

أ.د.حيدر غازي لازم

أ.د. هاشم حنين كريم

التوصية

نشهد بأن اعداد هذه الرسالة (دراسة بعض الخصائص الكهروكيميائية والفيزيائية لجسيمات الالبتايت وأكاسيد الحديد النانوية المحضرة مختبرياً وتقييم كفاءتها في إزالة بعض ملوثات التربة والمياه) قد جرى تحت إشرافنا في قسم العلوم العامة / كلية التربية الأساسية / جامعة ميسان ، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في العلوم العامة / العلوم العامة التخصصية .

المشرفين

أ.د.حيدر غازي لازم
قسم العلوم العامة

أ.د.هاشم حنين كريم
قسم العلوم العامة

مصادقة رئيس القسم

بناءً على الشروط والتوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

أ.د.هاشم حنين كريم

رئيس قسم العلوم العامة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
(فَرِحِينَ بِمَا آتَاهُمُ اللَّهُ مِنْ فَضْلِهِ)

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

سورة العمران - آية 170

الإهداء...

(وَأَخِيرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

- إلى من شرفني بحمل اسمه معلمي الاول وقُدوتي في الحياة (أبي) رحمه الله تعالى.

- إلى ثمرة الخير والتضحية والعطاء اللامحدود والتي ساندتني في رحلتي إلى الشفاه التي اكثرت لنا الدعاء كلما نطق (أمي الغالية) اطال الله في عمرها.

- إلى سندي في الحياة (اخوتي الاعزاء)

- إلى كل من علمني حرفاً طيلة مدة الدراسة من التعليم التحضيري الى الجامعي أساتذتي الكرام

- إلى كل من ساهم وله فضل بالمساعدة بطريقة أو بأخرى في حياتي الدراسية زملائي وزميلاتي

الباحثة: مريام سعد الدين علي

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي هدانا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وعلى آله وصحبه اجمعين.

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى المشرفين الافاضل (الأستاذ الدكتور هاشم حنين كريم) و (الأستاذ الدكتور حيدر غازي لازم) على ما قدموه من دعم علمي وتوجيهاتٍ دقيقة، وعلى اهتمامهم الكبير ومتابعتهم المستمرة وملاحظاتهم القيمة التي كان لها أثر كبير في انجاز هذا العمل على اتم وجه.

اتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أساتذة الدراسات العليا كافة في قسم العلوم العامة لعطائهم المستمر طيلة فترة دراستي. كما اتقدم بجزيل الشكر الى موظفين قسم العلوم العامة /كلية التربية الأساسية .

وخالص الشكر والامتنان لعائلتي لمساعدتهم وتشجيعهم لي في الدراسة

ولا أنسى الشكر والعرفان إلى كل من كان عوناً لي في بحثي هذا وإلى زملائي وزميلاتي.

الباحثة

ريام سعد الدين علي

الخلاصة

يعد التلوث البيئي من اخطر التحديات البيئية التي تواجه العالم اليوم خصوصاً مع تزايد الملوثات في المياه والتربة بسبب التأثيرات الصحية الناجمة عن مايسببه من ملوثات سامة وخطرة. في هذه الدراسة تم تحضير اكاسيد الحديد النانوية بطريقة التخليق الكيميائي chemical synthesis تحت ظروف محددة من درجة التفاعل ودرجة الحرارة وهي (الفريهايدرايت والجيوتايت والهيمايتايت) ، وأجريت سلسلة من التجارب المختبرية بهدف التعرف على الخصائص الشكلية والبلورية وخصائص السطوح التي تضمنت الشحنات السطحية ونقطة التعادل الكهربائية لمواد اكاسيد الحديد وهيدروكسي الاباتايت النانوي فضلاً عن اختبار كفاءة المعادن أعلاه في إزالة النيكل والكاديوم من التربة والمياه ويمكن ايجاز نتائج الدراسة بما يأتي:

1- تحضير اكاسيد الحديد النانوية من خلال اذابة كمية من نترات الحديدك المائية بتركيز (0.2 M) عند درجة حرارة 70°C مع الرج السريع والمستمر ، يترك 10 دقائق للاتزان وبعد ذلك ثم يبرد انيا في داخل الثلجة ، يوضع في أكياس الديلزة داخل وعاء كبير يحتوي على الماء اللايوني وتتم عملية تبديل الماء كل 12 ساعة إلى أن يتغير الـ pH من 1 الى 6 يبدأ خلالها الفريهايدرايت بالترسب. جمع قسم منه في قناني بلاستيكية وحفظت في حرارة المختبر ، اما الجزء المتبقي فتم استخدامه في تحضير الجيوتايت من خلال اتباع الخطوات نفسها عند الـ pH= 3 والهيمايتايت عند الـ pH=9.5 .

2- دراسة الخصائص الفيزيائية والتركيبية والسطحية للمواد المحضرة :

A- تم تشخيص الجسيمات النانوية المحضرة باستخدام تقنية Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) وظهرت التحاليل الطيفية وجود المجاميع الفعالة المميزة مثل اواصر (O-H) و(Fe-O) مما يؤكد نجاح عملية التحضير

B- تم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية X-ray Diffraction(XRD) لغرض تشخيص معادن الاكاسيد النانوية المحضرة والهيدروكسي الاباتايت، وظهرت النتائج قمم حيود مميزة .

C- تم تشخيص المواد النانوية باستخدام المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy(SEM) اظهر (الفريهيدريت) أن الجسيمات ذات شكل غير منتظم ومتنوعة في الحجم وأن حجم الجسيمات النانوية صغيرة ويبلغ حجمها حوالي (21.40nm) ، أما مادة

(الجوثايت) حيث اظهرت ان الجسيمات ذات بنية نانوية غير منتظمة تأخذ شكل عناقيد غير منتظمة بمتوسط حجم (33.13nm)، أما الهمتايت يتكون من جسيمات نانوية كروية بمتوسط حجم يقارب (17.04) ذات توزيع متجانس ومساحة سطحية عالية، اما مادة (هيدروكسي الاباتايت) تظهر المادة ذات اشكال صفائحية وشبه كروية باحجام نانوية بلغت (32.89nm)، وان البنية البلورية الحادة تعكس تبلور جيد.

D- تم استخدام طيف كاشف الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) لغرض التعرف على التركيب الداخلي ومكونات المواد النانوية المدروسة حيث اظهر قمم مميزة تعود لعنصري الحديد والاكسجين عند قيم طاقة بلغت (7.058,6.40 keV) للحديد ، و(0.52 keV) للاوكسجين حيث تظهر نتائج EDX هيمنة في ذروتي الحديد (Fe) والاكسجين (O) وتتوافق هذه النتائج مع التركيب الكيميائي لأكاسيد الحديد المحضرة. وظهر قمم مميزة لمادة هيدروكسي الاباتايت عند (4.013,3.692keV) تعود لذرة الكالسيوم وظهور قمة تعود لذرة الفسفور عند (2.139,2.014keV) وظهور قمة عند (0.525keV) تعود لذرة الاوكسجين وهذا يؤكد على ان العينة هيدروكسي اباتايت.

3- قياس الشحنات السطحية للمواد النانوية:

تم قياس الشحنات على سطوح معادن أكاسيد الحديد النانوية وهيدروكسي اباتايت باستخدام طريقة منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي وتم تحديد نقطة التعادل الكهربائي Zero point of charge(ZPC) للمواد المدروسة.

4- أجريت تجربة مختبرية لغرض اختبار كفاءة المواد النانوية المدروسة في إزالة العناصر الملوثة، وتم تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نموذج Langmuir ونموذج Freundlich ، حيث اظهرت بعض المواد تطابقاً جيداً مع كلا النموذجين من خلال قيمة معامل التحديد ، في حين انطبق سلوك الامتزاز لبعض المواد المدروسة بشكل أكبر على نموذج Langmuir حسب قيمة معامل التحديد (R^2). كما اظهرت النتائج كفاءة إزالة عالية لمادة هيدروكسي اباتايت اذ بلغت كفاءة الازالة 90% في بعض الحالات. وأيضاً سجل الهيماتايت كفاءة ازالة عالية في بعض الحالات تجاوزت نسبة الازالة 80%.

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الاول /المقدمة		
١	المقدمة	1.1
٣	الهدف من الدراسة	2.1
الفصل الثاني/مراجعة مصادر		
٥	مفهوم التلوث	1.2
٥	انواع الملوثات	2.2
٥	العناصر الثقيلة	1.2.2
٦	تصنيف العناصر الثقيلة	1.1.2.2
٦	مصادر العناصر الثقيلة	2.1.2.2
٧	تأثير العناصر الثقيلة في الكائنات الحية	3.1.2.2
٨	عنصر الكاديوم Cd	4.1.2.2
٩	عنصر النيكل Ni	5.1.2.2
٩	المخاطر البيئية للملوثات	3.2
٩	تلوث الماء	1.3.2
١١	مخاطر تلوث التربة	2.3.2
١٢	مصادر تلوث التربة	1.2.3.2
١٣	مخاطر تلوث الهواء	3.3.2
١٤	دور النانو تكنولوجيا والمواد النانوية في معالجة مشكلة التلوث	4.2
١٤	طرائق تحضير المواد النانوية	5.2
١٥	الطرائق الكيميائية	1.5.2

١٥	طريقة SOL-GEL	1.1.5.2
١٦	الاختزال الكيميائي (الطريقة الغروية)	2.1.5.2
١٦	التخليق الكهروكيميائي	3.1.5.2
١٧	الترسيب المشترك	4.1.5.2
١٨	الطرائق الفيزيائية	2.5.2
١٨	طريقة البلازما	1.2.5.2
١٨	طريقة تشعيع الميكرويف	2.2.5.2
١٩	الطريقة المعتمدة على الاشعاع	3.2.5.2
٢٠	الطرائق البايولوجية	3.5.2
٢٠	استخدام النبات	1.3.5.2
٢٠	استخدام البكتريا	2.3.5.2
٢١	استخدام الفطريات	3.3.5.2
٢١	اسخدام الطحالب	4.3.5.2
٢١	انواع الجسيمات النانوية وطرق تشخيصها وتوصيفها	6.2
٢٢	التصنيف حسب الاصل	1.6.2
٢٢	حسب عدد الابعاد	2.6.2
٢٢	حسب نوع المادة	3.6.2
٢٣	تطبيقات النانو تكنولوجي	7.2
٢٤	استخدام الجسيمات النانوية في ازالة الملوثات من التربة	8.2
٢٥	استخدام الجسيمات النانوية في ازالة الملوثات من الماء	9.2
٢٦	اكاسيد الحديد وخصائصها	10.2
٢٧	انواع اكاسيد الحديد	1.10.2

٢٧	الجيوثايت α -FeOOH	1.1.10.2
٢٧	الهيماتيت α -Fe ₂ O ₃	2.1.10.2
٢٨	الفريهايدرايت	3.1.10.2
٢٨	هيدروكسي الاباتايت	11.2
٢٩	خصائص هيدروكسي اباتايت	1.11.2
٢٩	الامتزاز	12.2
٣٠	انواع الامتزاز	13.2
٣٠	الامتزاز الفيزيائي	1.13.2
٣٠	الامتزاز الكيميائي	2.13.2
٣٠	المادة المازة	14.2
الفصل الثالث /المواد وطرائق العمل		
٣٣	المواد الكيميائية	1.3
٣٣	الاجهزة المستخدمة	2.3
٣٤	التقنيات	3.3
٣٤	X-ray Diffraction(XRD)	1.3.3
٣٤	Scanning Electron Microscopy(SEM)	2.3.3
٣٤	Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)	3.3.3
٣٤	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX)	4.3.3
٣٤	قياس الاس الهيدروجيني (pH)	5.3.3
٣٥	Atomic Absorption Spectroscopy(AAS)	6.3.3
٣٥	تحضير المحاليل القياسية	4.3
٣٥	تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم	1.4.3

٣٥	تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك	2.4.3
٣٥	طريقة تحضير اكاسيد الحديد النانوية	5.3
٣٥	تحضير اكاسيد الحديد غير المتبلورة (الفريهيدرايت)	1.5.3
٣٦	تحضير الجيوثايت $\alpha\text{-FeOOH}$	2.5.3
٣٦	تحضير الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3.5.3
٣٨	قياس شحنات جسيمات اكاسيد الحديد النانوي وهيدروكسي اباتايت النانوي	6.3
٣٨	طريقة منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي	1.6.3
٣٩	قياس الامتزاز لعنصر الكاديوم و النيكل في عينة التربة باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهيدرايت ، الجيوثايت، الهيماتيت، هيدروكسي اباتايت)	7.3
٣٩	تحضير عينة التربة	1.7.3
٣٩	تأثير المواد النانوية في امتزاز عنصر الكاديوم والنيكل من التربة	2.7.3
٤٠	معالجة المياه الملوثة بعنصر الكاديوم والنيكل باستخدام المواد النانوية	8.3
٤٠	تحضير محاليل العناصر الثقيلة	1.8.3
٤٠	تحضير محلول عنصر Cd	1.1.8.3
٤١	تحضير محلول عنصر Ni	2.1.8.3
٤١	تأثير المواد النانوية (الفريهيدرايت ، الجيوثايت، الهيماتيت، هيدروكسي اباتايت) في امتزاز عنصر Cd	2.8.3
٤١	تأثير المواد النانوية (الفريهيدرايت ، الجيوثايت، الهيماتيت، هيدروكسي اباتايت) في امتزاز عنصر Ni	3.8.3
٤٣	معادلة الامتزاز	9.3
٤٣	معادلة لانكماير	1.9.3
٤٥	معادلة فريندلخ	2.9.3
٤٦	طرق تشخيص وتوصيف الجسيمات النانوية	10.3
٤٩	التحليل الاحصائي	11.3

الفصل الرابع /النتائج والمناقشة		
٥١	تشخيص الاشعة تحت الحمراء	1.4
٥٥	التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية	2.4
٦١	المجهر الالكتروني الماسح	3.4
٧٣	قياس الشحنات على سطوح المعادن (الفريهايدرايت ،الجيوثايت،الهمتايت)وهيدروكسي اباتايت	4.4
٧٥	تطبيق معادلات الامتزاز في دراسة كفاءة معادن اكاسيد الحديد وهيدروكسي اباتايت في ازالة العناصر الثقيلة الكادميوم والنيكل من التربة	5.4
٨٦	تطبيق معادلات الامتزاز في دراسة كفاءة معادن اكاسيد الحديد وهيدروكسي اباتايت في امتزاز الكادميوم في المحاليل المائية	6.4
٩٦	تطبيق معادلات الامتزاز في دراسة كفاءة معادن اكاسيد الحديد وهيدروكسي اباتايت في امتزاز النيكل في المحاليل المائية	7.4
الفصل الخامس/الاستنتاجات والتوصيات		
١٠٧	الاستنتاجات	1.5
١٠٨	التوصيات	2.5
١١٠	المصادر	
الخلاصة باللغة الانكليزية		

قائمة اللوحات

الصفحة	اللوحة	التسلسل
١٦	يوضح العملية الاساسية لطريقة sol-gel	1.2
١٧	تكوين جسيمات نانوية باستخدام الطريقة الكهروكيميائية	2.2
٢٣	انواع الجسيمات النانوية	3.2
٢٦	الية ازالة الملوثات باستخدام محركات وجسيمات نانوية	4.2
٣٧	طريقة تحضير اكاسيد الحديد النانوي	1.3
٤٠	طريقة اختبار الجسيمات النانوية المحضرة في ازالة عنصري Ni,Cd من التربة	2.3
٤٣	طريقة امتزاز اكاسيد الحديد النانوي لعنصر النيكل والكادميوم من الماء	3.3
٤٧	جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM	4.3
٤٨	التصميم البصري لمقياس طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR	5.3

قائمة الاشكال

الصفحة	الاشكال	التسلسل
٥١	طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة الفر هيدرايت	1.4
٥٢	طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة الجوثايت α -FeOOH	2.4
٥٣	طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة الهمتايت α -Fe ₂ O ₃	3.4
٥٤	طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة هيدروكسي ابتايت (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	4.4
٥٦	حيود الاشعة السينية لمادة الفريهايدرايت	5.4
٥٧	حيود الاشعة السينية لمادة الجوثايت α -FeOOH	6.4
٥٩	حيود الاشعة السينية لمادة الهمتايت α -Fe ₂ O ₃	7.4
٦٠	حيود الاشعة السينية لمادة هيدروكسي ابتايت (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	8.4
٦٣	SEM لمادة الفر هيدرايت	9.4
٦٥	SEM لمادة الجوثايت α -FeOOH	10.4
٦٦	SEM لمادة الهمتايت α -Fe ₂ O ₃	11.4
٦٨	SEM لمادة هيدروكسي ابتايت (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	12.4
٦٩	EDX لمادة الفر هيدرايت	13.4
٧٠	EDX لمادة الجوثايت α -FeOOH	14.4
٧١	EDX لمادة الهمتايت α -Fe ₂ O ₃	15.4
٧٢	EDX لمادة هيدروكسي ابتايت (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	16.4
٧٤	منحنيات التسحيح المقطرة بالجهد الكهربائي لعينات الفريهايدرايت، الجوثايت، الهمتايت، هيدروكسي ابتايت	17.4
٧٨	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر الكادميوم باستخدام المواد النانوية المدروسة	18.4
٨٠	ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر الكادميوم باستخدام المواد النانوية المدروسة	19.4
٨٣	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر النيكل باستخدام المواد النانوية المدروسة	20.4
٨٥	ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل باستخدام المواد النانوية المدروسة	21.4
٩٠	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر الكادميوم في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.05g	22.4
٩١	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر الكادميوم في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.1g	23.4
٩٤	ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر الكادميوم في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.05g	24.4
٩٥	ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر الكادميوم في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.1g	25.4
١٠٠	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.05g	26.4
١٠١	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.1g	27.4
١٠٤	ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.05g	28.4

29.4	ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن 0.1g	١٠٥
------	--	-----

قائمة الجداول

التسلسل	الجدول	الصفحة
1.2	انواع الملوثات في مياه الانهار والبحيرات	١١
1.3	المواد الكيميائية المستخدمة	٣٣
2.3	الاجهزة المستخدمة	٣٣
1.4	الحزم الظاهرة في طيف الاشعة تحت الحمراء لأكاسيد الحديد النانوية وهيدروكسي اباتايت النانوي	٥٤
2.4	قيم معادلة ديباي -شيرر لمادة الفريهيدرايت	٥٦
3.4	قيم معادلة ديباي -شيرر لمادة الجوثايت $\alpha\text{-FeOOH}$	٥٨
4.4	قيم معادلة ديباي -شيرر لمادة الهمتايت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	٥٩
5.4	قيم معادلة ديباي -شيرر لمادة هيدروكسي اباتايت $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$	٦١
6.4	النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة الفريهيدرايت	٦٩
7.4	النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة الجوثايت $\alpha\text{-FeOOH}$	٧٠
8.4	النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة الهمتايت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	٧١
9.4	النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة هيدروكسي اباتايت $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$	٧٢
10.4	قيم نقطة التعادل الكهربائي لعينات الفريهيدرايت، الجوثايت، الهمتايت، هيدروكسي الاباتايت	٧٥
11.4	ثوابت معادلة لانكماير لامتزاز عنصر الكاديوم	٧٦
12.4	كفاءة معدن (الفريهيدرايت، الجوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت في امتزاز عنصر الكاديوم	٧٧
13.4	ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم	٧٩
14.4	ثوابت معادلة لانكماير لامتزاز عنصر النيكل	٨٢
15.4	كفاءة معدن (الفريهيدرايت، الجوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت في امتزاز عنصر النيكل	٨٢
16.4	ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل	٨٤
17.4	ثوابت لانكماير لامتزاز عنصر الكاديوم باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهيدرايت، جوثايت، همتايت، هيدروكسي اباتايت)	٨٧
18.4	كفاءة معدن (الفريهيدرايت، الجوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن 0.05g في امتزاز عنصر الكاديوم	٨٨
19.4	كفاءة معدن (الفريهيدرايت، الجوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن 0.1g في امتزاز عنصر الكاديوم	٨٩

٩٣	ثوابت فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهايدرايت، جوثايت، همتايت، هيدروكسي اباتايت)	20.4
٩٧	ثوابت لانكماير لامتزاز عنصر النيكل باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهايدرايت، جوثايت، همتايت، هيدروكسي اباتايت)	21.4
٩٨	كفاءة معدن (الفريهايدرايت، الجيوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن 0.05g في امتزاز عنصر النيكل	22.4
٩٩	كفاءة معدن (الفريهايدرايت، الجيوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن 0.1g في امتزاز عنصر النيكل	23.4
١٠٣	ثوابت لانكماير لامتزاز عنصر النيكل باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهايدرايت، جوثايت، همتايت، هيدروكسي اباتايت)	24.4

قائمة الاختصارات

المختصرات	المفتاح
CERCLA	Comprehensive Environmental Response compensation and Liability (1980).
IARC	International Agency for Research on Cancer (1965).
Cu(II)	نحاس ثنائي التكافؤ
Hg(II)	زئبق ثنائي التكافؤ
As(V)	زرنيخ خماسي التكافؤ
Fe(III)	حديد ثلاثي التكافؤ
Cr(VI)	كروم سداسي التكافؤ
Cr(III)	كروم ثلاثي التكافؤ
q_e	كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg.g^{-1})
C_o	التركيز الابتدائي (mg.l^{-1})
C_e	تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg.l^{-1})
$Q_{\max}$	الكمية العظمى للمادة الممتزة (mg.g^{-1})
K_L	ثابت لانكماير
K_F	ثابت فريندلخ
W	وزن المادة المازة (g)
FTIR	Fourier transformation infrared
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray Diffraction
AAS	Atomic absorption spectroscopy
EDX	Energy dispersive x-ray spectroscopy

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

1.1 المقدمة (Introduction):

يمثل التلوث البيئي أحد أهم التحديات التي زادت من قلق العالم على مدى السنوات السابقة بسبب التأثيرات الصحية الناجمة عن ما يسببه من ملوثات سامة وخطرة الناتجة من الأنشطة الزراعية والتوسع الحضري^[1]. حيث تطلق مركبات وعناصر خطرة الى البيئة وهذه الأشكال المختلفة من الملوثات تنتشر على نطاق واسع في التربة والهواء والموارد المائية، وهذا يشكل تهديداً بيئياً كبيراً في الوقت الحاضر^[2]. أن تلوث المياه بالمواد الكيميائية السامة يسبب تلوثاً كيميائياً للمياه ويعد هذا من المشاكل الرئيسية المتعلقة بأمن المياه^[3]، كما أن من أكثر مشاكل التلوث البيئي شيوعاً هي تلوث التربة، لان التربة تمثل نقطة تركيز واستعادة للمركبات السامة والمواد الكيميائية والأملاح ولها آثار سلبية في صحة الانسان والكائنات الحية^[4]، إن تلوث التربة في جميع انحاء العالم ناتجة عن الأنشطة البشرية او العمليات الطبيعية التي تتفاقم بسبب تعرية التربة والتملح وعليه تدهور التربة يهدد صحة الانسان ويؤثر في نمو المحاصيل والنبات^[5]. بمجرد تناول الخضروات والمحاصيل الملوثة تظهر المعادن الثقيلة تأثيرات سامة على الجسم ويمكن للمعادن الثقيلة مثل، الكاديوم والنيكل والرصاص أن تدخل الى الجسم عند استهلاك الخضروات الملوثة عن طريق ريها بمياه ملوثة وينقل جزء كبير من المعادن الثقيلة من الدم الى الانسجة^[6]. تتوفر المعادن الثقيلة عادةً في الطبيعة ويتم ادخالها إلى الجسم البشري من خلال مصادر جيولوجية طبيعية وانشطة بشرية وتراكم المعادن في الكائنات الحية والمياه، ينتقل من مستوى غذائي إلى آخر، لأنها غير قابلة للتحلل^[7] فيجب التحكم في محتويات المعادن الثقيلة، لأنها مواد سامة وتشكل خطورة عند تراكمها في مياه الصرف الصحي حيث تزال هذه الملوثات المعدنية من المياه بأساليب تقليدية مختلفة مثل، الترسيب الكيميائي وترشيح الغشاء وتبادل الايونات والازالة الكهروكيميائية^[8]. من مميزات المعادن الثقيلة بقائها الطويل، وتراكمها الاحيائي وتضخمها الحيوي في البيئات المائية مثل، (البحيرات، الأنهار، المحيطات) مما يسبب آثاراً حتى في نقاط بعيدة عن مصدر التلوث^[9]. فهناك حاجة الى عملية معالجة متقدمة وأصبحت تطور تقنية (النانو) كبديل لطرق معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية بسبب المساحة السطحية الكبيرة، لأن المواد القائمة على الجسيمات النانوية تتمتع بقدرة امتزاز عالية، المواد النانوية هي أسس علم النانو وتكنولوجيا النانو^[10]. استخدمت انواع مختلفة من المواد النانوية من الكربون واكاسيد المعادن ومنها، اوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4) واوكسيد النحاس (CuO) وغيرها في إزالة التلوث من المياه نظراً لمساحة سطحها الكبيرة، وأن وجود شحنة سطحية

على جسيمات أكاسيد المعادن النانوية يمنحها القدرة على جذب الملوثات العضوية والايونية بكفاءة، كما تمتاز أيضاً بسهولة تصنيعها وتكلفتها المنخفضة [11].

تعد أكاسيد الحديد من أهم أكاسيد العناصر الانتقالية ذات الأهمية التكنولوجية العالية، ومن المعروف حتى الآن ستة عشر طوراً نقياً تشمل الأكاسيد و هيدروكسيات او اوكسي هيدروكسيات ومن بين هذه الأطوار هي ($Fe(OH)_3, Fe(OH)_2, Fe_5HO_8.4H_2O$) (Fe_3O_4, FeO) تتميز هذه المركبات المؤكسدة في الغالب بوجود الحديد في الحالة ثلاثية التكافؤ، والذوبانية المنخفضة والألوان الزاهية وتكون جميع أكاسيد الحديد متبلورة باستثناء (الفرهيدرايت) يتميز بتبلور ضعيف [12]، توجد أكاسيد الحديد الطبيعية على نطاق واسع ويمكن الحصول عليها من رواسب مختلفة. يتم الحصول بشكل أساسي على الهيماتيت من خامات الحديد ذات الأصل الرسوبي بما في ذلك الرواسب الحرارية والمائية والبركانية والمتحولة [13]. تعد أكاسيد الحديد عنصر متعددة الاستخدام وتشكل عدة مراحل بحالات تأكسد مختلفة، حيث يمكن استخدامه في مجموعة واسعة من التطبيقات البيئية والتكنولوجية، بسبب تكلفته المنخفضة، وانخفاض السمية، والاستقرار الجيد نسبياً لمراحل الحديد، حيث تمت دراسة الحديد الصفري (Fe^0) على نطاق واسع لتنقية ومعالجة العديد من الملوثات في البيئة بسبب خواصه المختزلة. ويمكن معالجة العديد من الملوثات مثل مركبات الكلور العضوية والأصبغ وأنواع الكروم والسموم بالزرنيخ بالاختزال البسيط باستخدام الحديد [14].

الاباتايت هو معدن فوسفات الكالسيوم ذو تركيبية وبنية مماثلة لتلك الموجودة في الطور المعدني للعظام والاسنان الطبيعية وهناك العديد من أنواع الاباتايت بما في ذلك هيدروكسي الاباتايت. أستخدم الاباتايت في معالجة المياه وإزالة الملوثات بسبب ضعف قابليته للأمتزاج في الماء، وخصائص الخلط الجيدة، وسهولة التحضير والتعديل، وصديق للبيئة، وانخفاض التلوث الثانوي [15]. مع تزايد الجهود المبذولة في صناعة تنقية البيئة، ومع التركيز على استخدام طرائق جديدة ومحسنة للقضاء على تلوث الهواء والتربة والمياه، فيعتبر استخدام هيدروكسي اباتايت مفيد للغاية في إزالة الملوثات الموجودة في الغازات والسائل والصلب [16].

2.1 الهدف من الدراسة The aim of study:

- 1- تحضير جسيمات هيدروكسي الاباتايت واكاسيد الحديد النانوية بما في ذلك (الهمتايت والجيوتايت والفريهايدرايت) مختبريا.
- 2- دراسة الخصائص الفيزيائية لجميع المواد النانوية المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction-XRD) ، وفحوصات طيف الاشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) فضلاً عن دراسة الشكل والحجم باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM Scanning Electron Microscope) .
- 3- دراسة الخصائص الكهروكيميائية ومنها قياس الشحنات السطحية للجسيمات النانوية المحضرة مختبرياً باستخدام الاس الهيدروجيني (pH).
- 4- اختبار كفاءة الجسيمات النانوية المحضرة مختبرياً في امتزاز عنصر الكاديوم والنيكل من المياه والتربة الملوثة.

الفصل الثاني

مراجعة المصادر

Review OF LITERATURES

1.2 مفهوم التلوث:

التلوث (Pollution) هو عملية اطلاق أي مادة تلحق الضرر في الإنسان والكائنات الحية في أي وسط بيئي ولا يقتصر الضرر فقط بالإصابة الجسدية وانما يشمل الضرر الى اي من حواسه او الضرر بممتلكاته^[17]، تعتبر مشكلة التلوث خطر كبير على العالم اجمع واستمرار تزايد الملوثات الجوية تسبب الكثير من المخاطر الصحية على المدى البعيد^[18] مع تزايد عدد السكان زادت الصناعة وبسبب سوء التنظيم البيئي وانخفاض كفاءة التكنولوجيا أدت الى ظهور قضايا جديدة يجب معالجتها وهي جودة الهواء وكان هذا مصدر قلق للبشرية^[19].

2.2 انواع الملوثات Types of pollutants:

توجد العديد من المركبات التي تعد ملوثات بيئية رئيسية مثل الصبغات و الهيدروكربونات والمبيدات الحشرية وغيرها^[20]، وتعد الصبغات والعناصر الثقيلة من ابرز الملوثات الكيميائية ويمكن توضيحها كالآتي:-

1.2.2 العناصر الثقيلة :

تعد العناصر الثقيلة مجموعة غير متجانسة تختلف في وظائفها وخصائصها الكيميائية وتنتمي بشكل أساسي إلى العناصر الانتقالية في الجدول الدوري، والعناصر الثقيلة هي التي يكون وزنها النوعي اكبر من $5g.cm^{-3}$ ^[21] وتشمل المعادن وشبه الفلزات مثل الرصاص والنيكل والكاديوم والزنك والنحاس والزرنيخ^[22] وايضاً الذي يكون وزنها الذري اكبر من $40g.mol^{-1}$ توجد جميع المعادن الثقيلة في المياه السطحية اذ تشكل مركبات راسبة ومذابة ويبلغ حجم المعادن المذابة أقل من 0.45 ميكرومتر، وتوجد بشكل أيونات حرة أو مخالب أو مركبات عضوية معدنية غير متحدة أو غرويات^[23]. تتراكم العناصر الثقيلة مثل الكاديوم والزنك والنحاس في النباتات على مدى فترات طويلة نتيجة الأنشطة البشرية التي تؤدي الى تلوث التربة مثل النفايات الصناعية وتطبيقات الأسمدة وصهر المعادن. كما يمكن ان تسبب هذه الأنشطة في تسرب العناصر الثقيلة الى المياه الجوفية أو تراكمها في التربة^[24]. إن التعرض لهذه العناصر يسبب تأخر في نمو الانسان و يسبب الاصابة بانواع مختلفة من السرطان وتلف الكلى وحتى الموت ومن الضروري اجراء البحوث بهدف استكشاف جميع العناصر الثقيلة التي تسبب التلوث^[25]. إن الجمع بين المشاكل البيئية والصحية الناتجة عن الكاديوم (Cd)

والرصاص (Pb) والزنك (Zn) أمر مثير للقلق^[26]، لأنها تنتقل بسهولة عبر السلاسل الغذائية ولا يعرف بأنها تؤدي أي وظيفة بايولوجية أساسية^[27]. هناك عدة دراسات تناولت تطبيقات وتقنيات عالية الكفاءة لفصل العناصر الثقيلة عن المياه والنفايات مثل الترشيح الكهروكيميائي، ومع ذلك أبرزت بعض الدراسات أن العديد من هذه الطرائق ليست فعالة من حيث التكلفة وغير مستدامة^[28]. وأيضاً بعض الدراسات استخدم الغسل الحمضي، لإزالة المعادن الثقيلة من الرواسب المستخرجة من المجاري المائية ولكن وجد أن خصائص بعض هذه الرواسب مثل توزيع الجزيئات والمواد العضوية ومحتوى سعة تبادل الكاتيونات يؤثر في كفاءة إزالة العناصر^[29] وغالباً يتم استخدام الكثير من الطرائق مثل الترسيب الكيميائي والتبادل الأيوني والامتزاز لإزالة العناصر الثقيلة من المياه^[30].

1.1.2.2 تصنيف العناصر الثقيلة :Classification of heavy elements

يمكن ان تصنيف العناصر الثقيلة الى مجموعتين رئيسيتين:-

- A- العناصر الثقيلة الضرورية** Essential heavy metals : وهي العناصر التي يحتاجها الكائن الحي للحفاظ على وظائفه الحيوية ولكن تصبح سامة عند زيادة تركيزها عن الحد المسموح مثل البورون والنحاس والنيكل.
- B- العناصر الثقيلة غير الضرورية او السامة** Non-essential or toxic heavy metals : وهي تلك العناصر التي ليست ضرورية للنباتات والحيوانات مثل الزرنيخ والكاديميوم والرصاص^[31].

2.1.2.2 مصادر العناصر الثقيلة: Sources of heavy elements

من ابرز مصادر العناصر الثقيلة هي :-

A- مصادر طبيعية Natural sources

يمكن أن تنبعث المعادن من خلال عمليات تجوية التربة والصخور والتحلل والانشطة الزلزالية والاستخلاص والانفجارات البركانية وغيرها^[32].

B- مصادر بشرية Human sources :

سببت الانشطة البشرية تغيير الدورات الكيميائية الحيوية وتوازن بعض العناصر بشكل كبير وتتمثل المصادر البشرية بالعمليات الصناعية المختلفة واحتراق الوقود الاحفوري والتعدين^[33] والتخلص من النفايات بطرائق مختلفة ومنها الحرق بالاضافة الى استخدام مياه الصرف الصحي لانتاج اسمدة طويلة الامد والتي تساهم في تراكم هذه العناصر في البيئة^[34].

3.1.2.2 تأثير العناصر الثقيلة على الكائنات الحية:

إن استهلاك العناصر الثقيلة من قبل الإنسان أمر لا مفر منه بسبب وجودها الدائم في الغلاف الجوي والماء والتربة، و تعتمد سمية العناصر الثقيلة على عدة عوامل بما في ذلك الخصائص المحددة للعنصر^[35] والجرعة وطريقة التعرض والتركيب الكيميائي فضلاً عن العمر والجنس والجينات والعادات الغذائية للأفراد المعرضين^[36]. من الاضرار التي تسببها المعادن الثقيلة للإنسان مثلاً الزرنيخ يؤدي الى تلف الاعصاب الطرفية لجسم الإنسان وخاصة الالياف الحسية مما يسبب فقدان الشم والتذوق أما النيكل يسبب الصداع وأمراض الكلى والتهاب الجلد والم في الصدر والرصاص يسبب فقدان الشهية وارتفاع ضغط الدم ومرض الزهايمر^[37] وبالنسبة لتأثير العناصر الثقيلة على النبات فيؤدي زيادة الكاديوم في التربة الى تثبيط نمو النبات والاصفرار وتحول الجذور إلى اللون البني والموت وانخفاض محتوى العناصر الغذائية للنبات^[38]. أما النيكل يسبب تلفاً للغشاء الخلوي ، وموت الخلايا والاصفرار و تثبيط عملية البناء الضوئي واستخدام النيكل بكمية كبيرة يعتبر سام للنبات^[39]. ويؤثر النيكل على الحيوانات مما يسبب تثبيط عدد من الانزيمات ويرتبط ببروتينات مختلفة، بالتالي يحفز النمو الغير محدد^[40]. لا تظهر التأثيرات السامة فور دخولها الى الكائنات الحية ، وإنما تصبح واضحة بعد بضع سنوات فقط ، إذ أن تراكم المعادن الثقيلة في مستويات مختلفة من الهرم الغذائي يسبب مشاكل خطيرة^[41].

4.1.2.2 عنصر الكاديوم (Cd):

هو عنصر ثقيل موجود بشكل طبيعي في التربة ولا يعتقد بأنه اساسي للحياة ولكنه سام عندما يكون بمستويات عالية^[42] يبلغ عدده الذري (48) وكتلته الذرية (112.40) وبعض املاح الكاديوم تكون غير قابلة للذوبان في الماء مثل الكبريتيد والكربونات والاكسيد^[43]. والكاديوم عنصر أبيض فضي ناعم يستخدم في مجموعة متنوعة من الصناعات مثل البطاريات والطلاء الكهربائي وأغلب الكاديوم يتم اطلاقه في البيئة عن طريق صهر المعادن^[44]. يعد الكاديوم أحد خمسة عناصر ثقيلة التي لها عمر نصف بيولوجي طويل والتعرض للكاديوم يسبب الكثير من المشاكل للكائنات الحية^[45] من المصادر المهمة في تحرر الكاديوم تجوية الصخور ودقائق التربة المحمولة مثل الغبار ورذاذ البحر والمواد الحيوية والبراكين^[46]. يوجد الكاديوم في جميع الاطعمة تقريباً بتركيز مختلفة حيث يوجد بنسبة عالية في الرخويات والقشريات وفي الرز والقمح والخضروات الجذرية^[47]. يعد التلوث بالكاديوم مصدراً قلقاً كبيراً في الوقت الحاضر وخاصة الدول ذات الكثافة السكانية العالية^[48] حيث يسبب الكاديوم المستنشق كلياً أو جزئياً فقدان مزمن لحاسة الشم والسعال وصعوبة في التنفس وفقدان في الشهية وصبغ الاسنان باللون الأصفر وغيرها ونسبة الكاديوم السام عن طريق الاستنشاق حوالي من (1) الى أكثر من (30mg.m^{-3}) من الهواء^[49]. ادرج في قانون الاستجابة الشاملة للتلوث البيئي والتعويض والمسؤولية Comprehensive Environmental Response compensation and Liability (CERCLA) إن الكاديوم في المرتبة السابعة من أصل 275 في قائمة المواد الخطرة وصنفت الوكالة الدولية لأبحاث السرطان International Agency for Research on Cancer (IARC) في عام 1993 وهي جزء من منظمة الصحة العالمية، وأن المركبات التي تحتوي على الكاديوم هي مواد مسرطنة لجسم الإنسان^[50] وهذا يحتم على الناس بان تقيم المخاطر الصحية الناجمة عن اهمية التعرض للكاديوم لمساعدة الناس في تحديد مصادر التلوث للكاديوم والعناصر الثقيلة في الوقت المناسب والحد من التعرض له وعليه يقلل من الإصابة بالأمراض المسرطنة وغيرالمسرطنة^[51].

5.1.2.2 عنصر النيكل (Ni) :

هو عنصر ثقيل يقع في التسلسل الثامن والعشرين من الجدول الدوري ويوجد في عدة حالات أكسدة تتراوح من (-1) الى (+4) ومع ذلك فإن الحالة الأكثر شيوعاً في الأنظمة البيولوجية هي أكسدة (Ni^{+2})، وعنصر النيكل ذو لون أبيض فضي^[52]. يوجد هذا العنصر في الطبيعة أما قابل للذوبان في الماء مثل كلوريد النيكل وكبريتات النيكل أو بشكل جزيئات غير قابلة للذوبان مثل كبريتيدات النيكل والسيلكات و الأكاسيد. ومن الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة للنيكل الكهربائية المنخفضة ومقاومتها العالية للتآكل والأكسدة والموصلية الحرارية^[53]. والنيكل عنصر نادر موجود في كل مكان وينبعث من مصادر طبيعية وأخرى من صنع الإنسان ويمكن دخول النيكل الى الانسان والحيوانات عن طريق الاستنشاق والابتلاع وعن طريق الجلد^[54] وتعتمد سمية النيكل على طريقة التعرض وقابلية مركب النيكل على الذوبان، وأن الحركة البيئية للنيكل تميل للانخفاض في الظروف القريبة إلى القلوية و المختزلة، ولكن يكون متحركاً تماماً في الترب ذات المحتوى الحمضي^[55].

3.2 المخاطر البيئية للملوثات Environmental risks of pollutants:

يحصل التلوث بشكل أساسي من توليد النفايات ومعالجتها بطريقة رديئة وتشمل هذه النفايات القابلة للتحلل الحيوي وغير القابلة للتحلل الحيوي بأشكالها المختلفة سواء كانت صلبة أو سائلة وأحياناً غازية^[56]. وتشمل المخاطر البيئية مجموعة واسعة يمكن تصنيفها حسب نوع الملوثات على النحو الآتي:-

1.3.2 تلوث الماء Water Pollution:

يعد الماء المصدر الرئيسي للحياة ومن أهم الموارد الطبيعية وبالرغم من أنه يغطي معظم حياتنا فإن ما يقرب من (98%) فيه مياه بحر غير صالحة للشرب بسبب التركيز الكبير للأملاح فيه^[57]، وأن نسبة 2% منها هي عذبة ولكن بنسبة 1.6% من المياه العذبة يمكن الحصول عليها في القمم الجبلية والانهار الجليدية ونسبة 0.36% يتم الحصول عليها تحت الارض في المياه الجوفية لذلك فإن نسبة 0.036% يمكن الحصول عليها في البحيرات والأنهار^[58]. يجب أن تكون المياه المستخدمة آمنة وصحية للاستهلاك البشري أي عديمة اللون والطعم والرائحة ويمكن تحديد جودة المياه عبر عينات وتقييم المكونات المختلفة التي يحتويها

وإذا كانت الكمية مرتفعة فيمكننا احتساب ان المياه ملوثة وغير صالحة، وأن هذا التقييم يعرف بالمؤشرات الكيميائية لجودة المياه^[59]. إن تلوث المياه هو أي تغير في الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية أو البايولوجية ناتج عن دخول المواد السائلة والصلبة والغازية الى المياه سواء بشكل مباشر او غير مباشر^[60]. يسهم الري في زيادة تسرب المياه الجوفية المالحة الى مجاري المياه، في حين تعد الأنشطة المرتبطة بالثروة الحيوانية احد اهم المصادر المسببة لتلوث هذه المياه^[61]. ولقد أصبح تلوث المياه مشكلة عالمية والحاجة إلى تقييم مستمر لسياسة الموارد المائية لمواجهة هذه المشكلة حيث يسبب التلوث الى وفيات وامراض في انحاء العالم عامة، وتتأثر جودة المياه بعوامل مختلفة منها هطول الأمطار ونوع التربة والنباتات والمناخ واكثر تهديد لجودة المياه هي المصادر النفطية بالإضافة الى أنشطة أخرى تؤثر في المياه و التي تشمل التعدين^[62]. حيث يتم التخلص من النفايات الحضرية والصناعية من دون المعالجة الكافية ولن نتمكن من مواجهة تحديات المياه العذبة على مدى السنوات القادمة إلا إذا عملنا على تحسين استخدام المياه وإدارتها. ان تلوث المياه بالعناصر الثقيلة مشكلة عالمية حيث ان ايونات العناصر الثقيلة تشمل الحديد والرصاص والنيكل والكاديوم والنحاس والزنك وغيرها وهذا يؤدي للعديد من المشاكل الصحية للإنسان والبيئة المائية^[63]. وعليه يجب إدارة التلوث والسيطرة عليه من خلال اتباع طرق مبتكرة في مكافحة التلوث وإدارته، حيث إن التحكم بالتلوث يعني التحكم بالنفايات السائلة والانبعاثات في الهواء والماء والتربة من خلال طريقة إعادة التدوير وتقليل النفايات وعن طريق استخدام تقنيات تقلل من عملية التلوث حيث بدونها سيحصل تراكم لهذه النفايات مما يسبب تدهور للبيئة^[64]. تسبب المياه الملوثة تهديد الاجيال في المستقبل فعند تلوث المياه تصبح غير آمنة للاستهلاك البشري بسبب احتواء الماء على مواد خطيرة أو سامة وبكتيريا تسبب الأمراض^[65] والعناصر الثقيلة التي تطلقها الصناعات تؤدي الى اضرار صحية بالبشر ومنها امراض سرطان الجلد وبعض الحالات تؤدي إلى الوفاة^[66]

ويحدث تلوث المياه من مصدرين تشمل الآتي :-

1- مصدر نقطي Point source : وهي تلك التي لها مصدر يمكن التعرف عليها بشكل مباشر مثل مياه الصرف الصحي والجريان السطحي من مواقع التخلص من النفايات والتسرب من حظائر تغذية الحيوانات والمناجم وحقول النفط.

2- المصدر غير النقطي Non-point source: وهي التي تصل من مصادر مختلفة في العدد والمنشأ مثل الجريان السطحي من الزراعة ومن المراعي ومن مواقع البناء ومن المناجم

المهجورة والترسيب الجوي فوق سطح الماء [67]. تشير الدراسات العالمية أن المصادر المائية في العالم من أنهار وبحيرات تتلوث بنسب مختلفة من الملوثات كما موضح في الجدول (1-2) [68].

جدول (1-2) يوضح انواع الملوثات في مياه الأنهار والبحيرات [68]

النسب المئوية لأنواع الملوثات %		الملوثات
البحيرات	الأنهار	
22	47	الترسبات والعوالق
59	13	المغذيات (النيتروجين والفسفور)
2	9	العوامل المرضية (pathogens)
4	9	العوامل الفيزيائية
4	7	ملوثات حمضية التفاعل
3	6	مواد سامة (toxics)
3	4	مواد قابلة للتأكسد
2	3	المبيدات
0.03	2	الملوحة

2.3.2 مخاطر تلوث التربة Soil pollution risks:

التربة نظام بيئي يقع عند الواجهة المشتركة بين الغلاف الجوي والغلاف الصخري والمائي وهي ذات أهمية كبيرة [69]. وتعد المصدر الرئيسي لحياة الإنسان على الأرض الركيزة لنمو النباتات وازدهارها سواء كنا نستهلك النباتات أو الحيوانات التي تتغذى على النباتات فيدل على أننا لا ناكل بدون التربة فهي الجزء الحيوي من البيئة الطبيعية [70]. يعد التلوث البيئي أحد التحديات التي يواجهها العالم اليوم، وأن التوسع الحضري والتحديث الصناعي المستمر يؤدي إلى تراكم الملوثات غير القابلة للتحلل في مناطق واسعة من حول العالم وهذه الملوثات تساهم في تلوث المياه والتربة والهواء [71]. ويعد تلوث التربة من المشاكل العالمية الكبرى حيث تكون ناتجة من التخلص من النفايات بطريقة غير سليمة وعليه يشكل مصدر قلق بيئي كبير [72]. أي أن المواد الكيميائية المتراكمة في الغلاف الجوي نتيجة الانبعاثات المفرطة من المصادر البشرية وأيضاً الجسيمات العالقة والتي تحتوي على نسب عالية من المواد السامة المتمثلة بالعناصر الثقيلة تلعب دوراً مهماً في تلوث النظم البيئية وتؤثر في جودة التربة وعليه ينعكس سلباً على إنتاجية النباتات والحياة البشرية والحيوانات المختلفة عن طريق السلسلة الغذائية [73]. وأن مسارات هذا التلوث يؤثر بشكل خطير في صحة الإنسان [74]. إن الصحة البشرية ترتبط ارتباطاً وثيقاً بدرجة التلوث الكيميائي للتربة [75] على الرغم من أهمية الاسمدة للزراعة إلا

أنها تؤثر سلباً على الإنسان والحيوان والنبات فالتربة التي تحتوي على الاسمدة المصنوعة من مركبات كيميائية والاسمدة النيتروجينية والبوتاسيوم تسبب تلوث الخضروات والفواكه بمركبات كيميائية ضارة تنتقل الى جسم الإنسان عن طريق السلاسل الغذائية مما يسبب الاصابة بفقر الدم للأطفال وسرطان البلعوم والمثانة عند البالغين^[76].

1.2.3.2 مصادر تلوث التربة Sources of soil pollution:

إن أحد القضايا التي تهم مستقبل البشرية ومساحتها المعيشية على الأرض هو وجود تربة ملوثة نتيجة الأنشطة الصناعية ، وزيادة التربة الملوثة تشكل قضية ملحة مع النقص المتزايد في التربة الزراعية^[77]. وتتأثر الأراضي الملوثة بضغوطات غير حيوية مختلفة بما في ذلك سمية العناصر الثقيلة وهذا يشكل تحدي لنمو النبات وإنتاج الكتلة الحيوية ويمكن أن نذكر من أهم مصادر تلوث التربة ما يأتي^[78] :-

1- مياه الصرف الصحي : وهي عملية التخلص من مياه الصرف الصحي الملوثة دون معالجة مسبقة مما تسبب اضرار جسيمة للتربة والمياه السطحية والجوفية^[79].

2-المخلفات الصناعية Industrial waste : تعد النفايات الصناعية أحد المخاوف البيئية الرئيسية في جميع انحاء العالم حيث تساهم بمشكلة كبيرة في تدهور الأراضي، وذلك لاحتوائها على عناصر كيميائية سامة^[80].

3-الملوثات النفطية Oil Pollutants: وهي مجموعة من الملوثات موجودة بتركيز عالي في التربة والمياه الجوفية وتتشكل من اثناء انسكاب أو الحرق غير الكامل للنفط والفحم والقمامة وغيرها من المواد^[81].

4-التلوث الجوي Air pollution : حيث تعد الامطار الحمضية هو أحد أخطر المشاكل البيئية التي ظهرت بسبب تلوث الهواء، والترسيب الحمضي هو مصطلحاً اشمل واكثر دقة من الامطار الحمضية ، بالإضافة الى الترسيب الرطب يوجد ترسيب جاف يمكن تحويلها الى املاح في التربة ويؤدي الى ضرر بيئي^[82].

5- الزراعة الكثيفة Intensive agriculture: تعتمد الانتاجية الزراعية والجودة على تغذية النبات واستخدام الاسمدة هي أحد الطرائق لتوفير العناصر الغذائية ولكن يؤدي زيادة بعض الأسمدة إلى تراكم العناصر الثقيلة وهذه العناصر تميل إلى التراكم البايولوجي وهذا يجعلها ملوثات بيئية هامة ذات آثار صحية مزمنة^[83].

3.3.2 مخاطر تلوث الهواء Air pollution risks:

تلوث الهواء هو عملية ادخال مواد كيميائية اوفيزيائية او جسيمات بيولوجية الى الغلاف الجوي مما يسبب المرض أو الموت للإنسان والكائنات الحية^[84]. يعد احتراق الفحم والوقود الصلب ومخلفات المحاصيل والمركبات من مصادر تلوث الهواء^[85] حيث يلحق التلوث البيئي ضرر في أكثر الاماكن تلوث في العالم، ويسبب ولادة اطفال بتشوهات خلقية وفقدان الأطفال من 30 الى 40 نقطة من معدل الذكاء بالإضافة إلى الاصابة بأمراض اخرى^[86]. ونتيجة الانبعاثات المتعددة والعمليات الجوية من المتوقع أن يؤثر تغير المناخ في تلوث الهواء^[87] وجسم الإنسان يتعرض لخليط معقد لمكونات الهواء في وقت واحد^[88] وتشكل 2.5PM (Particulate Matter≤2.5) وهو النوع الرئيسي من الملوثات الجوية حيث تسبب زيادة معدلات الاصابة بأمراض الجهاز التنفسي و تقليل وظائف الرئة والتعرض لمدة طويلة لهذه الجسيمات يؤدي الى الإصابة بأمراض السكر والتهاب الاعصاب^[89] والصداع وتهيج العين والانف والأمراض الحادة والمزمنة^[90] تعد العوامل البيئية خطراً بيئياً رئيسياً في انتشار كثير من الأمراض المعدية فيسبب التعرض للهواء الملوث والعناصر الثقيلة ووجود الجسيمات الدقيقة في الغلاف الجوي الاصابة بأمراض القلب والأوعية الدموية والوفيات^[91] فضلاً عن الاصابة بأمراض الجهاز التنفسي والحساسية^[92] وانخفاض الجهاز المناعي البشري ويؤدي حتى الاصابة بسرطان الغدة الدرقية^[93]. وعلى الرغم من وجود سياسات وتقنيات ولوائح مختلفة لإزالة التلوث لكن لايزال الهواء ملوثاً ومن هذه السياسات واللوائح استخدام تقنيات التحكم المعتمدة للحد من مستوى تلوث الهواء^[94]. وكذلك يسبب التعرض للإشعاع بجرعة عالية تأثيرات صحية طويلة الأمد منها تسبب اعتام عدسة العين والغثيان والقيء وتدمير نخاع العظم وتلف الغدة الدرقية والرتتين^[95].

4.2 دور النانو تكنولوجيا والمواد النانوية في معالجة مشكلة التلوث:

إن المعالجة التقليدية المعتمدة في إزالة الملوثات قد لا تكون فعالة بشكل عام في إزالة الملوثات وبهدف تحسين عملية المعالجة نحتاج الى تقنيات مرنة واغشية تستخدم في المعالجة [96]. ويمكن تحسين جودة السريان بشكل اكثر فعالية باستخدام نظام النانو تكنولوجيا وتتضمن هذه الأنظمة عمليات فصل اساسية مثل الترشيح الدقيق والترشيح النانوي والتناضح العكسي [97]. وتكنولوجيا النانو هو علم متعدد التخصصات يتمتع بإمكانية كبيرة في احداث العلوم وكلمة تكنولوجيا النانو يشير الى المواد التي يتراوح حجمها بين (1) الى (100) نانومتر [98]. وأحدثت تقنية النانو ضجة في المختبرات في جميع انحاء العالم. تتكون المركبات النانوية من مكونين عضوي وغير عضوي يتحد مع بعضها البعض على المستوى الجزيئي [99]. وتعد تقنية النانو عرضاً محتملاً لتنقية المياه بكفاءة عمل عالية وتكلفة منخفضة في إزالة الملوثات والقدرة على إعادة الاستخدام [100]. وبسبب تطبيقاتها المحورية التي تسعى للكشف عن المواد الكيميائية الخطرة ومعالجتها والوقاية منها أدت الى اكتساب تقنية النانو اهتمام كبير من المجتمع العلمي [101]. وتتمتع المواد ذات الحجم النانوي بميزة أكثر أهمية وهي نسبة السطح إلى الحجم كبيرة، ولهذا فهي مناسبة لأشكال مختلفة من معالجة المياه حيث تدمر بعض الجسيمات النانوية الملوثات وقد تم الاعتراف أن انابيب الكربون النانوية تأخذ دوراً في امتصاص الديوكسينات ولها كفاءة عالية في معالجة مياه الصرف الصحي [102]. وقد اثبتت العديد من الدراسات بنجاح استخدام الجسيمات النانوية في إزالة الكلور وتحلية المياه وإزالة الملوثات [103]. و تمت دراسة إزالة المعادن الثقيلة من المياه ومياه الصرف الصحي من خلال استخدام اوكسيد المعادن بحجم النانو [104].

5.2 طرائق تحضير المواد النانوية Methods for synthesizing nanomaterials:

تستخدم مواد عضوية وغير عضوية في تحضير الجسيمات النانوية [105] يتم تحضير الجسيمات النانوية بطرق مختلفة مثل، التبخر بالليزر والقوس الكهربائي والتحليل الحراري والكيميائي مثل، التخليل بالمحلول والتخليل بمساعدة القالب والحرارة المائية والترسيب المشترك [106] ومن اهم الطرائق المستخدمة في صنع الجسيمات النانوية هي:-

1.5.2 الطرائق الكيميائية Chemical methods:

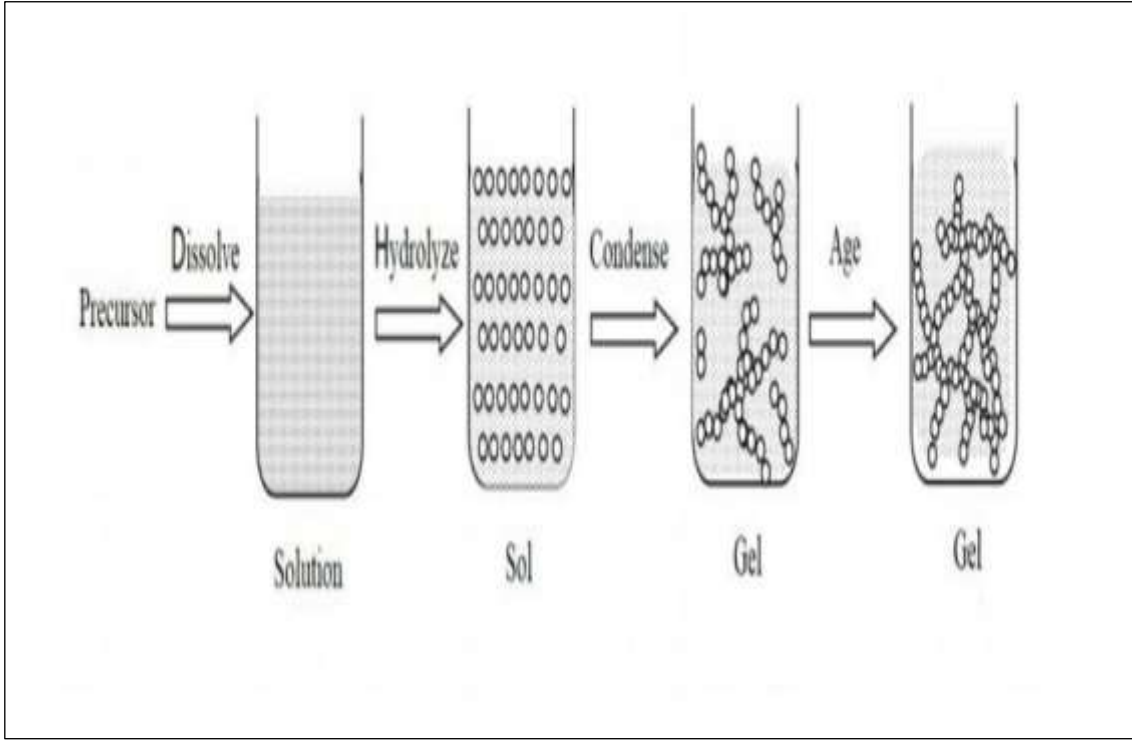
يتم تحضير المواد النانوية باستخدام الطرق الكيميائية من خلال عدة أساليب لتحضير جسيمات نانوية ومن أبرزها :-

1.1.5.2 طريقة SOL-GEL:

وهي تقنية مفيدة جدا في الحصول على جسيمات نانوية حيث تعتمد طريقة السول-جل على تحلل وتكاثف البودائ الجزيئية وتستخدم على نطاق واسع لتحضير المواد العضوية، وتكمن الميزة الأساسية لهذه التقنية في إمكانية تنفيذها تحت ظروف معتدلة نسبيا وعلى عكس العمليات في الحالة الصلبة، وتوافر هذه الطريقة إمكانية التحكم على المستوى الجزيئي في مسار التفاعل من اثناء تحول المواد الاولية إلى البنية الصلبة النهائية. وبهذا تتيح هذه الطريقة انتاج جسيمات نانوية ذات نقاوة وتجانس عاليين وتكوين بلوري منتظم وبمورفولوجيا محددة بدقة، وتعد كيمياء السول-جل عملية معقدة الى حد كبير بسبب الدور المزدوج للماء ككاشف وكوسط مذيب وكذلك بسبب تفاعل بودائ اكاسيد المعادن مع الماء ومن جهة أخرى بسبب كثرة العوامل التفاعلية التي يجب التحكم بها بدقة لضمان ونجاح التخليق ومن هذه العوامل :

- سرعة التكاثف والتحلل للبودائ المعدنية الكحولية .
- درجة الحموضة PH.
- درجة الحرارة .
- طريق التحريك
- سرعة الاكسدة وغيرها^[107].

وتتمثل طريقة السول – جل في استخدام مركب يحتوي على مكون عالي النشاط الكيميائي كمادة أولية ويتم خلط المواد الخام بالتساوي في الطور السائل ، وإجراء تفاعلات كيميائية للتحلل المائي والتكثيف لتكوين نظام SOL شفاف ومستقر في المحلول .ويتبلر السول ببطء بين الجسيمات الغروانية القديمة ليشكل هلاماً ببنية شبكية ثلاثية الابعاد وتملاً شبكة الهلام بمذيب يفقد سيولته ليشكل هلاماً يجف الهلام ويلبد ويصلب لتحضير مواد جزيئية وحتى نانوية كما موضح في اللوحة (1-2)^[108].



لوحة (1-2) توضح الخطوات الاساسية لطريقة sol-gel^[108].

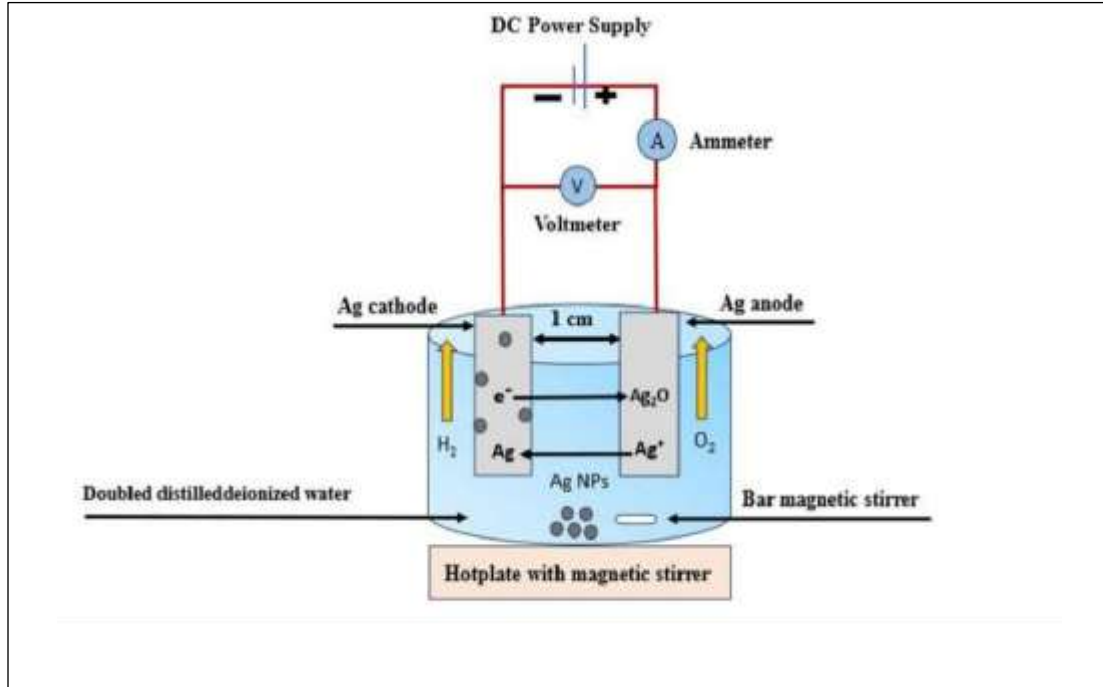
2.1.5.2 الاختزال الكيميائي (الطريقة الغروية) colloidal Synthesis:

تعد طريقة الاختزال الكيميائي من المحاليل المائية هي الافضل في الحصول على مساحيق النانو والتشتت الغرواني ويتم من خلال اختزال املاح المعادن ذات الصلة بوجود عامل حماية مناسب ويعد أمراً ضرورياً للتحكم في نمو الغرويات المعدنية^[109]. ولهذه الطريقة العديد من الفوائد وعلى وجه التحديد التحكم الدقيق في حجم الجسيمات وشكلها^[110] وتعتبر هذه الطريقة احد الطرق التي تمت دراستها بنطاق واسع لمزاياها في انتاج الجسيمات النانوية بدون تجمع وعائد مرتفع وتكلفة تحضير منخفضة^[111].

3.1.5.2 التخليق الكهروكيميائي Electrochemical Synthesis:

وهي طريقة تمكن من الحصول على جسيمات نانوية نقية وامكانية التحكم في تركيزها وحجمها عن طريق التغير في درجة الحرارة وكثافة التيار. حيث تمكن الباحثون من الحصول على جسيمات النانو الفضية المتكونة من اختزال كاثود الفضة كما موضح في اللوحة (2-2)^[112]. وايضاً تمكن باحثون من الحصول على أغشية Cu_2Se المسامية على ركيزة موصلة بطريقة كهروكيميائية حيث يتم ترسيب Cu_2Se بالكهرباء على ركيزة موصلة في

المحلول الذي يحتوي على ميسيلات ويكون بنوعين من أحجام المسام 9nm و 18nm باستخدام بوليمرات كتلية مختلفة [113].



توضح اللوحة (2-2) مخطط جسيمات نانوية باستخدام الطريقة الكهروكيميائية [112]

4.1.5.2 الترسيب المشترك Co-precipitation :

وهي إحدى الطرق التقليدية المستخدمة في تخليق الجسيمات النانوية وتعد طريقة بسيطة وفعالة من حيث التكلفة، ومفضلة للتطبيقات البيولوجية نظراً لدرجة حرارتها المعتدلة وظروفها صديقة للبيئة أي عدم استخدام مواد سامة أو نواتج جانبية خطيرة [114]. وتعد من الطرق الأكثر شيوعاً في تخليق جسيمات IONPS وهي اختصاراً لـ (Iron Oxide Nanoparticles) ويتم من خلال ترسيب أملاح الحديد في وسط مائي أي الترسيب المتزامن، لايونات الحديد والحديدوز نتيجة اضافة قاعدة. وتعرف هذه الطريقة بإنتاج جسيمات مغناطيسية منخفضة نسبياً وتوزيع حجمي واسع بسبب التفاوت في احجام الانوية ووجود تجمعات جسيمية. وتختلف الية تكوين الجسيمات تبعاً لظروف التحضير وهي (نوع وتركيز المواد الاولية، درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني، وتسلسل اضافة الكواشف والمثبتات) [115].

2.5.2 الطرائق الفيزيائية physical methods :

يمكن تحضير المواد النانوية بطرائق فيزيائية مختلفة من ابرزها :

1.2.5.2 طريقة البلازما Plasma Method :

هي تقنية جديدة تستخدم لتحضير احدث وافضل المواد النانوية في السنوات الأخيرة ويمكن تعريف ألبلازما انها حالة فيزيائية ذات موصلية كهربائية عالية مع خصائص غازية^[116] وتدرس هذه الطريقة استخدام الغاز المؤين لانتاج او تعديل المواد الصلبة النانوية ومنحها خصائص مختلفة مقارنة مع الطرق الاخرى^[117]. اكتسبت مفاعلات البلازما اهتمام بما يتعلق في تكوين جسيمات نانوية خالية من الاوكسجين، لأنها تتمتع بمزايا معينة مثل التبريد السريع للغازات التفاعلية والتسخين وتكوين جسيمات مشحونة ،وتعد نفاثات البلازما الحرارية هي إحدى التقنيات المستخدمة في تحضير جسيمات نانوية مختلفة من مواد أولية في اشكال فيزيائية او تركيبات كيميائية ويتم من خلال تثبيت التفريغ القوسي عالي الكثافة الناتج من التيار المباشر أو تيار بترددات الراديو بشكل أكبر حيث يتدفق الغاز في قناة الاحتجاز ويتم تسخين الغاز بسرعة بواسطة عمود القوس ويتمدد بعد فوهة الاحتجاز مما يؤدي إلى تكوين تيار من الغاز الساخن يعرف بنفث البلازما الحراري^[118]،ومن أهم مزايا طريقة البلازما في تحضير الجسيمات النانوية هي:-

- تلوث ضئيل للغاية ومنتج عالي النقاوة.
- غير مكلفة وتحتاج الى معدات ومفاعلات عملية صغيرة نسبياً.
- جو متحكم فيه مؤكسد او مختزل او خامل.
- درجات حرارة عالية وأوقات معالجة قصيرة لتفاعلات الطور الغازي واختيار واسع للمواد (صلبة وغازية وسائلة)^[119].

2.2.5.2 طريقة تشعيع الميكروويف Microwave irradiation method :

تستخدم طاقة الميكروويف للتفاعل مع المواد لتحقيق بعض الفوائد النهائية مثل العلاج الحراري بالموجات الدقيقة او التسخين^[120] وهي أحد الطرائق الفيزيائية المستخدمة في تصنيع الجسيمات النانوية حيث يتم تطبيق الموجات الميكروية على التفاعلات الكيميائية والتي تستند على التسخين الفعال للمادة عن طريق التسخين العازل بالموجات الميكروية، أي على قدر مادة

معينة (مذيب أو كاشف) تمتص الطاقة الموجات الميكروية وتحولها إلى حرارة في تركيب الطور السائل للمواد النانوية حيث يتم تحفيز اشعاع هذه الموجة من خلال الاستقطاب ثنائي القطب والتوصيل الايوني^[121]. حيث تسمح طريقة الميكرويف الحرارية بالحصول على جسيمات نانوية صغيرة بتوزيع ضيق للحجم من مواد مختلفة مثل اوكسيد النحاس و الفضة يتراوح حجمها من 1 الى 25 نانومتر^[122].

3.2.5.2 الطريقة المعتمدة على الاشعاع Radiation-based method:

تم تطوير بعض التقنيات مثل الموجات الدقيقة والليزر والموجات فوق الصوتية بهدف تلبية متطلبات تركيب المواد النانوية المثالية من خلال قابلية التوسع، وامكانية التحكم في الحجم، وخطوات عمل بسيطة، والمواد الاولية تكون ذات سمية منخفضة^[123] حيث يتم تخليق جسيمات نانوية معدنية غروانية من خلال تطبيق الاشعاع المؤين باستخدام الجذور العضوية التي تتكون في التحليل الاشعاعي للمذيب والمركبات العضوية المضافة^[124] حيث يمكن ارجاع تحضير الجسيمات النانوية الى الدراسة التي قام بها الباحث ياماكي وزملائه في ستينات القرن العشرين، حيث لاحظ المؤلفون تكوين هلام يحتوي على جسيمات ذهبية عندما تعرض محلول مائي من حمض الهيدروكلوريك والذهب لأشعة جاما^[125] حيث يوفر الاشعاع المؤين العديد من المزايا المتميزة منها :-

- 1- من السهل التحكم في العملية .
- 2- تصميم المنتجات بحيث يكون لها خصائص كيميائية وفيزيائية محددة.
- 3- تجعل الانظمة خالية من الشوائب والمخلفات السامة وبالتالي تكون خياراً ممتازاً في تطبيقات الصحة البشرية والبيولوجية^[126].

3.5.2 الطرائق البايولوجية Biological methods:

وهي عملية تحضير الجسيمات النانوية عن طريق المستخلصات النباتية أو من خلال استخدام الكائنات الحية الدقيقة والفطريات وأحياناً النباتات ^[127] فتعد بدائل جديدة وفعالة في انتاج جسيمات نانوية وتتمتع بكونها غير مكلفة^[128] ومن ابرز الطرائق البايولوجية ما يأتي :-

1.3.5.2 استخدام النبات:

على الرغم من وجود العديد من الطرائق الكيميائية والفيزيائية لتحضير الجسيمات النانوية الا انها تعاني من بعض العيوب، مثل التكلفة وانها ليست صديقة للبيئة بسبب استخدام مذيبات سامه وعوامل اختزال فيمكن تصنيع جسيمات نانوية عالية الاستقرار من مستخلصات نباتية ^[129] وتعرف هذه الطريقة بالتقنية الخضراء حيث تم اكتشاف اجزاء من النباتات أو مستخلصاتها^[130]، مثل الساق والأوراق التي يتم وضعها أو خلطها مع محلول ملح معدني لمدة زمنية وفي درجة حرارة وحموضه مختلفة مع التحريك سيؤدي الى اختزال الايونات المعدنية الى جسيمات نانوية^[131] ويمكن تحقيق تخليق الجسيمات النانوية (داخل الخلايا وخارج الخلايا ومستخلصاتها) من النباتات ،وذلك لأن النباتات لها القدرة على تراكم المعادن وتحويلها الى جسيمات نانوية داخل الخلايا ووجود الجزيئات الحيوية مثل الالدهيدات والكتينونات لها دور رئيسي في اختزال العناصر^[132].

2.3.5.2 استخدام البكتريا:

ركزت الكثير من الابحاث في تحضير الجسيمات النانوية على بدائية النواة ،وذلك بسبب كثرتها في البيئة وقدرتها على التكيف مع الظروف القاسية والبكتريا تعتبر خيار جيد للدراسة^[133]،حيث من السهل التعامل مع البكتريا ويمكن التلاعب بها وراثياً بالإضافة الى ذلك يمكن أن يثبت النظام بأنها بديل ممتاز للطرق الكيميائية لتخليق جسيمات النانو الذهبية^[134].تستخدم العوامل البيولوجية آليات مختلفة مع العناصر لتخليق الجسيمات النانوية وتعد عملية التدفق ،وتغير الذوبان والسمية عن طريق الاكسدة أو الاختزال والتركيب خارج الخلايا أو ترسب العناصر من الآليات التي يتم النظر إليها في تخليق الجسيمات النانوية^[135].حيث استغل الباحثون التغيير في ظروف النمو لإنتاج جسيمات نانوية بأشكال واحجام مختلفة مع تعديل معدل الاختزال^[136].

3.3.5.2 استخدام الفطريات:

تتمتع الفطريات بإمكانية متميزة لإنتاج العديد من المركبات التي يمكن استخدامها في تطبيقات مختلفة حيث تستخدم هذه الكائنات الحية في نطاق واسع كعوامل اختزال^[137]، آلية تخليق الجسيمات النانوية داخل الخلايا يتم من خلال الاحتجاز والاختزال البيولوجي والتغطية فعندما يتلامس سطح الخلايا الفطرية مع ايونات معدنية فإنه يتفاعل كهروستاتيكيًا ويحبس الايونات، في الفطريات الشعاعية يحدث اختزال الايونات على سطح الفطريات مع الغشاء السائتوبلازمي مما يؤدي الى تكوين جسيمات نانوية^[138]. اكتسب النظام الفطري شعبية واسعة في تخليق الجسيمات النانوية بسبب قدرة الفطريات على انتاج كميات كبيرة من البروتين بالإضافة إلى أنها أكثر كفاءة وذلك يساهم في الانتاجية العالية وأيضاً من السهل التعامل معها وتحضيرها^[139].

4.3.5.2 استخدام الطحالب:

تعد الطحالب أكثر الكائنات الحية الدقيقة ذاتية التغذية الضوئية، وتحتوي على مجموعة من البروتينات والمركبات مثل فينولات والامينات الذي يساعد في تسهيل تخليق الجسيمات النانوية من خلال تحويل سلائف العناصر الى جسيمات نانوية مقابلة لها^[140]. تمتلك الطحالب القدرة على التراكم المفرط للعناصر وتحويلها إلى جسيمات نانوية وهذا يشير إلى أنها افضل خيار مثالي للتوليف الأخضر بالإضافة الى ذلك تتمتع الطحالب بالنمو بشكل اسرع، وقليلة التكلفة وغير سامة وسهلة التحضير والتعامل معها^[141]. ومن المثير للاهتمام ان تصنيع الجسيمات النانوية العضوية بواسطة الطحالب لم تتم دراستها بشكل جيد، بسبب عدم استقرار الجسيمات النانوية العضوية عند درجة الحرارة العالية^[142].

6.2 انواع الجسيمات النانوية وطرائق تشخيصها وتوصيفها:

هناك عدة طرائق لتصنيف الجسيمات النانوية والتي يمكن أن تكون طبيعية من صنع الانسان، ويعتمد التصنيف على نوع المادة النانوية وأحجامها وأشكالها ومن ابرزها ما يأتي^[143]:-

1.6.2 التصنيف حسب الاصل:

يتم تصنيف الجسيمات النانوية حسب الاصل الى ثلاث فئات :

- A. الجسيمات النانوية الطبيعية : وهي الجسيمات التي تكون بحجم النانو والتي يمكن العثور عليها في الغلاف الصخري، مثل التربة والصخور والحمم البركانية وكذلك في البيئة من خلال عمليات حرارية وغير حرارية وضوئية يسهل تكوين جسيمات نانوية من الفريهايدر ايت^[144].
- B. الجسيمات النانوية الاصطناعية : وهي الجسيمات التي يتم تصنيعها من المعادن بأحجام نانومترية أما عن طريق الطرائق التدميرية أو البناء، والمعادن المستخدمة بشكل شائع لتحضير الجسيمات النانوية هي الالومنيوم والكاديوم والنحاس توضح اللوحة (2-3) أنواع من الجسيمات النانوية^[145].
- C. الجسيمات النانوية العرضية : وهي نوع آخر من أنواع الجسيمات النانوية من أصل بشري من امثلتها انبعاثات محركات الاحتراق التي أصبحت ملوثات كبيرة في الهواء والماء والتربة^[146].

2.6.2 حسب عدد الابعاد:

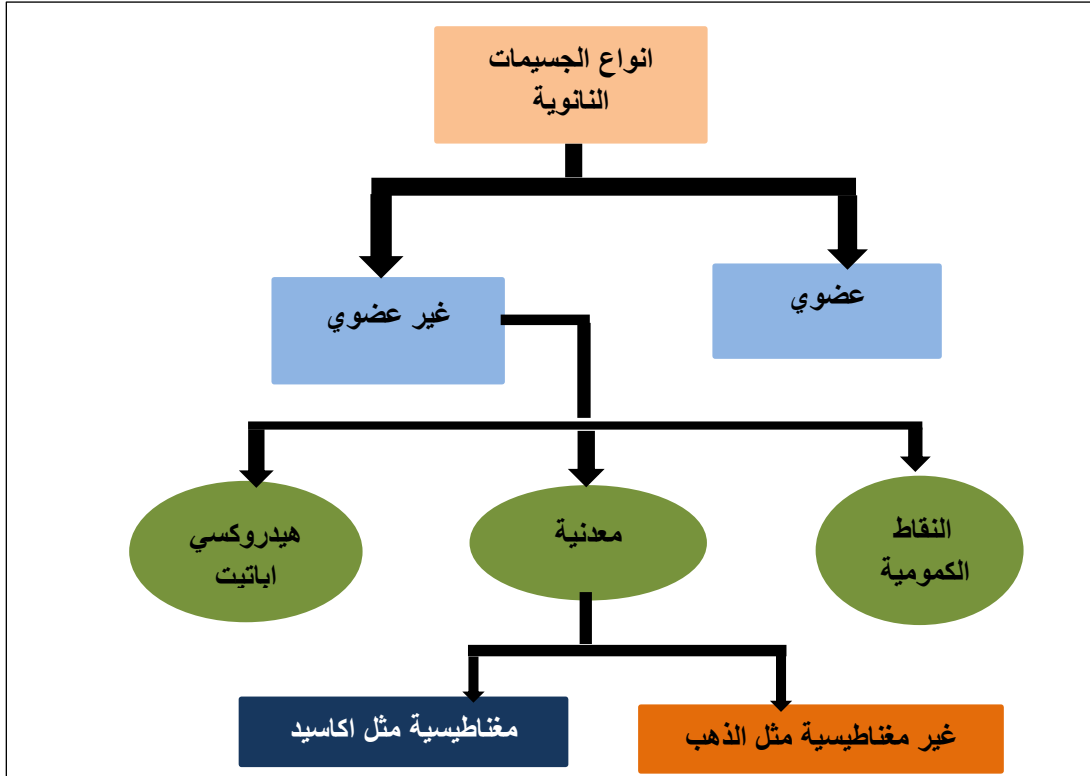
- A. الجسيمات ذات البعد الواحد: وهو نظام ذو بعد واحد تتكون من طبقة رقيقة تتراوح احجامها من 1 الى 100 نانومتر، مثل الاستشعارات الكيميائية والاجهزة المغناطيسية.
- B. الجسيمات ذات البعدين مثل انابيب الكربون.
- C. الجسيمات ذات الابعاد الثلاثة مثل نقاط الكم والفلويرين .

3.6.2 حسب نوع المادة :

يمكن تصنيف الجسيمات النانوية حسب نوع المادة الى مايلي :-

- A. العضوية: وهي الجسيمات النانوية العضوية القائمة على البوليمر مثل، الميسيلات وغيرها.
- B. الجسيمات النانوية الكربونية: وهي جسيمات قائمة على الكربون ،مثل انابيب الكربون النانوية والالياف النانوية الكربونية^[147].
- C. الجسيمات النانوية المعدنية : وهو مصطلح جديد نشأ في مجال الجسيمات النانوية في السنوات القليلة الماضية. حيث يتم استخدام المعادن بعض المعادن مثل الفضة والبلاتين واستخدام طرق فيزيائية او كيميائية في تحضيرها ويعتمد اختيار الطريقة على مدى ملائمتها للظروف البيئية^[148].

D. الجسيمات النانوية البوليمرية: وهي تتكون من سلاسل طبيعية أو اصطناعية محضرة من بوليمرات مثل حمض البولي لاكتيك بأحجام تتراوح من (10nm) الى (1000nm) حسب طريقة التحضير وللجسيمات النانوية البوليمرية استقرار أعلى بكثير في السوائل البيولوجية وتستخدم في تطبيقات الأدوية^[149].



توضح اللوحة (3-2) انواع الجسيمات النانوية^[150]

7.2 تطبيقات النانو تكنولوجيا Nanotechnology applications:

التكنولوجيا النانوية هي عملية تصميم وتطوير مواد ذات بنية نانوية عالية الترتيب من الأسفل إلى الأعلى والتي تقدم استجابات محددة عند تعرضها لمحفزات معينة^[151]. حيث اكتسبت الجسيمات النانوية والمواد النانوية أهمية بالغة في التطورات التكنولوجية بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية وهي جسيمات فائقة الصغر ذات خصائص استثنائية^[152] وتستخدم تقنية النانو تكنولوجيا في مجموعة كبيرة من التطبيقات وفي مختلف المجالات ومنها:-

1- تطبيقات النانو تكنولوجيا في الزراعة و انتاج الغذاء:

تعمل هذه التقنية على تحويل صناعة الاغذية بالكامل وتغيير طريقة انتاجها ومعالجتها وتعبئتها ونقلها واستهلاكها .وتساعد في زيادة قدرة الزراعة على حصاد الاعلاف اللازمة للعمليات الصناعية وتعزيز الانتاجية الزراعية عن طريق تحسين الاسمدة المستخدمة ومواد مكافحة الآفات الزراعية^[153].

2- تطبيقات النانو تكنولوجيا في الطاقة:

تعد الخلايا الشمسية التي تتضمن تقنية النانو أكثر كفاءة في تحويل ضوء الشمس الى كهرباء وعليه يوفر طاقة شمسية غير مكلفة في المستقبل ، وتعمل أيضاً تقنية النانو على تحسين كفاءة انتاج الوقود من المواد البترولية فضلاً عن كفاءة استهلاك الوقود في المركبات ومحطات الطاقة من خلال احتراق أكثر كفاءة و اقل احتكاك^[154].

3- تطبيقات النانو تكنولوجيا في الطب والصحة:

لقد احدث التقدم في مجال تكنولوجيا النانو وتطبيقاتها في مجال الأدوية والمستحضرات الصيدلانية ثورة في القرن العشرين والحادي والعشرون ، وتنقسم تقنية النانو الصيدلانية إلى نوعين من الادوات النانوية وهما المواد النانوية والأجهزة النانوية^[155]. ولهذه التقنية دور في علاجات امراض السرطان، ومرض السكري، وأمراض الرئة المزمنة، والعوامل المضادة للفيروسات والفطريات، والعلاج الجيني^[156].

4- تطبيقات النانو تكنولوجيا في الصناعة والالكترونيات:

كان الهدف من الالكترونيات النانوية هو زيادة سعة الأجهزة من خلال التحكم في المواد على نطاق النانو وتعمل هذه التطبيقات على تحسين اجهزة الكمبيوتر المحمولة والهواتف والأجزاء المتكاملة من الأجهزة والسيارات وغيرها^[157].

8.2 استخدام الجسيمات النانوية في إزالة الملوثات من التربة :

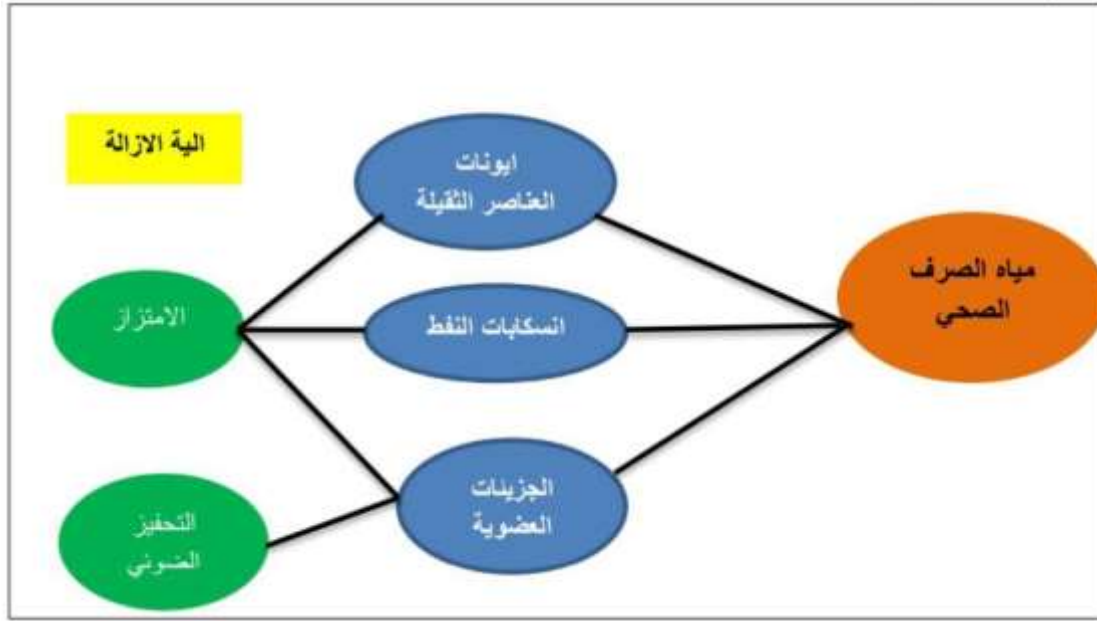
حظيت تقنية النانو اهتمام متزايد في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الفيزيائية المميزة على مقياس النانو ، فتعد عملية انتاج النانومترات متعددة الوظائف، وقد تستهدف عدة ملوثات مختلطة في وقت واحد، لأن لها نشاط تفاعلي في عمليات التحلل والامتزاز وزيادة

فعالية الإزالة^[158]. ومن المعروف ان جسيمات النانو الحديدية الصفيرية هي احد اكثر جسيمات النانو المعدنية استخداماً في معالجة البيئة، لأنها جسيمات مانحة للالكترونات وتشارك في عملية تحلل المركبات واختزال المعادن الثقيلة مثل إزالة الكروم من التربة الملوثة^[159]. وأيضاً أفادت العديد من الدراسات عن تطبيق المعدن النانوي في إزالة عنصر الزرنيخ حيث اختبر قدرة جزيئات اوكسيد المغنتيت المستقرة بالنشا على معالجة الزرنيخ^[160] واستخدم جسيمات نانوية أخرى تعتمد على اكاسيد الحديد وعلى وجه الخصوص اوكسيد الحديد ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) معدن اوكسيد طبيعي يعرف باسم الجيوثايت والذي يعزز عزل الملوثات مثل النحاس والرصاص عن طريق الامتزاز^[161] وتم نشر استخدام تكنولوجيا النانو في تنقية التربة بشكل متكرر ويجب التحقق من التطوير والاستخدام المناسب لتكنولوجيا النانو لإصلاح التربة الملوثة في اقرب وقت ممكن لتوازن المخاطر والفوائد البشرية والبيئة^[162] فالجسيمات النانوية خصائص مرئية فريدة لأنها صغيرة بما يكفي لتقييد الكترولوناتها وانتاج تأثيرات كمية، وحظيت اهتمام كبير من الباحثين في العديد من مجالات العلوم مثل الاشكال المتأصلة للكربون ومميزات الغاز الفعالة لإصلاح البيئة^[163].

9.2 استخدام الجسيمات النانوية في إزالة الملوثات من الماء:

تم اختراع واختبار تقنية معالجة مياه جديدة تكون اكثر كفاءة واسرع من الطرائق التقليدية وهي استخدام الجسيمات النانوية في احتجاز الملوثات، على الرغم من صغر حجم الجسيمات النانوية إلا أنها تتمتع بمساحة سطحية عالية جداً وهذا يزيد من ملامسة المياه الملوثة، وعليه يزيد من كفاءة الامتزاز^[164]. اظهرت الجسيمات النانوية القائمة على الكربون مثل، (انابيب الكربون النانوية والجرافين واوكسيد الجرافين) تطوراً هائلاً، ويمكن استخدامها كمميزات لإزالة الملوثات من المياه لما لها من خصائص ميكانيكية وكهربائية بالإضافة الى ثباتها الكيميائي والحراري العالي^[165]. وايضاً استخدم مواد اوكسيد الحديد النانوية كمتمز في إزالة ايونات المعادن (Cu(II) ، Hg(II) ، As(V)) من المياه الملوثة^[166]. وتعد الجسيمات النانوية القائمة على الحديد اكثر الانظمة استخداماً لامتصاص المعادن الثقيلة في الماء . وأيضاً تم الابلاغ عن جسيمات نانوية Zero Valent Iron مطلية بالكيترولان لإمكاناتها في إزالة Cr(VI) من الماء عن طريق اختزاله الى Cr(III) وتكوين راسب في نفس الوقت مع Fe(III) ^[167]. كذلك انتجت مواد من اوكسيد المعادن النانوية مثل TiO_2 ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، ZnO تقارير متميزة عن

عزل الملوثات مثل مبيدات الآفات العضوية الكلورية والأصبغ وايونات المعادن الثقيلة يوضح اللوحة (4-2) آلية إزالة الملوثات باستخدام محركات وجسيمات نانوية [168].



لوحة (4-2) توضح آلية إزالة الملوثات باستخدام جسيمات نانوية [168].

10.2 اكاسيد الحديد وخصائصها:

استخدمت المواد النانوية المحضرة من اكاسيد الحديد والمواد النانوية الحاوية على المعادن ومعادن الطين على نطاق واسع في إزالة العناصر الثقيلة الى جانب الملوثات العضوية وغير العضوية من المياه والتربة بسبب نشاطها السطحي العالي ومساحتها السطحية النوعية الكبيرة ووجود المجموعة الوظيفية بشكل كبير التي لها القدرة على الامتزاز فضلاً عن خصائصها الميكانيكية الممتازة [169]. ويعد الحديد احدث المعادن الانتقالية والمكون الرئيسي لقشرة الأرض مقارنة بالعناصر الانتقالية في المجموعة نفسها ويتشكل مركبات الحديد كيميائياً من اتحاد عنصر الاوكسجين مع الحديد لتكوين اكاسيد الحديد [170]. ويظهر اوكسيد الحديد بأشكال متعددة ذات بنية بلورية وخصائص فيزيائية مختلفة ،حيث يمكن تمثيل البنية البلورية للاوكسيد على شكل رباعي السطوح وثمانى السطوح من خلال مستويات متراسة من كاتيونات الحديد وانيونات الاوكسجين [171].

1.10.2 انواع اكاسيد الحديد:

1.1.10.2 الجيوثايت Goethite:

يعد الجيوثايت أحد معادن اكاسيد الحديد المهمة يرمز له كيميائياً $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ ويتميز بصلادة تبلغ حوالي 5 على مقياس موهس، وكثافة النوعية تقدر $(4.275 \text{ g.cm}^{-3})$ وينتمي هذا المعدن الى المجموعة الفراغية (62 pbnm) ويظهر نوعاً هيكلياً يعرف باسم Diaspore-type. ويتميز النظام البلوري للجوثةيت بأنه معيني قائم (Orthorhombic) مما ينعكس في تناظره وترتيب ذراته في الشبكة البلورية يضم التركيب البلوري للجوثةيت ترتيباً سداسياً مضغوطاً من الاكسجين حيث تنتظم ذرات الاكسجين حول ذرات الحديد بطريقة تؤدي إلى تكوين وحدات ثمانية السطوح وتحتل ذرات الحديد مواقع ثمانية السطوح ضمن هذا التركيب^[172]. العثور على الجيوثايت بشكل رئيسي في المناطق الرطبة وشبه الجافة في التربة والرواسب ذات اللون البني المصفر ويمتاز بقدرته الكبيرة على الامتزاز بسبب مساحتها السطحية الكبيرة والمواقع النشطة السطحية الخاصة به^[173].

2.1.10.2 الهمايت Hematite:

يعد الهمايت نوع من أنواع اكاسيد الحديد الأكثر استقراراً تحت الظروف البيئية ويرمز له كيميائياً $(\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ويتميز هذا المعدن بصلادة تصل الى 6.5 على مقياس موهس، مع كثافة نوعية تبلغ حوالي (5.26 g.cm^{-3}) مما يعكس طبيعته الصلبة وثقله النوعي العالي، يتبلور الهمايت ضمن المجموعة الفراغية R3C والتي تنتمي الى النظام البلوري السداسي (Hexagonal) ويمثل هذا المعدن النموذج البنيوي لما يعرف بـ بنية الكورندوم (Corundum)^[174] ويتضمن التركيب البلوري للهمايت ترتيباً سداسياً لايونات الاوكسجين وتمتلئ المواقع الثماني السطوح بايونات الحديد الثلاثية^[175]. يتواجد عادة في الطبيعة في الصخور الحمراء القديمة. تم دراسة خصائصه المغناطيسية بشكل واسع سواء في شكل السائل أو في شكل جزيئات فائقة الدقة^[176]. وتمت في الدراسات السابقة تحضير جسيمات نانوية من اوكسيد الحديد $(\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3)$ باستخدام طريقة الترسيب وبين خصائصها التركيبية والسطحية واكد الباحثين في امكانية استخدامها في التطبيقات البيئية^[177].

3.1.10.2 الفريهايدرايت Ferrihydrite:

يعد الفريهايدرايت معدن ونوع آخر من أنواع أكاسيد الحديد ورمزه الكيميائي $(Fe_5HO_8.4H_2O)$ ويعد من المعادن ضعيفة التبلور ويصنف ضمن المعادن اللامستقرة، ويظهر الفريهايدرايت تركيباً نانوبياً يتكون من شبكات اوكتاهيدرية (FeO_6) تشكل البنية الأساسية وتبلغ الكثافة التقريبية للفريهيدريت حوالي $(3.96g.cm^{-3})$ وتظهر عادة بشكل تجمعات كروية نانوية مايمنحة مساحة سطحية نوعية عالية ويعزز نشاطه السطحي في التفاعلات الجيولوجية. تختلف درجة الترتيب البلوري بين جسيمات الفريهايدرايت^[178] حيث وجد ان الفريهايدرايت الذي تم تحضيره باستخدام طرق مختلفة له تركيب بلوري سداسي مع ترتيب 20% من الحديد في مواقع رباعية السطوح و 80% من الحديد في مواقع ثمانية السطوح^[179]، ويلعب الفريهايدرايت دوراً مهماً في احتجاز الملوثات من المياه الجوفية والأنهار من خلال الامتزاج والترسيب المشترك بسبب مساحته السطحية العالية والتفاعلية الجوهرية. كما يتم تصنيعه للاستخدام في امتزاز العناصر الثقيلة من أثناء معالجة المياه والتربة في الأنشطة الإصلاحية يتحول الفريهيدريت مع الوقت عموماً إلى أشكال أكثر استقراراً من الناحية الحرارية مثل الهيماتيت و الجيوثايت وما إلى ذلك. يعتبر المنتج النهائي هو الشرط الأساسي لحدوث التحول الصلب. وظهرت الدراسات الحديثة أن الحديد الثنائي الممتص على الفريهيدريت يمكن أن يحفز التحول من الفريهيدريت إلى الهيماتيت عند درجة التفاعل (5-9) و $100^{\circ}C$. من جهة أخرى، يمكن أن يسرع الحديد الثنائي التحول الصلب من الفريهيدريت إلى الهيماتيت^[180]. وتمت في الأبحاث السابقة دراسة الخصائص المغناطيسية والتركيبية المصاحبة لتحول الفريهايدرايت المترسبة بالمشاركة مع الزرنيخ إلى هيماتيت وما يترتب على ذلك من تأثيرات على التحسين المغناطيسي للتربة والرواسب^[181].

11.2 هيدروكسي الاباتايت Hydroxyapatite:

يعد هيدروكسي اباتايت معدن طبيعي يتكون من اباتايت الكالسيوم والفوسفات يرمز له كيميائياً $(Ca_5(PO_4)_3OH)$ ولكن غالباً مايكتب $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ وهو بطبيعة الحال مادة غير عضوية، يشكل حوالي 50% من وزن العظم، مما يفسر خصائصه الممتازة في التوصيل العظمي والتكامل العظمي، ويعتبر المكون الرئيسي لمعادن العظام ولكن في بعض الحالات، يعد كربونات الاباتايت مكون رئيسياً للانسجة الصلبة كما هو الحال في مينا الإنسان. ويمكن

تحضير هيدروكسي اباتايث طبيعي من قشور البيض، والمرجان، وعظام السمك، وعظام الدجاج، وكذلك من سوائل الجسم . ويمكن تحضيره بطرق مختلفة مثل عملية السول- جل والترسيب الكيميائي^[182].

1.11.2 خصائص هيدروكسي اباتايث :

تعد مادة هيدروكسي اباتايث النانوية ناقلاً جيداً للاطلاق الموجه للمواد نظراً لكونها مشتق من فوسفات الكالسيوم الأكثر استقراراً وقد لاحظ العلماء ظروفاً مختلفة بالنسبة لدرجة التفاعل pH (6-14) ودرجة الحرارة من (60-140 °C) لتحديد تأثيرها في بنية وشكل مادة هيدروكسي اباتايث النانوية، ولذلك أن هيدروكسي اباتايث يحتل ادواراً مختلفة في الصناعات الدوائية ومعالجة المياه، ومن خصائص هيدروكسي اباتايث النانوية المصنعة كيميائياً تحدد من خلال طريقة التركيب المستخدمة. وتمتاز مادة هيدروكسي اباتايث النانوية بدرجة عالية من التوافق الحيوي، نتيجة تشابه تركيبها الكيميائي مع المعادن الموجودة في العظام البيولوجية فضلاً عن ذلك تتميز ايضاً مادة هيدروكسي اباتايث بخاصية توصيل عظمي جيدة، لأنها تندمج مع العظام دون أن تسبب ضرر من حيث درجة الحرارة والحموضة وترتيب السوائل داخل الاوعية الدموية^[183]. ومن خصائصه الميكانيكية هش ولايستخدم في التطبيقات التي تتحمل ثقل ومقاومة للكسر لا تتعدى ($1.0 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) وقوة الضغط تتراوح بين (120-900MPa) ومعامل يونغ (35-120GPa)، ومن ناحية التحلل الحيوي يعتبر هيدروكسي اباتايث النقي غير قابل للتحلل بسرعة لكنه يتحلل ببطء اذا كان في شكل نانوي او مسامي وايضاً من تطبيقاته الطبية يستعمل كطلاء لتحسين التوافق الحيوي للزراعات المعدنية^[184]. بالإضافة الى سهولة تصنيعها وتكلفتها المنخفضة وتتمتع بالبنية البلورية نفسها والحجم والتركيب الكيميائي لمكونات الانسجة المستهدفة^[150].

12.2 الامتزاز Adsorption:

يعد الامتزاز من العمليات الفيزيائية المهمة حيث تعرف بأنها انتقال الملوثات الذائبة تسمى (المادة الممتزة adsorbate) من المحلول إلى سطح مادة مسامية صلبة تسمى (المادة المازة adsorbent) وذلك نتيجة قوى الترابط بين الذرات أو الايونات أو الجزيئات . وكفاءة هذه العملية تعتمد على طبيعة المادة الممتزة، والمساحة السطحية الفعالة للمادة المازة، وحجمها.

أن عملية الامتزاز تحدث سواء في أنظمة صلبة- غاز أو صلبة- سائل. والامتزاز قد ينحصر في تكوين طبقة جزيئية واحدة أو عدة طبقات تبعاً لنوع التفاعل وطبيعة المواد الداخلة^[185].

13.2 انواع الامتزاز :

ينقسم الامتزاز إلى نوعين بناءً على التفاعلات الجزيئية إلى الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي وتطبق عملية الامتزاز على نطاق واسع وتمارس بشكل جيد في عمليات معالجة المياه وتنقيتها وفصلها كما تعد هذه العملية واحدة من أكثر التقنيات فعالة وواحدة، مدعومة بعمليات سهلة ومجدية تقنياً واقتصادية^[186].

1.13.2 الامتزاز الفيزيائي Physical Adsorption:

ينشأ الامتزاز الفيزيائي عن قوة (فان ديرفال) الضعيفة وهي تفاعلات ثنائي القطب والروابط الهيدروجينية. ولا يوجد تبادل الكتروني بين الجزيئات الممتزة والجسم الماز ويكون الوقت اللازم للوصول الى حالة التوازن قصيرة جداً وذلك لعدم وجود طاقة تنشيط مطلوبة للامتزاز الفيزيائي. فالامتزاز الفيزيائي عملية نوعية وقابلة للعكس^[187].

2.13.2 الامتزاز الكيميائي Chemical Adsorption:

وهي عملية تكوين رابطة كيميائية بين الركيزة والمادة المازة عن طريق إعادة ترتيب كثافة الإلكترونات بينهما وتكون طبيعة هذه الرابطة رابطة أيونية أو تساهمية^[188]. ويحدث هذا النوع من الامتزاز على الأسطح غير المشبعة الكترونياً، ويتطلب هذا النوع من الامتزاز طاقة تنشيط عالية كما أن درجة الحرارة المصاحبة تكون مرتفعة وتقدر بكمية أكبر من (40KJ.mol^{-1}) وهذا النوع من الامتزاز نوعي وغير قابل للعكس^[189].

14.2 المادة المازة The Absorbent:

تحتل حركية الامتزاز دوراً حاسماً في تحديد كفاءة انتقال أيونات المعادن من المحلول السائب إلى سطح المادة المازة وتراكمها عليه، مما يسهم في فهم آلية الامتزاز ومسارات التفاعل المصاحبة لها. ويعد بقاء المادة المذابة على السطح الماز أمراً جوهرياً لتقدير إجمالي الامتصاص وتقييم فعالية العملية، ما يعد ضرورياً لتصميم وحدات معالجة المياه على نطاق عملي^[190]. تعد الانتقائية وسعة الامتصاص من المحددات الهامة، لأداء عملية الفصل الامتزازي

،حيث تم دراسة عدة أنواع من المواد الماصة الفيزيائية بما في ذلك اكاسيد المعادن ،والمواد دقيقة المسامية والمتوسطة المسامية ،مثل الكربون النشط ،مناخل الكربون الجزيئية والمواد المتوسطة المسامية المعدلة كيميائياً ولاتتأثر المواد الماصة الفيزيائية الاقليلاً في اثناء الامتزاز .أما المواد الماصة الكيميائية تتأثر اثناء الامتزاز وتشمل اكاسيد المعادن مثل CaO واكاسيد الليثيوم^[191].تعد إزالة التلوث البيئي امراً صعباً نظراً لمحدودية الاجراءات المستخدمة لمعالجة المياه والصرف الصحي ،مثل التكلفة العالية والمخاوف البيئية المرتبطة بالتخلص الفوري من الملوثات لذا يعد الامتزاز طريقة شائعة لازالة المركبات الكهروكيميائية نظراً لانخفاض تكلفة إعدادة ،وفعاليتها العالية،وسهولة تشغيله وتجنبه عموماً إنتاج نواتج ثانوية خطرة علاوة على ذلك أظهرت الدراسات أن هناك مواد ماصة مختلفة ،مثل الفحم الحيوي واوكسيد الجرفين^[192].

الفصل الثالث

المواد وطرائق العمل

المواد والاجهزة المستخدمة:

1.3 المواد الكيميائية:

تم استخدام المواد المذكورة في الجدول (1-3)، كما تم تحضير المحاليل باستخدام الماء المقطر.

جدول (1-3) المواد الكيميائية المستخدمة

الشركات	المواد الكيميائية
Thomas Baker	Potassium chloride
SRL	Ferric Nitrate، Nickel chloride Hexelous Sodium Hydroxide ،Nonahydrate
SDFCL	Hydrochloric acid
HUALANCHEM	Nano Hydroxy apatite
RIEDEL-DE	Cadimum nitrate-4-hydrate

2.3 الاجهزة المستخدمة :

يعرض الجدول (2-3) الاجهزة المستخدمة في تحضير العينات النانوية بالاضافة الى التقنيات المستخدمة في فحصها وتحليل خصائصها:-

جدول (2-3) الاجهزة المستخدمة

الشركة	اسم الجهاز
Corning	Magnetic Stirrer المحرك المغناطيسي
GFR	Distillation device جهاز التقطير
Sartorius	Sensitive balance الميزان الحساس
LMG	Thermometer جهاز قياس درجة الحرارة
Bioevopeak	pH Metar جهاز قياس الاس الهيدروجيني
Memmert	Electrical Oven فرن كهربائي حراري
Human lab	Incubator الحاضنة
ARI	Shaker جهاز هزاز
SHIMADZU	Atomic Absorptin Spectroscopy جهاز طيف الامتصاص الذري
Shimadzu7000	X-ray Diffraction جهاز حيود الاشعة السينية
ZEISS	Scanning Electron Microscopy المجهر الالكتروني الماسح
IRSPIRIT	Fourier Transform infrared Spectroscopy جهاز التحليل الطيفي بالاشعة تحت الحمراء
ZEISS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy جهاز التحليل الطيفي بالاشعة السينية المشتتة للطاقة

3.3 التقنيات :

1.3.3 X-ray Diffraction:

استخدمت تقنية حيود الاشعة السينية لتحديد الطور البلوري لجسيمات اوكسيد الحديد النانوية (الفريهايدرايت والجيوثايت والهمتايت) وهيدروكسي الاباتايت النانوي باستخدام جهازنوع (SHIMADZU 7000) الياباني الصنع ، في مركز Fullerene Center في بغداد ، العراق.

2.3.3 Scanning Electron Microscopy:

استخدمت تقنية المجهر الالكتروني الماسح لتحديد شكل و حجم الجسيمات النانوية بصورة عالية الدقة لسطح العينة باستخدام جهازنوع (ZEISS) الالمانى الصنع، في جامعة الشريف التكنولوجية ، ايران.

3.3.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy:

تم قياس FTIR لعينات الجسيمات النانوية المحضرة للمنطقة بين $500-4000\text{cm}^{-1}$ باستخدام جهاز نوع (SHIMADZU، FTIR IRSPIT) الياباني الصنع، في مركز Fullerene Center في بغداد ، العراق. وتم التعبير عن نطاق الامتصاصات الاتساعية بوحدة cm^{-1} .

4.3.3 Energy Dispersive x-ray Spectroscopy :

استخدمت تقنية التحليل الطيفي بمشتت الطاقة للتأكد من العينات المحضرة وفحص نقاء المادة وتحديد الشوائب باستخدام جهاز نوع (ZEISS) الالمانى الصنع، في جامعة الشريف التكنولوجية، ايران.

5.3.3 قياس الاس الهيدروجيني pH Meter:

تم قياس الشحنات السطحية لعينات اكاسيد الحديد النانوي المحضرة مختبرياً وهيدروكسي اباتايت النانوي من خلال قياس المحلول الذي يحتوي على الجسيمات النانوية باستخدام جهاز نوع (Bioevopeak) في قسم العلوم العامة، كلية التربية الأساسية ، جامعة ميسان.

6.3.3 Atomic Absorption Spectroscopy

تم قياس تركيز عنصر الكاديوم والنيكل في محلول التربة والماء قبل وبعد استخدام الجسيمات النانوية باستخدام جهاز قياس الطيف الذري نوع (SHIMADZU) الياباني الصنع، في مركز Fullerene Center في بغداد ، العراق.

4.3 تحضير المحاليل القياسية:

1.4.3 تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم:

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.1M) من خلال إذابة (1g) في (100ml) من الماء المقطر ويرج لمدة (5) دقائق بواسطة Magnetic Stirrer حتى يذوب تماماً وينقل المحلول إلى دورق سعة (250 ml) ويكمل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر مع التحريك الجيد.

2.4.3 تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك:

تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.1M) من خلال سحب (2.08 ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز وتخفيفه في دورق سعة (250ml) باستخدام الماء المقطر بعدها يغلق الدورق ويرج برفق لتجانس المحلول.

5.3 طريقة تحضير أكاسيد الحديد النانوي :

1.5.3 تحضير أكاسيد الحديد غير المتبلورة (الفرهيدرايت) :

أذيب في بيكر (80.8 g) من نترات الحديد المائية $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ وبتركيز (0.2M) في الماء المقطر عند درجة حرارة 70°C مع الرج السريع والمستمر يترك المحلول لمدة (10) دقائق بواسطة Magnetic Stirrer حتى يصل الاتزان بعدها يبرد انياً في داخل الثلجة ثم يفرغ في اكياس الديليزة (Dialysis Bag) (وهي عبارة عن اكياس شبه نفاذة تسمح بمرور الايونات ولا تسمح بمرور جزيئات الغريبة) توضع هذه الاكياس مع محتوياتها في وعاء يحتوي على الماء المقطر اللايوني ويتم غسلها في الماء المقطر اللايوني كل 12 ساعة وتكرر العملية وقد تستغرق من (10-20) يوم إلى أن يتغير pH المعلق من 1 الى 6 وتستخدم

عملية الديلزة للتخلص من النترات وبقاء هيدروكسيدات الحديد و يبدأ خلالها الفريهيدرايت بالترسب ويجفف في الفرن بدرجة حرارة 70°C وتجمع في قناني بلاستيكية وتحفظ في درجة حرارة المختبر (22°C) كما موضح في اللوحة (1-3)^[193].

2.5.3 تحضير الجيوثايت ($\alpha\text{-FeOOH}$):

تم تحضير الجيوثايت من خلال ضبط درجة تفاعل محلول الفريهيدرايت عند ($\text{pH}=3$) وذلك عبر إضافة HCL بتركيز (0.1 mol) ويوضع في قناني بلاستيكية ويترك داخل الحاضنة عند درجة حرارة 70°C مع مراعاة الرج وضبط pH عند (3) بشكل دوري لمدة اسبوع بعدها يرشح المعلق ويغسل بالماء اللايوني عدة مرات إلى أن يستقر الـ pH بعد إزالة ايونات (H^{+}) الزائد بعدها يجفف ويتم طحنها وجمعها في علبة بلاستيكية ويحفظ في درجة حرارة المختبر كما في اللوحة (1-3).

3.5.3 تحضير الهمتايت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

يتم تحضير الهمتايت من خلال ضبط الـ pH لمحلول الفريهيدرايت عند ($\text{PH}=9.5$) عن طريق اضافة (NaOH) بتركيز (0.1mol) ووضعه في قناني بلاستيكية ويترك داخل الحاضنة بدرجة حرارة 70°C مع الرج المستمر وضبط الـ pH بشكل دوري لمدة اسبوع يبدأ خلالها الهمتايت بالتكوين بعدها يرشح ويغسل بالماء اللايوني الى أن يستقر الـ pH وذلك للتخلص من (OH^{-}) الزائد ثم يجفف ويطحن ويجمع في علبة بلاستيكية ويحفظ بدرجة حرارة المختبر المختبر كما في اللوحة (1-3)^[194].



(2) توضع في اكياس ديلزة داخل وعاء
ويغسل بالماء اللايوني حتى يصل pH الى 6



(1) اذابة 80.8g من نترات
الحديدك المائي في الماء
المقطر بدرجة حرارة 70°C



(5) يضبط معلق الفرهيدريت
pH (9.5) ويوضع في
الحاضنة بدرجة حرارة
70°C لمدة اسبوع حتى



(4) يضبط معلق الفرهيدريت
pH (3) ويوضع في الحاضنة
بدرجة حرارة 70°C لمدة
اسبوع حتى يتكون الجوثايت



(3) يوضع معلق الفرهيدرايت في
علب بلاستيكية



(9) يطحن ويوضع في
علب بلاستيكية ويحفظ
بدرجة حرارة المكنبر



(8) يجفف في الفرن
بدرجة حرارة 70C



(7) يرشح المعلق ويغسل
بالماء اللايوني الى ان يستقر
pH

لوحة (1-3) توضح طريقة تحضير اكاسيد الحديد النانوي

6.3 قياس شحنات جسيمات اكاسيد الحديد النانوي وهيدروكسي الالبتايت النانوي:

1.6.3 طريقة منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي:

يتم قياس الشحنات على سطوح المعادن المحضرة وهي اكاسيد الحديد النانوية (الهيماتيت، الجيوثايت، الفريهايدرايت) وهيدروكسي ابتايت النانوي بطريقة منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي من خلال معايرة المعادن باستخدام حامض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز (0.1M) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 0.1 وباستخدام تركيزين من المحلول الالكتروليتي كلوريد البوتاسيوم (KCl) (1M، 0.1 M) وذلك من خلال احتساب كمية H^+ و OH^- الممتز عند قيم pH مختلفة حيث إن صافي كمية (H^+) الممتز يعبر عن الشحنات السالبة وصافي كمية (OH^-) الممتز يعبر عن كمية الشحنة الموجبة على سطوح المعادن وعند بعض القيم من الـ pH تتساوى كمية (H^+ و OH^-) الممتزة تكون صافي الشحنات السطحية يساوي صفراً وتسمى هذه النقطة بنقطة التعادل الكهربائي (ZPC) Zero point of charge حيث استخدم مجموعتين كل مجموعة تحتوي على 19 بيكر سعة 50ml وضع في كل بيكر 0.05g من عينات المعدن القياسية ثم أضيف (10ml) من المحلول الالكتروليتي بتركيز (1M) للمجموعة الاولى وتركيز (0.1M) للمجموعة الثانية على التوالي بعدها تم اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز (0.1M) الى يمين المجموعة واطافة كميات متزايدة من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز (0.1M) الى يسار المجموعة مع جعل البيكر الوسطي على اساس انه صفر من حيث اضافة الحامض والقاعدة بعدها اضيف الماء المقطر لكل بيكر على ان يكون الحجم الكلي للمعلق 50ml تركت المعلقات القياسية مع الرج المستمر وبشكل دوري لمدة أربعة أيام حتى وصلنا إلى حالة الاتزان بشكل كامل بعدها سجلت درجة تفاعل الـ pH لكل بيكر. وثم رسمت العلاقة بين كمية H^+ و OH^- الممتزة (pH^-)، (pH^+) لكل إضافة من الحامض والقاعدة ووضعت مع درجة التفاعل على مخطط بياني واحد وللتركيزين من كلوريد البوتاسيوم (KCl) مع ملاحظة تقاطع المنحنيات عند نقطة مشتركة تمثل نقطة التعادل الكهربائي (ZPC) Zero point of charge [195].

7.3 قياس الامتزاز لعنصر النيكل والكاديوم في عينة التربة باستخدام الجسيمات النانوية (أكاسيد الحديد، هيدروكسي اباتيت):

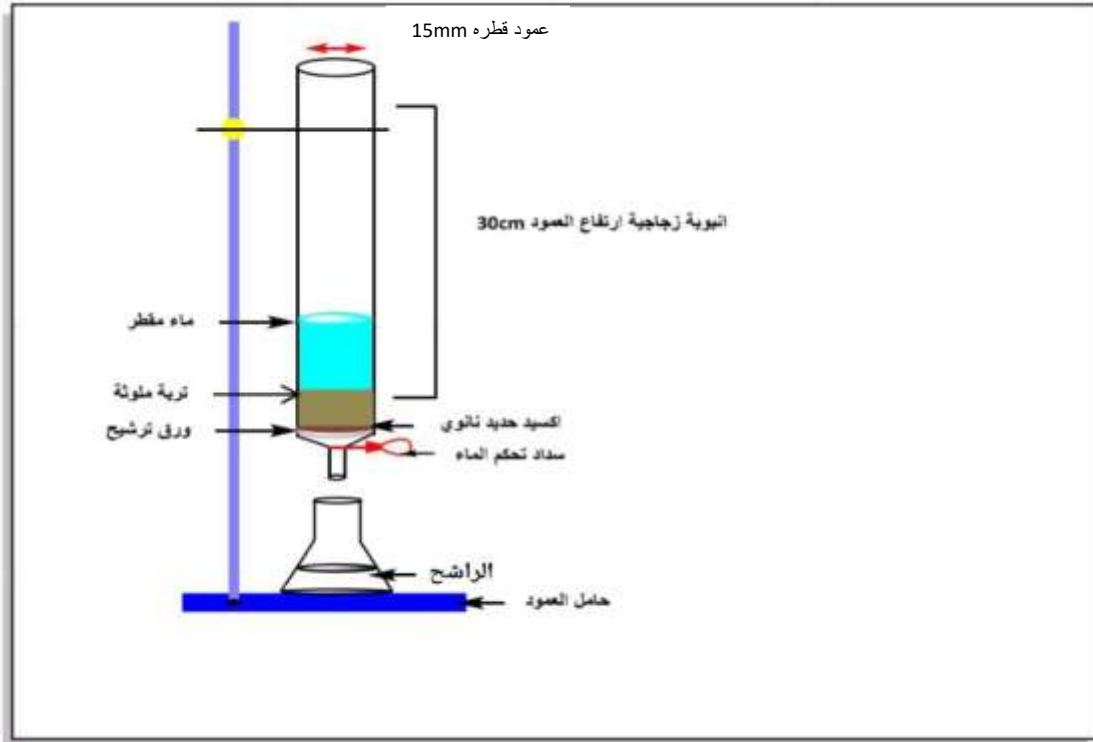
تم قياس كفاءة المعادن المحضرة مختبريا في إزالة عنصر النيكل والكاديوم الموجود في التربة بطريقة الاستخلاص المتعاقب وحسب الطريقة التالية:-

1.7.3 تحضير عينة التربة :

جمعت عينة التربة بواقع عينة واحدة من حقل الحلفاية النفطي الذي يقع على بعد 30Km جنوب شرق مدينة العمارة في محافظة ميسان جنوب العراق وهو عبارة عن هيكل طيني محدب (طية محدبة) يمتد من الشمال الغربي الى الجنوب الشرقي بطول 30Km وعرض 10Km^[196]. وتم تجفيف عينة التربة بدرجة حرارة 70°C وطحنها ونخلها في منخل قطرها 2mm ثم حفظت في علبة زجاجية لاجراء التحاليل المختلفة عليها.

2.7.3 تأثير المواد النانوية في امتزاز عنصر الكاديوم والنيكل من التربة:

تم استخدام طريقة الاتزان المستقر من خلال عمود ارتفاعه (30 cm) وقطره (15 mm) واحد لكل عينة وضع في قاعدة العمود كمية قليلة من القطن الطبي وورقة ترشيح قطرها (15mm) وأضيف داخل العمود وزن (0.1g) من عينة المعادن المحضرة في كل عمود وبعدها تم اضافة (2.5g) من عينة التربة الملوثة و اضافة (12.5 ml) من الماء المقطر كما موضح في اللوحة (2-3) ، وتم تكرار هذه العملية بواقع خمس مرات لكل عينة لضمان ازالة اكبر كمية من عناصر النيكل والكاديوم استغرقت هذه العملية (8 ساعات) ، وتتم هذه العملية بدرجة حرارة المختبر وبعدها جمع الراشح أسفل العمود في دوارق معيارية حجم (25ml) ولوحظ اثناء عملية الغسل ان الفريهايدرايت كان أسرع الأنواع في الحصول على الراشح وبعدها الجيوثايت ومن ثم الهيمتايت. وتم قياس عنصر النيكل والكاديوم في الراشح باستخدام جهاز (Atomic Absorption Spectroscopy)^[197].



اللوحة (2-3) توضح طريقة اختبار الجسيمات النانوية المحضرة في ازالة عنصري Cd و Ni من التربة الملوثة.

8.3 معالجة المياه الملوثة بعنصر الكاديوم والنيكل باستخدام المواد النانوية:

تم قياس كفاءة المعادن النانوية في ازالة عنصر الكاديوم والنيكل في الماء بطريقة الاتزان المستقر كما يلي :

1.8.3 تحضير محاليل العناصر الثقيلة :

1.1.8.3 تحضير محلول عنصر Cd:

تم تحضير محلول الكاديوم القياسي من خلال استخدام ملح الكاديوم والمتمثل بنترات الكاديوم $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، تم اذابة (2.744g) من نترات الكاديوم في (250 ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة 15 دقيقة بواسطة Magnetic Stirrer وبدرجة حرارة الغرفة حتى ذاب بشكل تام بعدها اكمل الحجم الى (1L) لتحضير محلول نترات الكاديوم بتركيز (1000 ppm)^[198]. ومن هذا المحلول حضرت سلسلة من التراكيز المخففة كما يأتي:-

الكاديوم: 10، 18، 25، 35، 50 ppm

2.1.8.3 تحضير محلول عنصر Ni:

تم تحضير محلول النيكل القياسي من خلال استخدام ملح النيكل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، تم إذابة (4.049g) من كلوريد النيكل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) في (250ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة 15 دقيقة بواسطة Magnetic Stirrer وبدرجة حرارة الغرفة حتى ذاب بشكل تام بعدها اكمل الحجم الى (1L) لتحضير محلول بتركيز (1000ppm). ومن هذا المحلول حضرت سلسلة من التراكيز المخففة^[198]. كما يأتي:-

النيكل: 10، 18، 25، 35، 50 ppm

2.8.3 تأثير المواد النانوية (الفريهايدرايت، الجيوثايت، الهمتايت، والهيدروكسي ايتايت) في امتزاز عنصر (Cd) الموجود في الماء:

حضر مجموعتين في كل مجموعة تحتوي على خمس دوارق مخروطية حجم (100ml) يوضع في المجموعة الأولى (0.05g) من عينة المعدن النانوي في كل دورق ويضاف لها تراكيز الكاديوم (10، 18، 25، 35، 50 ppm) لكل دورق أما في المجموعة الثانية يضاف كمية من المعدن بوزن (0.1g) ويضاف أيضاً لكل دورق تراكيز الكاديوم المخففة (10، 18، 25، 35، 50 ppm) بعدها توضع المجموعتان من الدوارق في جهاز هزاز نوع (HY-2 ORBITAL SHAKER) بطريقة الاتزان المستقر ولمدة 180 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة كما موضح في اللوحة (3-3) حتى يمتزج المعدن مع الماء الملوّث بشكل جيد بعدها يرشح ويجمع الراشح لكل دورق في قناني زجاجية. يتم تقدير الكاديوم المتبقي في الراشح باستخدام (Atomic Absorption Spectroscopy).

3.8.3 تأثير المواد النانوية (الفريهايدرايت، الجيوثايت، الهمتايت، هيدروكسي ابتايت) في امتزاز عنصر Ni الموجود في الماء:

تم تحضير المحاليل باستخدام نفس الخطوات المذكورة في الفقرة (2.8.3) بأضافة محاليل النيكل المخففة بالتراكيز نفسها وتم تقدير النيكل المتبقي في الراشح باستخدام (Atomic Absorption Spectroscopy) [199].

تم حساب الكمية الممتزة من العناصر الثقيلة للكاديوم والنيكل من خلال المعادلة التالية :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \dots \dots \dots (1)$$

حيث ان :

q_e : كمية المادة الممتزة عند حالة الاتزان

C_o : التركيز الابتدائي للمادة الملوثة

C_e : تركيز المادة الملوثة عند الاتزان

V : حجم المحلول المستخدم في التجربة

w : وزن المادة الممتزة

وايضاً تم حساب كفاءة الازالة removal efficiency من خلال العلاقة التالية [200]:

$$Removal(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

حيث :

C_e : تركيز الاتزان

خضعت نتائج التجربة الى معادلات الامتزاز اذ تم استخدام معادلات Langmuir و Freundlich في حساب الامتزاز.



يوضح اللوحة (3-3) طريقة امتزاز اكاسيد الحديد النانوي لعنصري النيكل والكادميوم من الماء

9.3 معادلة الامتزاز:

1.9.3 معادلة لانكماير Langmuir equation:

اقترح هذا النموذج من قبل العالم Langmuir عام 1918^[201] تفترض نظرية لانكماير أن الامتزاز يحدث في مواقع متجانسة محددة داخل المادة المازة وبمجرد أن تشغل المادة المازة موقعاً، لا يمكن أن يحدث أي امتزاز آخر فيه. ويفيد هذا النموذج في التنبؤ بأداء المواد المازة المختلفة^[202]. ويعد هذا النموذج من النماذج البسيطة والمستخدممة على نطاق واسع وهو قائم على الفرضيات الآتية :

- الجزيء الممتز يثبت على موقع محدد من سطح الممتز.
- كل موقع لا يمكن تثبيته أكثر من جزيء واحد.
- طاقة الامتزاز لجميع المواقع لا تعتمد على وجود جزيئات ممتزة على المواقع المجاورة^[203].

حيث يناسب نموذج لانكماير وصف امتزاز الطبقة الاحادية على الأسطح المتجانسة ويمكن تمثيل الامتزاز بالمعادلة التالية^[204]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \times \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots 3$$

حيث :

q_e : كمية المادة الممتزة عند حالة التوازن

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند حالة التوازن

q_m : السعة العظمى للامتزاز

K_L : ثابت لانكماير ويمثل طاقة او ميل الامتزاز

وايضاً بواسطة عامل الاتزان R_L يتم تحديد خصائص ايزوثيرم لانكماير حيث^[204]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \dots\dots\dots 4$$

حيث:

C_o : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة

K_L : ثابت لانكماير

تفسير قيمة R_L اذا كانت:

$R_L > 1$: الامتزاز غير ملائم

$R_L = 1$: الامتزاز خطي

$0 < R_L < 1$: الامتزاز ملائم

$R_L = 0$: الامتزاز غير قابل للعكس .

2.9.3 معادلة فريندليخ Freundlich equation:

اقترحت هذه العلاقة لأول مرة من قبل العالم Freundlich في عام (1926م) [205] ويستخدم هذا عادة لوصف خصائص الامتزاز للسطح غير المتجانس وتعتمد في أساسها على المعادلة التجريبية التالية [206]:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots 5$$

حيث ان :

Q_e : كمية المعدن الممتزة لكل غرام من المادة المازة في حالة التوازن

K_F : ثابت Freundlich

C_e : تركيز المادة الممتزة في حالة التوازن

n : شدة الامتزاز

ويتم اعادة ترتيب المعادلة بشكل خطي من خلال أخذ اللوغارتم للجانبين ،نحصل على [206]:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots 6$$

حيث ان :

$1/n$: معامل عدم التجانس

إذا كان $1/n > 1$ يكون الامتزاز جيد ،وعندها تزداد الشدة الامتزازية.

إذا كان $1/n < 1$ يكون الامتزاز غير جيد ، بسبب نقص الشدة الامتزازية

إذا كان $1/n = 1$ يكون الامتزاز خطي.

10.3 طرائق تشخيص وتوصيف الجسيمات النانوية:

1- المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope:

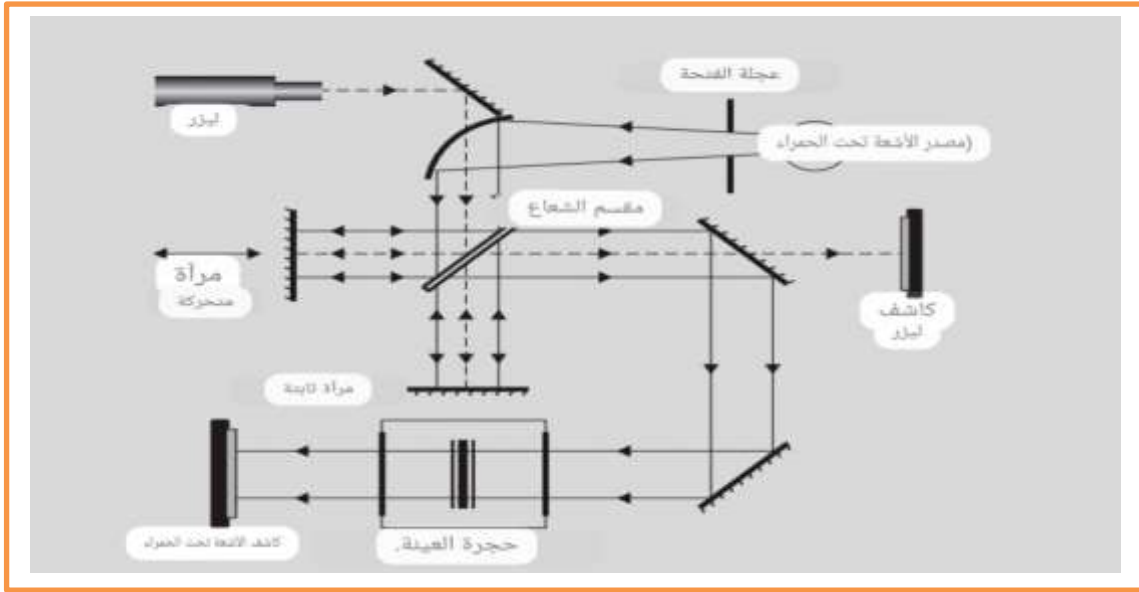
وهي تقنية فعالة في تحليل المواد العضوية وغير العضوية بحجم النانومتر الى الميكرومتر ويتكون الجهاز من نظام ضغط متغير مع القدرة على الاحتفاظ بجميع العينات حتى العينات الرطبة ويسمح بتحليل عينات يصل قطرها الى (200mm) وارتفاعها (80mm)^[207] يتألف الجهاز من وحدة تحكم الكترونية وعمود الالكترون وحجرة العينة عدسات كهرومغناطيسية ويرتبط تكوين الصورة بشكل أساسي باكتشاف الاشارات المستلمة من التفاعلات ويوضح الشكل (3-4) رسم توضيحي لجهاز SEM ويبين المكونات الأساسية (مدفع الالكترونات، الاعمدة الالكترونية، كاشف الالكترونات، حجرة العينة^[208]، مبدأ عمله يتولد شعاع الالكترون من مدفع الالكترون وعند ملامسة الشعاع سطح العينة، وتتفاعل مع ذراتها وتتولد مجموعة من الإشارات مثل الالكترونات الثانوية والالكترونات مشتتة للخلف والأشعة السينية المميزة التي يتم جمعها ومعالجتها للحصول على صورة سطح العينة وعرضها على الشاشة. ويستطيع (EDX) Energy Dispersive X-ray Spectroscopy وهو مطياف يساعد في الكشف عن التركيب العنصري للمادة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) في الكشف عن العناصر التي تمتلك عدداً ذرياً أعلى من البورون لان العناصر ذات العدد الذري الأعلى من البورون تنتج أشعة سينية بطاقات أعلى يمكن لكاشف EDX التقاطها بسهولة دون أن تمتص أو تضعف ويمكن الكشف عن هذه العناصر عند تركيز 0.1% على الأقل. وهي تقنية تستخدم لتحليل العناصر التي تعتمد على توليد الأشعة السينية المميزة في ذرات العينة بواسطة الكترونات الحزمة الساقطة بعد الاصطدام بالذرات يحدث حدثان فيزيائيان اساسيان وهو التشتت المرن والتشتت غير المرن، حيث التشتت المرن هو تغير في اتجاه الالكترون دون فقدان ملحوظ للطاقة ويحدث عادةً نتيجة تفاعله مع النواة التي تتكون منها المواد، بينما التشتت غير المرن فيتضمن فقدان الالكترون لجزء من طاقته دون تغير كبير في اتجاهه، وينشأ عادةً نتيجة تفاعله مع كل الالكترونات المرتبطة والنواة والذرات وتعد احداث التشتت المرن هي العوامل الرئيسية التي تحدد شكل و حجم التفاعل بينما يعد التشتت غير المرن العامل الأساسي في توليد الأشعة السينية المميزة التي يعتمد عليها التحليل باستخدام EDX^[209].



الشكل (3-4) جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM [210].

2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectroscopy:

تعد تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من أفضل ثلاث تقنيات تحليلية حيث تمتص المركبات الأشعة تحت الحمراء IR بشكل انتقائي وفقاً لمجموعتها الوظيفية، ويرسم مخطط الطيف بالأشعة تحت الحمراء الامتصاص مقابل الأطوال الموجية فعند امتصاص المركبات للطاقة سيهتز الجزيء أكثر وهذا يجعله مناسباً للتحليل الكمي والنوعي ويعتمد الامتصاص على الأوضاع الاهتزازية [211]، يظهر الشكل (3-5) رسم تخطيطي لمقياس طيف FTIR ويوضح المكونات الرئيسية للجهاز وتشمل (مصدر الأشعة تحت الحمراء، مقسم الشعاع، الكاشف، الليزر المرجعي). يتضمن الاعداد مرآيا عاكسة في نقاط مختلفة لتوجيه مسار ضوء الأشعة تحت الحمراء ويمر الضوء من المصدر عبر عجلة الفتحة ويصطدم بمرآة توجه الضوء إلى مقسم الشعاع ثم يتم توجيه الضوء المعاد تجميعه من مقياس التداخل بواسطة المرآيا إلى حجرة العينة ويتم اكتشافه أخيراً بواسطة الكاشف [212].



الشكل (3-5) التصميم البصري لمقياس طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR.

3- حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction:

هوتقنية مهمة للتحليل المعدني وتعد طريقة كمية ونوعية تعطي نتائج سريعة للمواد النقية والمواد الغير نقية على حد سواء، حيث يصطدم شعاع الأشعة السينية بمادة بلورية، وتتشكل انماط حيود تعكس خصائصها الفيزيائية والكيميائية وتعطي كل مادة نمطاً، في حال خليط من المواد ينتج كل منها نمط بشكل مستقل عن الآخرين ويحدد حجم البلورة ودرجة التبلور والطور البلوري وتحديد البنية والبنية الدقيقة والتباعد الذري ويعتمد تحليل حيود الأشعة السينية على قانون براغ Bragg's Law الذي يربط بين الطول الموجي للأشعة السينية والمسافة بين المستويات البلورية وزاوية الانعكاس ويعبر عنه بالمعادلة التالية [213].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (7)$$

حيث :

n : رتبة الحيود

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة على العينة بوحدة (nm)

d: المسافة بين المستويات البلورية

θ: زاوية حيود براك degree

4- مطيافية الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy:

يستخدم لتحديد تركيز العناصر في المعدن، وهي عملية امتصاص الذرات الحرة لعنصر من الضوء بطول موجي خاص بذلك العنصر، وتتطلب هذه التقنية امتصاص عينة السائل وتحويلها الى رذاذ وخلطها بالغازات القابلة للاشتعال مثل، الاسيتيلين والهواء أو الاسيتيلين واوكسيد النيتروز، ويتم حرق العينة باللهب أو تسخينها في انبوب ويتم اطلاق الذرات الفردية لتكوين سحابة داخل اللهب أو الانبوب^[214] ويتم ذلك عن طريق إثارة العينة بالأشعاع وقرأة الاطياف الناتجة حيث تمتص الذرات الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي وتنتقل مستويات طاقة أعلى وتقيس طريقة الامتصاص الذري كمية الطاقة في شكل فوتونات التي تمتصها العينة ويقاس الكاشف اطوال موجات الضوء ويقارنها بالأطوال الموجية التي مرت في الأصل عبر العينة ثم يدمج التغيرات في الطول الموجي الممتص^[215].

11.3 التحليل الإحصائي:

أجري التحليل الإحصائي للبيانات باستخدام برنامج Originpro (إصدار 2024) وتم ادخال البيانات الخاصة بمنحنيات الامتزاز بتركيز مختلفة وتم تطبيق نموذج (لانكماير وفريندلخ) واستخراج قيم الميل (slope)، والجزء المقطوع من المحور (intercept) ومعامل التحديد (R^2) لتوضيح مدى جودة المطابقة.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

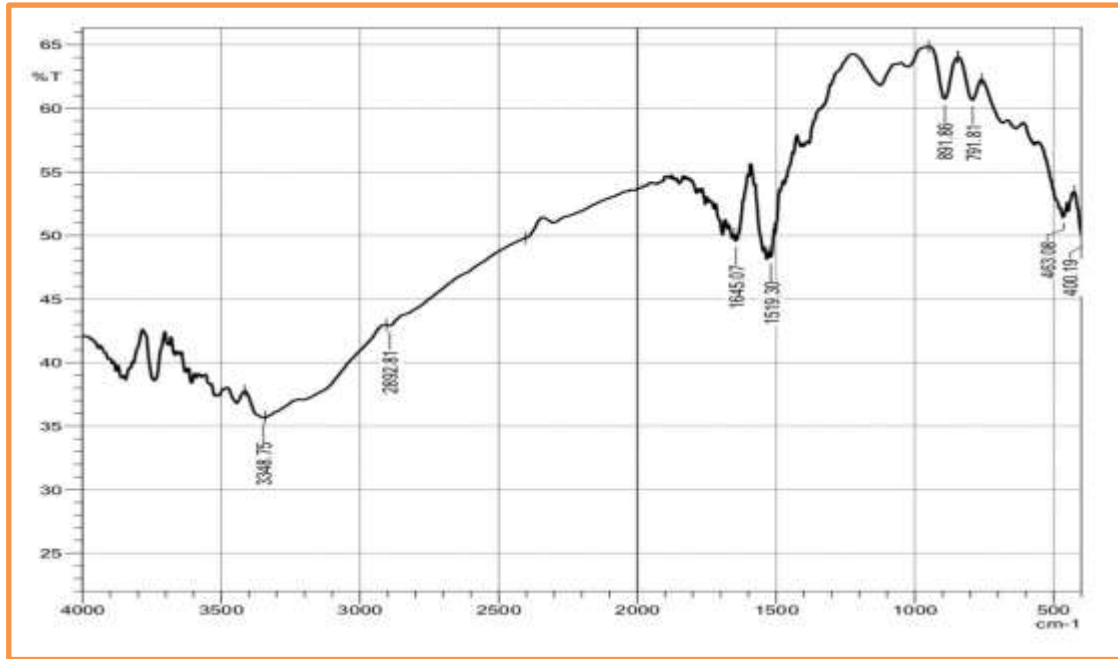
Results&Discussion

4- النتائج والمناقشة:

1.4 تشخيص الاشعة تحت الحمراء FTIR:

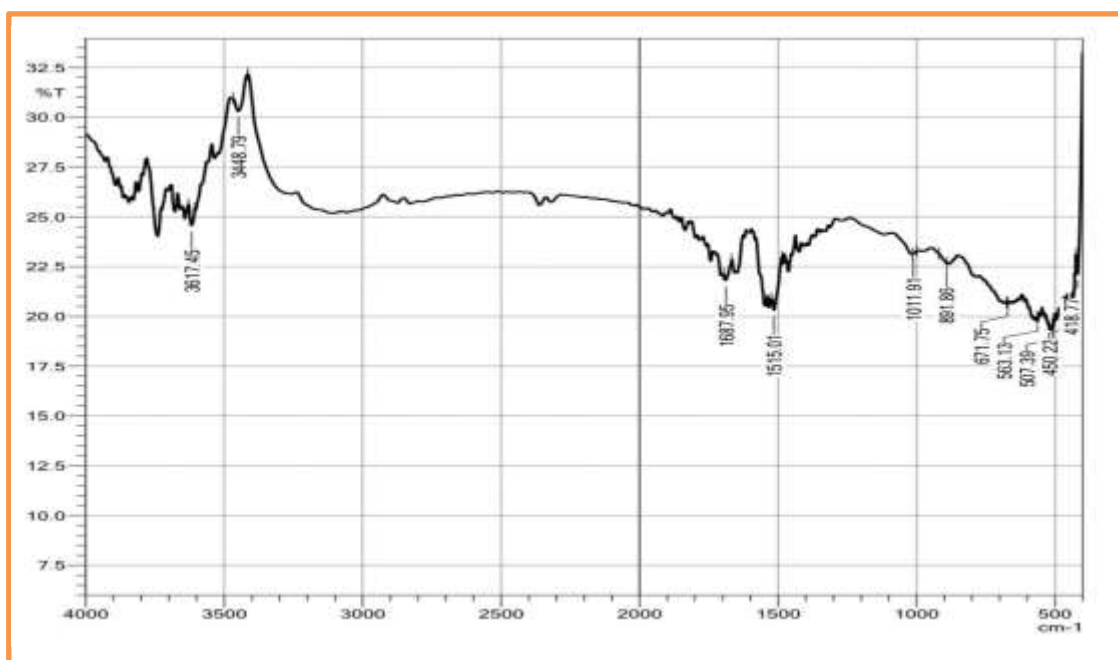
أجري هذا التحليل بهدف التعرف على المجاميع الوظيفية والأواصر الكيميائية التي تشكل مصادر للشحنات السالبة أو الموجبة على سطوح المواد النانوية المدروسة.

اظهر طيف FTIR لمعدن اوكسيد الحديد النانوي غير المتبلور (الفريهيدرايت) حزمة عريضة عند (3348cm^{-1}) حيث يعزى هذا النطاق الامتصاصي الواسع الى اهتزازات التمدد لاواصر مجموعات الهيدروكسيل (O-H stretching) المرتبطة بالماء التركيبي أو مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في بنية الفريهيدرايت ويعكس ظهور الحزمة بهذا الشكل العريض الى وجود روابط هيدروجينية قوية بين جزيئات الماء أو مجموعات الهيدروكسيل^[179]، أما الحزمة عند (2892.81cm^{-1}) تشير الى اهتزازات اواصر C-H، أما الحزمة عند (1645.07cm^{-1}) هذه الحزمة اهتزازات الانحناء بوضوح لاواصر الماء الممتزة سطحياً (H-O-H bending)^[216]، وتشير حزمة الامتصاص عند (891.86cm^{-1}) و (791.81cm^{-1}) إلى اهتزازات الاواصر بين الحديد والاكسجين والهيدروكسيل (Fe-O-H)، ويشير ظهور الحزمة عند (463.08cm^{-1}) و (400.19cm^{-1}) إلى اهتزازات التمدد لاواصر الحديد والاكسجين (Fe-O) التي تشكل الهيكل الاساسي للفريهيدرايت^[179] كما في المخطط (4-1).



المخطط (4-1): طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة الفريهيدرايت

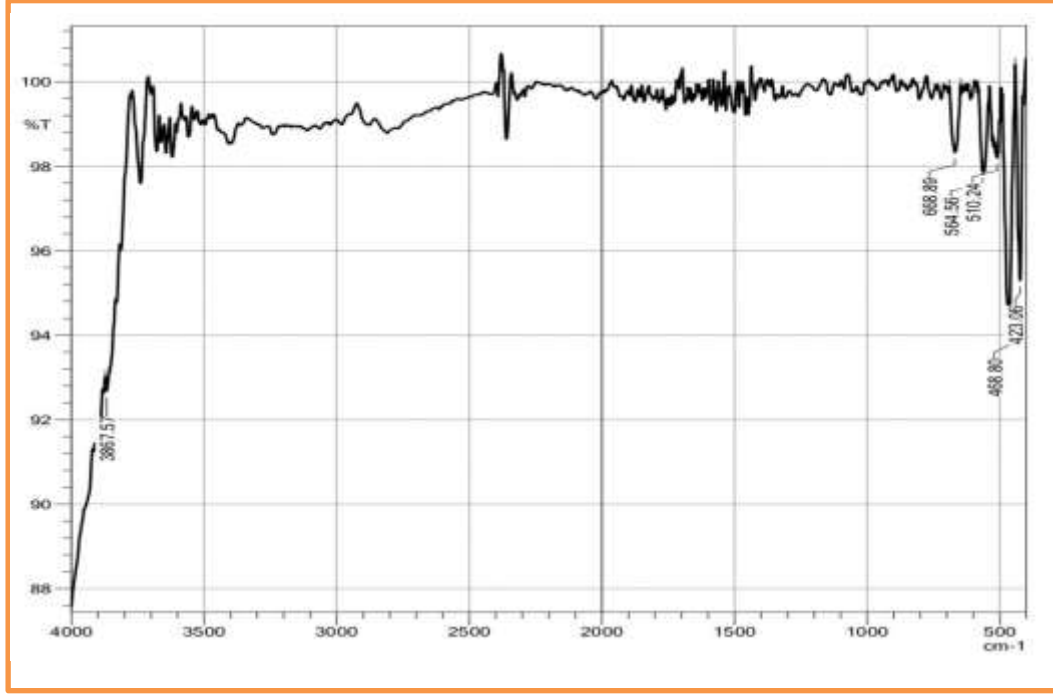
طيف FTIR لمعدن اوكسيد الحديد النانوي الجوثايت α -FeO(OH) اظهر حزمة حادة وضيقة عند (3617.45cm^{-1}) وتعزى هذه الحزمة الى اهتزازات تمدد اواصر مجموعات الهيدروكسيل (Fe-OH) الحرة المرتبطة مباشرة بذرات الحديد وهذا يشير إلى وجود روابط (Fe-OH) ذات طبيعة قوية ، وتعود الحزمة عند (3448.79cm^{-1}) إلى اهتزازات تمدد اواصر مجموعات الهيدروكسيل التي تشكل روابط هيدروجينية قوية ، تمثل الحزمة عند (1687.95cm^{-1}) تقع في منطقة اهتزاز انحناء اواصر جزيئات الماء الممتزة (H-O-H bending)، وتعود الحزمة عند (1515.01cm^{-1}) إلى اهتزازات اواصر (Fe-OH) والتي تمثل الروابط التساهمية بين الحديد والهيدروكسيل، كما تشير الحزم في النطاق بين $(418.77\text{cm}^{-1}-1011.91\text{cm}^{-1})$ إلى سلسلة اهتزازات اواصر (Fe-O) حيث تشمل اهتزازات التمدد والانحناء الاواصر بين ذرات الاوكسجين والحديد داخل الهيكل البلوري^[217] كما موضح في المخطط (2-4).



المخطط (2-4): طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة الجوثايت α -FeO(OH)

بين طيف FTIR لمعدن اوكسيد الحديد الهيماتايت $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ظهور حزمة عند (3867.57cm^{-1}) التي تعود الى وجود ماء ممتز او اواصر مجموعات الهيدروكسل (O-H) وهذا يشير الى وجود رطوبة سطحية ، ظهور حزم بين $(700\text{cm}^{-1}-400\text{cm}^{-1})$ وجميع هذه الحزم (468.80cm^{-1}) ، (510.24cm^{-1}) ، (564.56cm^{-1}) ، (668.89cm^{-1})

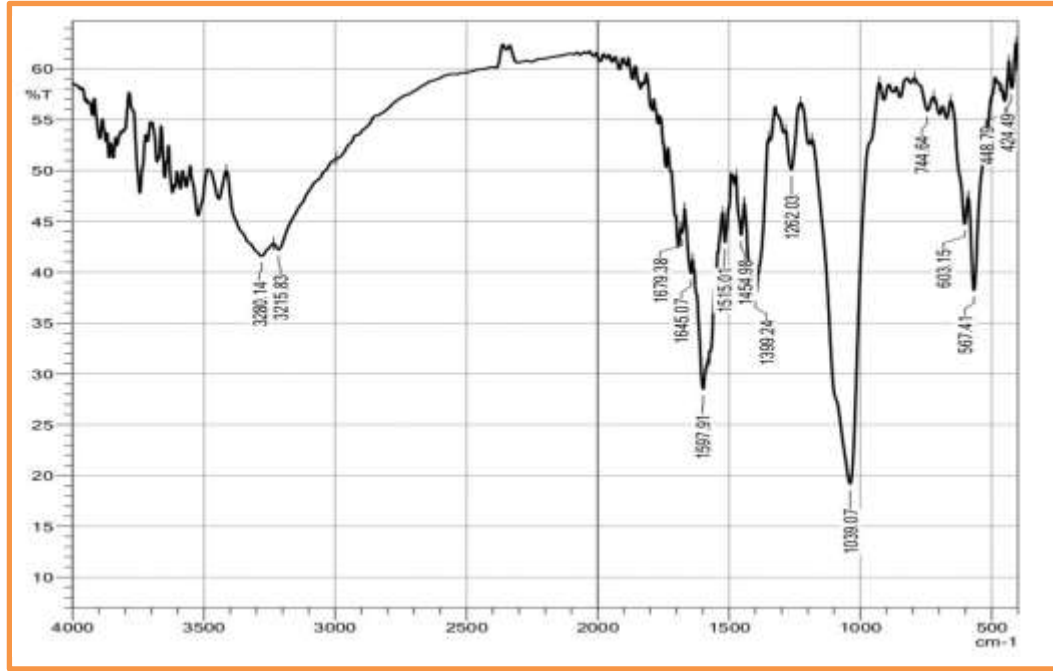
(423.06cm^{-1}) تعود الى اهتزازات اواصر Fe-O في البنية البلورية للهيماتيت^[177] كما موضح في المخطط (3-4).



المخطط (3-4): طيف الاشعة تحت الحمراء لمادة الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

طيف FTIR لمركب $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ الهيدروكسي اباتايت الذي تم الحصول عليه من مصدر تجاري واستخدم كما هو دون تنقية اضافية، حيث اظهر حزمة عند (3280.14cm^{-1}) و (3215.83cm^{-1}) وتشير هذه الحزم العريضة الى اهتزازات الشد لاواصر مجموعة الهيدروكسيل (O-H) او لجزيئات الماء الممتز، وتشير الحزم عند (1679.38cm^{-1}) و (1645.07cm^{-1}) الى اهتزازات الانحناء (H-O-H bending) لجزيئات الماء الممتز، وتمثل الحزمة عند (1039.07cm^{-1}) وهي حزمة شديدة الوضوح والقوة وتعتبر السمة الاساسية لاهتزازات الشد غير المتماثلة (Asymmetric Stretching) لاواصر مجموعة الفوسفات (PO_4^{3-}) وتعد هذه الحزمة الرئيسية لهيدروكسي اباتايت، وتشير الحزمتان (603.15cm^{-1}) و (567.41cm^{-1}) تعد هاتان الحزمتان الحادثان من علامة اهتزازات الانحناء غير المتماثلة (Asymmetric Bending) لاواصر مجموعة الفوسفات (PO_4^{3-}) ووجودها بوضوح مؤشر قوي على بلورية هيدروكسي اباتايت. والحزمتان عند (448.79cm^{-1}) و (424.49cm^{-1}) تشير إلى اهتزازات الانحناء منخفضة التردد لاواصر

مجموعة الفوسفات (PO_4^{3-}) [218] كما موضح في المخطط (4-4). ويبين جدول (1-4) الحزم الظاهرة في طيف الأشعة تحت الحمراء لأكاسيد الحديد النانوية وهيدروكسي اباتايت النانوي .



المخطط (4-4): طيف الأشعة تحت الحمراء لمادة هيدروكسي اباتايت $(Ca_5(PO_4)_3(OH))$

جدول (1-4) الحزم الظاهرة في طيف الأشعة تحت الحمراء لأكاسيد الحديد النانوية وهيدروكسي اباتايت النانوي

Wavenumber(cm^{-1})	Assignment groups
3617	Fe-OH stretching vibration
3448	O-H
1687	H-O-H bending vibration
1515	Fe-OH bending vibration
1039	(PO_4^{3-}) Asymmetric Stretching
1011	Fe-O (stretching vibration)
891-791	Fe-O-H bending vibration
567,603	(PO_4^{3-}) Asymmetric bending
507	Fe-O bending vibration

2.4 التشخيص باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction) (analysis):

يوضح المخطط (4-5) طيف حيود الأشعة السينية لمعدن اوكسيد الحديد النانوي (الفرهيدرايت)، حيث اظهرت قمم عريضة ذات شدة منخفضة نسبياً وهذا يشير الى طبيعة نانوية ضعيفة التبلور. وتم تحديد تسع قمم رئيسية في الجدول (4-2)، حيث ظهرت ثلاث قمم مميزة عند 2θ هي $(35.71^\circ, 60.6^\circ, 62.7^\circ)$ [219]، وتم استخدام القمم في الجدول (4-2) لحساب متوسط حجم الجسيمات البلورية وتبلغ (10.41nm) باستخدام معادلة شرر وتعطي بالعلاقة التالية [220]:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \dots \dots \dots (8)$$

حيث:

D: الحجم البلوري

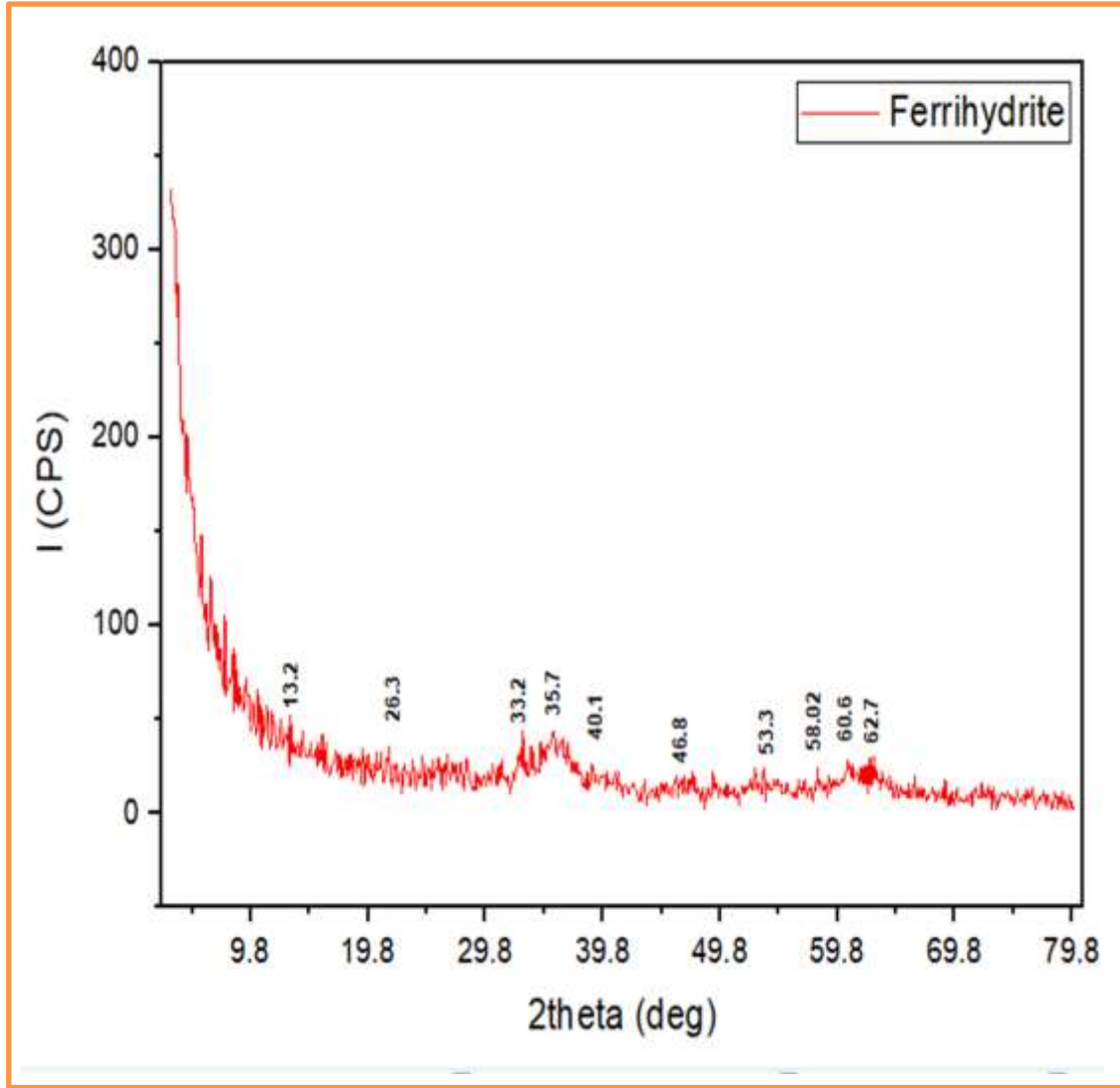
K: ثابت شرر ويقدر عادةً بـ (0.9) .

λ : طول موجة الاشعة السينية بالنانومتر (nm).

β : عرض القمة عند متوسط الارتفاع (FWHM) بوحدة Radians.

$\cos \theta$: زاوية اشعاع حيود الاشعة السينية وتقاس بوحدة Radians.

والقيم عند تطبيق هذه المعادلة كانت في الجدول (4-2) .

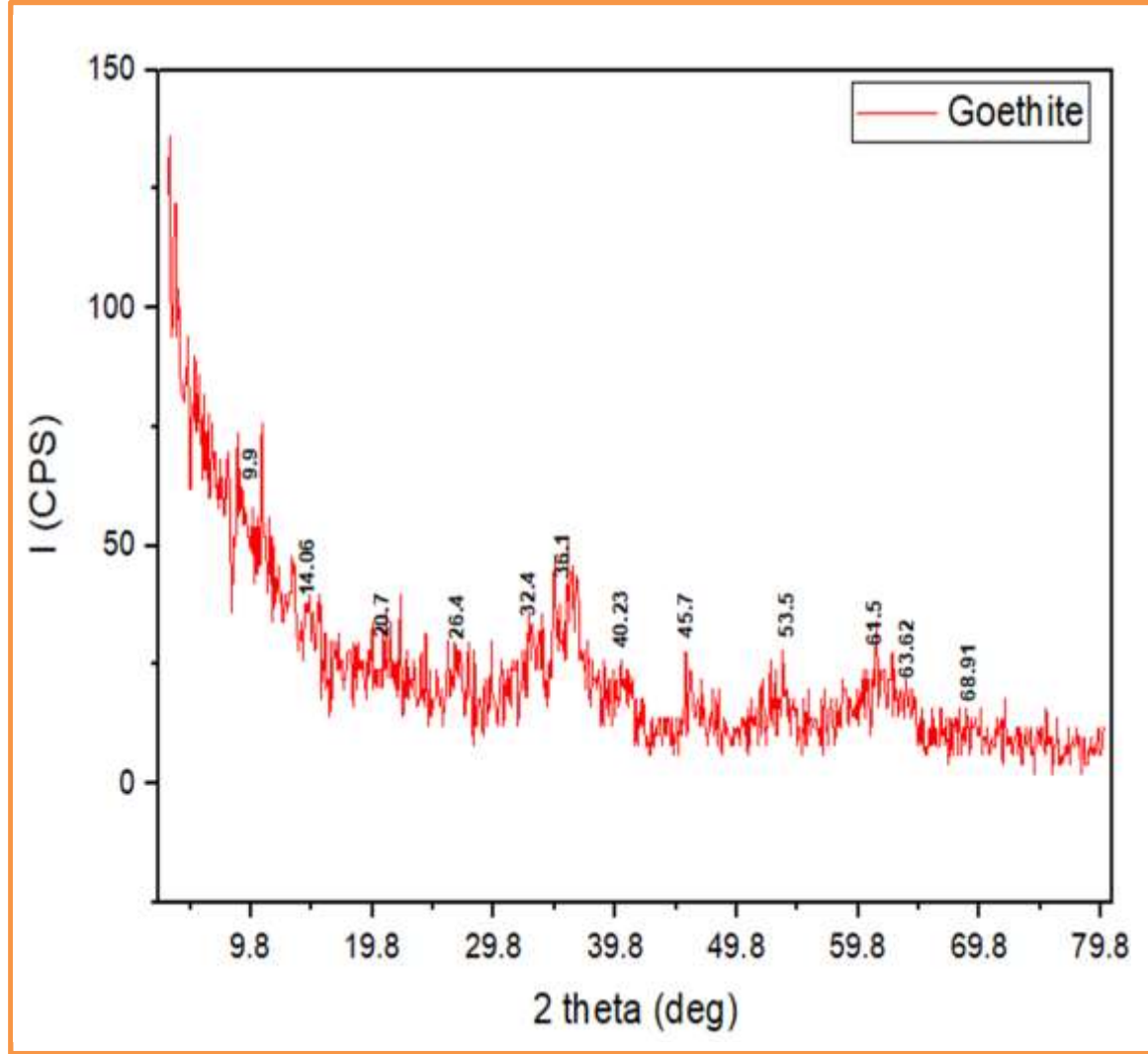


الشكل (5-4) مخطط حيود الاشعة السينية لمادة الفريهايدرايت

الجدول (2-4) قيم معادلة ديبي-شيرر للمركب النانوي (الفريهايدرايت)

2Theta (deg)	d(Å)	FWHM(°)	θ (Rad)	β (Rad)	D (nm)
26.3188	3.38354	0.15000	0.2297	0.002618	51.5
33.2357	2.69348	1.40000	0.2900	0.024434	5.4
35.7086	2.51241	2.75000	0.3116	0.047996	2.7
40.1555	2.24384	0.85000	0.3505	0.014835	8.7
46.8769	1.93658	0.90000	0.4091	0.015708	8
53.3743	1.71514	1.70000	0.4658	0.029670	4.1
58.0228	1.58830	1.20000	0.5063	0.020944	5.7
60.6220	1.52627	2.00000	0.5290	0.034907	3.4
62.7214	1.48014	1.60000	0.5473	0.027925	4.2

يوضح المخطط (6-4) طيف حيود الأشعة السينية لمعدن اوكسيد الحديد النانوي الجوثايت $\alpha\text{-FeO(OH)}$ حيث ظهرت القمة الاقوى عند $2\theta=36.16^\circ$ [221] وتم حساب متوسط حجم الجسيمات النانوية لهذا المركب وكانت تقريباً بحدود (32.20nm) والقيم الناتجة من تطبيق المعادلة (8) في الجدول (3-4).

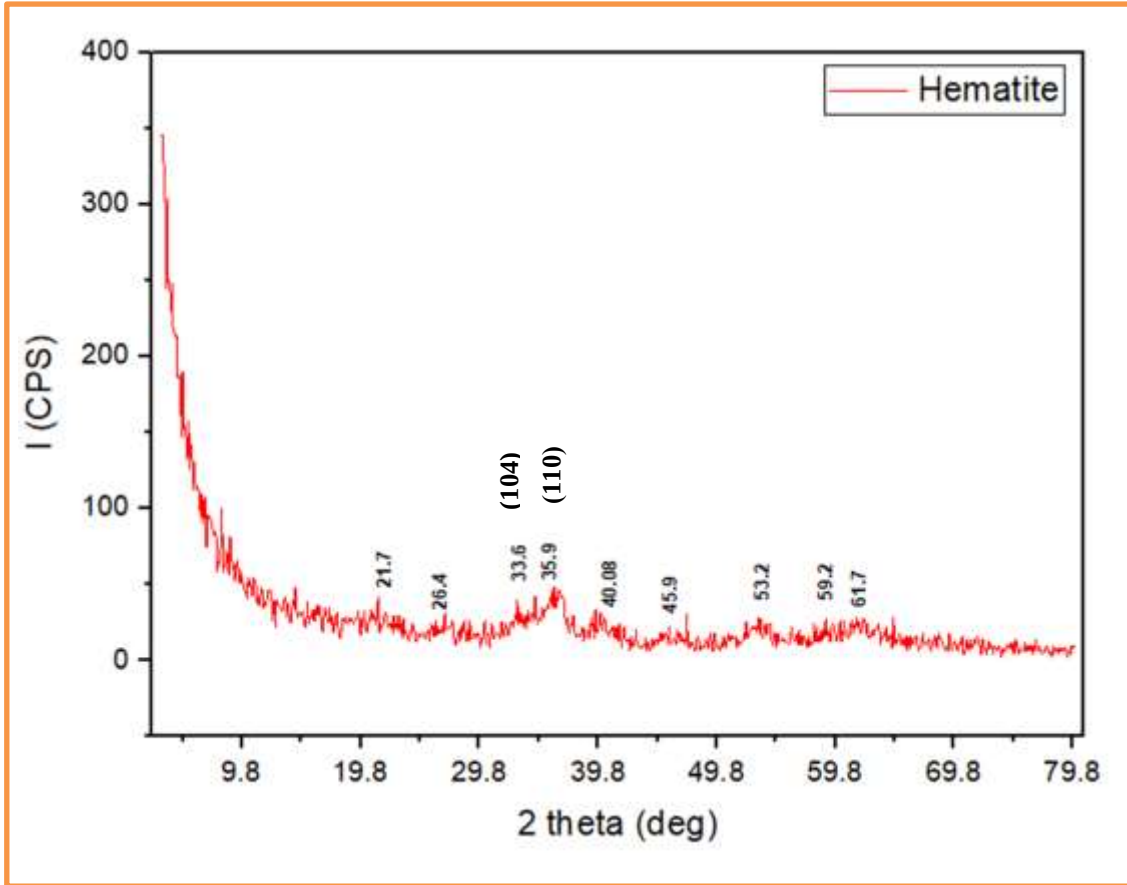


الشكل (6-4) مخطط حيود الاشعة السينية لمادة الجوثايت $\alpha\text{-FeO(OH)}$

الجدول (3-4) قيم معادلة ديبي-شيرر للمركب النانوي الجوثايت $\alpha\text{-FeO(OH)}$

2Theta (deg)	d(A ^o)	FWHM(^o)	θ (Rad)	β (Rad)	D (nm)
9.9853	8.85118	0.40000	0.0871	0.0070	19.7
14.0668	6.29084	0.20000	0.1228	0.0035	39.3
20.7544	4.27641	0.20000	0.1811	0.0035	38.9
26.4436	3.36785	0.20000	0.2307	0.0035	38.5
32.4115	2.76007	0.15000	0.2828	0.0026	51.2
36.1582	2.48220	2.05000	0.3155	0.0358	3.6
40.2304	2.23984	0.20000	0.3511	0.0035	37.1
45.7275	1.98254	0.20000	0.3990	0.0035	36.5
53.5742	1.70921	0.30000	0.4675	0.0052	23.8
61.5217	1.50609	0.60000	0.5368	0.0105	19.7
63.6211	1.46136	0.60000	0.5551	0.0105	39.3
68.9197	1.36137	0.20000	0.6014	0.0035	38.9

يوضح المخطط (4-7) طيف حيود الأشعة السينية لمعدن اوكسيد الحديد النانوي الهيماتايت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) اظهرت قمم عند 2θ وهي (21.75°) ، (33.64°) ، (35.96°) ، (40.08°) ، (53.27°) ، (59.27°) وبمقارنة هذه القمم مع البطاقة القياسية (ICCD 01-073-0603) تبين تطابقها مع معدن الهيماتايت ولاسيما القمتين (33.64°) ، (35.96°) المقابلتين للمستويين (110)، (104) [222] وتم حساب متوسط حجم الجسيمات النانوية لهذا المركب وكانت تقريباً بحدود (16.32nm) والقيم الناتجة من تطبيق المعادلة (8) في الجدول (4-4).

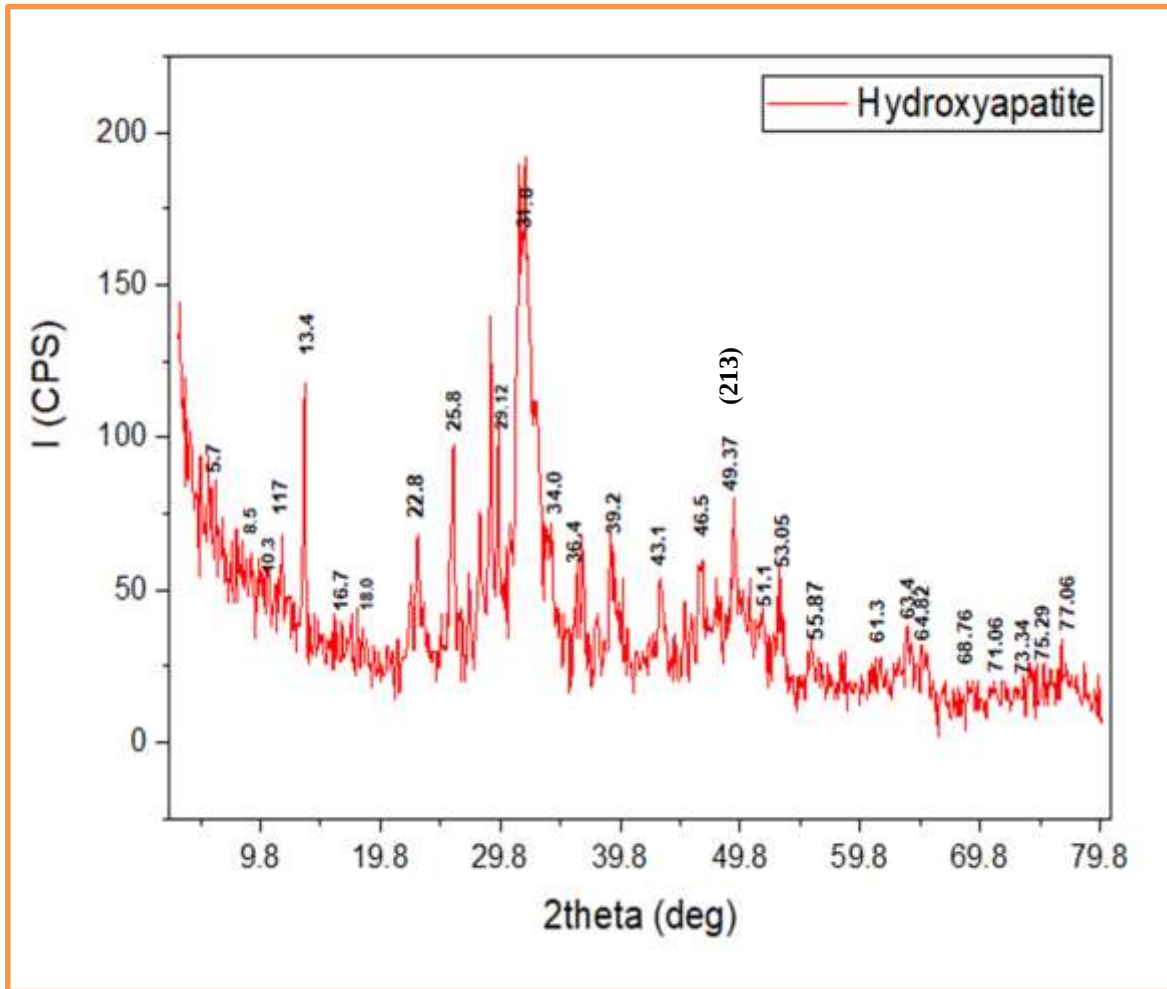


الشكل (7-4) مخطط حيود الاشعة السينية لمادة الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

الجدول (4-4) قيم معادلة ديبي- شيرر للمركب النانوي الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

2Theta (deg)	d(A ^o)	FWHM(^o)	θ (Rad)	β (Rad)	D (nm)
21.7521	4.08247	0.40000	0.1898	0.0070	19.4
26.4686	3.36473	0.15000	0.2310	0.0026	51.9
33.6353	2.66239	2.40000	0.2935	0.0419	3.1
35.9584	2.49553	2.55000	0.3138	0.0445	2.9
40.0805	2.24787	1.90000	0.3498	0.0332	3.9
45.9524	1.97336	0.15000	0.4010	0.0026	49
53.2743	1.71812	1.90000	0.4649	0.0332	3.7
59.2724	1.55776	0.70000	0.5172	0.0122	9.8
61.7716	1.50060	2.10000	0.5391	0.0367	3.2

يوضح المخطط (8-4) طيف حيود الأشعة السينية للمركب النانوي $(Ca_5(PO_4)_3(OH))$ ، اظهرت النتائج ان القمة الأكثر شدة ظهرت عند $2\theta \approx 31.89^\circ$ وهي تطابق المستوى البلوري (211) وتعتبر من القمم الأكثر تميز في التركيب البلوري لهيدروكسي اباتايت وايضاً تم رصد قمة عند $2\theta = 49.38^\circ$ وهي مطابقة للمستوى (213) وفقاً للبطاقة القياسية (ICCD 00-034-0010) [223]، تم حساب متوسط حجم الجسيمات النانوية باستخدام معادلة شيرر لهذا المركب وكانت بحدود (13.86nm) والقيم الناتجة من تطبيق المعادلة (8) في الجدول (5-4).



الشكل (8-4) مخطط حيود الاشعة السينية لمادة هيدروكسي اباتايت $Ca_5(PO_4)_3(OH)$

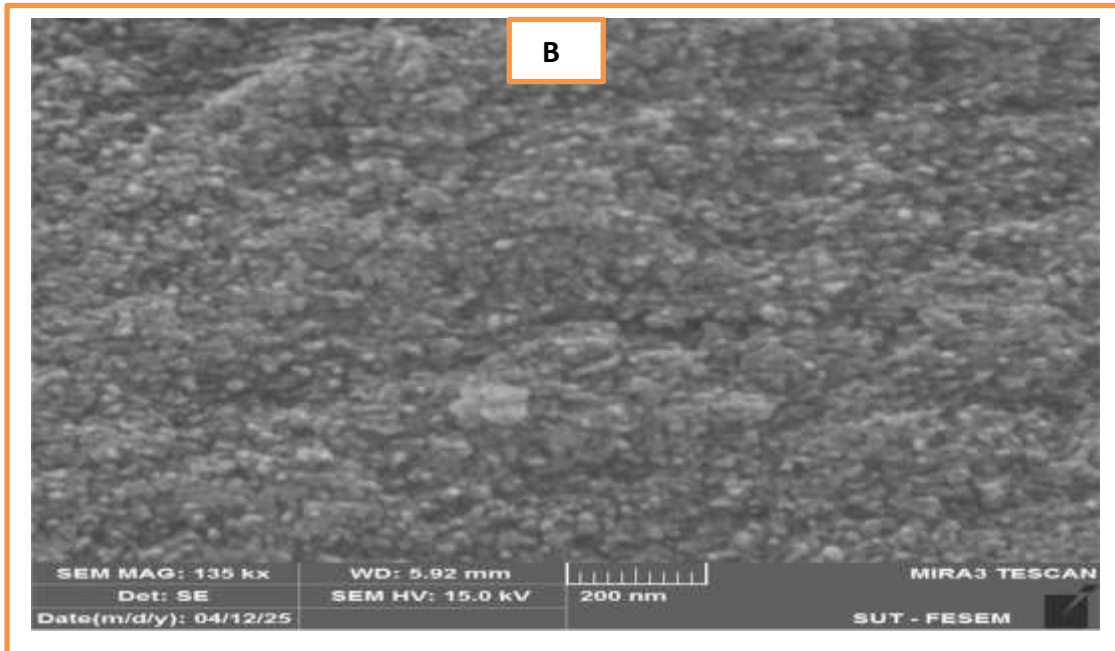
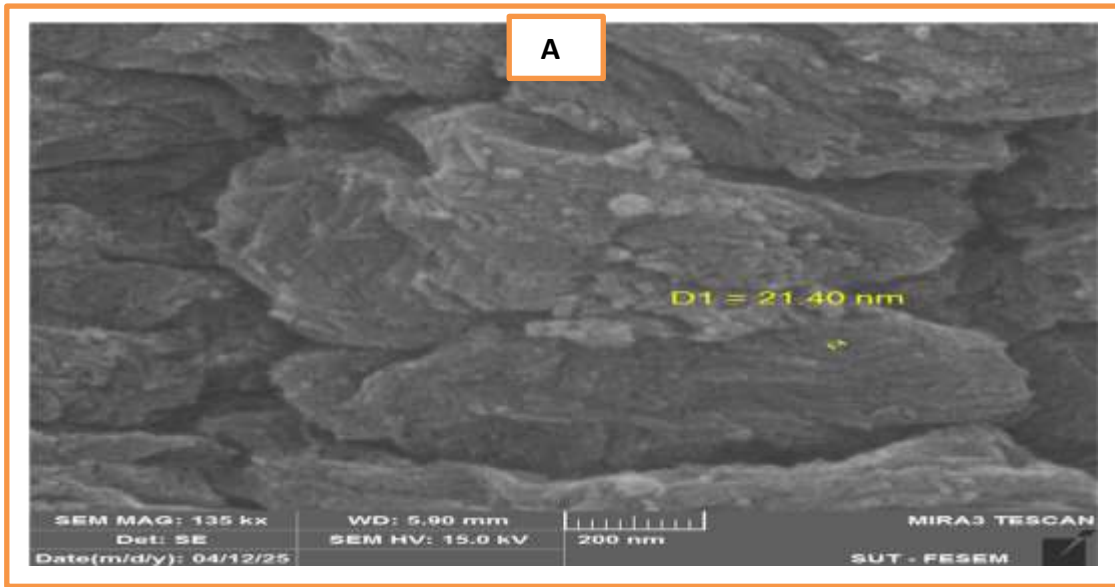
الجدول (4-5) قيم معادلة ديبي- شيرر للمركب النانوي هيدروكسي ابتايت
($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)

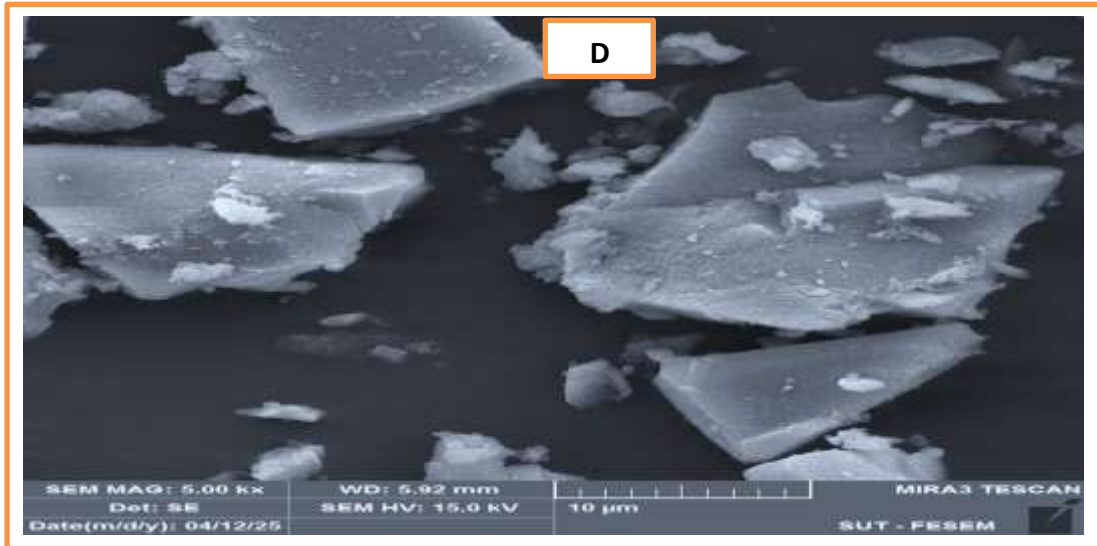
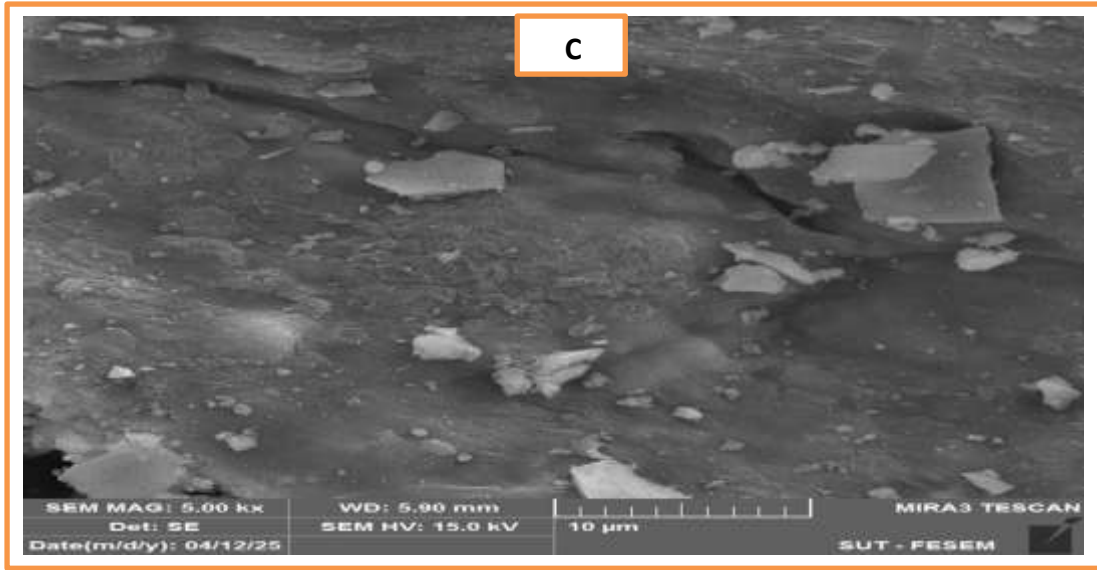
2Theta (deg)	d(A ^o)	FWHM(^o)	θ (Rad)	β (Rad)	D (nm)
5.7885	15.25567	0.30000	0.0505	0.0052	26.6
8.5965	10.27776	0.20000	0.0750	0.0035	39.5
10.3578	8.53368	0.25000	0.0904	0.0044	31.3
11.7420	7.53062	0.66670	0.1025	0.0116	11.8
13.4852	6.56082	0.96670	0.1177	0.0169	8.1
16.7855	5.27755	0.15000	0.1465	0.0026	52.7
18.0085	4.92180	0.70000	0.1572	0.0122	11.2
22.8997	3.88041	1.36660	0.1998	0.0238	5.7
25.8361	3.44565	1.11670	0.2255	0.0195	1.1
29.1275	3.06335	1.67500	0.2542	0.0292	4.5
31.8936	2.80369	1.75330	0.2783	0.0306	4.3
34.0350	2.63203	0.86660	0.2971	0.0151	8.7
36.4830	2.46084	0.90000	0.3184	0.0157	8.3
39.2643	2.29270	1.26670	0.3427	0.0221	5.9
43.1953	2.09272	1.06670	0.3770	0.0186	6.9
46.5771	1.94834	1.50000	0.4066	0.0262	4.8
49.3758	1.84426	1.50000	0.4309	0.0262	4.8
51.1251	1.78518	1.00000	0.4462	0.0175	7.1
53.0577	1.72462	0.86670	0.4631	0.0151	8.2
55.8734	1.64420	0.50000	0.4877	0.0087	14
61.3218	1.51052	0.60000	0.5352	0.0105	11.3
63.4212	1.46548	0.60000	0.5534	0.0105	11.2
64.8208	1.43718	1.40000	0.5657	0.0244	4.7
68.7698	1.36397	0.30000	0.6002	0.0052	22
71.0692	1.32537	0.30000	0.6203	0.0052	21.6
73.3436	1.28979	0.25000	0.6401	0.0044	25.2
75.2932	1.26115	0.35000	0.6571	0.0061	17.9
77.0677	1.23648	0.70000	0.6726	0.0122	8.8

3.4 المجهر الالكتروني الماسح Scanning electron microscopy :

تم تصوير مادة الفرهيدرايت المحضر في الفقرة (1.5.3) باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للكشف عن البنية السطحية و المورفولوجية لجسيمات الفرهيدريت،

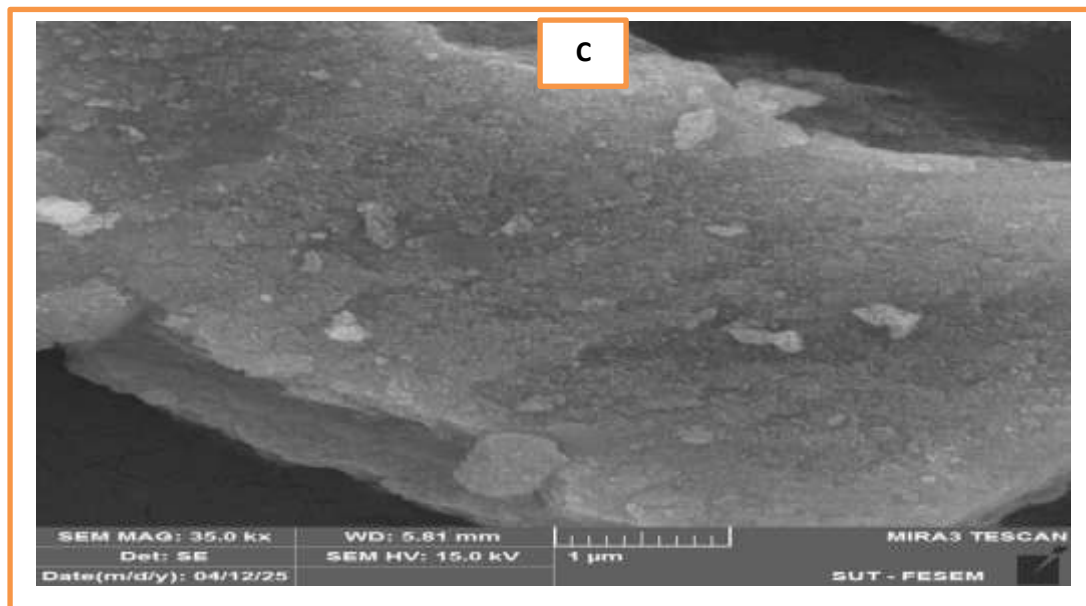
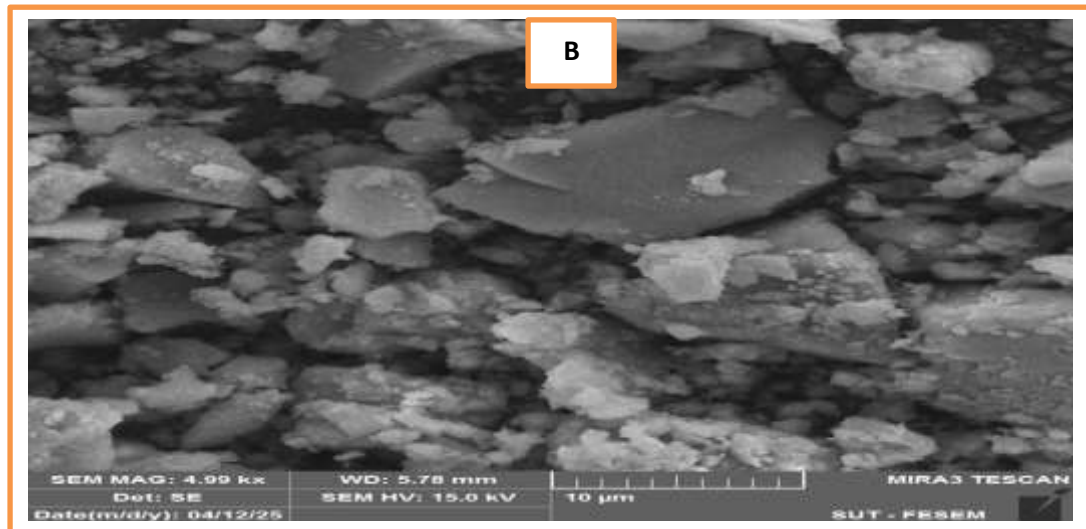
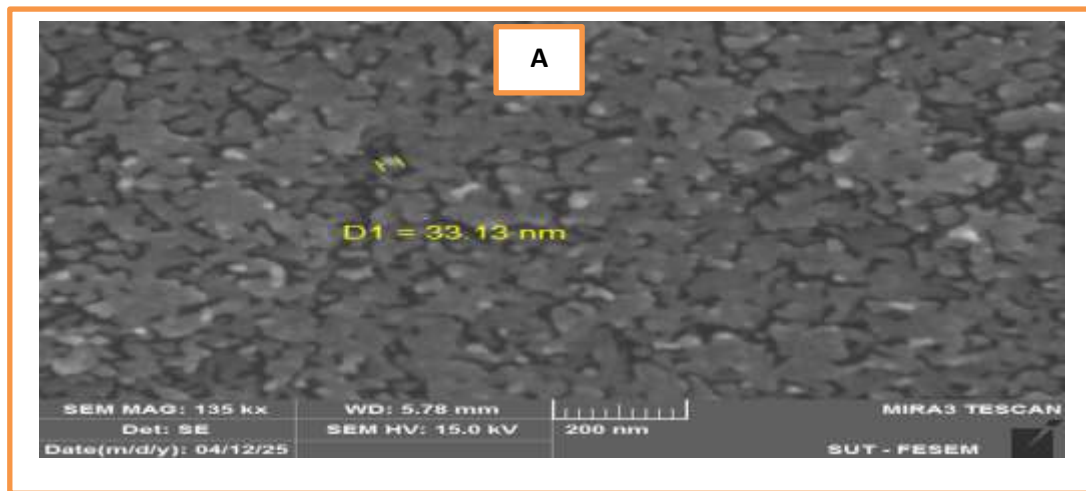
حيث اظهرت الصور في الشكل (4-9) ان الجسيمات ذات شكل غير منتظم ومتنوعة في الحجم تظهر الصورة (A)، (B) ان حجم الجسيمات النانوية صغيرة ويبلغ حجمها حوالي (21.40nm) بقياس (200nm) ومجال الرؤية (5.90mm) وتظهر متجمعة بشكل غير منتظم داخل البنية الاكبر وتظهر صورة (D)، (C) وجود تجمعات للجسيمات وذات حواف حادة وسطح خشن و تعكس هذه الخصائص طبيعة الفرهيدريت كماد غير متبلورة او شبه متبلورة ذات مساحة سطحية عالية^[224].

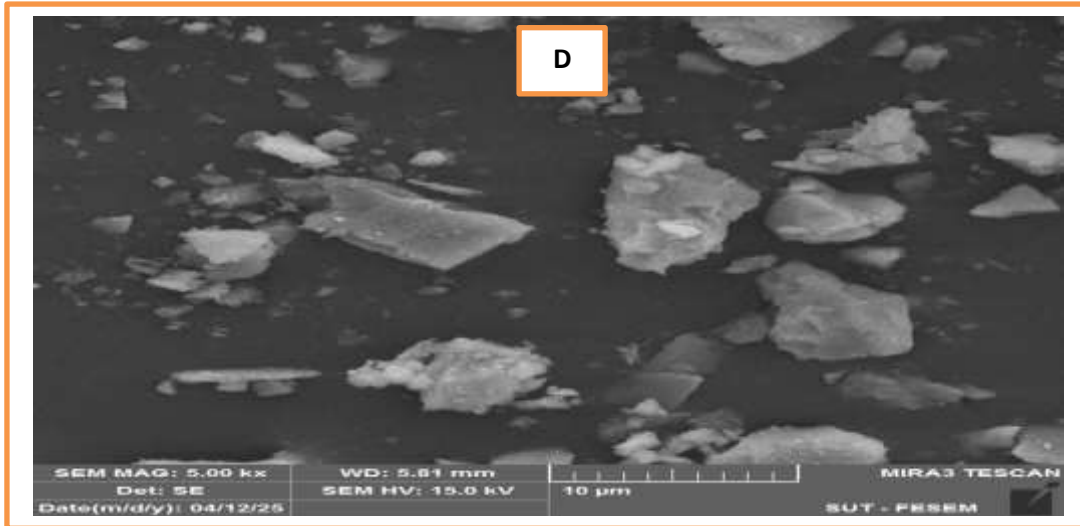




الشكل (9-4): صور SEM لمادة الفرهيدرايت

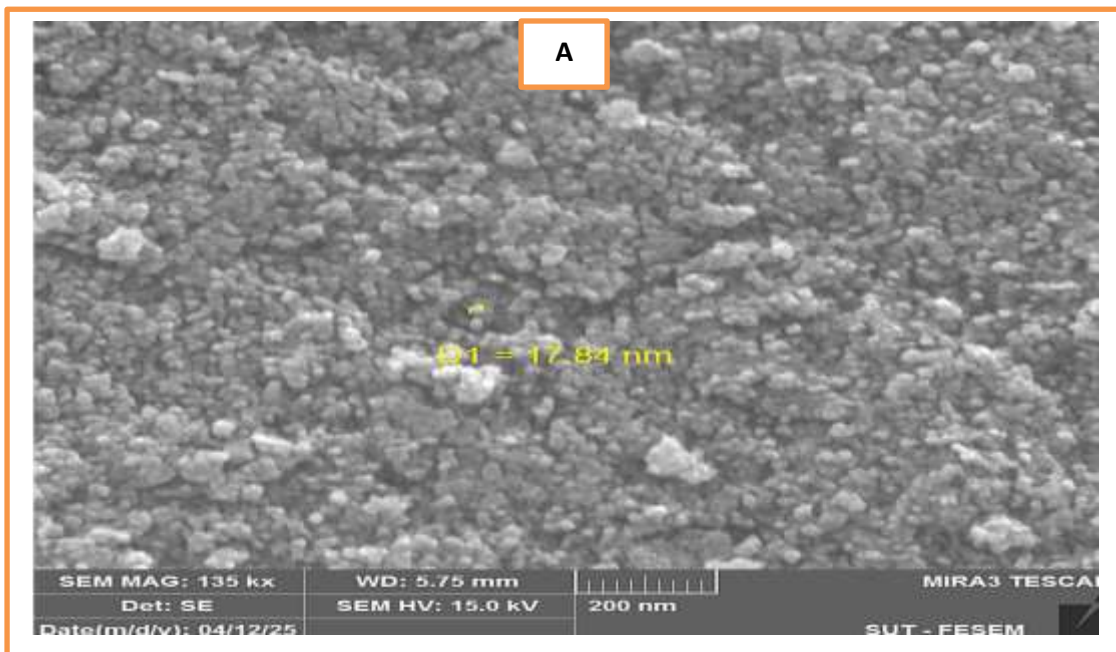
يوضح الشكل (10-4) صورة SEM لمادة الجوثايت ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) المحضرة في الفقرة (2.5.1) حيث اظهرت الصورة (A) ان الجسيمات ذات بنية نانوية غير منتظمة تاخذ شكل عناقيد غير منتظمة بمتوسط حجم (33.13nm) وهذا الحجم الصغير يشير إلى أن المادة ذات طبيعة نانوية ومساحتها السطحية عالية، اما الصورة في الشكل (B)، (D) فقد اظهرت الجسيمات على الواح رقيقة بحواف حادة تشبه الشكل شبه السداسي، وبعضها على شكل تجمعات ويعكس هذا التكتل الشائع للجسيمات النانوية بعد التجفيف^[217].

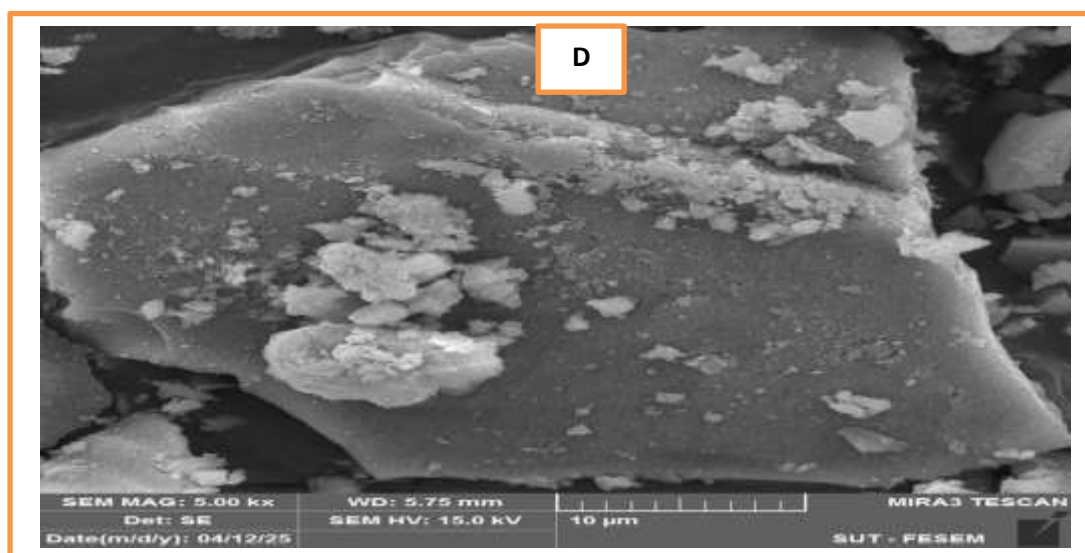
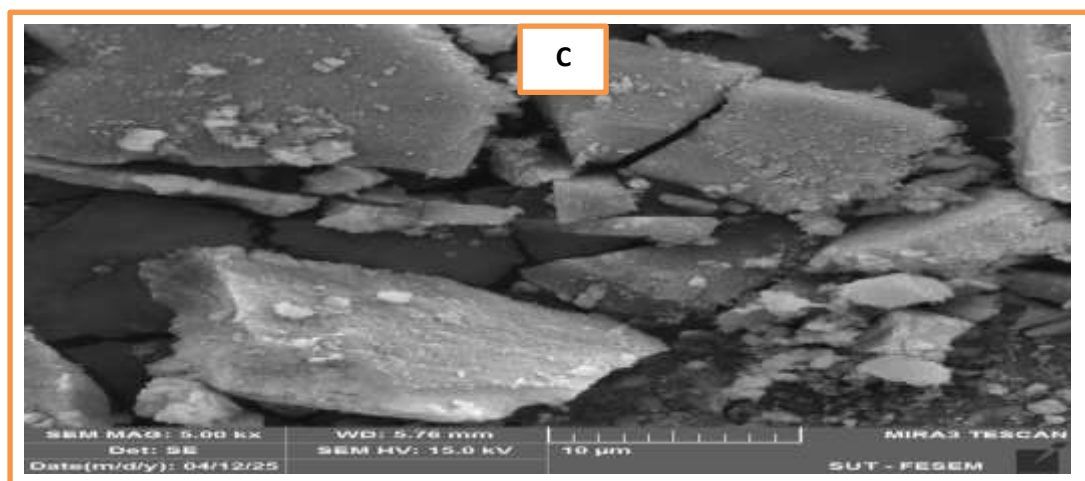
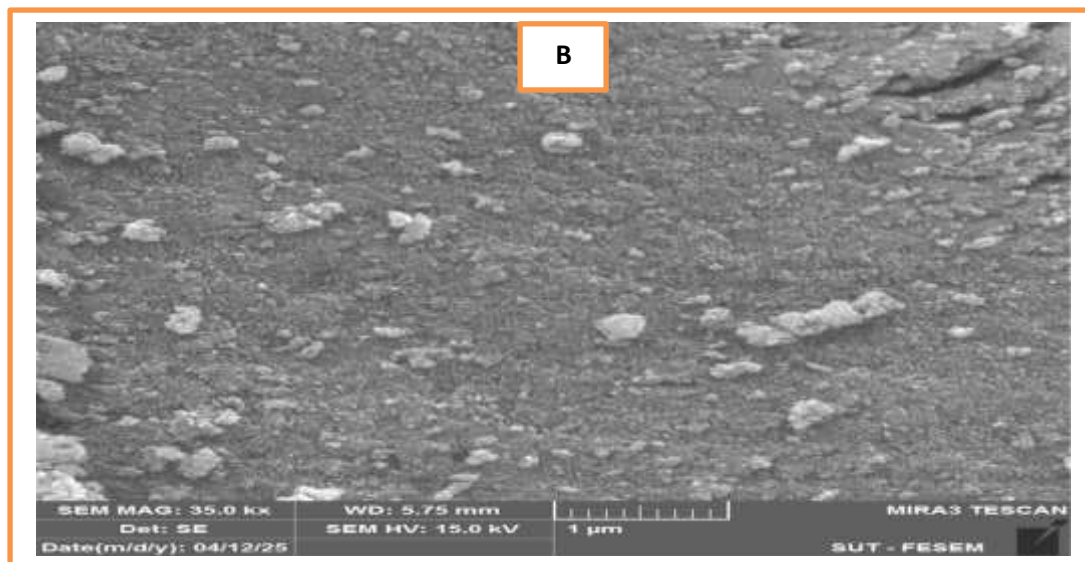




الشكل (10-4) صور SEM لمادة الجوثايت $\alpha\text{-FeO(OH)}$

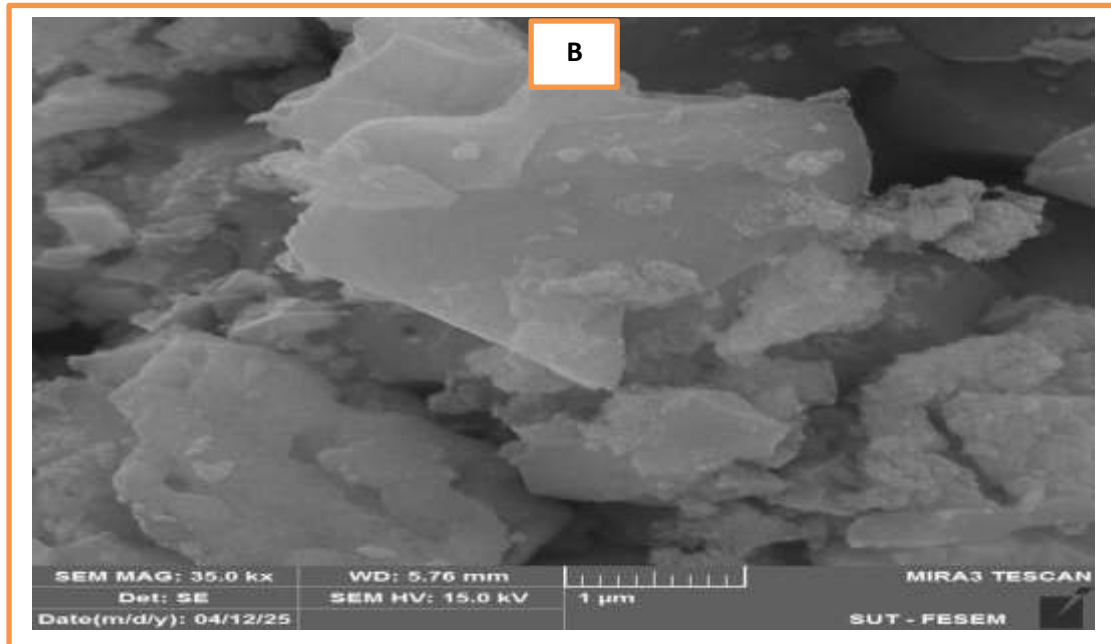
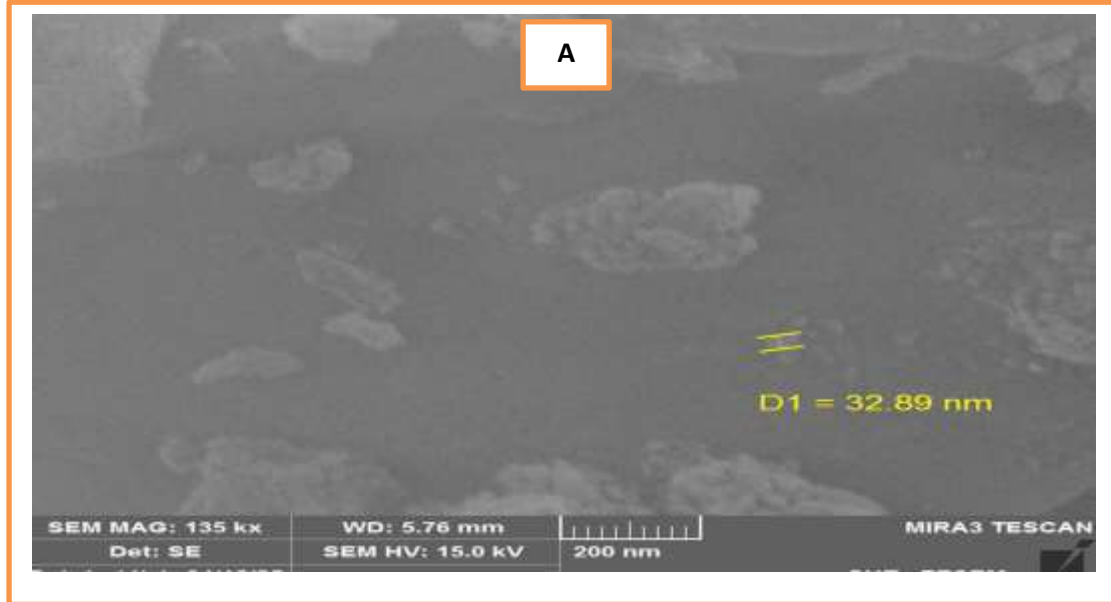
واظهرت الصورة في الشكل (11-4) لمادة الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ المحضر في الفقرة (3.5.3) لوحظ في الصورة (A) ان الهيماتيت يتكون من جسيمات نانوية كروية بمتوسط حجم يقارب (17.04) ذات توزيع متجانس ومساحة سطحية عالية ، اما الصورة (C)، (D) اظهرت العينة بشكل الواح بلورية كبيرة وذات حواف حادة مما يشير الى الطبيعة البلورية للهيماتيت بالنظام المعيني القائم [171].

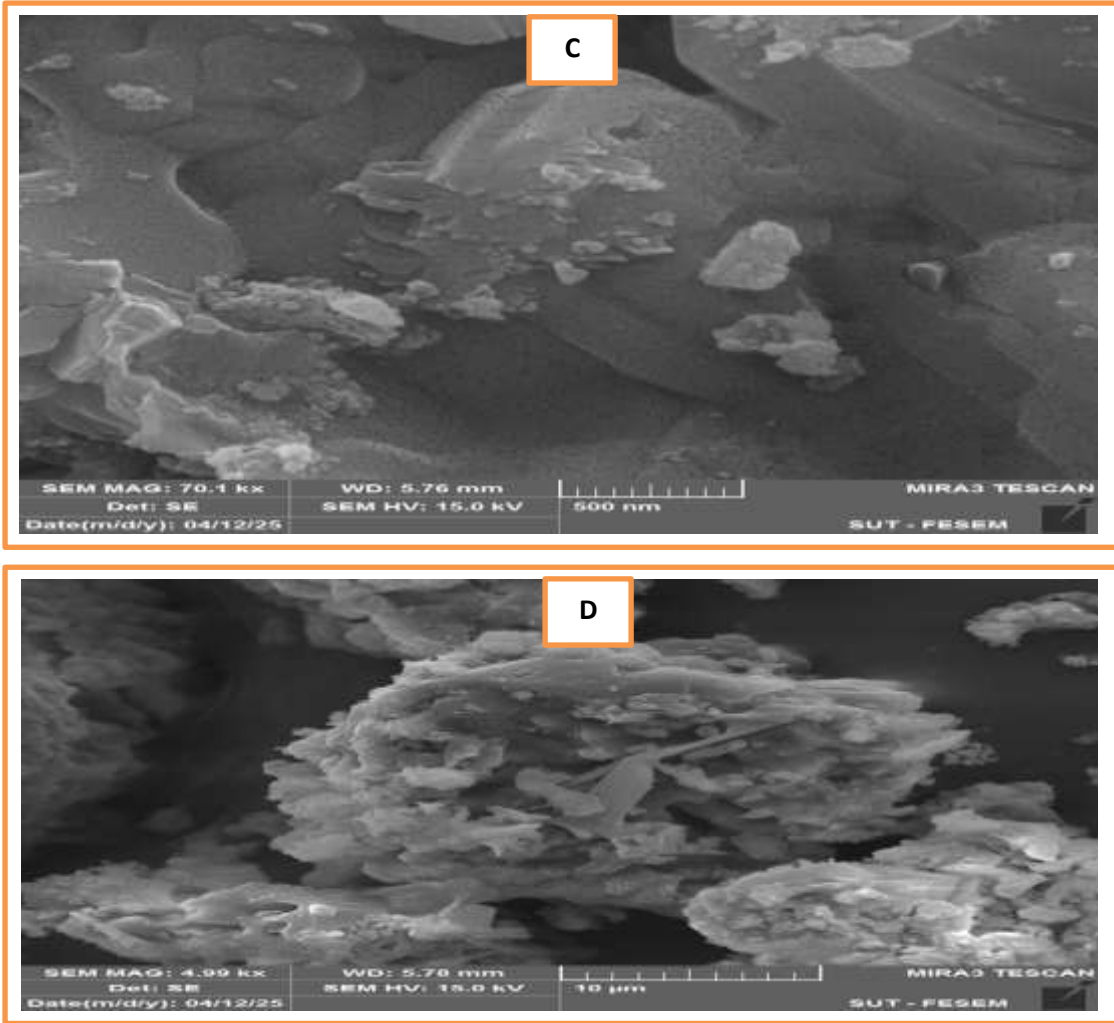




الشكل (11-4) صور SEM لمادة الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

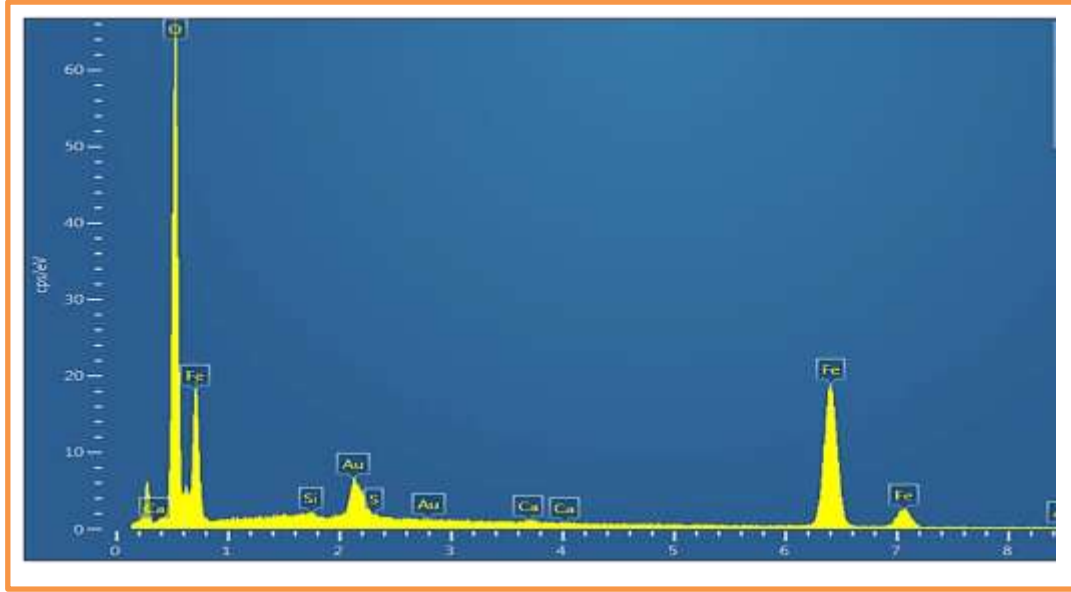
واظهرت الصورة في الشكل (4-12) لمادة هيدروكسي ابتايت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) حيث لوحظ ان المادة ذات اشكال صفائحية وشبه كروية تشكلت بشكل تكتلات ويبدو السطح خشن بأحجام نانوية بلغت (32.89nm)، وتظهر جزيئات متجمعة ذات بنية مسامية وأن البنية البلورية الحادة تعكس تبلور جيد^[226].





الشكل (12-4) صور SEM هيدروكسي ابتايت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)

ويوضح الشكل (13-4) طيف كاشف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) ويستخدم عادة للدلالة عن التركيب ومكونات مادة (الفرهيدرايت) حيث يظهر الطيف قمم مميزة تعود لعنصري الحديد والاكسجين عند قيم طاقة بلغت (7.058، 6.40 keV) للحديد ، و (0.52 keV) للاوكسجين حيث تظهر نتائج EDX هيمنة في ذروتي الحديد (Fe) والاكسجين (O) وتتوافق هذه النتائج مع التركيب الكيميائي للفرهيدريت^[217] كما يوضح الجدول (4-6) النسبة الوزنية المكونة لمادة الفرهيدريت.



الشكل (4-13) صورة EDX لمادة الفرهيدرايت

الجدول (4-6) النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة الفرهيدرايت

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
O	K series	16.55	0.05568	33.46	0.31	63.49	SiO ₂	Yes
Si	K series	0.07	0.00054	0.26	0.07	0.28	SiO ₂	Yes
S	K series	0.08	0.00072	0.30	0.09	0.28	FeS ₂	Yes
Ca	K series	0.12	0.00107	0.37	0.08	0.28	Wollastonite	Yes
Fe	K series	17.65	0.17652	65.62	0.33	35.67	Fe	Yes
Total:				100.00		100.00		

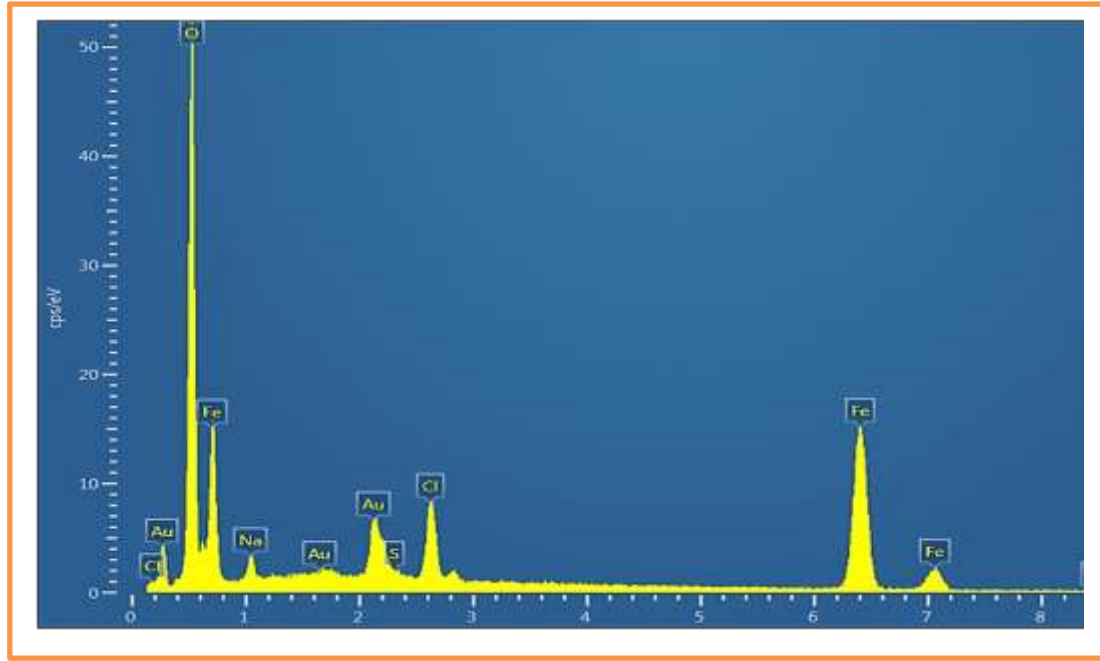
اما الشكل (4-14) يوضح طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة لمادة الجيوثايت

(α -FeO(OH) حيث اظهر الطيف قمم مميزة تعود لذرة الحديد (0.703 keV، 6.404، 7.058)

وكذلك ظهور قمة تتراوح بين (0.525-0.522 keV) تعود لذرة الاوكسجين وتظهر نتائج

EDX هيمنة ذروتي الحديد (Fe) والاوكسجين (O) وهذا يؤدي الى تكوين (الجيوثايت)^[221] كما

يوضح الجدول (4-7) النسبة الوزنية المكونة لمادة الجيوثايت.

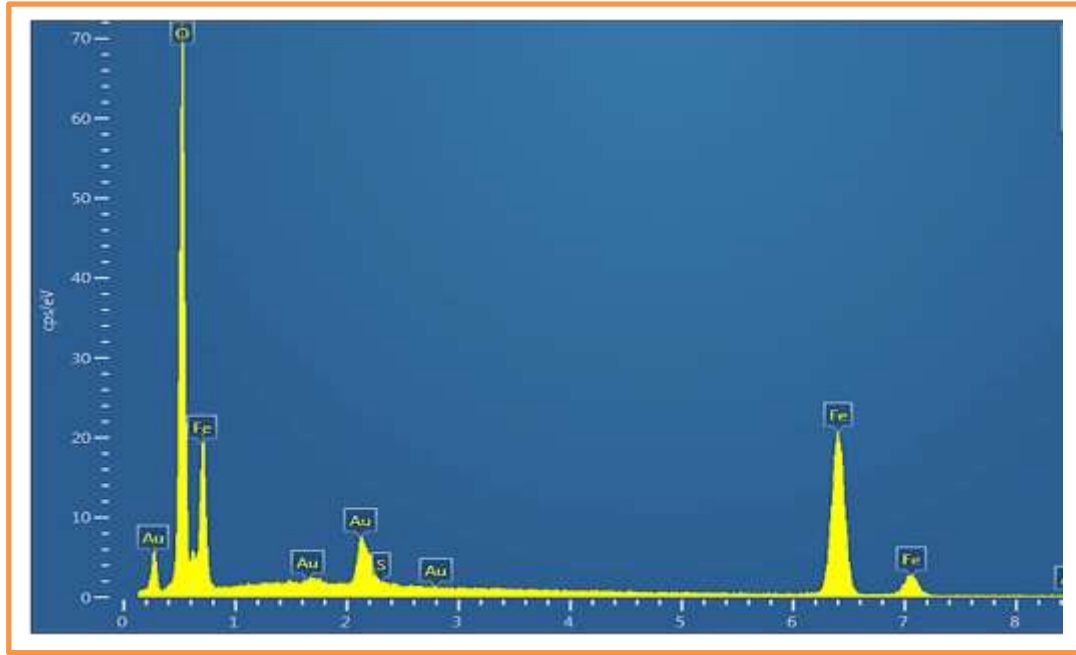


الشكل (14-4) صورة EDX لمادة الجوثايت ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)

الجدول (7-4) النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة الجوثايت ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
O	K series	12.82	0.04313	32.06	0.30	60.20	SiO ₂	Yes
Na	K series	0.36	0.00151	1.89	0.13	2.47	Albite	Yes
S	K series	0.11	0.00094	0.43	0.10	0.41	FeS ₂	Yes
Cl	K series	1.34	0.01175	5.26	0.12	4.46	NaCl	Yes
Fe	K series	14.39	0.14393	60.36	0.34	32.47	Fe	Yes
Total:				100.00		100.00		

أما في الشكل (15-4) يظهر الطيف قمم مميزة لمادة الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) عند (6.404keV، 7.058) تعود لذرة الحديد وكذلك ظهور قمة عند (0.525keV) تعود لذرة الاوكسجين وهذا يؤدي إلى تكوين الهيماتيت^[222] كما يوضح الجدول (8-4) النسبة الوزنية المكونة لمادة الهيماتيت.

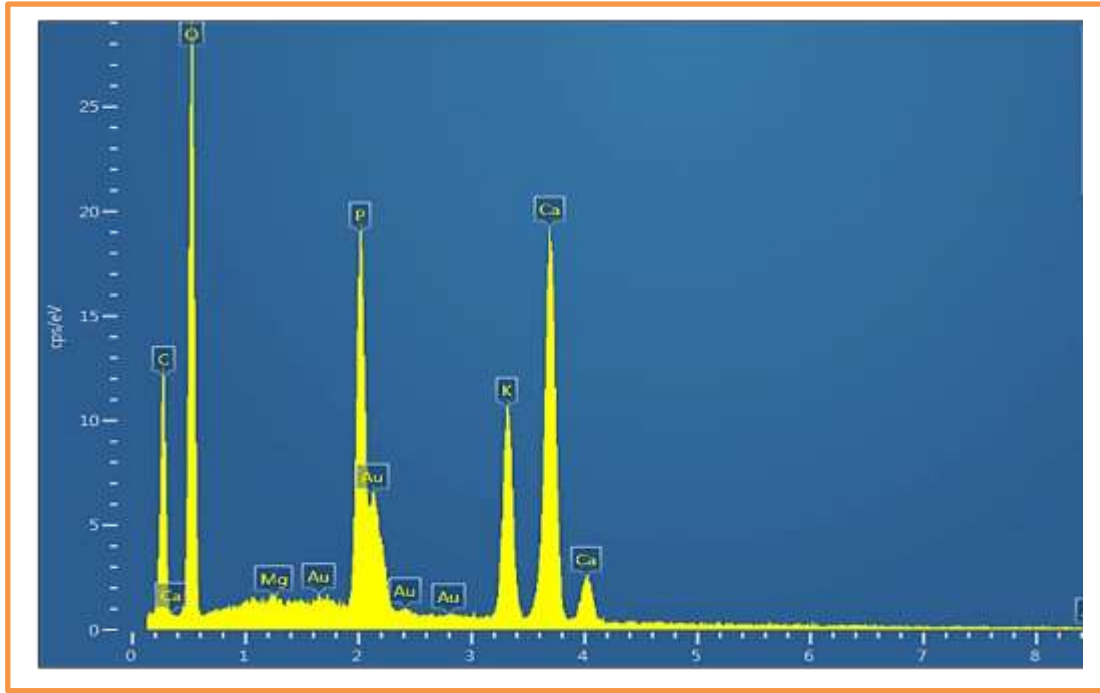


الشكل (15-4) صورة EDX لمادة الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

الجدول (8-4) النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

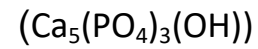
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
O	K series	17.59	0.05920	32.79	0.28	62.93	SiO ₂	Yes
S	K series	0.08	0.00069	0.27	0.08	0.26	FeS ₂	Yes
Fe	K series	19.30	0.19298	66.94	0.28	36.81	Fe	Yes
Total:				100.00		100.00		

في الشكل (16-4) يظهر طيف EDX قمم مميزة لمادة هيدروكسي ابتايت $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$ عند (3.692keV، 4.013) تعود لذرة الكالسيوم وظهور قمة تعود لذرة الفسفور عند (2.014keV، 2.139) وظهور قمة عند (0.525keV) تعود لذرة الاوكسجين وهذا يؤكد على ان العينة هيدروكسي ابتايت^[225] كما يوضح الجدول (9-4) النسبة الوزنية المكونة لمادة هيدروكسي ابتايت.



الشكل (4-16) صورة EDX لمادة هيدروكسي اباتايت ($(Ca_5(PO_4)_3(OH))$)

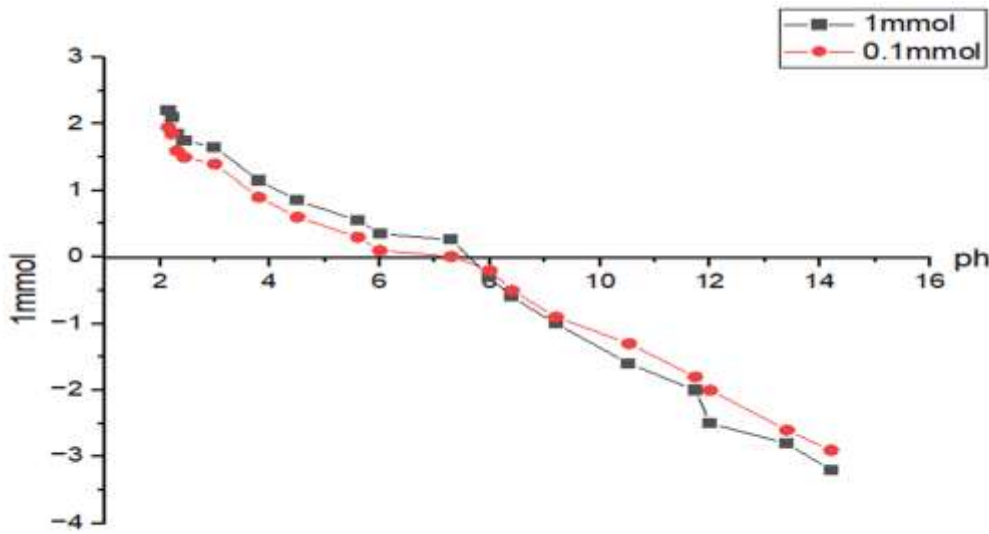
الجدول (4-9) النسبة الوزنية والذرية للعناصر المكونة لمادة هيدروكسي الابتايت



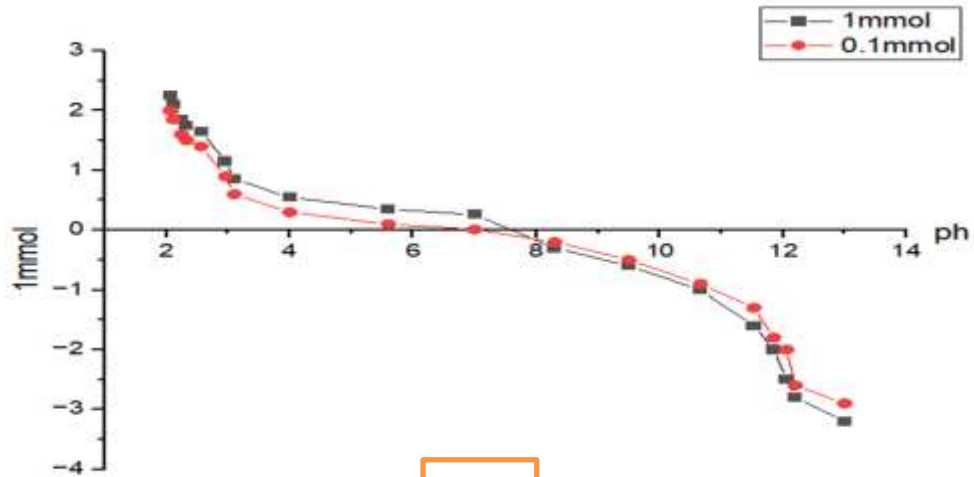
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	1.55	0.01555	20.25	0.45	31.46	C Vit	Yes
O	K series	7.18	0.02415	42.96	0.38	50.10	SiO ₂	Yes
Mg	K series	0.05	0.00032	0.17	0.04	0.13	MgO	Yes
P	K series	3.87	0.02163	8.53	0.13	5.14	GaP	Yes
K	K series	2.72	0.02308	8.72	0.13	4.16	KBr	Yes
Ca	K series	5.63	0.05028	19.36	0.21	9.01	Wollasto nite	Yes
Total:				100.00		100.00		

4.4 قياس الشحنات على سطوح المعادن (الفريهايدرايت ، الجيوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي:

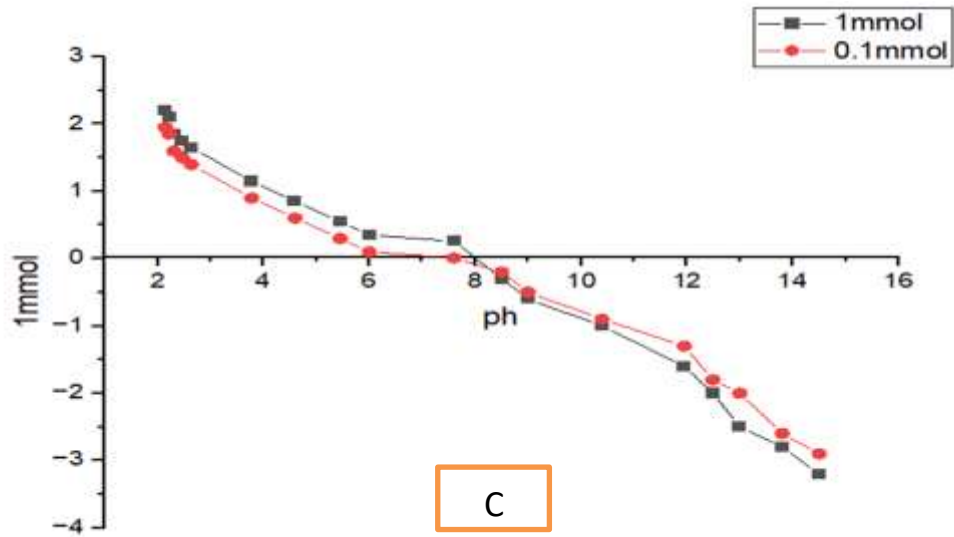
تم قياس الشحنات على سطوح معادن اكاسيد الحديد النانوية وهيدروكسي اباتايت باستخدام طريقة منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي الموضحة في الفقرة (1.6.3). يبين الشكل (4-17) (A) منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي لمعدن الفريهايدرايت حيث لوحظ نقطة التعادل الكهربائي (ZPC) عند (8) ويعود السبب في ذلك هو زيادة نسبة مجموعة الهيدروكسيل السطحية وعند الوصول الى قيمة (PH=8) تتساوى الشحنات الموجبة والسالبة على سطح الفريهايدرايت، أما الشكل (B) يبين منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي لمعدن الجيوثايت حيث لوحظ من خلال سلوك المنحنيات أن نقطة التعادل الكهربائي (ZPC) عند (8.3) وهذا يكون مغاير عن معدن الفريهايدرايت من خلال الاختلاف في نقطة التعادل الكهربائي ويعود السبب في ذلك الى توازن الشحنات السطحية الموجبة والسالبة وهذا يعكس التفاعل الحمضي-القاعدي لمجموعة الهيدروكسيل على سطح الجيوثايت والذي يحدد سلوك المعدن. ويبين الشكل (C) منحنيات التسحيح لمعدن الهمتايت حيث لوحظ أن نقطة التعادل الكهربائي (ZPC) لهذا المعدن عند (8.5) وهذا يشير الى سلوك مغاير لمعدن الجيوثايت من حيث نقطة التعادل الكهربائي (ZPC) يعود السبب في ذلك الى البنية البلورية وطبيعة الروابط (Fe-o) للهمتايت و (Fe-OH) للجيوثايت [217]. ويبين الشكل (D) منحنيات التسحيح لعينة هيدروكسي اباتايت حيث لوحظ ان نقطة التعادل الكهربائي (ZPC) عند (9.6) ويعود السبب في ذلك هو طبيعة سطح هيدروكسي اباتايت الغني بالكالسيوم ومجموعة الهيدروكسيل التي تجعل شحنة السطح متعادلة عند (PH=9.6) وبالتالي تتساوى الشحنات الموجبة مع الشحنات السالبة [227] ويوضح الجدول (4-10) قيم نقطة التعادل الكهربائي (zpc) لكل من الفريهايدرايت والهمتايت والجيوثايت وهيدروكسي اباتايت .



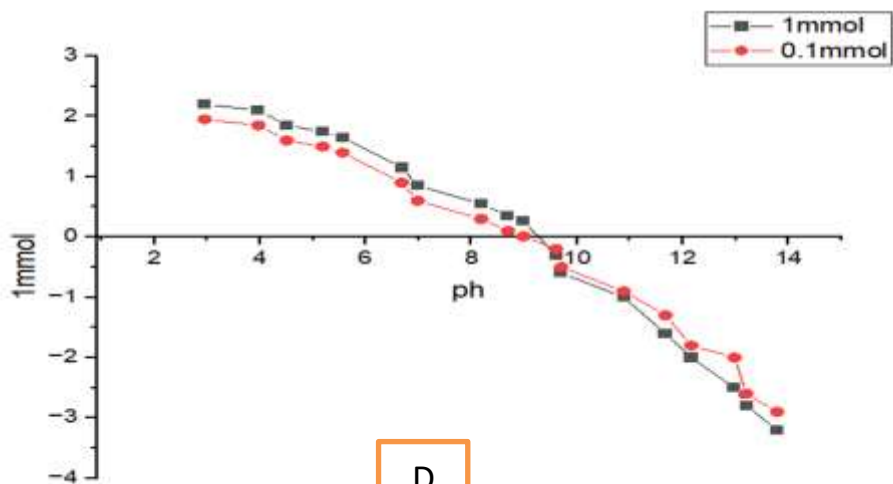
A



B



C



D

الشكل (4-17) منحنيات التسحيح المقدرة بالجهد الكهربائي لعينات الفريهيدرايت، الجيوتايت، الهمتايت، وهيدروكسي اباتايت.

الجدول (4-10) يوضح قيم نقطة التعادل الكهربائية لعينات الفريهايدرايت، الجيوثايت، الهمتايت، هيدروكسي اباتايت

العينة	ZPC
الفريهايدرايت	8
الجيوثايت	8.3
الهمتايت	8.5
هيدروكسي اباتايت	9.6

5.4 تطبيق معادلات الامتزاز في دراسة كفاءة معادن اكاسيد الحديد وهيدروكسي اباتايت في إزالة العناصر الثقيلة الكاديوم والنيكل من التربة :

من اجل تسليط الضوء على قابلية المعادن في امتزاز ومسك واحتجاز العناصر الثقيلة المدروسة (النيكل والكاديوم) تم تطبيق معادلات الامتزاز في عينات المواد النانوية المدروسة من اجل معرفة قابليتها على الامتزاز واستخراج ثوابت هذه المعادلات. من اجل توضيح حالة الامتزاز بصورة دقيقة فان التحليل يتطلب دراسة الاتزان وتطبيق معادلات اتزان التماثل الحراري ولهذا تم اختيار معادلتين لوصف عملية امتزاز العناصر الثقيلة على عينات اكاسيد الحديد والهيدروكسي اباتايت هما معادلة لانكماير التي تفترض ان الامتزاز يكون على شكل طبقة واحدة من المادة الممتزة (Adsorbate) على مواقع محدده من سطح الامتزاز المتجانسة (Homogeneous) في الطاقة وهناك تفاعل بسيط (Negligible) بين الجزيئات الممتزة ومواقع الامتزاز ومعادلة فراندلج والذي يفترض ان الامتزاز على شكل عدد من الطبقات على مواقع الامتزاز وان سطح الامتزاز يتصف بتوزيع غير متجانس (heterogeneous) للطاقة على المواقع النشطة مع وجود تداخل بين الجزيئات الممتزة. تم حساب معامل التحديد (R^2) للتعرف على افضل المعادلات في تمثيل القيم التجريبية من خلال تحقيق اقصى قيمة لمعامل التحديد [228].

A: تطبيق معادلات الامتزاز على عنصر الكاديوم:

حيث يوضح الجدول (4-11) نتائج تطبيق معادلة لانكماير على عنصر الكاديوم من خلال استخدام الجسيمات النانوية المدروسة مع التربة الملوثة كما موضحة في الفقرة (2.7.3) من اجل معرفة كفاءتها في امتزاز عنصر الكاديوم ويعرض أيضاً نتائج معامل التحديد R^2 لمعادلة لانكماير. اما الجدول (4-12) يبين كفاءة الإزالة حيث توضح النتائج إلى تفوق معدن

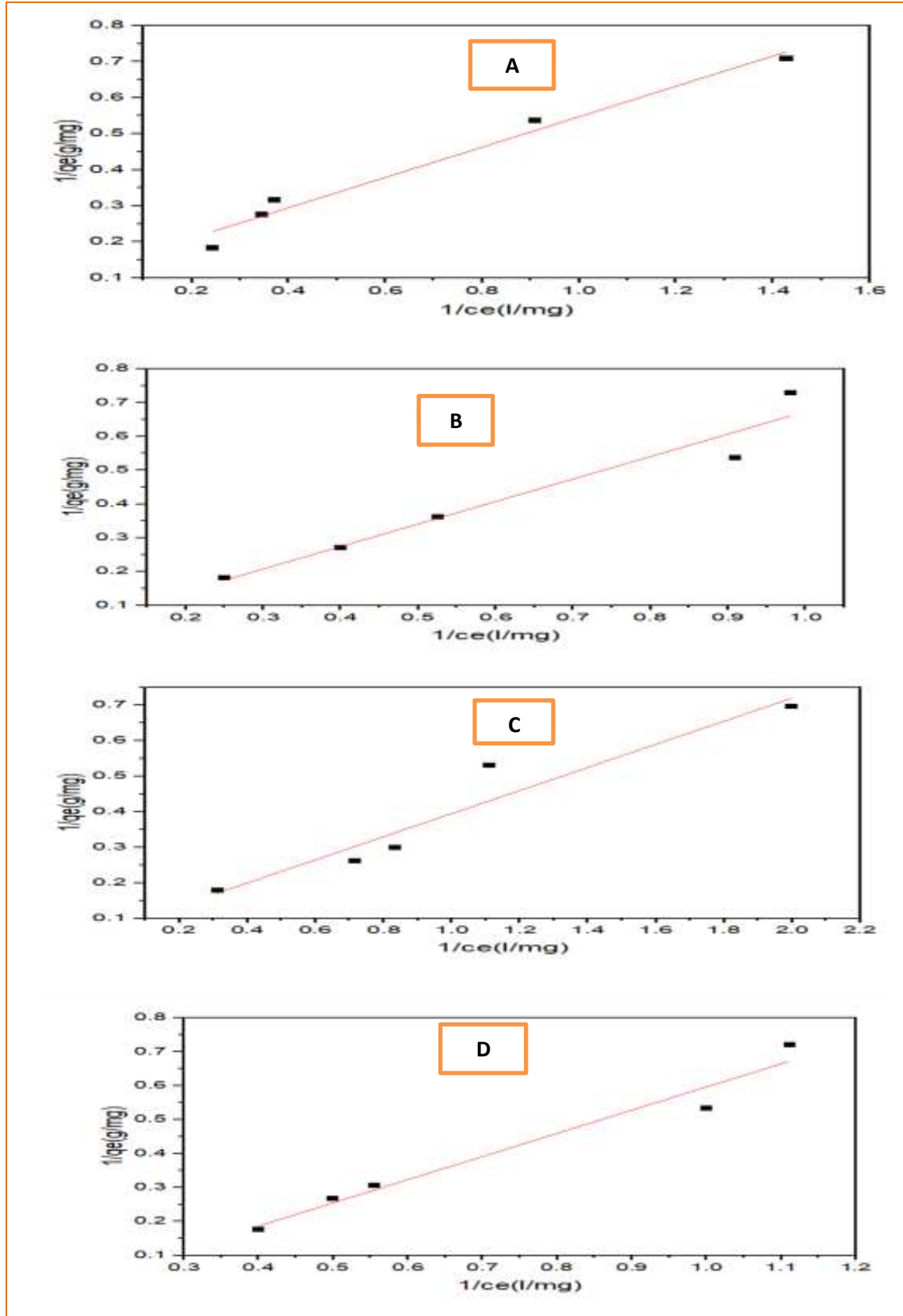
الهمتايت حيث سجل كفاءة إزالة تتراوح بين (46-66%) ويعود ذلك إلى قدرة المادة على احتجاز عنصر الكاديوم بسبب خصائصها السطحية العالية بالإضافة إلى حجم الدقائق الصغير لمادة الهمتايت وشكلها أثرت بشكل مباشر على إزالة الملوثات بسبب توفر عدد أكبر من المواقع النشطة على سطح الهمتايت [229]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 للهمتايت (0.924) وهذا يشير إلى ملائمة النموذج مع معادلة لانكماير. ويليه هيدروكسي ابتايت سجل كفاءة إزالة تتراوح بين (40-58%) ويعزى ذلك إلى المساحة السطحية العالية لمادة هيدروكسي الابتايت [230]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 لهيدروكسي ابتايت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.965). أما الجوثايت سجل كفاءة إزالة أقل من الهمتايت وهيدروكسي ابتايت تتراوح بين (32-45%) وقد يعود انخفاض الكفاءة في إزالة الملوثات في التربة إلى منافسة المعادن الأخرى على المواقع النشطة على سطح الجوثايت [231]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 للجوثايت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.944). سجل الفريهيدرايت كفاءة إزالة تراوحت بين (10-53%) وهو أقل كفاءة مقارنة مع المواد المدروسة ويعود السبب إلى تشبع جميع المواقع النشطة على سطح الفريهيدرايت فتصبح المواقع النشطة جميعها مشغولة بالأيونات الممتازة [232]، كما كانت قيمة معامل التحديد R^2 (0.975) وهذا يشير إلى توافق الامتزاز مع نموذج لانكماير. يوضح الشكل (4-18) الرسم بين $(1/q_e$ و $1/C_e)$.

الجدول (4-11) ثوابت معادلة لانكماير لامتزاز عنصر الكاديوم

العينة	Intercept	Slope	Qmax	b	R^2
فريهيدرايت	0.215	0.421	4.6	0.510	0.975
جيوثايت	0.007	0.665	142.8	0.010	0.944
هيماتايت	0.069	0.325	14.4	0.213	0.924
هيدروكسي ابتايت	-0.086	0.683	-11.6	-0.125	0.965

الجدول (4-12) يوضح كفاءة معدن (الفريهايدرايت والجيوثايت والهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي في امتزاز عنصر الكاديوم.

كفاءة الازالة %	تركيز الاتزان Ce(mg/l)	التركيز الابتدائي Co(mg/g)	العينة
31	4.1	6	فريهيدرايت
27	2.9	4	
10	2.7	3	
45	1.1	2	
53	0.7	1.5	
33	4	6	جيوثايت
37	2.5	4	
36	1.9	3	
45	1.1	2	
32	1.02	1.5	
46	3.2	6	هيماتايت
65	1.4	4	
65	1.2	3	
55	0.9	2	
66	0.5	1.5	
58	2.5	6	هيدروكسي اباتايت
50	2	4	
48	1.8	3	
50	1	2	
40	0.9	1.5	

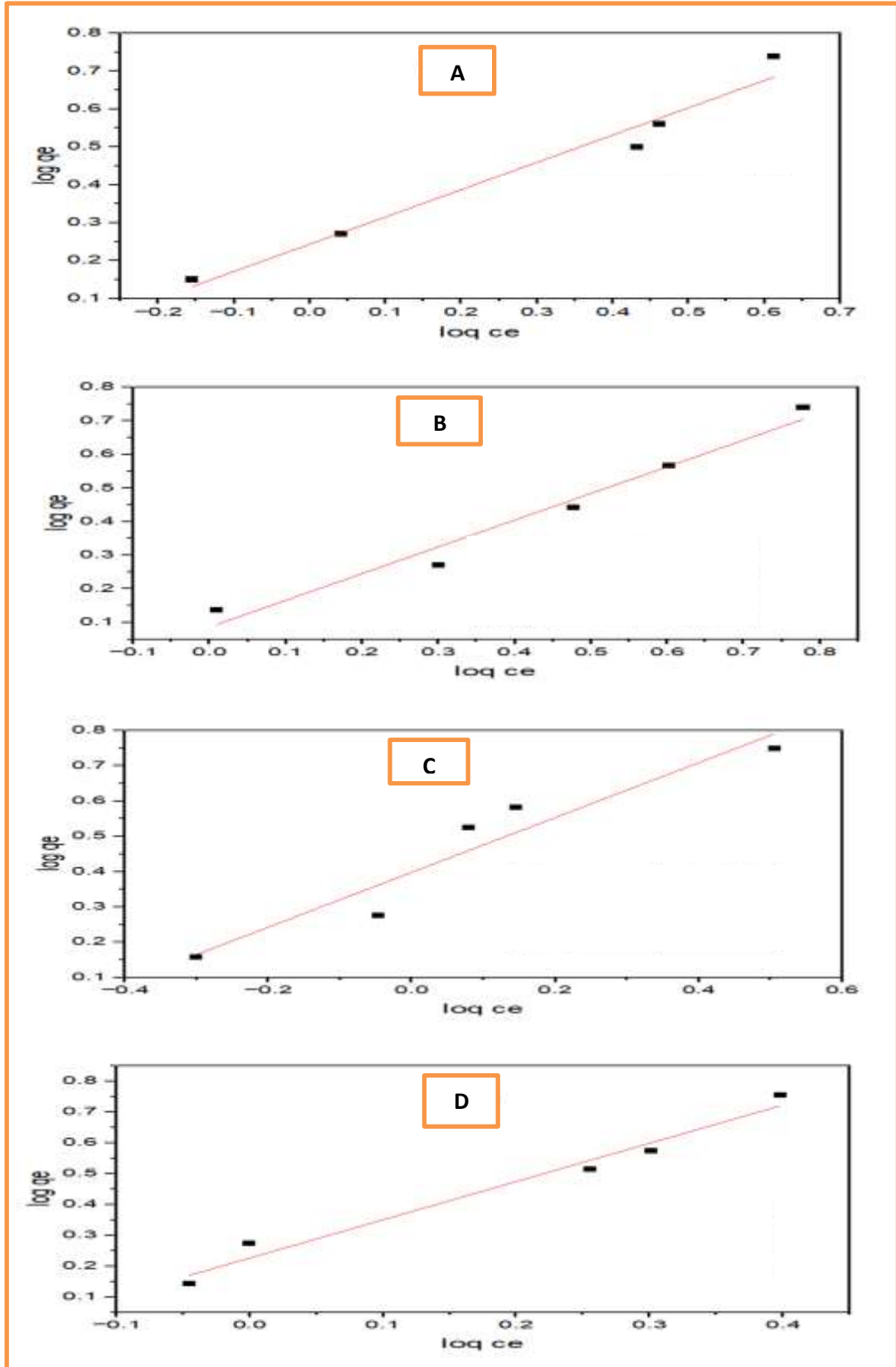


الشكل (4-18) يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر الكاديوم باستخدام المواد النانوية المدروسة (A) الفر هيدريت، B) الجوثايت، C) الهيمتايت، D) هيدروكسي ابتايت

يوضح الجدول (4-13) ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم من التربة حيث أظهرت النتائج اختلاف من حيث قيمة K_f ومعامل $1/n$ للمواد المدروسة، حيث ظهرت قيمة K_f لعينة الفريهيدرايت (1.74) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.72)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للفريهيدرايت حوالي (0.970). أما بالنسبة للجوثايت ظهرت قيمة K_f لعينة الجوثايت (7.24) وقيمة $1/n$ حوالي (0.79) كما بلغت قيمة معامل التحديد للجوثايت حوالي (0.969). أما بالنسبة للهيماتايت ظهرت قيمة K_f لعينة الهيماتايت (2.50) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.77) كما بلغت قيمة معامل التحديد للهيماتايت حوالي (0.917). بالمقابل أظهر هيدروكسي ابتايت قيمة K_f بلغت (1.68) وقيمة $1/n$ حوالي (1.24) كما بلغت قيمة معامل التحديد لهيدروكسي ابتايت حوالي (0.976)^[233]، وتشير نتائج معامل التحديد (R^2) لمادة الجوثايت وهيدروكسي ابتايت تتوافق بصورة كبيرة مع معادلة فريندلخ ويوضح الشكل (4-19) الرسم بين $\log C_e$ و $\log q_e$ لامتزاز عنصر الكاديوم في التربة.

الجدول (4-13) ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم

العينة	Intercept	Slope	K_f	$1/n$	R^2
فريهيدرايت	0.243	0.72	1.74	0.72	0.970
جيوثايت	0.86	0.79	7.24	0.79	0.969
هيماتايت	0.398	0.77	2.50	0.77	0.917
هيدروكسي ابتايت	0.226	1.24	1.68	1.24	0.976



الشكل (4-19) يوضح ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم باستخدام المواد النانوية المدروسة (A الفر هيدريت، B الجوثايت، C الهيماتايت، D هيدروكسي ابتايت)

B:تطبيق معادلات الامتزاز على عنصر النيكل:

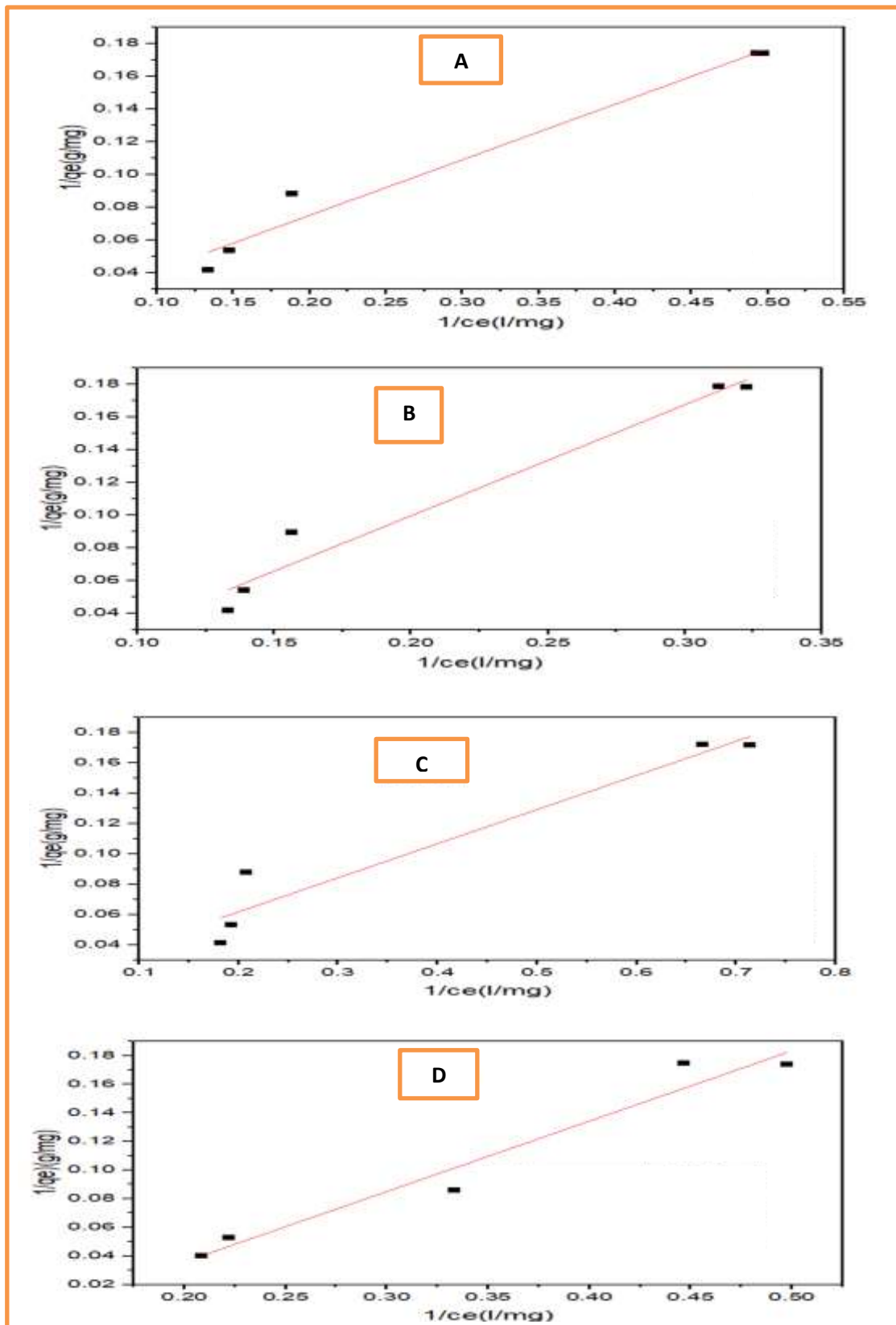
حيث يوضح الجدول (4-14) نتائج تطبيق معادلة لانكماير على عنصر النيكل من خلال استخدام الجسيمات النانوية المدروسة مع التربة الملوثة كما موضحة في الفقرة (2.7.3) من اجل معرفة كفاءتها في امتزاز عنصر النيكل ويعرض أيضاً نتائج معامل التحديد R^2 لمعادلة لانكماير. أما الجدول (4-15) يبين كفاءة الازالة حيث توضح النتائج الى تفوق هيدروكسي ابتايت حيث سجل كفاءة إزالة تتراوح بين (62-80%) ويعزى ذلك إلى المساحة السطحية العالية لهيدروكسي الابتايت ^[230]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 لهيدروكسي ابتايت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.961)، بينما سجل معدن الهيمات كفاءة إزالة تتراوح بين (60-78%) ويشير ذلك الى قدرة المادة على احتجاز عنصر النيكل بسبب خصائصها السطحية بالإضافة الى حجم الدقائق الصغير لمادة الهيمات وشكلها اثرت بشكل مباشر على إزالة الملوثات بسبب توفر عدد أكبر من المواقع النشطة ^[229]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 للهيمات (0.939) وهذا يشير الى ملائمة النموذج مع معادلة لانكماير. أما الفريهيدرايت سجل كفاءة إزالة تراوحت بين (55-70%) وهو اقل كفاءة مقارنة مع هيدروكسي ابتايت والهيمات ويعود السبب الى تشبع جميع المواقع النشطة على سطح الفريهيدرايت فتصبح المواقع النشطة جميعها مشغولة بالايونات الممتزة ^[232]، وقيمة معامل التحديد R^2 بلغت (0.974) وهذا يشير الى توافق الامتزاز مع نموذج لانكماير. أما الجوثايت سجل اقل كفاءة ازالة لعنصر النيكل مقارنة مع المواد المدروسة تتراوح بين (46-70%)، اما قيمة معامل التحديد R^2 للجوثايت بلغت (0.966) وظهرت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير. يوضح الشكل (4-20) الرسم بين $(1/C_e)$ و $(1/q_e)$.

جدول (4-14) ثوابت معادلة لانكماير لامتزاز عنصر النيكل

العينة	Intercept	Slope	Q_{max}	B	R^2
فريهيدرايت	0.007	0.339	142.8	0.020	0.974
جيوثايت	-0.036	0.678	-27.7	-0.053	0.966
هيماتايت	0.016	0.225	62.5	0.071	0.939
هيدروكسي اباتايت	-0.062	0.491	-16.1	-0.126	0.961

جدول (4-15) يوضح كفاءة معدن (الفريهيدرايت والجيوثايت والهيماتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي في امتزاز عنصر النيكل.

العينة	التركيز الابتدائي Co(mg/g)	تركيز عند الاتزان Ce(mg/l)	كفاءة الازالة %
فريهيدرايت	25	7.5	70
	19.5	6.78	65
	12	5.3	55
	6	2.03	66
	6	2.01	66
جيوثايت	25	7.5	70
	19.5	7.2	63
	12	6.4	46
	6	3.2	46
	6	3.1	48
هيماتايت	25	5.5	78
	19.5	5.2	73
	12	4.8	60
	6	1.5	75
	6	1.4	76
هيدروكسي اباتايت	25	4.8	80
	19.5	4.5	76
	12	3	75
	6	2.24	62
	6	2.01	66

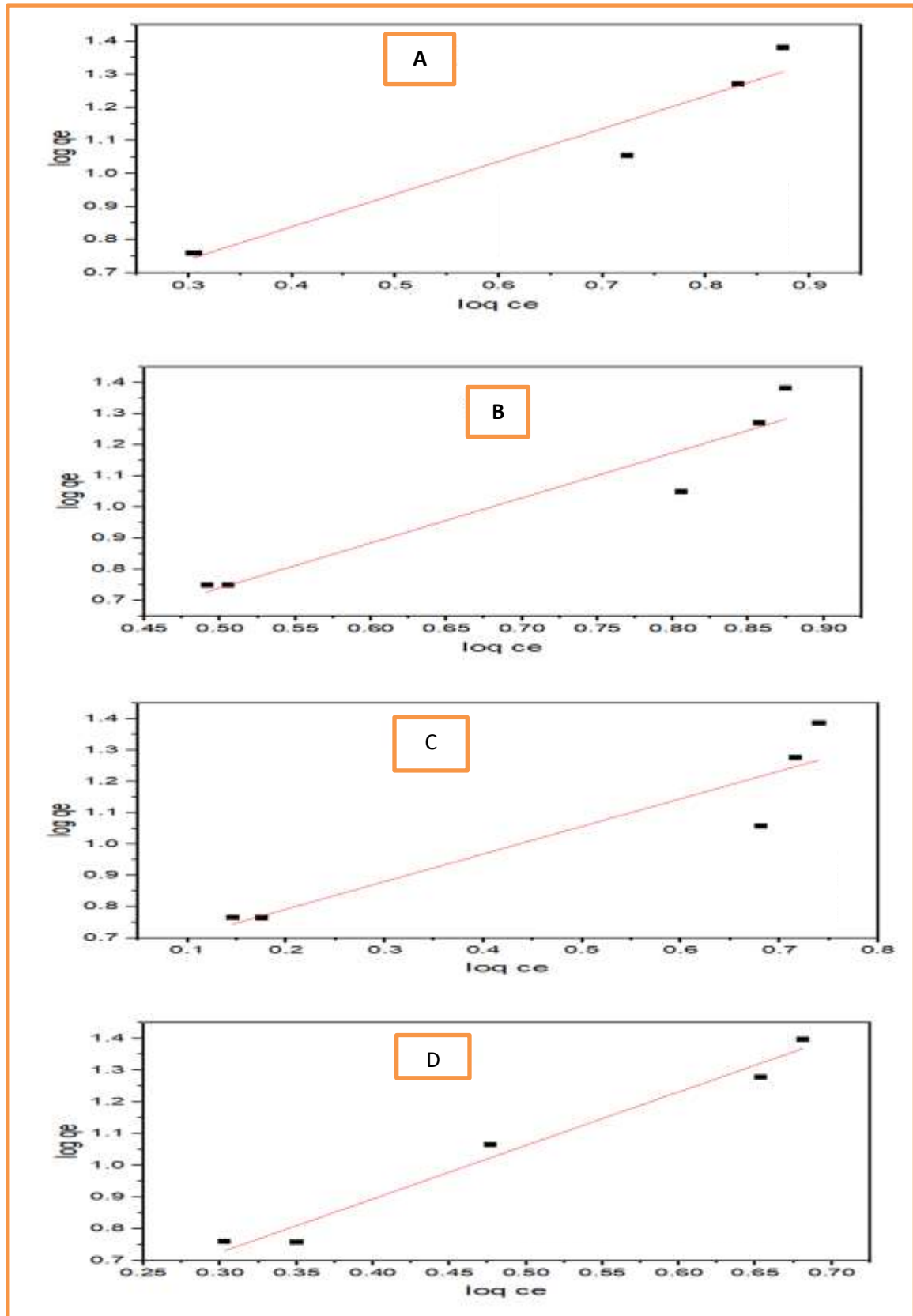


الشكل (4-20) يوضح ايزوثيرم لانكماير لعنصر النيكل باستخدام المواد المدروسة A) الفر هيدرايت، B) الجوثايت، C) الهيمتايت، D) هيدروكسي ابتايت

يوضح الجدول (4-16) ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل من التربة حيث أظهرت النتائج اختلاف من حيث قيمة (K_F) ومعامل ($1/n$) للمواد المدروسة، حيث ظهرت قيمة K_F لعينة الفريهيدرايت (2.77) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.988)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للفريهيدرايت حوالي (0.948). أما بالنسبة للجوثايت ظهرت قيمة K_F لعينة الجوثايت (1.03) و قيمة $1/n$ حوالي (1.44)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للجوثايت حوالي (0.916). أما بالنسبة للهيماتايت ظهرت قيمة K_F لعينة الهيماتايت (4.12) و قيمة $1/n$ حوالي (0.88) كما بلغت قيمة معامل التحديد للهيماتايت حوالي (0.87). بالمقابل أظهر هيدروكسي ابتايت قيمة K_F بلغت (1.65) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.68) كما بلغت قيمة معامل التحديد لهيدروكسي ابتايت حوالي (0.976)^[233]، وتشير النتائج أن قيم معامل التحديد (R^2) لمادة الجوثايت وهيدروكسي ابتايت لعنصر النيكل تتوافق بصورة كبيرة مع معادلة فريندلخ ويوضح الشكل (4-21) الرسم بين ($\log C_e$ و $\log q_e$) لامتزاز عنصر النيكل في التربة.

جدول (4-16) ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل

العينة	Intercept	Slope	Kf	1/n	R2
فريهيدرايت	0.444	0.988	2.77	0.988	0.948
جيوثايت	0.014	1.449	1.03	1.449	0.916
هيماتايت	0.615	0.882	4.12	0.882	0.875
هيدروكسي ابتايت	0.220	1.685	1.65	1.685	0.976



(21-4) يوضح ايزوثيرم فريندليخ لامتزاز عنصر النيكل باستخدام المواد النانوية المدروسة (A) الفر هيدريت، B الجوثايت، C الهيمتايت، D هيدروكسي ابتايت)

6.4 تطبيق معادلات الامتزاز في دراسة كفاءة معادن اكاسيد الحديد وهيدروكسي اباتيت في امتزاز الكاديوم في المحاليل المائية:

من أجل تسليط الضوء على قابلية معادن اكاسيد الحديد النانوية (الفريهيدرايت، الجيوثايت، الهمتايت) وهيدروكسي اباتيت النانوي في امتزاز ومسك عنصر الكاديوم في المحاليل المائية ومن أجل معرفة قابلية هذه المعادن المحضرة على امتزاز واستخراج ثوابت هذه المعادلات تم اختيار معادلتين لوصف عملية امتزاز العناصر الثقيلة (عنصر الكاديوم) من عينة المحاليل المائية هما معادلة لانكماير وفريندلخ . يوضح الجدول (4-17) نتائج تطبيق معادلة لانكماير على عنصر الكاديوم من خلال استخدام الجسيمات النانوية المدروسة بوزن (0.05g) من أجل معرفة كفاءتها في امتزاز عنصر الكاديوم ويعرض أيضاً نتائج معامل التحديد R^2 لمعادلة لانكماير. أما الجدول (4-18) يبين كفاءة الإزالة للمواد المدروسة بوزن (0.05g)، حيث توضح النتائج إلى تفوق هيدروكسي اباتيت حيث سجل كفاءة إزالة عالية بلغت (98%) ويعود تفوق هيدروكسي اباتيت النانوي إلى المساحة السطحية العالية الذي يزيد من عدد المواقع الفعالة التي تسهم في زيادة قدرتها على الامتزاز [230]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 لهيدروكسي اباتيت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.995)، بينما سجل معدن الهمتايت كفاءة إزالة تتراوح بين (75-59%) ويعزى ذلك إلى امتلاك الهمتايت مساحة سطحية عالية ناتجة عن صغر حجم جسيماته وهذا الأمر يزيد من عدد المواقع الفعالة للامتزاز كما أن شكله البلوري يسهم في تعزيز التفاعلات السطحية مع الملوثات مما يرفع من قدرة الهمتايت على احتجاز عنصر الكاديوم [229]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 للهمتايت (0.940) وهذا يشير إلى ملائمة النموذج مع معادلة لانكماير. أما الفريهيدرايت سجل كفاءة إزالة تراوحت بين (70-58%) وهو أقل كفاءة مقارنة مع هيدروكسي اباتيت والهمتايت ويعود السبب إلى تشبع جميع المواقع النشطة على سطحه، إضافة إلى احتمالية تكتل الجسيمات مما يقلل من قدرة المادة على امتزاز المزيد من الملوثات إذا يؤدي تجمع الجسيمات إلى تقليل المساحة المتاحة لتفاعل الأيونات مع السطح [232] وبلغت قيمة معامل التحديد R^2 (0.965) وهذا يشير إلى توافق الامتزاز مع نموذج لانكماير. أما الجيوثايت سجل أقل كفاءة إزالة مقارنة مع المواد المدروسة تتراوح بين (50-38%)، أما قيمة معامل التحديد R^2 للجيوثايت بلغت (0.943) وظهرت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير. ويوضح الشكل (4-22) الرسم بين (1/Ce) و (1/qe) للمواد المدروسة بوزن (0.05g).

بينما يوضح الجدول (4-19) نتائج كفاءة الإزالة للمواد المدروسة بوزن (0.1g) حيث توضح النتائج إلى تفوق هيدروكسي اباتيت حيث سجل كفاءة إزالة عالية بلغت (99%) ويعزى نسبة الكفاءة العالية إلى البنية النانوية لمادة هيدروكسي اباتيت ومساحتها السطحية الكبيرة والتي تزيد من عدد المواقع النشطة المتاحة لامتزاز الملوثات [230]، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 لهيدروكسي اباتيت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.827). بينما سجل معدن الهمتايت كفاءة إزالة تتراوح بين (88-73%) وهذا يشير إلى قدرة المادة على احتجاز عنصر الكاديوم، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 للهمتايت (0.966) وهذا يشير إلى ملائمة النموذج مع معادلة لانكماير. أما الفريهيدرايت سجل كفاءة إزالة تراوحت بين (56-

(67%) وهو اقل كفاءة مقارنة مع هيدروكسي ابثايت والهيمايت ويعود السبب إلى تشبع جميع المواقع النشطة على سطح الفريهيدرايت [232] وبلغت قيمة معامل التحديد R^2 (0.993) وهذا يشير الى توافق الامتزاز مع نموذج لانكماير. إما الجوثايت سجل اقل كفاءة ازالة مقارنة مع المواد المدروسة تتراوح بين (29-50%)، أما قيمة معامل التحديد R^2 للجوثايت بلغت (0.982) وظهرت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير. يوضح الشكل (4-23) الرسم بين $(1/q_e$ و $1/C_e)$ للمواد المدروسة بوزن (0.1g). ونلاحظ زيادة نسبة الكفاءة لهيدروكسي الابثايت والهيمايت مع زيادة وزن المعادن النانوية وهذا يدل على توفر سطح نشط اكبر وبالتالي احتجاز عدد كبير من الملوثات.

الجدول (4-17) ثوابت لانكماير لامتزاز عنصر الكاديوم باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهيدرايت، الجيوثايت، الهيمايت، هيدروكسي ابثايت النانوي)

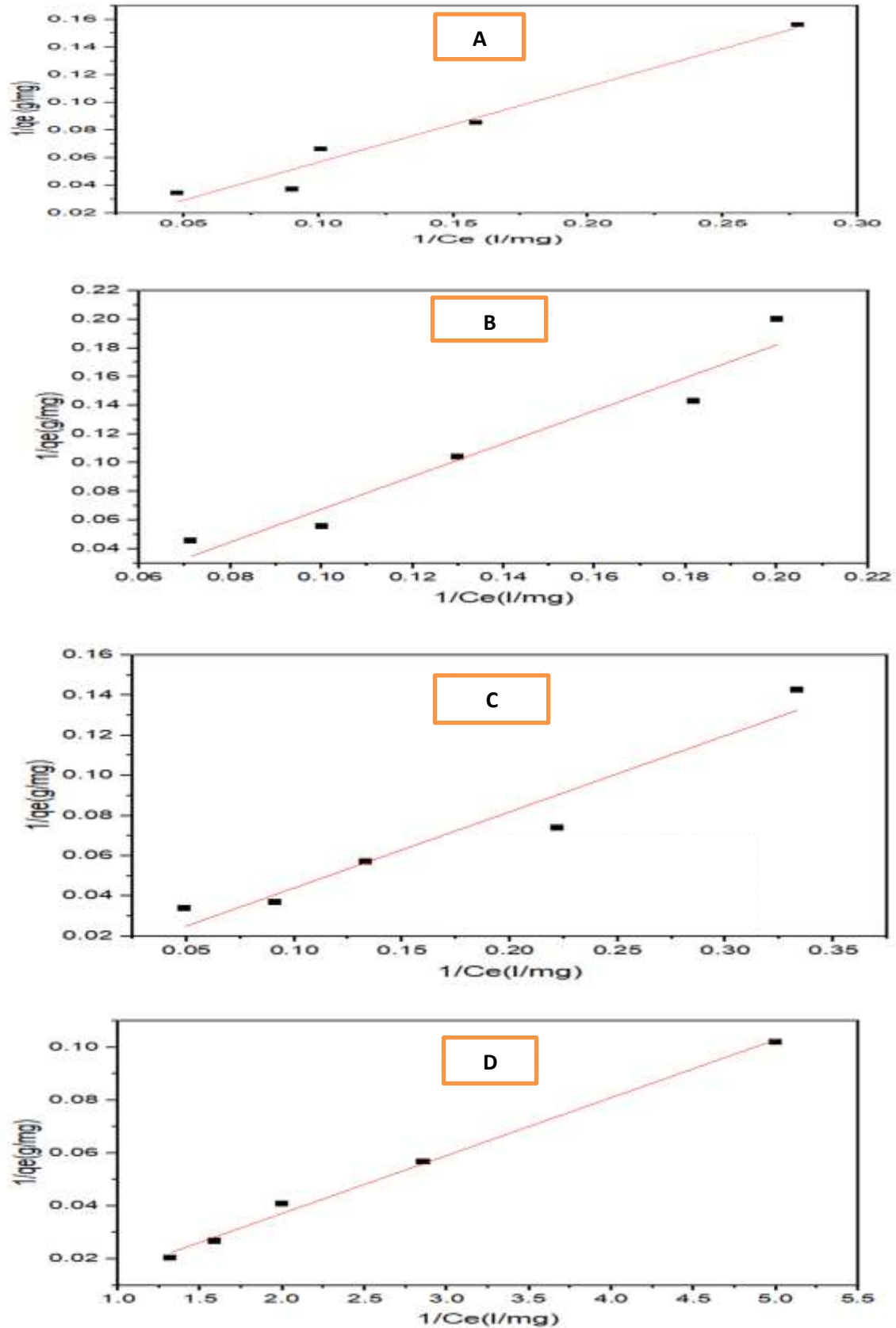
المعدن	الوزن	Intercept	Slope	Q_{max}	B	R^2
الفريهيدرايت	0.05	0.001	0.547	1000	0.001	0.965
	0.1	0.005	0.372	200	0.013	0.993
الجوثايت	0.05	-0.004	1.148	-250	-0.003	0.943
	0.1	-0.023	1.251	-43.4	-0.018	0.982
الهيمايت	0.05	0.006	0.379	166.7	0.015	0.940
	0.1	0.029	0.081	34.4	0.358	0.966
الهيدروكسي ابثايت	0.05	-0.006	0.021	-166.6	-0.285	0.995
	0.1	-0.007	0.009	-142.8	-0.777	0.827

جدول (4-18) يوضح كفاءة معدن (الفريهايدرايت والجيوثايت والهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن (0.05) في امتزاز عنصر الكاديوم .

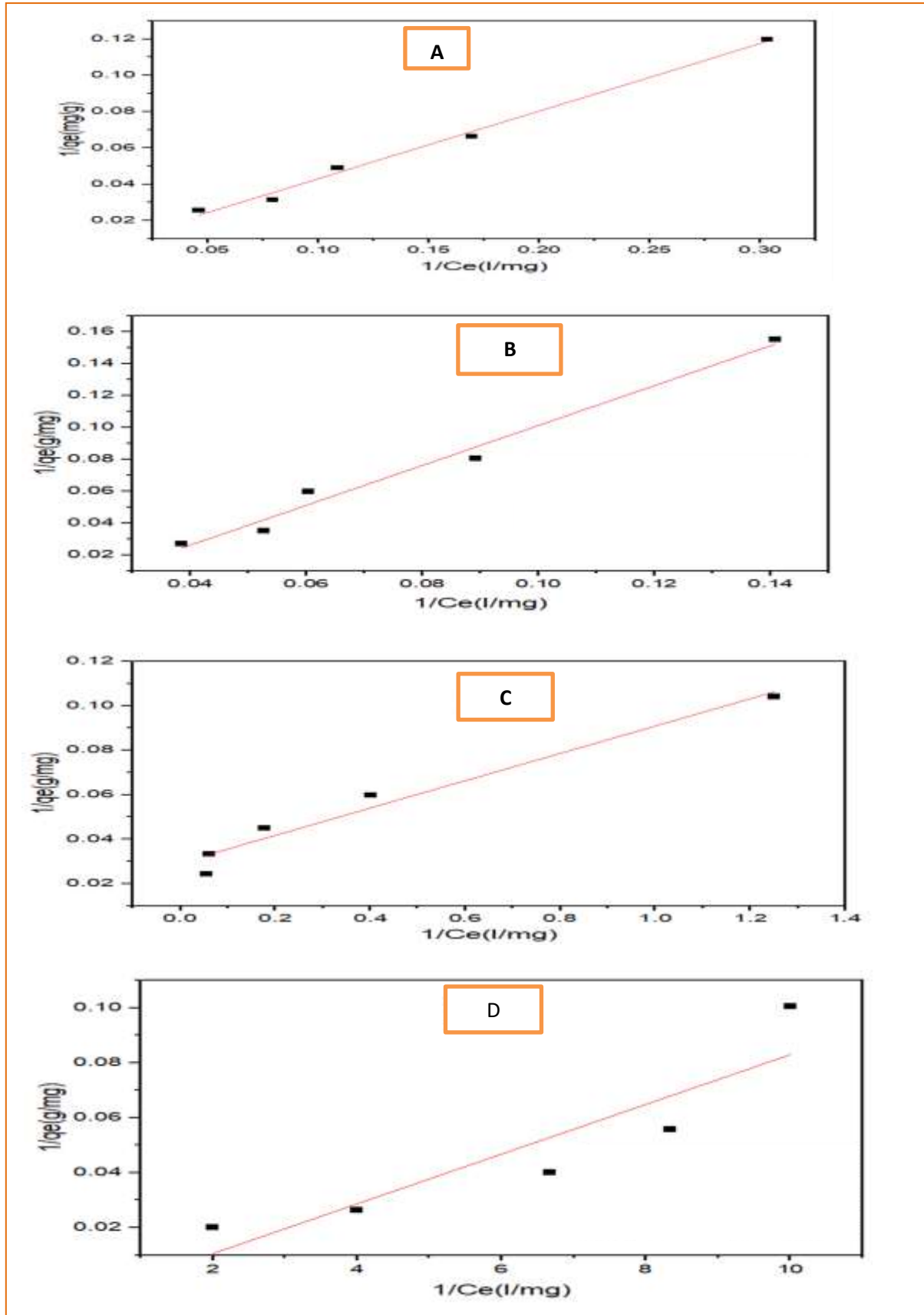
كفاءة الازالة %	التركيز عند الاتزان $C_e(\text{mg/l})$	التركيز الابتدائي $C_o(\text{mg/g})$	العينة
64	3.6	10	الفريهيدرايت
65	6.3	18	
60	9.9	25	
70	11.1	38	
58	21	50	
50	5	10	الجيوثايت
39	11	18	
38	15.4	25	
47	20	38	
44	28	50	
70	3	10	الهماتايت
75	4.5	18	
70	7.5	25	
71	11	38	
59	20.4	50	
98	0.2	10	الهيدروكسي اباتايت
98	0.35	18	
98	0.5	25	
98	0.63	38	
98	0.76	50	

جدول (4-19) يوضح كفاءة معدن (الفريهايدرايت والجيوثايت والهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن (0.1g) في امتزاز عنصر الكاديوم .

كفاءة الازالة %	التركيز عند الاتزان Ce(mg/l)	التركيز الابتدائي Co(mg/g)	العينة
67	3.3	10	الفريهيدرايت
67	5.9	18	
63	9.2	25	
66	12.6	38	
56	21.8	50	
29	7.1	10	الجيوثايت
37	11.2	18	
33	16.6	25	
50	19	38	
48	26	50	
87	1.3	10	الهمتايت
86	2.5	18	
88	3	25	
73	10	38	
75	12.1	50	
99	0.1	10	الهيدروكسي اباتايت
99	0.12	18	
99	0.15	25	
99	0.25	38	
99	0.5	50	



الشكل (4-22) يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتنواز الكاديوم باستخدام المواد المدروسة بوزن (0.05g) A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ابتايت



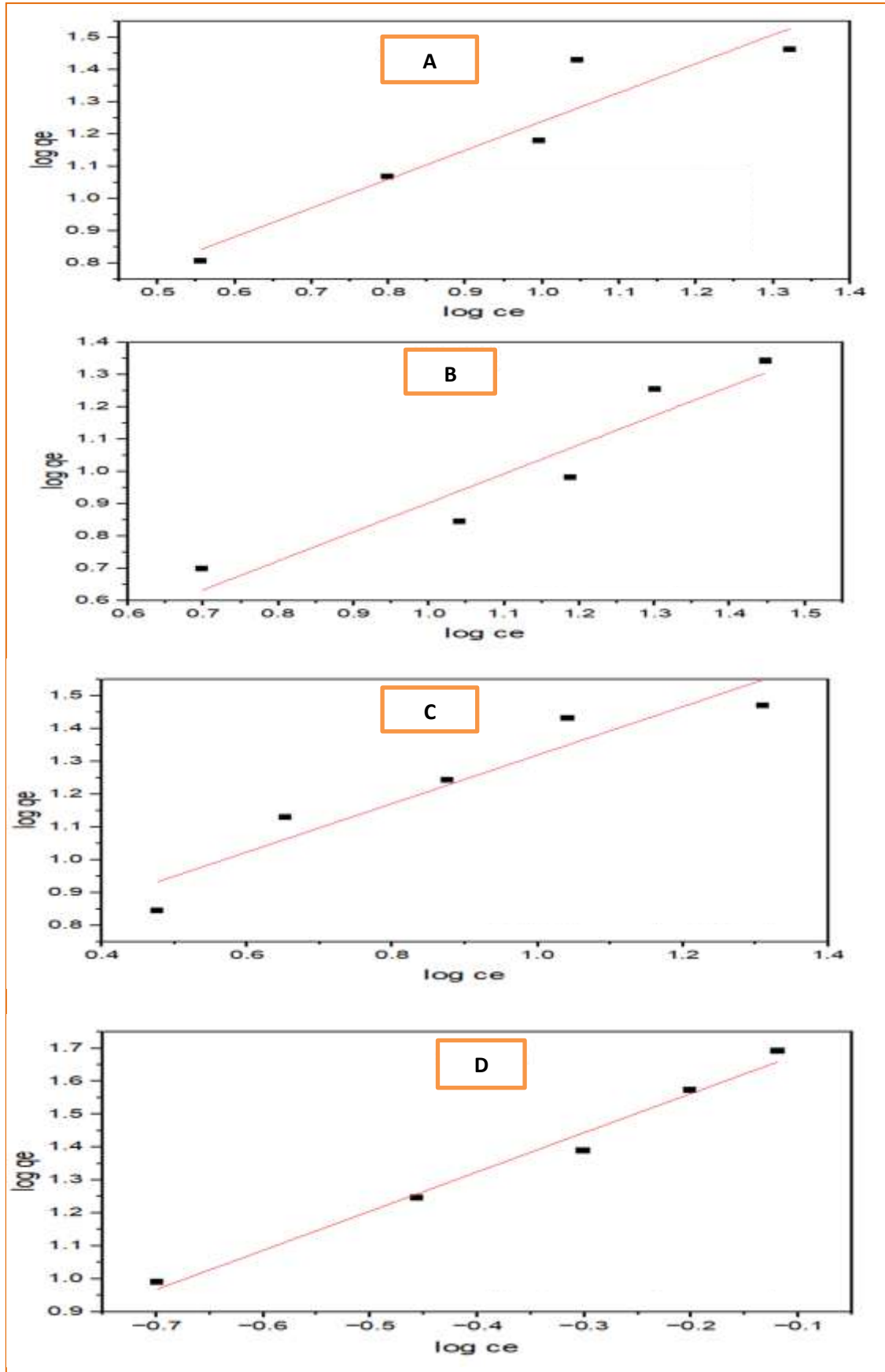
الشكل (4-23) يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز الكاديوم باستخدام المواد المدروسة بوزن (0.1g) (A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ابتايت)

يوضح الجدول (4-20) ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم من المحاليل المائية للمواد النانوية بوزن (0.05g) حيث اظهرت النتائج اختلاف من حيث قيمة (K_F) ومعامل $(1/n)$ للمواد المدروسة، حيث ظهرت قيمة K_F لعينة الفريهيرايث (2.20) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.89)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للفريهيرايث حوالي (0.893). اما بالنسبة للجوثايت ظهرت قيمة K_F لعينة الجوثايت (1.00) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.90) كما بلغت قيمة معامل التحديد للجوثايت حوالي (0.899). أما بالنسبة للهيماتايت ظهرت قيمة K_F لعينة الهيماتايت (3.79) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.73) كما بلغت قيمة معامل التحديد للهيماتايت حوالي (0.902). بالمقابل اظهر هيدروكسي ابتايت قيمة K_F بلغت (63.24) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.19) كما بلغت قيمة معامل الارتباط لهيدروكسي ابتايت حوالي (0.984) [233]، وتشير نتائج معامل التحديد (R^2) لمادة هيدروكسي ابتايت تتوافق بصورة كبيرة مع معادلة فريندلخ، يوضح الشكل (4-24) الرسم بين $(\log q_e)$ و $(\log C_e)$ لامتزاز عنصر الكاديوم في المحاليل المائية للمواد النانوية بوزن (0.05g).

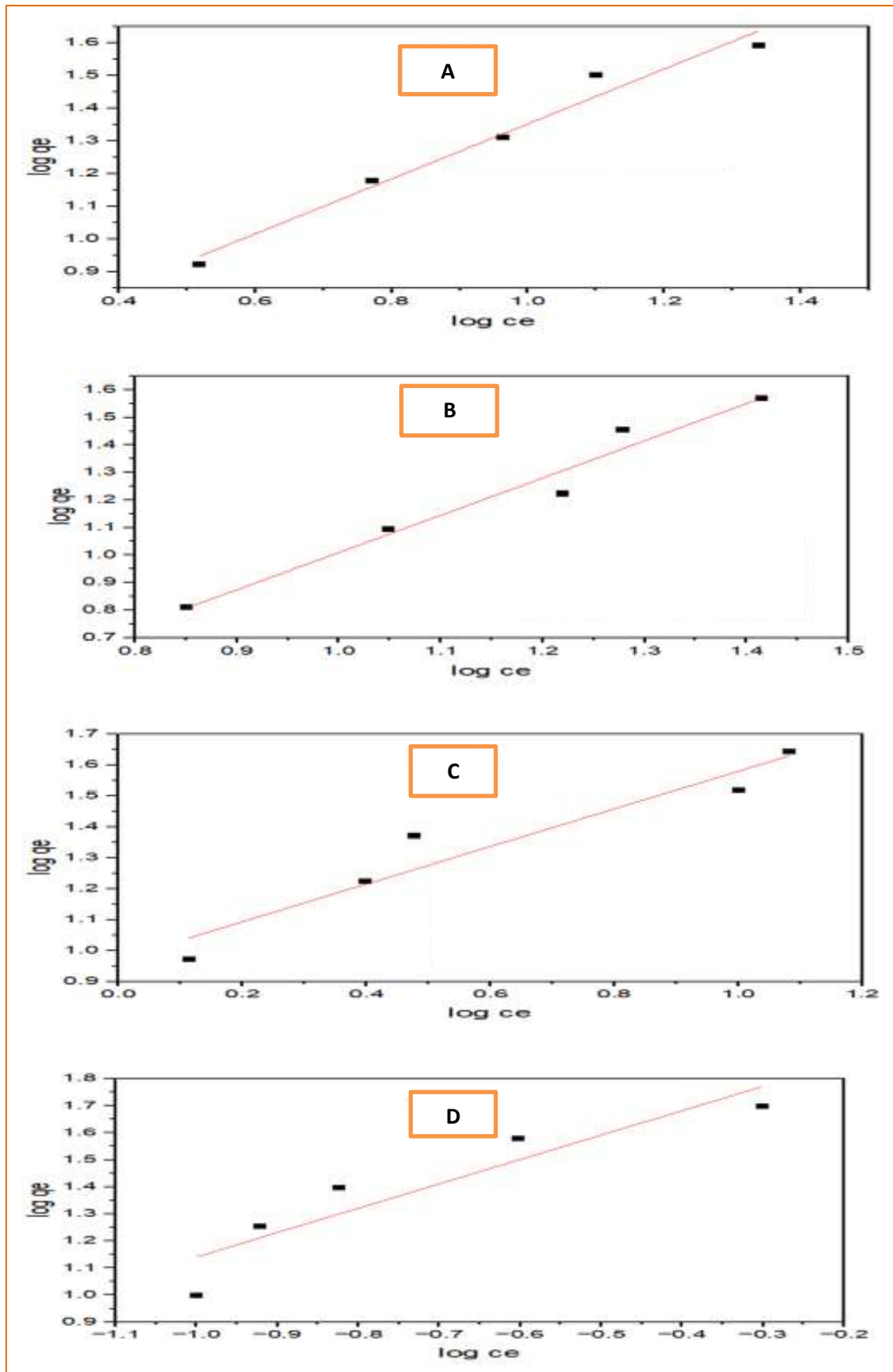
بينما اظهرت النتائج في الجدول (4-20) اختلاف من حيث قيمة (K_F) ومعامل $(1/n)$ للمواد المدروسة باستخدام المواد النانوية بوزن (0.1g)، حيث ظهرت قيمة K_F لعينة الفريهيرايث (3.24) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.48)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للفريهيرايث حوالي (0.974). أما بالنسبة للجوثايت ظهرت قيمة K_F لعينة الجوثايت (0.45) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.35) كما بلغت قيمة معامل التحديد للجوثايت حوالي (0.966). اما بالنسبة للهيماتايت ظهرت قيمة K_F لعينة الهيماتايت (9.35) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.60) كما بلغت قيمة معامل التحديد للهيماتايت حوالي (0.923). بالمقابل اظهر هيدروكسي ابتايت قيمة K_F بلغت (109.90) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.900)، كما بلغت قيمة معامل التحديد لهيدروكسي ابتايت حوالي (0.856) وتشير نتائج معامل التحديد (R^2) لمادة هيدروكسي ابتايت تتوافق بصورة كبيرة مع معادلة فريندلخ، ويوضح الشكل (4-25) الرسم بين $(\log q_e)$ و $(\log C_e)$ لامتزاز عنصر الكاديوم في المحاليل المائية للمواد النانوية بوزن (0.1g).

الجدول (4-20) ثوابت فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهيدرايت، الجيوثايت، الهيماتيت، هيدروكسي اباتايت النانوي)

المعدن	الوزن	Intercept	Slope	Kf	1/n	R ²
الفريهيدرايت	0.05	0.343	0.89	2.20	0.89	0.893
	0.1	0.511	0.48	3.24	0.48	0.974
الجوثةايت	0.05	0.002	0.90	1.00	0.90	0.899
	0.1	-0.343	1.35	0.45	1.35	0.966
الهيماتايت	0.05	0.579	0.73	3.79	0.73	0.902
	0.1	0.971	0.60	9.35	0.60	0.923
الهيدروكسي اباتايت	0.05	1.801	1.19	63.24	1.19	0.984
	0.1	2.041	0.90	109.900	0.90	0.856



الشكل (4-24) يوضح ايزوثيرم فريندلخ لامتزاز عنصر الكاديوم في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية بوزن (0.05g): A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ابتايت



الشكل (4-25) يوضح ايزوثيرم فريندليخ لامتماز عنصر الكاديوم في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن (0.1g): A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ابتايت

7.4 تطبيق معادلات الامتزاز في دراسة كفاءة معادن اكاسيد الحديد وهيدروكسي اباتاييت في امتزاز النيكل في المحاليل المائية:

من أجل تسليط الضوء على قابلية معادن اكاسيد الحديد النانوية (الفريهيدرايت، الجيوثايت، الهيماتيت) وهيدروكسي اباتاييت النانوي في امتزاز ومسك عنصر النيكل في المحاليل المائية ومن أجل معرفة قابلية هذه المعادن المحضرة على امتزاز واستخراج ثوابت هذه المعادلات وتم اختيار معادلتين لوصف عملية امتزاز العناصر الثقيلة (عنصر النيكل) من عينة المحاليل المائية هما معادلة لانكماير وفريندلخ يوضح الجدول (4-21) نتائج تطبيق معادلة لانكماير على عنصر النيكل من خلال استخدام الجسيمات النانوية المدروسة بوزن (0.05g) من أجل معرفة كفاءتها في امتزاز عنصر النيكل ويعرض ايضا نتائج معامل التحديد R^2 لمعادلة لانكماير. اما الجدول (4-22) يبين كفاءة الإزالة للمواد المدروسة بوزن (0.05g) ،حيث توضح النتائج الى تفوق معدن الهيماتيت حيث سجل كفاءة إزالة عالية تتراوح بين (80-87%) يعود الى مساحته السطحية الكبيرة ووجود المجاميع الفعالة على سطحه، فضلاً عن وفرة المواقع النشطة على سطحه و شحنة السطحية المناسبة [229] و اظهرت قيمة معامل التحديد R^2 تطابق جيداً مع لانكماير حيث بلغت (0.939)، أما الجيوثايت سجل كفاءة إزالة اقل مقارنة مع الهيماتيت تتراوح بين (40-61%) أما قيمة معامل التحديد R^2 للجيوثايت بلغت (0.847) و اظهرت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير، بينما الفريهيدرايت سجل كفاءة إزالة تراوحت بين (42-50%) وهو اقل كفاءة مقارنة مع الهيماتيت ويعود السبب إلى تشبع المواقع النشطة على سطح الفريهيدرايت فتصبح جميع المواقع النشطة مشغولة بالايونات [232] و قيمة معامل التحديد R^2 بلغت (0.977) و اظهرت تطابق جيد مع نموذج لانكماير ،بينما سجل هيدروكسي اباتاييت اقل كفاءة إزالة لعنصر النيكل مقارنة مع المواد المدروسة تراوحت (-17 50%) و اظهرت قيمة معامل التحديد R^2 لهيدروكسي اباتاييت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.961). ويوضح الشكل (4-26) الرسم بين (1/qe و 1/Ce) للمواد المدروسة بوزن (0.05g).

بينما يوضح الجدول (4-23) نتائج كفاءة الإزالة للمواد المدروسة بوزن (0.1g) حيث اظهرت النتائج تفوق معدن الهيماتيت حيث سجل كفاءة إزالة عالية تتراوح بين (60-70%) ويعزى ذلك الى الحجم النانوي الصغير لمادة الهيماتيت الذي يزيد من تفاعل الجسيمات مع ايونات النيكل ويسهل انتشار النيكل داخل المسام مما يعزز ازالة عنصر النيكل بشكل اكثر فعالية [229]، و اظهرت قيمة معامل التحديد R^2 للهيماتيت (0.911) وهذا يشير إلى ملائمة النموذج مع معادلة لانكماير. أما الفريهيدرايت سجل كفاءة إزالة تراوحت بين (20-63%) وهو اقل كفاءة مقارنة مع الهيماتيت ويعود الى تكتل الجسيمات النانوية مع مرور الوقت مما يقلل من المساحة السطحية الفعالة لامتناس النيكل [232] أما قيمة معامل التحديد R^2 بلغت (0.853) وهذا يشير الى توافق الامتزاز مع نموذج لانكماير .

بينما سجل الجوثايت كفاءة إزالة أقل مقارنة مع الهمتايت والفريهيدريت تتراوح بين (23-38%)، أما قيمة معامل التحديد R^2 للجوثايت بلغت (0.993) وظهرت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير، أما هيدروكسي ابتايت حيث سجل أقل كفاءة إزالة لعنصر النيكل مقارنة مع المواد المدروسة تتراوح (20-35%)، وظهرت قيمة معامل التحديد R^2 لهيدروكسي ابتايت تطابق جيداً مع معادلة لانكماير حيث بلغت (0.961). يوضح الشكل (4-27) الرسم بين $(1/q_e$ و $1/C_e)$ للمواد المدروسة بوزن (0.1g). ونلاحظ زيادة سعة الامتزاز مع زيادة وزن المعادن النانوية في بعض العينات وهذا يدل على توفر سطح نشط أكبر.

الجدول (4-21) ثوابت لانكماير لامتزاز عنصر النيكل باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهيدرايت، الجيوثايت، الهمتايت، هيدروكسي ابتايت النانوي)

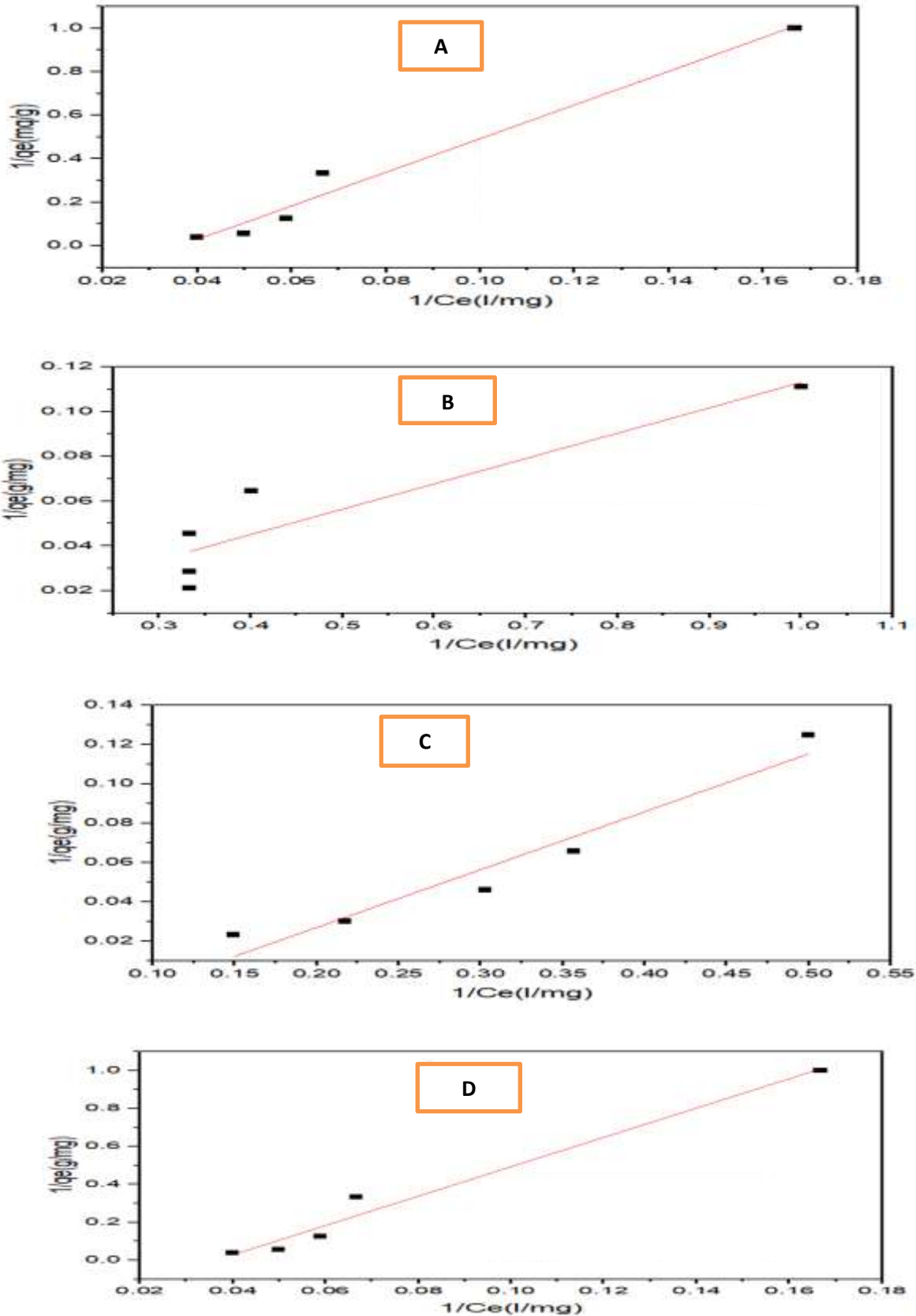
المعدن	الوزن	Intercept	Slope	Qmax	b	R^2
الفريهيدرايت	0.05	-0.280	7.741	-3.5	-0.036	0.977
	0.1	0.030	0.353	33.3	0.084	0.853
الجوثايت	0.05	-1.498	0.113	-0.6	-13.256	0.847
	0.1	-0.013	1.325	-76.9	-0.009	0.993
الهيمتايت	0.05	-0.031	0.294	-32.2	-0.105	0.939
	0.1	0.029	0.224	34.4	0.129	0.911
الهيدروكسي ابتايت	0.05	-0.28	7.7421	-3.5	-0.036	0.977
	0.1	0.01	0.924	100	0.010	0.961

جدول (4-22) يوضح كفاءة معدن (الفريهايدرايت والجيوثايت والهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن (0.05g) في امتزاز عنصر النيكل .

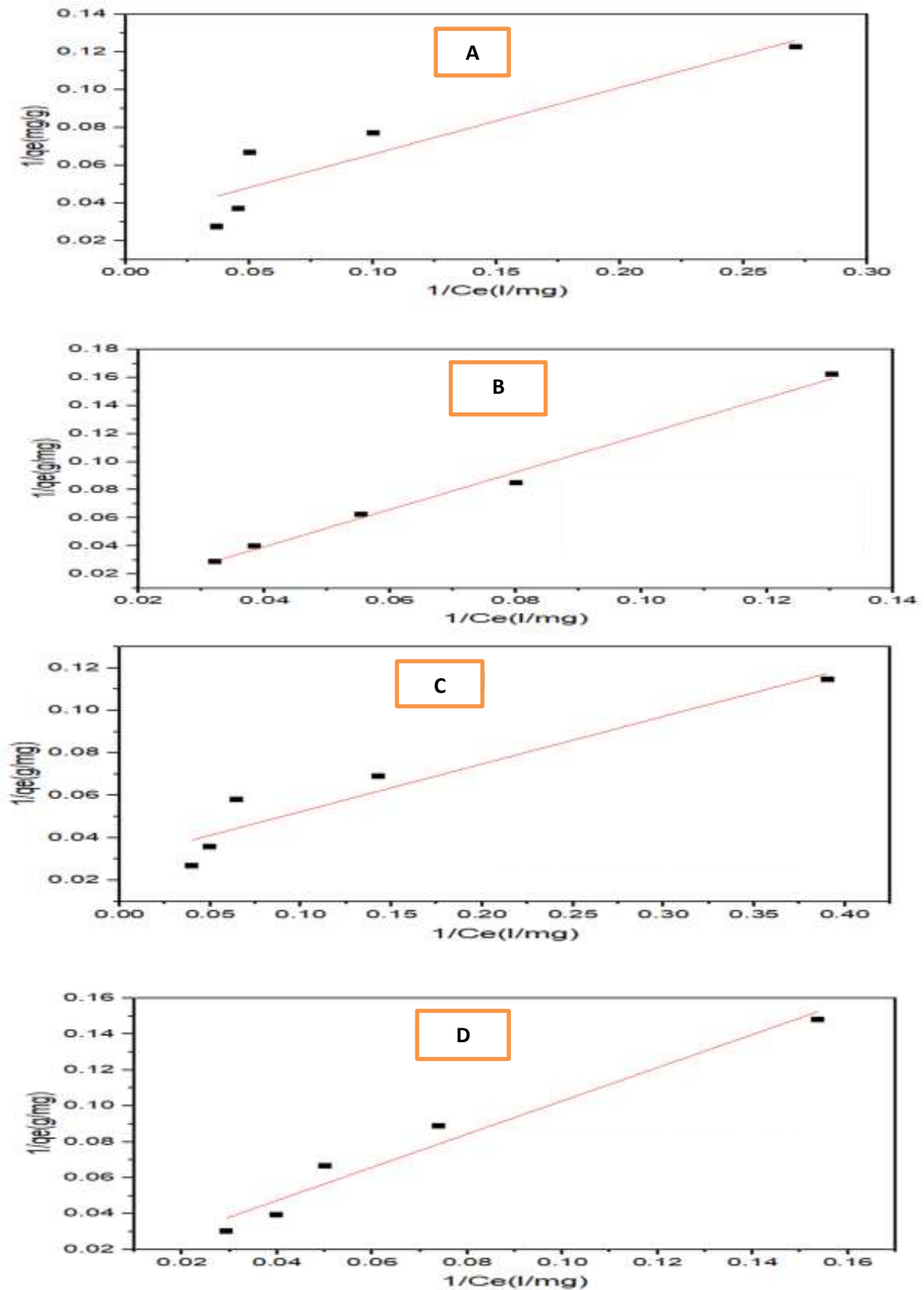
كفاءة الازالة %	التركيز عند الاتزان Ce(mg/l)	التركيز الابتدائي Co(mg/g)	العينة
50	5	10	الفريهايدرايت
47	9.5	18	
44	13.8	25	
42	22	38	
48	26	50	
43	5.7	10	الجيوثايت
40	10.8	18	
54	11.5	25	
61	14.8	38	
54	22.6	50	
80	2	10	الهمتايت
84	2.8	18	
86	3.3	25	
87	4.6	38	
86	6.7	50	
40	6	10	هيدروكسي اباتايت
17	15	18	
32	17	25	
47	20	38	
50	25	50	

جدول (4-23) يوضح كفاءة معدن (الفريهايدرايت والجيوثايت والهمتايت) وهيدروكسي اباتايت النانوي بوزن (0.1g) في امتزاز عنصر النيكل .

كفاءة الازالة %	التركيز عند الاتزان Ce(mg/l)	التركيز الابتدائي Co(mg/g)	العينة
63	3.69	10	الفريهايدرايت
44	10	18	
20	20	25	
42	22	38	
46	27	50	
23	7.67	10	الجيوثايت
30	12.5	18	
28	18	25	
31	26	38	
38	31	50	
70	3	10	الهمتايت
61	7	18	
60	10	25	
64	13.6	38	
64	18	50	
35	6.5	10	هيدروكسي اباتايت
25	13.5	18	
20	20	25	
34	25	38	
32	34	50	



الشكل (4-26) يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن (0.05g) (A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ايتايت)



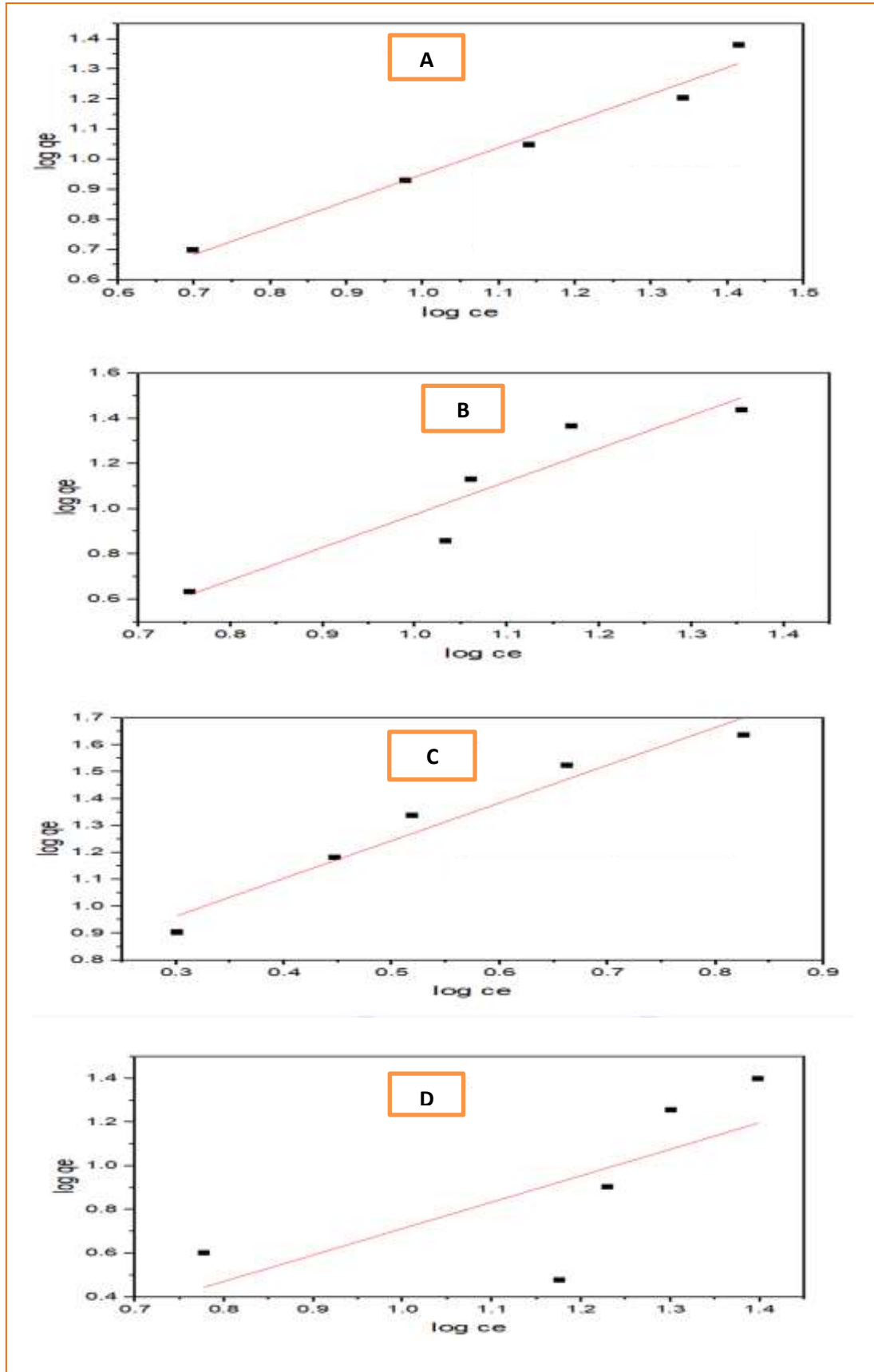
الشكل (4-27) يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن (0.1g) (A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ايتايت)

يوضح الجدول (4-24) ثوابت معادلة فريندلخ لامتزاز عنصر النيكل من المحاليل المائية للمواد النانوية بوزن (0.05g) حيث اظهرت النتائج اختلاف من حيث قيمة (K_F) ومعامل ($1/n$) للمواد المدروسة، حيث ظهرت قيمة K_F لعينة الفريهيرايث (1.15) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.88)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للفريهيرايث حوالي (0.973). اما بالنسبة للجوثايت ظهرت قيمة K_F لعينة الجوثايت (0.32) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.45) كما بلغت قيمة معامل الارتباط للجوثايت حوالي (0.870). أما بالنسبة للهيماتايت ظهرت قيمة K_F لعينة الهيماتايت (3.49) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.40) كما بلغت قيمة معامل التحديد للهيماتايت حوالي (0.954). بالمقابل اظهر هيدروكسي ابتايت قيمة K_F بلغت (0.89) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.20)، كما بلغت قيمة معامل التحديد لهيدروكسي ابتايت حوالي (0.518)، وتبين النتائج ان قيم معامل التحديد (R^2) لمادة الجوثايت والهيماتايت تتوافق بصورة كبيرة مع معادلة فريندلخ^[233]، يوضح الشكل (4-28) الرسم بين ($\log C_e$ و $\log q_e$) لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية للمواد النانوية بوزن (0.05g).

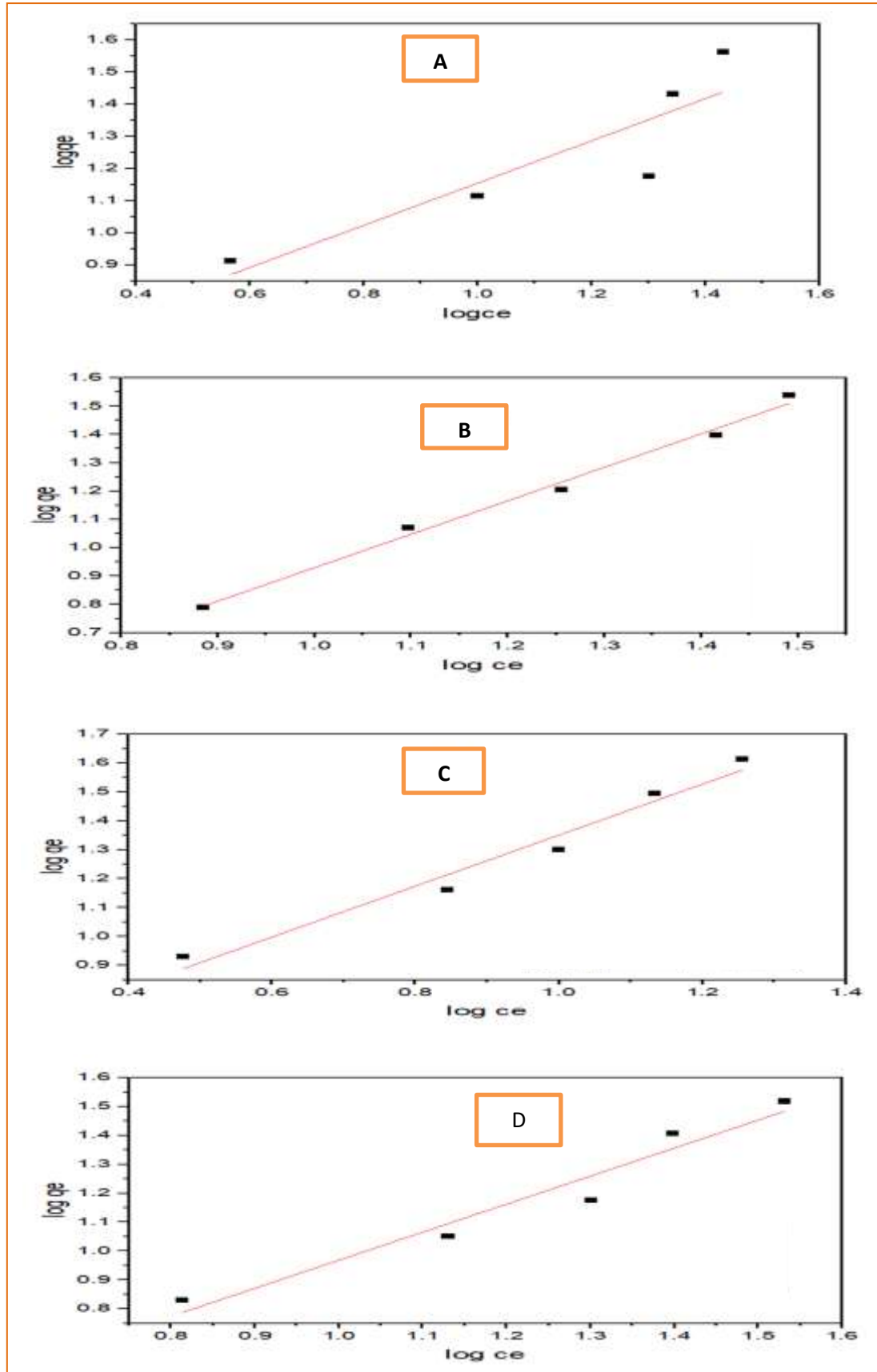
بينما اظهرت النتائج في الجدول (4-24) اختلاف من حيث قيمة (K_F) ومعامل ($1/n$) للمواد المدروسة باستخدام المواد النانوية بوزن (0.1g)، حيث ظهرت قيمة K_F لعينة الفريهيرايث (3.13) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.65)، كما بلغت قيمة معامل التحديد للفريهيرايث حوالي (0.804). أما بالنسبة للجوثايت ظهرت قيمة K_F لعينة الجوثايت (1.79) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (1.18) كما بلغت قيمة معامل التحديد للجوثايت حوالي (0.992). اما بالنسبة للهيماتايت ظهرت قيمة K_F لعينة الهيماتايت (2.93) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.88) كما بلغت قيمة معامل التحديد للهيماتايت حوالي (0.969). بالمقابل اظهر هيدروكسي ابتايت قيمة K_F بلغت (0.99) وبلغت قيمة $1/n$ حوالي (0.96)، كما بلغت قيمة معامل التحديد لهيدروكسي ابتايت حوالي (0.951)، وتبين النتائج ان قيمة معامل التحديد (R^2) لمادة الهيماتايت تتوافق بصورة كبيرة مع معادلة فريندلخ^[233]، يوضح الشكل (4-29) الرسم بين ($\log C_e$ و $\log q_e$) لامتزاز عنصر النيكل في المحاليل المائية للمواد النانوية بوزن (0.1g).

الجدول (4-24) ثوابت فريندليخ لامتراز عنصر النيكل باستخدام الجسيمات النانوية (الفريهيدرايت ، الجيوثايت، الهيماتيت، هيدروكسي اباتايت النانوي)

المعدن	الوزن	Intercept	Slope	Kf	1/n	R ²
الفريهيدرايت	0.05	0.062	0.88	1.15	0.88	0.973
	0.1	0.496	0.65	3.13	0.65	0.804
الجوثةايت	0.05	-0.482	1.45	0.32	1.45	0.870
	0.1	0.253	1.18	1.79	1.18	0.992
الهيماتايت	0.05	0.543	1.40	3.49	1.40	0.954
	0.1	0.468	0.88	2.93	0.88	0.969
الهيدروكسي اباتايت	0.05	-0.049	1.20	0.89	1.20	0.518
	0.1	-0.001	0.96	0.99	0.96	0.951



الشكل (4-28) يوضح ايزوثيرم فريندليخ لامتزاز عنصر النيكل باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن (0.05g) (A: الفريهيدرايت، B: الجواثيت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ابتايت)



الشكل (4-29) يوضح ايزوثيرم فريندليخ لامتزاز عنصر النيكل باستخدام المواد النانوية المدروسة بوزن (0.1g) (A: الفريهيدرايت، B: الجوثايت، C: الهمتايت، D: هيدروكسي ابتايت).

الفصل الخامس

الاستنتاجات والتوصيات

Conclusions&Recommendations

1.5 الاستنتاجات Conclusions:

- 1- إمكانية تحضير اكاسيد الحديد النانوية (الفريهيدرايت والهيماتيت والجيوثايت) بتقنية التخليق الكيميائي مختبرياً ، و استخدامها كمادة مازة لعنصري الكادميوم والنيكل الموجود في التربة والمحاليل المائية .
- 2- اختلفت معادن الاكاسيد النانوية وهيدروكسي الاباتايت النانوي في كفاءتها في إزالة العناصر الثقيلة من التربة الملوثة حيث اظهرت هيدروكسي الاباتايت والهيماتيت كفاءة عالية في إزالة العناصر الثقيلة مقارنة ببقية المواد النانوية المدروسة.
- 3- نمط الامتزاز الأكثر تطابقاً في معظم العينات يتبع نموذج لانكماير من خلال قيمة معامل التحديد R^2 .
- 4- ظهرت الاكاسيد النانوية بأشكال بلورية مختلفة تحت المجهر الالكتروني الماسح بينما ظهر الفريهيدرايت بشكل متعرج وممتد بجميع الاتجاهات والذي يعكس الصورة الغير متبلورة لهذا المعدن.
- 5- حجم الدقائق النانوية الصغير وشكلها ومساحتها السطحية العالية اثرت بشكل مباشر في إزالة الملوثات.

2.5 التوصيات Recommendations:

- 1- استخدام طرائق تحضير متقدمة في تخليق اكاسيد الحديد (الفريهايدرايت، الجيوثايت، الهمتايت) لتحسين التحكم في حجم الجسيمات وزيادة مساحة السطح لتعزيز كفاءة الامتزاز .
- 2- تحضير مركبات نانوية مركبة من هيدروكسي اباتايت مع الهمتايت باستخدام طرائق تخليق متقدمة يمكن ان يؤدي الدمج الى تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية .
- 3- اختبار فعالية المواد النانوية المحضرة مختبرياً في معالجة التربة من مواقع بيئية متعددة لتقييم كفاءة المواد المدروسة.
- 4- اختبار العينات المحضرة في هذه الدراسة على مياه ملوثة فعلياً من مصادر بيئية وتقييم كفاءتها في ازالة العناصر الثقيلة لضمان تطبيقها في معالجة المياه .
- 5- استخدام المواد النانوية المدروسة في تقنيات تنقية المياه الملوثة وخصوصاً هيدروكسي اباتايت كونه تفوق على باقي المواد بنسبة كفاءة ازالة تجاوزت 90%.
- 6- استخدام مواد نانوية تحضر من معادن اخرى وتجربتها في ازالة العناصر الثقيلة والمركبات العضوية والاصباغ من المياه والتربة الملوثة.
- 7- امكانية استخلاص مواد نانوية بطرائق بايولوجية واستخدامها في تنقية التربة والمياه الملوثة

References:

- [1] S. Tajik *et al.*, "Recent developments in polymer nanocomposite-based electrochemical sensors for detecting environmental pollutants," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 3, pp. 1112–1136, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c04952.
- [2] J. Manjunathan *et al.*, "Recent advancements in nanotechnological approaches for pollution monitoring and environmental sustainability," *Clean Technol. Environ. Policy*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1007/s10098-023-02676-z.
- [3] K. Jayaswal, V. Sahu, and B. R. Gurjar, "Water Pollution, Human Health and Remediation," *Energy, Environ. Sustain.*, pp. 11–27, 2018, doi: 10.1007/978-981-10-7551-3_2.
- [4] E. Ranieri, F. Bombardelli, P. Gikas, and B. Chiaia, "Soil Pollution Prevention and Remediation," *Appl. Environ. Soil Sci.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/9415175.
- [5] X. Jia, D. O'Connor, Z. Shi, and D. Hou, "VIRS based detection in combination with machine learning for mapping soil pollution," *Environ. Pollut.*, vol. 268, p. 115845, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115845.
- [6] M. Y. Abubakar *et al.*, "Effects and remediation of heavy metals contamination in soil and vegetables from different areas: A review," *Earthline J. Chem. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 445–456, 2024, doi: 10.34198/ejcs.11324.445456.
- [7] A. Ismanto, T. Hadibarata, S. Widada, E. Indrayanti, and D. Haryo, "Groundwater contamination status in Malaysia : level of heavy metal , source , health impact , and remediation technologies," no. 0123456789, 2022.
- [8] A. E. Burakov *et al.*, "Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 148, no. 2017, pp. 702–712, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.034.
- [9] I. Karaouzas, N. Kapetanaki, A. Mentzafou, T. D. Kanellopoulos, and N. Skoulikidis, "Chemosphere Heavy metal contamination status in

- Greek surface waters : A review with application and evaluation of pollution indices," vol. 263, 2021.
- [10] K. Neeti, R. Singh, and S. Ahmad, "Materials Today : Proceedings The role of green nanomaterials as effective adsorbents and applications in wastewater treatment," *Mater. Today Proc.*, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.11.300.
 - [11] M. Saxena, K. Jain, and R. Saxena, "Role of nanomaterials in catalytic reduction of organic pollutants," vol. 59, no. April, pp. 415–430, 2022.
 - [12] M. Mohapatra and S. Anand, "Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review," *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 8, pp. 127–146, 2011, doi: 10.4314/ijest.v2i8.63846.
 - [13] D. M. Kahan, D. Braman, P. Slovic, J. Gastil, and G. Cohen, "Cultural cognition of the risks and benefits of nanotechnology," *Feel. Risk New Perspect. Risk Percept.*, vol. 87, pp. 307–314, 2013.
 - [14] A. P. C. Teixeira *et al.*, "Iron: A versatile element to produce materials for environmental applications," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 23, no. 9, pp. 1579–1593, 2012, doi: 10.1590/S0103-50532012005000039.
 - [15] K. Chen, "Adsorption of Cu(II) by Poly- γ -glutamate/Apatite Nanoparticles," no. li, 2021.
 - [16] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, "Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121139.
 - [17] R. R. Appannagari, "Environmental pollution causes and consequences astudy," *North Asian Int. Res. J. Soc. Sci. Humanit.*, vol. 3, no. August 2017, pp. 2454–9827, 2017.
 - [18] M. T. Chaichan, H. A. Kazem, and T. A. Abed, "Traffic and outdoor air pollution levels near highways in Baghdad, Iraq," *Environ. Dev. Sustain.*, vol. 20, no. (2), pp. 589–603, 2018, doi: 10.1007/s10668-016-9900-x.
 - [19] A. A. Al-waeely, S. D. Salman, W. K. Abdol-reza, M. T. Chaichan, A.

- Hussain, and H. S. S. Al-jibori, "Evaluation of the spatial distribution of shared electrical generators and their environmental effects : Case Study in Baghdad-Iraq," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 14, no. 02, pp. 16–23, 2014.
- [20] H. Ali, "Biodegradation of synthetic dyes - A review," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 213, no. 1–4, pp. 251–273, 2010, doi: 10.1007/s11270-010-0382-4.
- [21] Kiran, R. Bharti, and R. Sharma, "Effect of heavy metals: An overview," *Mater. Today Proc.*, vol. 51, pp. 880–885, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.278.
- [22] M. S. I. Alsawaf, M. H. Y. Al-Obaidi, S. A. Basheer, and S. W. K. Al-Salmany, "Use of Forest Trees in the Treatment of Polluted Soil by Heavy Metals: A Mini Review," *Diyala Agric. Sci. J.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–7, 2024, doi: 10.52951/dasj.24160101.
- [23] M. M. Al-Hejuje, N. A. Hussain, and H. T. Al-Saad, "Applied Heavy Metals Pollution Index (HPI) as a Water Pollution Indicator of Shatt Al-Arab River, Basrah-Iraq," *Int. J. Mar. Sci.*, vol. 7, no. 35, pp. 353–360, 2017, doi: 10.5376/ijms.2017.07.0035.
- [24] V. R. Do Nascimento *et al.*, "The use of attenuators in Amazonian forest species under heavy metal stress: a literature review," *Contrib. a Las Ciencias Soc.*, vol. 17, no. 2, p. e4384, 2024, doi: 10.55905/revconv.17n.2-110.
- [25] M. Samaila, K. Nicodemus, D. H. Isaac, and G. P. Musa, "Determination of Heavy Metals in Water Samples within the Southern Part of Kaduna State , Nigeria," vol. 03, no. 01, pp. 55–58, 2023.
- [26] H. A. Khalaf, H. M. Shehatta, O. H. El-hossiny, and N. S. Hanna, "Determination of some Heavy Metals in Soil and Guava Plant at Rosetta Egypt," vol. 2024, no. 9, pp. 21–25, 2024.
- [27] X. Shen, Y. Chi, and K. Xiong, "The effect of heavy metal contamination on humans and animals in the vicinity of a zinc smelting facility," *PLoS One*, vol. 14, no. 10, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0207423.
- [28] F. S. Abdulraheem, Z. S. Al-khafaji, and K. S. Hashim, "Natural filtration unit for removal of heavy metals from water," *IOP Conf.*

- Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/888/1/012034.
- [29] K. K. Advisor:l, "by acid washing and thermal treatment of dredged marine sediment impacted by petroleum and heavy metals," *Environ. Pollut.*, 2020.
- [30] A. Celik, A. Demirbaş, and A. L. I. Celik, "Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes," vol. 8312, 2006, doi: 10.1080/00908310490479583.
- [31] M. Edelstein and M. Ben-Hur, "Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops," *Sci. Hortic. (Amsterdam).*, vol. 234, pp. 431–444, 2018, doi: 10.1016/j.scienta.2017.12.039.
- [32] V. Masindi, P. Mkhonza, and M. Tekere, "Sources of Heavy Metals Pollution," in *Remediation of Heavy Metals: Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 2021, pp. 419–454. doi: 10.1007/978-3-030-80334-6_17.
- [33] J. Reitner and V. Thiel, "Heavy metals," *Encycl. Earth Sci. Ser.*, no. 9781402092114, p. 441, 2011, doi: 10.1007/978-1-4020-9212-1_109.
- [34] M. M. Roozbahani, S. Sobhanardakani, H. Karimi, and R. Sorooshnia, "Natural and Anthropogenic Source of Heavy Metals Pollution in the Soil Samples of an Industrial Complex: a Case Study," *Iran. J. Toxicol.*, vol. 9, no. 29, pp. 1336–1341, 2015, [Online]. Available: www.SID.ir
- [35] B. Tiwari *et al.*, "Metal Toxicity : Significant Health Assessment," *Kufa Med.*, vol. 20, no. 2, pp. 213–235, 2024.
- [36] M. Hejna *et al.*, "Review: Nutritional ecology of heavy metals," *Animal*, vol. 12, no. 10, pp. 2156–2170, 2018, doi: 10.1017/S175173111700355X.
- [37] M. D. Putros and H. J. Khadim, "Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils Adjacent to Fossil Fuel Power Plants in Iraq: A Mini-Review," *Al-Salam J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 27–35, 2024, doi: 10.55145/ajest.2025.04.01.003.

- [38] A. Asati, M. Pichhode, and K. Nikhil, "Effect of heavy metals on plants: An overview," *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.*, vol. 5, no. 3, pp. 56–66, 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.27583.87204.
- [39] M. D. T. and H. M. B. Muhammad Sikander Hayyat, Muhammad Adnan, Muhammad Awais Bashir Khan, Hafiz Abd-Ur-Rahman, Rehan Ahmed, Fazal-ur-Rehman and Abstract, "Effect of heavy metal (Ni) on plants and soil : A review," *Int. J. Appl ied Res.*, vol. 6, no. 7, pp. 313–318, 2020.
- [40] J. Khayatzaheh, "The Effects of Heavy Metals on Aquatic Animals," in *The 1 st InternationalInternational Applied Geological Congress, Department of Geology*, 2021, no. January 2010.
- [41] A. Jakimska, P. Konieczka, K. Skóra, and J. Namieśnik, "Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, part I: The role and impact of heavy metals on organisms," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 20, no. 5, pp. 1117–1125, 2011.
- [42] C. W. Group, "Cadmium and New Zealand Agriculture and Horticulture : A Strategy for Long Term Risk Management," Tech.Rep 2011, Ministry of Agriculture and Forestry.
- [43] World Health Organization "Environmental health criteria for cadmium - Environmental aspects," *Environ. Heal. Criteria*, no. 135, pp. 1–156, 1992.
- [44] D. Il and G. G. Schwartz, "Cadmium and renal cancer," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 207, pp. 179–186, 2005, doi: 10.1016/j.taap.2004.12.005.
- [45] X. Hongyan *et al.*, "Transcriptome Analysis and Expression Profiling of Molecular Responses to Cd Toxicity in Morchella spongiola," *Mycobiology*, vol. 49, no. 4, pp. 421–433, 2021, doi: 10.1080/12298093.2021.1937882.
- [46] A. Kubier, R. T. Wilkin, and T. Pichler, "Cadmium in soils and groundwater: A review," *Appl. Geochemistry*, vol. 108, no. February, 2019, doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104388.
- [47] L. Järup and A. Åkesson, "Current status of cadmium as an environmental health problem," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 238, no. 3, pp. 201–208, 2009, doi: 10.1016/j.taap.2009.04.020.

- [48] T. A. Mukta, M. A. Hoque, F. J. Shimo, and S. Islam, "Cadmium Contamination in Rice and Associated Human Health Risk," *Agric.*, vol. 70, no. 1, pp. 38–52, 2024, doi: 10.2478/agri-2024-0004.
- [49] D. F. Flick, H. F. Kraybill, and J. M. DImitroff, "Toxic effects of cadmium: A review," *Environ. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 71–85, 1971, doi: 10.1016/0013-9351(71)90036-3.
- [50] J. M. Moulis and F. Thévenod, "New perspectives in cadmium toxicity: An introduction," *BioMetals*, vol. 23, no. 5, pp. 763–768, 2010, doi: 10.1007/s10534-010-9365-6.
- [51] M. Wang, Z. Chen, W. Song, D. Hong, L. Huang, and Y. Li, "A review on Cadmium Exposure in the Population and Intervention Strategies Against Cadmium Toxicity," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 106, no. 1, pp. 65–74, 2021, doi: 10.1007/s00128-020-03088-1.
- [52] V. V. Shukla, "Secondary hypertension manifests renal artery stenosis and weakened kidney," *J. Mech. Med. Biol.*, vol. 11, no. 1, pp. 73–100, 2011, doi: 10.1142/S021951941000371X.
- [53] B. Zambelli and S. Ciurli, *Nickel and human health*, Metal Ions Life Sciences vol. 13. 2013. doi: 10.1007/978-94-007-7500-8_10.
- [54] T. A. Demir *et al.*, "Nickel exposure and its effects.," *Biometals*, vol. 18, no. 1, pp. 7–13, 2005, doi: 10.1007/s10534-004-1209-9.
- [55] P. Harasim and T. Filipek, "Nickel in the environment," *J. Elem.*, vol. 20, no. 2, pp. 525–534, 2015, doi: 10.5601/jelem.2014.19.3.651.
- [56] J. O. Babayemi, M. B. Ogundiran, and O. Osibanjo, "Overview of Environmental Hazards and Health Effects of Pollution in Developing Countries: A Case Study of Nigeria," *Environ. Qual. Manag.*, vol. 26, no. 1, pp. 51–71, 2016, doi: 10.1002/tqem.21480.
- [57] R. Khatun, "Water Pollution: Causes, Consequences, Prevention Method and Role of WBPHEd with Special Reference from Murshidabad District," *Int. J. Sci. Res. Publ.*, vol. 7, no. 8, pp. 269–277, 2017, paper-0817/ijsrp-p6832.pdf
- [58] D. H. Kumar Reddy and S. M. Lee, "Water Pollution and Treatment Technologies," *J. Environ. Anal. Toxicol.*, vol. 02, no. 05, pp. 5–6, 2012, doi: 10.4172/2161-0525.1000e103.

- [59] S. Madhav *et al.*, “Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health,” pp. 43–62, 2020, doi: 10.1007/978-981-15-0671-0_4.
- [60] R. S. Poddar and S. Byahatti, “Economic Costs of Water Pollution on Rural Livelihood,” in *A Rural Manifesto: Realizing India’s Future Through Her Villages*, 2022, pp. 1–28.
- [61] D. R. Mandelker, “Chicago-Kent Law Review Chicago-Kent Law Review Controlling Nonpoint Source Water Pollution: Can It Be Done,” vol. 65, no. 2, 1989, [Online]. Available:
- [62] Chaudhry. FN and Malik. MF, “Factors Affecting Water Pollution: A Review,” *J. Ecosyst. Ecography*, vol. 07, no. 01, pp. 6–8, 2017, doi: 10.4172/2157-7625.1000225.
- [63] J. Ma, Z. Ding, G. Wei, H. Zhao, and T. Huang, “Sources of water pollution and evolution of water quality in the Wuwei basin of Shiyang river, Northwest China,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 2, pp. 1168–1177, 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.05.007.
- [64] F. W. Owa, “Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management,” *Int. Lett. Nat. Sci.*, vol. 8, pp. 1–6, 2014, doi: 10.56431/p-gk4d9j.
- [65] Z. KILIÇ, “Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods,” *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 3, no. 2, pp. 129–132, 2021, doi: 10.47769/izufbed.862679.
- [66] A. Arif, “Water pollution and industries,” *Pure Appl. Biol.*, vol. 9, no. 4, pp. 2214–2224, 2020, doi: 10.19045/bspab.2020.90237.
- [67] R. M. Singh and a. Gupta, “Water Pollution-Sources , Effects and Control Water Pollution-Sources , Effects and Control,” *Res. gate*, vol. 5, no. 3, pp. 1–17, 2017.
- [68] M. S. Ummah, “Sources of water pollution,” *Sustain.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–14, 2019.
- [69] M. Ke *et al.*, “Development of a machine-learning model to identify the impacts of pesticides characteristics on soil microbial communities from high-throughput sequencing data,” *Environ. Microbiol.*, vol. 24, no. 11, pp. 5561–5573, 2022, doi:

- 10.1111/1462-2920.16175.
- [70] J. N. B. Bell, "Pollution: Causes, effects and control," *Environ. Pollut.*, vol. 96, no. 2, pp. 276–277, 1997, doi: 10.1016/s0269-7491(97)83364-7.
 - [71] M. Ramezani, M. Enayati, M. Ramezani, and A. Ghorbani, "A study of different strategical views into heavy metal(oid) removal in the environment," *Arab. J. Geosci.*, vol. 14, no. 21, 2021, doi: 10.1007/s12517-021-08572-4.
 - [72] A. A. B. Moghal, S. A. S. Mohammed, A. Almaged, and M. A. Al-Shamrani, "Desorption of Heavy Metals from Lime-Stabilized Arid-Soils using Different Extractants," *Int. J. Civ. Eng.*, vol. 18, no. 4, pp. 449–461, 2020, doi: 10.1007/s40999-019-00453-y.
 - [73] M. K. Al-Kasser, "Air Pollution in Iraq Sources and Effects," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 790, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1755-1315/790/1/012014.
 - [74] R. A. Fathi, L. Y. Matti, H. S. Al-Salih, and D. Godbold, "Environmental pollution by depleted uranium in Iraq with special reference to Mosul and possible effects on cancer and birth defect rates," *Med. Confl. Surviv.*, vol. 29, no. 1, pp. 7–25, 2013, doi: 10.1080/13623699.2013.765173.
 - [75] S. I. Morariu, L. D. Duceac, A. C. Luca, F. Popescu, L. Pavel, and C. M. Gavrilescu, "Soil chemical pollution and aggressive pathologies," *Rev. Chim.*, vol. 69, no. 8, pp. 2278–2282, 2018, doi: 10.37358/rc.18.8.6515.
 - [76] S. H. Hassan Al-Taai, "Soil Pollution - Causes and Effects," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 790, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1755-1315/790/1/012009.
 - [77] F. Girault *et al.*, "Effective radium concentration in topsoils contaminated by lead and zinc smelters," *Sci. Total Environ.*, vol. 566–567, pp. 865–876, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.007.
 - [78] S. P.P and J. T. Puthur, "Heavy Metal Phytoremediation by Bioenergy Plants and Associated Tolerance Mechanisms," *Soil Sediment Contam.*, vol. 30, no. 3, pp. 253–274, 2021, doi: 10.1080/15320383.2020.1849017.

- [79] O. Lefebvre and R. Moletta, "Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review," *Water Res.*, vol. 40, no. 20, pp. 3671–3682, 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.08.027.
- [80] A. Eshete Gebre and H. Fekadu Demissie, "The Pollution Profile of Modjo River Due to Industrial Wastewater Discharge, in Modjo Town, Oromia, Ethiopia," *J. Environ. Anal. Toxicol.*, vol. 06, no. 03, 2016, doi: 10.4172/2161-0525.1000363.
- [81] D. A. M. A. Al Manmi, T. O. Abdullah, P. M. Al-Jaf, and N. Al-Ansari, "Soil and groundwater pollution assessment and delineation of intensity risk map in Sulaymaniyah City, NE of Iraq," *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 10, 2019, doi: 10.3390/w11102158.
- [82] J. Baselga *et al.*, "Europe and the century of biomedical discovery and implementation," *Lancet*, vol. 377, no. 9767, pp. 719–720, 2011, doi: 10.1016/S0140-6736(11)60180-3.
- [83] sunil kulkarni and A. Goswami, "Effect of Excess Fertilizers and Nutrients: A Review on Impact on Plants and Human Population," *SSRN Electron. J.*, pp. 2094–2099, 2019, doi: 10.2139/ssrn.3358171.
- [84] M. P. Choudhary and V. Garg, "Causes, Consequences and Control of Air Pollution," *Control Air Pollut.*, vol. 1, no. August 2013, pp. 9–11, 2013.
- [85] K. Aunan, M. H. Hansen, Z. Liu, and S. Wang, "The Hidden Hazard of Household Air Pollution in Rural China," *Environ. Sci. Policy*, vol. 93, pp. 27–33, 2019, doi: 10.1016/j.envsci.2018.12.004.
- [86] S. Yadav, "Environmental Pollution Effects on Living Beings," *Int. J. Sci. Res. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 7, p. 8, 2018.
- [87] P. L. Kinney, "Interactions of Climate Change, Air Pollution, and Human Health," *Curr. Environ. Heal. reports*, vol. 5, no. 1, pp. 179–186, 2018, doi: 10.1007/s40572-018-0188-x.
- [88] F. Dominici, R. D. Peng, C. D. Barr, and M. L. Bell, "Protecting human health from air pollution: Shifting from a single-pollutant to a multipollutant approach," *Epidemiology*, vol. 21, no. 2, pp. 187–194, 2010, doi: 10.1097/EDE.0b013e3181cc86e8.

- [89] H. Gu, Y. Cao, E. Elahi, and S. K. Jha, "Human health damages related to air pollution in China," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 13, pp. 13115–13125, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04708-y.
- [90] G. Soreanu, M. Dixon, and A. Darlington, "Botanical biofiltration of indoor gaseous pollutants - A mini-review," *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 585–594, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.06.074.
- [91] X. Xu, S. Nie, H. Ding, and F. F. Hou, "Environmental pollution and kidney diseases," *Nat. Rev. Nephrol.*, vol. 14, no. 5, pp. 313–324, 2018, doi: 10.1038/nrneph.2018.11.
- [92] D. Y. Jung *et al.*, "Effect of traffic-related air pollution on allergic disease: Results of the Children's Health and Environmental Research," *Allergy, Asthma Immunol. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 359–366, 2015, doi: 10.4168/aair.2015.7.4.359.
- [93] D. Wang, J. Zhang, H. Chen, and T. Wang, "Experimental effects of ash (ZnO) and catalyst (CeO₂) on DPF regeneration performance and emission characteristics," *Fuel*, Vol 365, pp. 131193, 2014.
- [94] Z. Rafie-Rad, T. Raza, N. S. Eash, M. Moradi-Khajevand, and M. Moradkhani, "Effects of outdoor air pollutants on plants and agricultural productivity," *Heal. Environ. Eff. Ambient Air Pollut.*, vol. 1, no. 2, pp. 71–90, 2024, doi: 10.1016/B978-0-443-16088-2.00012-0.
- [95] K. Sathiya and K. Ramachandran, "Impacts of Radiation on Human Health: A Narrative Review," *J Radiol Med Imaging*, vol. 7, no. 1, p. 1095, 2024.
- [96] N. A. Khan *et al.*, "Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment: A review," *Asian J. Water, Environ. Pollut.*, vol. 16, no. 4, pp. 81–86, 2019, doi: 10.3233/AJW190051.
- [97] L. Madhura, S. Singh, S. Kanchi, M. Sabela, K. Bisetty, and Inamuddin, *Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment*, vol. 17, no. 1. Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/s10311-018-0778-8.
- [98] A. U. Khan, M. Khan, N. Malik, M. Hwan, C. Mohammad, and M. Khan, "Recent progress of algae and blue – green algae-assisted synthesis of gold nanoparticles for various applications," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 42, no. 1, p. 1-15, 2018, doi:

10.1007/s00449-018-2012-2.

- [99] S. Pandey and J. Ramontja, "PTurning to Nanotechnology for Water Pollution Control: Applications of Nanocomposites," *Focus Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–10, 2016, doi: 10.20286/focsci-020219.
- [100] N. Rana and A. Bassi, "Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater," *Mod. Nanotechnol.*, pp. 125–144, 2023, doi: 10.1007/978-3-031-31111-6_6.
- [101] N. Yadav, V. K. Garg, A. K. Chhillar, and J. S. Rana, "Detection and remediation of pollutants to maintain ecosustainability employing nanotechnology: A review," *Chemosphere*, vol. 280, no. April, p. 130792, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130792.
- [102] D. V. Singh, R. A. Bhat, and M. A. Dervash, "Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation," in *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*, 2020, pp. 319–339. doi: 10.1007/978-981-13-8277-2.
- [103] G. N. Hlongwane, P. T. Sekoai, M. Meyyappan, and K. Moothi, "Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control," *Sci. Total Environ.*, vol. 656, pp. 808–833, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.257.
- [104] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 317–331, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.016.
- [105] V. Ghormade, M. V Deshpande, and K. M. Paknikar, "Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants," *iotechnology Adv.*, vol. 29, pp. 792–803, 2011, doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.007.
- [106] M. Field, I. M. Kadhim, R. R. Yaseen, and A. Q. Hamid, "Innovative : International Multi - disciplinary Journal of Applied Technology Review Article about Nanotechnology in the," vol. 02, no. 06, pp. 250–263, 2024.
- [107] C. Dalugama and I. B. Gawarammana, "Dengue hemorrhagic fever complicated with acute liver failure: a case report," *J. Med. Case Rep.*, vol. 11, no. 1, p. 341, 2017, doi: 10.1186/s13256-017-1510-1.

- [108] X. Wang, "Preparation, synthesis and application of Sol-gel method University Tutor: Pr. Olivia GIANI Internship Tutor: Mme. WANG Zhen," *no. Oct.*, vol. 1, no. October, pp. 506–510, 2020.
- [109] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won, and D. Y. Maeng, "A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion," *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, no. 6, pp. 949–956, 2003, doi: 10.1016/S0025-5408(03)00078-3.
- [110] Y. Zhao, L. Jia, J. A. Medrano, J. R. H. Ross, and L. Lefferts, "Supported Pd catalysts prepared via colloidal method: The effect of acids," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 10, pp. 2341–2352, 2013, doi: 10.1021/cs4004479.
- [111] J. H. Kim *et al.*, "Phosphate sorption to quintinite in aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium analyses," *Environ. Eng. Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 73–78, 2015, doi: 10.4491/eer.2014.053.
- [112] M. Ahmed, H. Awad, Y. M. S. Jamil, and H. M. A. Al Maydama, "Electrochemical synthesis of stabilizer - free silver nanoparticles with antibacterial properties, Tamar University Journal of " vol. 9, no. 2, pp. 10–15, 2024.
- [113] T. Nagaura *et al.*, "Expeditious Electrochemical Synthesis of Mesoporous Chalcogenide Flakes: Mesoporous Cu₂Se as a Potential High-Rate Anode for Sodium-Ion Battery," *Small*, vol. 18, no. 34, 2022, doi: 10.1002/smll.202106629.
- [114] U. Rizwan and A. N. Mohamed, "Extreme Shock Maintenance Models Under Some Bivariate Replacement Policies in An Alternative Repair Model," *Int. J. Sci. Humanit.*, vol. 1, no. 1, 2015.
- [115] A. Zielonka and M. Klimek-Ochab, "Fungal synthesis of size-defined nanoparticles," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, 2017, doi: 10.1088/2043-6254/aa84d4.
- [116] S. Samal, "Thermal plasma technology: The prospective future in material processing," *J. Clean. Prod.*, vol. 142, pp. 3131–3150, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.154.
- [117] K. Ostrikov, E. C. Neyts, and M. Meyyappan, "Plasma nanoscience: From nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids," *Adv. Phys.*,

- vol. 62, no. 2, pp. 113–224, 2013, doi: 10.1080/00018732.2013.808047.
- [118] F. Kunze *et al.*, “Synthesis of silicon nanoparticles in a pilot-plant-scale microwave plasma reactor: Impact of flow rates and precursor concentration on the nanoparticle size and aggregation,” *Powder Technol.*, vol. 342, pp. 880–886, 2019.
- [119] J. T. Nel, J. L. Havenga, J. Swanepoel, and H. Bosman, “The manufacturing of nanoparticles with a plasma process,” *South. African Inst. Min. Metall.*, no. May, pp. 231–234, 2010.
- [120] J. M. Osepchuk and L. Fellow, “Microwave Power Applications,” *Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 50, no. 3, pp. 975–985, 2002.
- [121] T. A. Saleh, S. Majeed, A. Nayak, and B. Bhushan, “Chapter 3 Principles and advantages of Microwave-assisted methods for the Synthesis of Nanomaterials for water purification,” pp. 1–23.
- [122] M. G. Correa, F. B. Martínez, C. P. Vidal, C. Streitt, J. Escrig, and C. L. de Dicastillo, “Antimicrobial metal-based nanoparticles: A review on their synthesis, types and antimicrobial action,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 1450–1469, 2020, doi: 10.3762/BJNANO.11.129.
- [123] D. C. Clifford, C. E. Castano, and J. V. Rojas, “Supported transition metal nanomaterials: Nanocomposites synthesized by ionizing radiation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 132, no. October 2016, pp. 52–64, 2017, doi: 10.1016/j.radphyschem.2016.12.001.
- [124] Y. Lu, Y. Mei, M. Schrinner, M. Ballauff, M. W. Möller, and J. Breu, “In situ formation of Ag nanoparticles in spherical polyacrylic acid brushes by UV irradiation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 21, pp. 7676–7681, 2007, doi: 10.1021/jp070973m.
- [125] K. Guo, A. Baidak, and Z. Yu, “Recent advances in green synthesis and modification of inorganic nanomaterials by ionizing and non-ionizing radiation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 44, pp. 23029–23058, 2020, doi: 10.1039/d0ta06742c.
- [126] M. T. Postek *et al.*, “Ionizing radiation processing and its potential in advancing biorefining and nanocellulose composite materials manufacturing,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 143, pp. 47–52, 2018, doi: 10.1016/j.radphyschem.2017.09.015.

- [127] Z. ur R. Mashwani, T. Khan, M. A. Khan, and A. Nadhman, "Synthesis in plants and plant extracts of silver nanoparticles with potent antimicrobial properties: current status and future prospects," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 99, no. 23, pp. 9923–9934, 2015, doi: 10.1007/s00253-015-6987-1.
- [128] A. L. Eric, A. Eberahim, and C. M. Ongkudon, "Lignin nanoparticles and their biomedical applications," *Fundam. Bionanomaterials*, vol. 11, no. 1, pp. 217–240, 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-824147-9.00008-X.
- [129] M. Yadi *et al.*, "Current developments in green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts: a review," *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 46, no. sup3, pp. S336–S343, 2018, doi: 10.1080/21691401.2018.1492931.
- [130] M. S. Akhtar, J. Panwar, and Y. S. Yun, "Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 6, pp. 591–602, 2013, doi: 10.1021/sc300118u.
- [131] E. Alphand, "Natural Metallic Nanoparticles for Application in Nano-Oncology," no. i, 2020.
- [132] P. K. Gupta and B. S. Kim, "Green Synthesis of Metallic Nanoparticles : Applications and Limitations," *Int. J. Mol. Sci.*, pp. 1–35, 2021.
- [133] N. Pantidos and L. E. Horsfall, "Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria , Fungi and Plants,International Journal of Molecular Journal of Nanomedicine & Nanotechnology" vol. 5, no. 5, 2014, doi: 10.4172/2157-7439.1000233.
- [134] I. Zinicovscaia, "Use of Bacteria and Microalgae in Synthesis,Chemistry Journal of Moldova" vol. 7, no. 2, pp. 32–38, 2012.
- [135] A. Chokriwal, M. M. Sharma, and A. Singh, "Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria and Their Applications, American Journal of pharm Tech" vol. 4, no. October, 2014.
- [136] R. Prasad, R. Pandey, and I. Barman, "Engineering tailored nanoparticles with microbes:," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 8, no. 2, pp. 316–330, 2016, doi: 10.1002/wnan.1363.

- [137] M. Guilger-Casagrande and R. de Lima, "Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi: A Review," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 7, no. October, pp. 1–16, 2019, doi: 10.3389/fbioe.2019.00287.
- [138] N. Asmathunisha and K. Kathiresan, "Colloids and Surfaces B : Biointerfaces A review on biosynthesis of nanoparticles by marine organisms," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 103, pp. 283–287, 2013, .
- [139] X. Zhao *et al.*, "Fungal silver nanoparticles: synthesis, application and challenges," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 38, no. 6, pp. 817–835, 2018, doi: 10.1080/07388551.2017.1414141.
- [140] P. Khanna, A. Kaur, and D. Goyal, "Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications," *J. Microbiol. Methods*, vol. 163, no. June, p. 105656, 2019, doi: 10.1016/j.mimet.2019.105656.
- [141] S. AlNadhari, N. M. Al-Enazi, F. Alshehrei, and F. Ameen, "A review on biogenic synthesis of metal nanoparticles using marine algae and its applications," *Environ. Res.*, vol. 194, no. December 2020, p. 110672, 2021, doi: 10.1016/j.envres.2020.110672.
- [142] B. Uzair *et al.*, "Green and cost-effective synthesis of metallic nanoparticles by algae: Safe methods for translational medicine," *Bioengineering*, vol. 7, no. 4, pp. 1–22, 2020, doi: 10.3390/bioengineering7040129.
- [143] D. Sannino, "Types and Classification of Nanomaterials," *Nanotechnol. Trends Futur. Appl.*, pp. 15–38, 2021, doi: 10.1007/978-981-15-9437-3_2.
- [144] V. K. Sharma, J. Filip, R. Zboril, and R. S. Varma, "Chem Soc Rev," *Chem. Chemical Society Reviews Soc. Rev.*, 2015, doi: 10.1039/C5CS00236B.
- [145] A. M. Ealias and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, no. 3, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.
- [146] V. K. Sharma *et al.*, "Interactions between silver nanoparticles and other metal nanoparticles under environmentally relevant

- conditions: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 653, pp. 1042–1051, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.411.
- [147] N. Thakur *et al.*, "A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles," *Sci. Total Environ.*, vol. 914, no. December 2023, p. 169815, 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169815.
- [148] P. Govindrao, N. W. Ghule, A. Haque, and M. G. Kalaskar, "Journal of Drug Delivery Science and Technology Metal nanoparticles synthesis : An overview on methods of preparation , advantages and disadvantages , and applications," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 53, no. July 2018, p. 101174, 2019, doi: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
- [149] S. Derman, K. Kızılbey, and Z. M. Akdeste, "Polimerik Nanopartiküller," *Sigma Mühendislik ve Fen Bilim. Derg.*, vol. 31, no. 1, pp. 107–120, 2013.
- [150] S. Thomas, B. S. P. Harshita, P. Mishra, and S. Talegaonkar, "Ceramic Nanoparticles: Fabrication Methods and Applications in Drug Delivery," *Curr. Pharm. Des.*, vol. 21, no. 42, pp. 6165–6188, 2015, doi: 10.2174/1381612821666151027153246.
- [151] A. P. Ramos, M. A. E. Cruz, C. B. Tovani, and P. Ciancaglini, "Biomedical applications of nanotechnology," *Biophys. Rev.*, vol. 9, no. 2, pp. 79–89, 2017, doi: 10.1007/s12551-016-0246-2.
- [152] A. Bratovic, "Different Applications of Nanomaterials and Their Impact on the Environment," *Int. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2019, doi: 10.14445/23948884/ijmse-v5i1p101.
- [153] S. . B. Manjunatha, D. P. Biradar, and Y. R. Aladakatti, "Technology Mission on Cotton (TMC 1.4) View project Establishment of jaggery park at Mudhol and Sankeshwar View project," *J. Farm Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–13, 2016,.
- [154] S. Mobasser and A. Akbar Firoozi, "Review of Nanotechnology Applications in Science and Engineering," *J. Civ. Eng. Urban.*, vol. 6, no. 4, pp. 84–93, 2016.
- [155] A. P. Nikalje, "Nanotechnology and its Applications in Medicine," *Med. Chem. (Los. Angeles).*, vol. 5, no. 2, pp. 81–89, 2015, doi:

10.4172/2161-0444.1000247.

- [156] W. Abdussalam-Mohammed, "Review of Therapeutic Applications of Nanotechnology in Medicine Field and its Side Effects," *J. Chem. Rev.*, vol. 1, no. 3, pp. 243–251, 2019, doi: 10.33945/SAMI/JCR.2019.3.5.
- [157] N. M. Mubarak, S. Gopi, and P. Balakrishnan, *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials Nanotechnology for Electronic Applications*.in Materials Horizons:From Nanomaterials Singapore: Springer Nature,, 2021.
- [158] W. X. New, J. E. Ogbezode, and P. Gani, "Nanoparticles in Soil Remediation: Challenges and Opportunities," *Ind. Domest. Waste Manag.*, vol. 3, no. 2, pp. 127–140, 2023, doi: 10.53623/idwm.v3i2.357.
- [159] J. Trujillo-Reyes, J. R. Peralta-Videa, and J. L. Gardea-Torresdey, "Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution?," *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 487–503, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.029.
- [160] J. Alonso, J. R. Gallego, M. C. Lobo, J. Alonso, J. R. Gallego, and M. C. Lobo, "Magnetite nanoparticles for the remediation of soils co-contaminated with As and PAHs," *Chem. Eng. J.*, 2020, doi: doi.org/10.1016/j.cej.2020.125809.
- [161] D. Baragaño, J. Alonso, J. R. Gallego, M. C. Lobo, and M. Gil-Díaz, "Zero valent iron and goethite nanoparticles as new promising remediation techniques for As-polluted soils," *Chemosphere*, vol. 238, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124624.
- [162] G. Medina-Pérez *et al.*, "Remediating polluted soils using nanotechnologies: Environmental benefits and risks," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 28, no. 3, pp. 1013–1030, 2019, doi: 10.15244/pjoes/87099.
- [163] A. Srivastav *et al.*, "Nano-phytoremediation of pollutants from contaminated soil environment: Current scenario and future prospects," *Phytoremediation Manag. Environ. Contam.*, vol. 6, pp. 383–401, 2019, doi: 10.1007/978-3-319-99651-6_16.

- [164] S. A. Jadhav *et al.*, "Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water," *Colloids Interface Sci. Commun.*, vol. 30, no. February, p. 100181, 2019, doi: 10.1016/j.colcom.2019.100181.
- [165] B. L. Rivas, B. F. Urbano, and J. Sánchez, "Water-soluble and insoluble polymers, nanoparticles, nanocomposites and hybrids with ability to remove Hazardous inorganic pollutants in water, Frontiers in Chemistry" *Front. Chem.*, vol. 6, no. JUL, pp. 1–13, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00320.
- [166] M. Sharma, P. Kalita, K. K. Senapati, and A. Garg, "Study on Magnetic Materials for Removal of Water Pollutants," *Emerg. Pollut. - Some Strateg. Qual. Preserv. Our Environ.*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.75700.
- [167] K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, E. Kaprara, M. Mitrakas, and L. Polavarapu, "Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 43–70, 2016, doi: 10.1039/c5ew00152h.
- [168] A. Thirunavukkarasu, R. Nithya, and R. Sivashankar, "A review on the role of nanomaterials in the removal of organic pollutants from wastewater," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 4, pp. 751–778, 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09548-8.
- [169] J. Y. Zhang *et al.*, "Nano-Fe₃O₄-modified biochar promotes the formation of iron plaque and cadmium immobilization in rice root," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130212, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130212.
- [170] A. Ali *et al.*, "Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles," *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 9, pp. 49–67, 2016, doi: 10.2147/NSA.S99986.
- [171] L. MacHala, J. Tuček, and R. Zbořil, "Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 3255–3272, 2011, doi: 10.1021/cm200397g.
- [172] H. Yang, R. Lu, R. T. Downs, and G. Costin, "Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data", *Acta Crystallographica Section E: structure reports* 2014, doi: 10.1107/S1600536806047258/wm2061Isup2.hkl.

- [173] H. Liu, T. Chen, and R. L. Frost, "An overview of the role of goethite surfaces in the environment," *Chemosphere*, vol. 103, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.065.
- [174] E. L. Wolf, "Related Titles Quantum Nanoelectronics Nanophysics and Nanotechnology Basics of Nanotechnology The Nanotech Pioneers Special Relativity and How It Works Nanotechnology for Dummies," 2012.
- [175] A. V. Samrot, C. S. Sahithya, A. Jenifer Selvarani, S. Pachiyappan, and S. U. Suresh Kumar, "Surface-engineered super-paramagnetic iron oxide nanoparticles for chromium removal," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 14, pp. 8105–8119, 2019, doi: 10.2147/IJN.S214236.
- [176] F. Bødker, M. F. Hansen, and C. B. Koch, "Magnetic properties of hematite nanoparticles," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 10, pp. 6826–6838, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.6826.
- [177] P. Dhull, R. K. Lohchab, M. Kumari, K. Singh, A. K. Bhankhar, and Shaloo, "A Facile Method for Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanoparticles and Assessment of Their Characterization," *Nat. Environ. Pollut. Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 321–330, 2024, doi: 10.46488/NEPT.2024.v23i01.027.
- [178] Y. N. Vodyanitskii and S. A. Shoba, "Ferrihydrite in soils," *Eurasian Soil Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 796–806, 2016, doi: 10.1134/S1064229316070127.
- [179] F. M. Michel *et al.*, "The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material," *Science (80)*, vol. 316, no. 5832, pp. 1726–1729, 2007, doi: 10.1126/science.1142525.
- [180] H. Liu, P. Li, B. Lu, Y. Wei, and Y. Sun, "Journal of Solid State Chemistry Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe (II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 7, pp. 1767–1771, 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.03.030.
- [181] G. Zhang *et al.*, "Magnetic and structural characteristics associated with the transformation of As(v)-coprecipitated ferrihydrite to hematite: implications for magnetic enhancement in soils and sediments," *Environ. Sci. Nano*, vol. 11, no. 5, pp. 1985–1999, 2024,

doi: 10.1039/d3en00739a.

- [182] S. Pokhrel, "Hydroxyapatite: Preparation, Properties and Its Biomedical Applications," *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 08, no. 04, pp. 225–240, 2018, doi: 10.4236/aces.2018.84016.
- [183] M. U. Munir, S. Salman, A. Ihsan, and T. Elsaman, "Synthesis, Characterization, Functionalization and Bio-Applications of Hydroxyapatite Nanomaterials: An Overview," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 17, no. May, pp. 1903–1925, 2022, doi: 10.2147/IJN.S360670.
- [184] S. V. Dorozhkin, "Bioceramics of calcium orthophosphates," *Biomaterials*, vol. 31, no. 7, pp. 1465–1485, 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.050.
- [185] S. I. K. AL-Taey, "Preparation of new Types of Activated Carbon and Testing their Efficiency by the Adsorption of some Dyes, Thermodynamic and Kinetic Studies," University of Baghdad, college of science for women, 2020.
- [186] R. Ragadhita and A. B. D. Nandiyanto, "How to calculate adsorption isotherms of particles using two-parameter monolayer adsorption models and equations," *Indones. J. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 205–234, 2021, doi: 10.17509/ijost.v6i1.32354.
- [187] E. Farouk, "Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation Elham Farouk Mohamed To cite this version : Journal of Ecological Engineering, vol.24" 2023.
- [188] M. B. and T. L. Meryem BOUTALAKA, Youness MOUKHLISS, Yassine KOUBI, El Alaouy Moulay Ahfid, Salma ELBAHI1, Hamid MAGHAT, "RHAZES : Green and Applied Chemistry Adsorption Types : Short Review," vol. 13, no. September, pp. 43–51, 2021.
- [189] N. Mahmood Aljamali, D. Abdul Baqi Aldujaili, and I. Obaid Alfatlawi, "Physical and Chemical Adsorption and its Applications," *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–8, 2021.
- [190] S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 162, no. 1–2, pp. 39–58, 2011, doi: 10.1016/j.cis.2010.12.004.

- [191] R. Ben-Mansour *et al.*, "Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review," *Appl. Energy*, vol. 161, pp. 225–255, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.011.
- [192] J. H. P. Américo-Pinheiro *et al.*, "Adsorptive remediation of naproxen from water using in-house developed hybrid material functionalized with iron oxide," *Chemosphere*, vol. 289, pp. 1–31, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133222.
- [193] K. M. Towe and W. F. Bradley, "Mineralogical constitution of colloidal 'hydrous ferric oxides,'" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 384–392, 1967, doi: 10.1016/0021-9797(67)90266-4.
- [194] U. Schwertmann and E. Murad, "Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite.," *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 277–284, 1983, doi: 10.1346/CCMN.1983.0310405.
- [195] B. V. A. N. Raij and M. Peech, "Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics BERNARDO VAN RAIJ AND MICHAEL PEECH 2", *Soil Science of America Journal*, 588 *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 36, p. 587, 1972.
- [196] R. A. Hashim and G. M. Farman, "Evaluating Petrophysical Properties of Sa'di Reservoir in Halfaya Oil Field," *Iraqi Geol. J.*, vol. 56, no. 2, pp. 118–126, 2023, doi: 10.46717/igj.56.2D.9ms-2023-10-15.
- [197] M. Petrova, R. Muhamadejev, B. Vigante, and G. Duburs, "Subject Category : Subject Areas : Intramolecular hydrogen bonds in," *Royal Society Open Science*, 2018.
- [198] N. S. K. Abbas, "Synthesis and characterization of grafted polymers with iron oxide Nano particles and study of their analytical efficiency to removal some metal ions from aqueous solutions, *International Journal of ENVIRONMENTAL analytical Chemistry*" 2023.
- [199] R. A. K. Rao and M. Kashifuddin, "Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S1233–S1241, 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.01.010.
- [200] F. I. El-Dib, D. E. Mohamed, O. A. A. El-Shamy, and M. R. Mishrif, "Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the

- presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal," *Egypt. J. Pet.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1016/j.ejpe.2019.08.004.
- [201] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 21, pp. 1837–1865, 2023, doi: 10.1080/10643389.2023.2221157.
- [202] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, "Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review," *Caliphate J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–26, 2022, doi: 10.4314/cajost.v4i1.3.
- [203] H. Swenson and N. P. Stadie, "Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review," *Langmuir*, vol. 35, no. 16, pp. 5409–5426, 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00154.
- [204] K. Allam, K. Gourai, A. El Bouari, B. Belhorma, and L. Bih, "Adsorption of Methylene Blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 9, no. 6, pp. 1750–1761, 2018.
- [205] M. Khider *et al.*, "Elimination of zinc by adsorption and by coagulation-flocculation Larakeb Manal," *Journal of the Taiwan institute of chemical Engineers*, 2015.
- [206] D. A.O, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn ²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk," *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012, doi: 10.9790/5736-0313845.
- [207] A. Mohammed and A. Abdullah, "SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW international conference on Hydraulics," pp. 77–85, 2018.
- [208] R. Article and N. Ural, "The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay : An overview open Geosciences," pp. 197–218, 2021.
- [209] M. Scimeca, S. Bischetti, H. K. Lamsira, R. Bonfiglio, and E. Bonanno, "Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis," *Eur. J. Histochem.*, vol. 62, no. 1, pp. 89–99, 2018, doi: 10.4081/ejh.2018.2841.

- [210] D. M. Kannan, "Scanning electron microscopy: principle, components and applications," *Textb. Fundam. Appl. Nanotechnol.*, pp. 82–92, 2018.
- [211] M. O. Guerrero-Pérez and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 1, pp. 25–33, 2020, doi: 10.1002/cjce.23664.
- [212] A. Subramanian and L. Rodriguez-saona, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Elsevier 2009.
- [213] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, 2020, doi: 10.1002/cjce.23747.
- [214] B. N. Paul, S. Chanda, S. Das, P. Singh, B. K. Pandey, and S. S. Giri, "Mineral assay in atomic absorption spectroscopy," *Beats Nat. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 1–17, 2014.
- [215] A. Pant, "Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)," in *Dictionary of Toxicology*, Springer, 2024, pp. 97–97. doi: 10.1007/978-981-99-9283-6_239.
- [216] C. Scaggion *et al.*, "A fresh perspective on infrared spectroscopy as a prescreening method for molecular and stable isotopes analyses on ancient human bones," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–14, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-51518-5.
- [217] R. M. Cornell and U. Schwertmann, "The Iron Oxides," *Iron Oxides*, Wiley -VCH p. 23, 2003, doi: 10.1002/3527602097.
- [218] W. Mahene, C. Gervas, A. Hilonga, and R. Machunda, "Synthesis and FTIR Characterization of Mg-Hydroxylapatite Derived from Dolostone with High Dolomite Mineral Content," *Tanzania J. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 661–672, 2020, doi: 10.4314/tjs.v46i3.8.
- [219] R. A. Eggleton and R. W. Fitzpatrick, "New data and a revised structural model for ferrihydrite," *Clays and CLAY minerals*, vol. 36, no. 2, pp. 111–124, 1988.
- [220] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using

- XRD,” *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012, doi: 10.4236/wjnse.2012.23020.
- [221] C. D. Castro, C. O. Petter, I. A. H. Schneider, P. Alegre, D. Minas, and P. Alegre, “production De Pigmentos (Goetita , Hematita E Magnetita) Por Precipitação Seletiva Do Ferro Presente Em Drenagem Ácida De Minas Da Mineração,” *Minerals Engineering*, pp. 1406–1413, 2011.
- [222] D. E. Fouad, C. Zhang, H. El-Didamony, L. Yingnan, T. D. Mekuria, and A. H. Shah, “Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor,” *Results Phys.*, vol. 12, no. November 2018, pp. 1253–1261, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.01.005.
- [223] K. Venkateswarlu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, V. Muthupandi, A. C. Bose, and N. Rameshbabu, “X-Ray Peak Profile Analysis of Nanostructured Hydroxyapatite and Fluorapatite,” *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.*, no. June 2014, pp. 389–393, 2012, doi: 10.7763/ijbbb.2012.v2.139.
- [224] A. R. C. Grigg, L. K. ThomasArrigo, K. Schulz, K. A. Rothwell, R. Kaegi, and R. Kretzschmar, “Ferrihydrite transformations in flooded paddy soils: rates, pathways, and product spatial distributions,” *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 24, no. 10, pp. 1867–1882, 2022, doi: 10.1039/d2em00290f.
- [225] M. Šupová, “Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 9203–9231, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316.
- [226] M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, “Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 8, pp. 7591–7621, 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [227] I. S. Harding, N. Rashid, and K. A. Hing, “Surface charge and the effect of excess calcium ions on the hydroxyapatite surface,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 34, pp. 6818–6826, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.04.060.
- [228] M. M. Yassen, Department of soil science and water resources - Agriculture college- Basrah university, and Abstract, “Study of

- equilibrium, thermodynamic and kinetic nickel adsorption by kaolinite, bentonite and local clay minerals Mohammed,” *Victoria Univ. Wellingt. Law Rev.*, vol. 3, no. 4, 2020.
- [229] H. I. Adegoke, F. AmooAdekola, O. S. Fatoki, and B. J. Ximba, “Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 1, pp. 142–154, 2014, doi: 10.1007/s11814-013-0204-7.
- [230] A. Nayak and B. Bhushan, “Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations,” *Mater. Today Proc.*, vol. 46, no. February, pp. 11029–11034, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.149.
- [231] E. C. Studies, “Competition of Cd,Cu and Pb adsorption on goethite,” *Journal Environmental. Engineering .*, no. January, pp. 66–74, 2000.
- [232] A. F. Ghomrani, S. Arris, and T. A. Zitouni, “Use of iron oxide nanomaterials as adsorbents for wastewater treatment,” *Int. J. Adv. Nat. Sci. Eng. Res.*, vol. 7, no. 5, pp. 45–50, 2023, doi: 10.59287/ijanser.900.
- [233] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, and H. Heikkinen, “Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan–MAA nanoparticles 3,” *nternational J. Biol. Macromol.*, pp. 1–13, 2013.

summary

Environmental pollution is considered one of the most serious environmental challenges facing the world today, especially with the increasing pollutants in water and soil due to the harmful health effects caused by toxic and hazardous contaminants. In this study, iron oxide nanoparticles were synthesized using chemical synthesis under specific reaction and temperature conditions, including ferrihydrite, goethite, and hematite. A series of laboratory experiments were carried out to investigate the morphological, crystalline, and surface properties, which included surface charges and the zero point of charge (ZPC) of iron oxides and nano-hydroxyapatite. In addition, the efficiency of the above-mentioned minerals was tested for the removal of nickel and cadmium from soil and water. The results of the study can be summarized as follows:

1. Synthesis of iron oxide nanoparticles: A solution of ferric nitrate (0.2 M) was prepared at 70 °C with rapid and continuous stirring, followed by 10 minutes of equilibration. The solution was then cooled instantly in a refrigerator and placed into dialysis bags inside a large container filled with deionized water, with the water replaced every 12 hours until the pH changed from 1 to 6. During this process, ferrihydrite started to precipitate, part of which was collected in plastic bottles and stored at room temperature. The remaining portion was used to prepare goethite under the same procedure at pH = 3 and hematite at pH = 9.5.
2. Study of physical, structural, and surface properties of the prepared materials:

A- The synthesized nanoparticles were characterized using FTIR, and the spectral results revealed the presence of functional groups such as (O–H) and (Fe–O), confirming the success of the synthesis process.

B- X-ray diffraction was used to identify the synthesized iron oxides and hydroxyapatite, showing distinctive diffraction peaks.

C- Scanning electron microscopy revealed that ferrihydrite particles had irregular shapes and varied sizes with an average size of about 21.40 nm. Goethite particles appeared as irregular nano-clusters with an average size of 33.13 nm, while hematite consisted of spherical nanoparticles with an average size of 17.04 nm, showing uniform distribution and high surface area. Hydroxyapatite exhibited plate-like and semi-spherical

shapes with an average size of 32.89 nm, and its sharp crystalline structure indicated good crystallinity.

D- Energy-dispersive X-ray spectroscopy was used to determine the elemental composition of the studied nanomaterials. The results showed characteristic peaks for iron and oxygen at 7.058 and 6.40 keV (Fe) and 0.52 keV (O), consistent with the composition of the synthesized iron oxides. Hydroxyapatite showed peaks at 4.013 and 3.692 keV for calcium, 2.139 and 2.014 keV for phosphorus, and 0.525 keV for oxygen, confirming the presence of hydroxyapatite.

3- The surface charges of the iron oxide nanoparticles and hydroxyapatite were determined using potentiometric titration, and the zero point of charge (ZPC) was identified for the studied materials.

4- Laboratory experiments were conducted to evaluate the efficiency of the studied nanomaterials in removing contaminant elements. The adsorption data were analyzed using both Langmuir and Freundlich isotherm models. Some materials showed good agreement with both models based on the determination coefficient (R^2), while the adsorption behavior of others was better described by the Langmuir model. The results also demonstrated high removal efficiency, with hydroxyapatite achieving up to 90% removal in certain cases, while hematite recorded removal efficiencies exceeding 80% in some cases.

summary



**Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Misan
College of basic education
Department of general science**



**Study of some electrochemical and physical
properties of laboratory-synthesized apatite
particles and iron oxides nanoparticles and
evaluation of their efficiency in removing soil and
water contaminants**

A Thesis

**Submitted to The Council of the college of basic education
at the University of Misan in Partial Fulfillment of the
Requirements for the degree of Master in general Sciences:**

(Specialized general sciences)

By

Reyam Saad ALdeen Ali

Bachelor of General Sciences / Physics

Supervised by

Prof.Dr.Hashim Haneen Kareem

Prof.Dr.Haidar Gazy Lazim

2025 A.D.

1446 A.H