



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص بوليمرات مطعمة بأوكسيد الحديد النانوي ودراسة كفاءتها التحليلية في إزالة بعض ايونات العناصر من المحاليل المائية

رسالة مقدمة الى جامعة ميسان/ كلية العلوم

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء

من قبل الطالبة

نور صباح كاظم الموسوي

بكلوريوس كيمياء-كلية العلوم / جامعة ميسان (2015)

بإشراف

أ.م. د نسرين عبد الكريم عبد العالي

أ.م. هند مهدي صالح

2023م

1444هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ أَعْمَلُوا بِسِيْرَى اللَّهِ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّوكَ إِلَى
عِلْمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنتُمْ تَعْمَلُونَ ﴿١٠٥﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

سورة التوبة - الآية (105)

الاهداء

اذا كان الاهداء يعبر ولو بجزء من الوفاء
فالإهداء

إلى معلم البشرية ومنبع العلم نبينا محمد (صلى الله عليه واله سلم)
إلى رمز الرجولة والتضحية
إلى من آزرني في طلب العلم،

وبه ازداد افتخارا
(أبي العزيز)

إلى من يسعد قلبي بلقياها
إلى روضة الحب التي تنبت أزكى الأزهار
(أمي الغالية)

إلى من هم اقرب إليّ من روعي
إلى من شاركني حزن ألام وبهم استمد عزتي وإصراري
(اخوتي)

إلى من أنسني في دراستي وشاركني همومي
تذكراً وتقديراً...
(زميلاتي وصديقاتي المقربات)

إلى من ساعدني ومنحني وقته ومعرفته في انجاز هذا البحث... شكري الجزيل وامتناني
(مشرفاتي)

اهدي ثمرة جهدي المتواضع لهم

نور

شكر وتقدير

الحمد لله والشكر به كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، عدد خلقه ومرضاه نفسه ورنه عرشه ومداد
كلماته على أن من عليّ يا نجار هذه الدراسة، والصلاة والسلام على أفضل الخلق نبينا محمد (صلى الله عليه واله
وسلم)

اتوجه بالشكر والتقدير والامتنان الى مشرفاتي على الرسالة الى الأستاذة المساعدة الدكتورة (نسرين عبد
الكريم العالي) والأستاذة المساعدة (هند مهدي صالح) على اقتراحهما مشروع البحث ومنحوني الكثير من وقتهن
وكان لتشجيعهن ودعمهن لي ومرحابة صدرهن وسموا أخلاقهن واسلوتهن المميز الأثر الأكبر في إتمام هذه
الرسالة

واتقدم بالشكر الجزيل والتقدير الى رئيس قسم الكيمياء الأستاذ المساعد الدكتور تحسين صدام لما قدمه
من مساعدة . .

واتقدم بالشكر الجزيل والتقدير الى رئيس قسم الكيمياء السابق الأستاذ المساعد الدكتور احمد مجيد
لتسهيل جميع العقبات امامي

واتقدم بالشكر الجزيل والتقدير الى الأستاذ المساعد الدكتور علي طه لمساعدتي وتوجيه ملاحظات علمية قيمة
في نتائج هذه الرسالة

واتقدم بالشكر والتقدير الى مركزي كاك، BPC Analysis لتسهيل قياساتي والحصول على النتائج القيمة
بتقنيات وامكانيات عالية ودقة العمل وحسن التعامل لنجاح هذه القياسات ضمن الرسالة

كما اعبر عن امتناني لأسرتي على دعمهم الدائم وتحفيزهم لي وتوفير الأجواء المناسبة للدراسة
كما أوجه شكري وامتناني لزميلاتي وصديقاتي المقربات وكل من ساعدني في انجاز هذا البحث

نور

توصية الاستاذين المشرفين

نقر أن إعداد هذه الرسالة جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء /كلية العلوم /جامعة ميسان
كجزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء.

التوقيع: 

المشرفة: أ.م. هند مهدي صالح
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
التاريخ: 2023 / 1 / 10

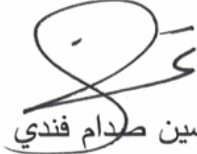
التوقيع: 

المشرفة: د. نسرين عبد الكريم عبد العالي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
التاريخ: 2023 / 1 / 10

توصية رئيس القسم

إشارة الى التوصية المقدمة من قبل الاستاذين المشرفين احيلت هذه الدراسة الى لجنة المناقشة لدراستها
وبيان الرأي فيها.

التوقيع:


الاسم: د. تحسين صدام فندي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
التاريخ: 2023 / 1 / 10

بسم الله الرحمن الرحيم

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة بعد اطلاعنا على الرسالة المقدمة من الطالبة (نور صباح كاظم) والموسومة ب (تحضير وتشخيص بوليمرات مطعمة بأوكسيد الحديد النانوي ودراسة كفاءتها التحليلية في إزالة بعض ايونات العناصر من المحاليل المائية) ومناقشتها في محتوياتها وفيما يتعلق بها وما حولها، نقر بانها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (أستبار).

رئيساً

التوقيع:

الاسم: أ.د. طارق زباري جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة البصرة/ كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2023 / 2 / 21

عضواً

التوقيع:

الاسم: أ.د. وداد صالح حنوش

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة البصرة/ كلية العلوم

التاريخ: 2023 / 2 / 21

عضواً

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. علي طه صالح

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023 / 2 / 21

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. نسرين عبد الكريم عبد العالي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023 / 2 / 21

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم: أ.م. هند مهدي صالح

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023 / 2 / 21

مصادقة عميد كلية العلوم / جامعة ميسان

التوقيع:

الاسم: أ.د. صبيح جاسم كاطع

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2023 / /

(عميد كلية العلوم / جامعة ميسان)



قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
الفصل الأول / الجزء النظري		
1	مقدمة تاريخية عن الاصباغ	1-1
2	اصباغ الأزو	2-1
5	تصنيف مركبات الأزو	3-1
5	مركبات الأزو متجانسة الحلقة	1-3-1
6	مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة	2-3-1
7	تصنيف مركبات الأزو اعتمادا على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبها	4-1
7	مركبات احادية الأزو	1-4-1
9	مركبات ثنائية الأزو	2-4-1
9	استخدامات مركبات الأزو	5-1
10	البولي يوريثان	6-1

13	التلوث	7-1
14	تلوث المياه بالعناصر الثقيلة السامة	8-1
16	تقنيات معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة	9-1
17	الامتزاز	10-1
18	أنواع الامتزاز	11-1
19	العوامل المؤثرة على الامتزاز	12-1
21	أيزوثيرم الامتزاز	13-1
23	معادلة لانكماير للامتزاز	14-1
25	معادلة فريندليش للامتزاز	15-1
26	المادة المازة	16-1
27	الجسيمات النانوية المغناطيسية	17-1
28	المتراكبات النانوية	1-17-1
29	أكسيد الحديد النانوي	2-17-1
30	تخليق الدقائق النانوية	3-17-1
31	الترسيب المشترك	4-17-1
33	الهدف من البحث	18-1
الفصل الثاني/الجزء العملي		
35	المواد الكيميائية	1-2
37	الأجهزة المستخدمة	2-2
38	تحضير صبغة الأزو المحضر من بارا مثلين داي امين	3-2

39	تحضير صبغة الأزو المحضر من مثلين داي فنيل داي امين	4-2
41	بلمرة الأزو المحضر من بارا مثلين داي امين مع مثلين داي ازو سيانات	5-2
42	بلمرة الأزو المحضر من مثلين داي فنيل داي امين مع مثلين داي ازو سيانات	6-2
43	تحضير المحاليل القياسية	7-2
43	تحضير المحلول القياسي لأيون الرصاص Pb^{+2}	1-7-2
43	تحضير المحلول القياسي لأيون الكروم Cr^{+3}	2-7-2
43	تحضير المحلول القياسي لأيون الكاديوم Cd^{+2}	3-7-2
44	تحضير المحلول القياسي لأيون النيكل Co^{+2}	4-7-2
44	تحضير المحلول القياسي لأيون النيكل Ni^{+2}	5-7-2
44	تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم	6-7-2
44	تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك	7-7-2
45	تعيين منحنى المعايرة القياسي	8-2
45	منحنى المعايرة لأيون الرصاص	1-8-2
46	منحنى المعايرة لأيون الكروم	2-8-2
46	منحنى المعايرة لأيون الكاديوم	3-8-2
47	منحنى المعايرة لأيون الكوبلت	4-8-2
48	منحنى المعايرة لأيون النيكل	5-8-2
49	تحضير اوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي	9-2
51	تطعيم بوليمر بولي يوريثين 1 على سطح جسيمات الحديد النانوية المغناطيسية	10-2
52	تطعيم بوليمر بولي يوريثين 2 على سطح جسيمات الحديد النانوية المغناطيسية	11-2

53	العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	12-2
53	تأثير التركيز الابتدائي	1-12-2
53	تعيين زمن الاتزان	2-12-2
54	تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز	3-12-2
54	تأثير درجة الحرارة في الامتزاز	4-12-2
55	تعيين آيزوثيرم الامتزاز	13-2
الفصل الثالث /النتائج والمناقشة		
57	تشخيص الاشعة تحت الحمراء	1-3
65	التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية	2-3
72	المجهر الالكتروني النافذ	3-3
75	المجهر الالكتروني الماسح لمجال الانبعاث	4-3
78	تحليل جهد زيتا	5-3
81	تشخيص تحلل البوليمر بواسطة التحليل الوزني الحراري ومسعر المسح التفاضلي	6-3
الفصل الرابع /الامتزاز		
87	امتزاز ايونات العناصر الثقيلة	1-4
87	دراسة تأثير تركيز الايون الابتدائي	1-4-1
87	تحديد زمن الاتزان	2-4-1
98	دراسة تأثير الدالة الحامضية	3-4-1

107	دراسة تأثير درجة الحرارة	4-4-1
115	آيزوثيم الامتزاز	2-4
145	الاستنتاجات	
146	التوصيات	
149	المصادر	

قائمة الاشكال والمخططات

الصفحة	العنوان	الشكل
6	2-hydroxy-2-carboxy-5- methylbenzene 2, 2-dihydroxy-dibenzene azo	1-1
7	((4-(di ethyl amino) phenyl) diazene) -4-(4--2 methoxyphenyl) thiazole-5-carbaldehyde)	1-2
8	Azobenzene	1-3
8	1-[(E)-[(4-nitrophenyl) diazenyl]-2-naphthol PR	1-4
9	Biphenyl di azo benzene	1-5
11	Polyurethane	1-6
17	تلخيص التقنيات المستخدمة في معالجة مياه الصرف الصناعي	1-9

22	آيزوثيرم الامتزاز وفق تصنيف (Giles)	1-8
24	نموذج لامتزاز Langmuir	1-9
25	نموذج لامتزاز Freundlich	1-10
39	تحضير الأزو المشتق من P-phenylene di amine	2-1
40	تحضير الأزو المشتق من Methylene diphenyl diamine	2-2
41	تحضير المركب Polyurethan-1	2-3
42	تحضير المركب Polyurethan-2	2-4
45	منحني المعايرة لأيون الرصاص	2-5
46	منحني المعايرة لأيون الكروم	2-6
47	منحني المعايرة لأيون الكاديوم	2-7
48	منحني المعايرة لأيون الكوبلت	2-8
49	منحني المعايرة لأيون النيكل	2-9
61	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب الأزو المحضر من-P-phenylene di amine	1-3
62	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب الأزو المحضر من Methylene diphenyl diamine	2-3
62	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب Polyurethan-1	3-3
63	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب Polyurethan-2	4-3

63	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب Fe_3O_4 MNPs	5-3
64	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب Fe_3O_4 MNPs- PU 1	6-3
64	تشخيص الاشعة تحت الحمراء لمركب Fe_3O_4 MNPs- PU 2	7-3
70	تشخيص حيود الاشعة السينية للنموذج المدروس Fe_3O_4 MNPs	8-3
71	مطابقة مواقع بيكات للنموذج المدروس Fe_3O_4 MNPs المحضر مع مواقع او زوايا الكارت الدولي المرقم (01-075-1610)	9-3
71	تشخيص حيود الاشعة السينية للنموذج المدروس Fe_3O_4 MNPs- PU1	10-3
72	تشخيص حيود الاشعة السينية للنموذج المدروس Fe_3O_4 MNPs- PU2	11-3
73	صورة TEM للمركب Fe_3O_4 MNPs	12-3
74	صورة TEM للمركب Fe_3O_4 MNPs-PU1	13-3
74	صورة TEM للمركب Fe_3O_4 MNPs-PU2	14-3
77	صور FESEM, EDX للمركبات: Fe_3O_4 MNPs- PU1, Fe_3O_4 MNPs-PU2, Fe_3O_4 MNPs	15-3
80	جهد زيتا للمركب Fe_3O_4 MNPs	16-3
80	جهد زيتا للمركب Fe_3O_4 MNPs-PU1	17-3

81	جهد زيتا للمركب Fe_3O_4 MNPs-PU2	18-3
84	قياس التحلل الحراري الوزني (TG) لمركب بولي يوريثان 1-	19-3
84	قياس التحلل الحراري الوزني (TG) لمركب بولي يوريثان 2-	20-3
85	قياس المسح الضوئي التفاضلي (DSC) للمركب بولي يوريثان-1	21-3
85	قياس المسح الضوئي التفاضلي (DSC) للمركب بولي يوريثان-2	22-3
89	منحني زمن الاتزان لعنصر الرصاص على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU1)	1-4
89	منحني زمن الاتزان لعنصر الرصاص على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)	2-4
91	منحني زمن الاتزان لعنصر الكروم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU1)	3-4
91	منحني زمن الاتزان لعنصر الكروم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)	4-4
93	منحني زمن الاتزان لعنصر الكاديوم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU1)	5-4
93	منحني زمن الاتزان لعنصر الكاديوم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)	6-4
96	منحني زمن الاتزان لعنصر الكوبلت على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU1)	7-4
95	منحني زمن الاتزان لعنصر الكوبلت على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)	8-4
97	منحني زمن الاتزان لعنصر النيكل على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU1)	9-4
97	منحني زمن الاتزان لعنصر النيكل على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)	10-4
100	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU1)	11-4

100	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	12-4
101	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	13-4
102	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	14-4
103	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكادميوم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	15-4
103	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكادميوم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	16-4
104	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	17-4
105	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	18-4
106	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	19-4
106	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	20-4
108	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	21-4
109	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	22-4
110	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج- (Fe ₃ O ₄ -PU1)	23-4
110	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج- (Fe ₃ O ₄ -PU2)	24-4

	PU2)	
111	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكاديوم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	25-4
112	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكاديوم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	26-4
113	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج-Fe ₃ O ₄ PU1)	27-4
113	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج-Fe ₃ O ₄ PU2)	28-4
114	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج-Fe ₃ O ₄ PU1)	29-4
115	تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج-Fe ₃ O ₄ PU2)	30-4
117	أيزوثيرم الامتزاز لأيون الرصاص على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	31-4
118	أيزوثيرم الامتزاز لأيون الرصاص على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	32-4
118	النسبة المئوية المئوية لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج-Fe ₃ O ₄ PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	33-4
119	النسبة المئوية المئوية لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج-Fe ₃ O ₄ PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	34-4
119	أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج	35-4

	(Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	
120	أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الرصاص Pb (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	36-4
120	أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الرصاص Pb (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	37-4
121	أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الرصاص Pb (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	38-4
122	أيزوثيرم الامتزاز لأيون الكروم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	39-4
123	أيزوثيرم الامتزاز لأيون الكروم على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L	40-4
123	نسبة الازالة لأيون الكروم Cr (III) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L	41-4
124	نسبة الازالة لأيون الكروم Cr (III) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L	42-4
124	أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكروم Cr (III) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L	43-4
125	أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكروم Cr (III) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L	44-4
125	أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكروم Cr (III) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L	45-4
126	أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكروم Cr (III) على سطح المزيج	46-4

	(Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	
127	آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L,250mg/L	47-4
128	آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L	48-4
128	نسبة الازالة لأيون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 1501mg/L	49-4
129	نسبة الازالة لأيون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L	50-4
129	آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L	51-4
130	آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250 mg/L	52-4
130	آيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150 mg/L	53-4
131	آيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكاديوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250 mg/L	54-4
132	آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي	55-4

	150mg/L	
133	آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L	56-4
133	نسبة الازالة لأيون الكوبلت (Co(II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150 mg/L	57-4
134	نسبة الازالة لأيون الكوبلت (Co(II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150 mg/L	58-4
134	آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L	59-4
135	آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L	60-4
135	آيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L	61-4
136	آيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L	62-4
137	آيزوثيرم الامتزاز لأيون النيكل على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	63-4
138	آيزوثيرم الامتزاز لأيون النيكل على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	64-4

138	نسبة الازالة لأ عند 250mg/L قائمة الجداول	65-4
139	نسبة الازالة لأيون النيكل Ni(II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L	66-4
139	أيزوثيرم لانكماير امتزاز ايون النيكل Ni (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	67-4
140	أيزوثيرم لانكماير امتزاز ايون النيكل Ni (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	68-4
140	أيزوثيرم فريندليش امتزاز ايون النيكل Ni (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	69-4
141	أيزوثيرم فريندليش امتزاز ايون النيكل Ni (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L	70-4

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	المجاميع الفعالة لمركبات الأزو والبوليمر ومركب أوكسيد الحديد النانوي	60
2-3	قيم معادلة ديباي- شيرر للمركب النانوي (Fe ₃ O ₄)	67
3-3	قيم معادلة ديباي- شيرر للمركب النانوي (Fe ₃ O ₄ -PU1)	68

69	قيم معادلة ديبياي- شيرر للمركب النانوي (Fe_3O_4 -PU2)	4-3
78	النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المحضر	5-3
83	الثوابت الحرارية المستتبطة من منحنيات TGA	11-3
88	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الرصاص	1-4
90	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكروم	2-4
92	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكاديوم	3-4
94	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكوبلت	4-4
96	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر النيكل	5-4
99	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الرصاص	6-4
101	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكروم	7-4
102	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكاديوم	8-4
104	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكوبلت	9-4
105	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة % R مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)،(Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر النيكل	10-4

108	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة R% مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe ₃ O ₄ -PU2)،(Fe ₃ O ₄ -PU1) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الرصاص	11-4
109	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة R% مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe ₃ O ₄ -PU2)،(Fe ₃ O ₄ -PU1) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكروم	12-4
111	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة R% مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe ₃ O ₄ -PU2)،(Fe ₃ O ₄ -PU1) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكاديوم	13-4
112	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة R% مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe ₃ O ₄ -PU2)،(Fe ₃ O ₄ -PU1) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكوبلت	14-4
114	يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة R% مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe ₃ O ₄ -PU2)،(Fe ₃ O ₄ -PU1) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر النيكل	15-4
116	كمية المادة الممتزة لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج -Fe ₃ O ₄) (PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش	16-4
117	كمية المادة الممتزة لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج -Fe ₃ O ₄) (PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش	17-4
121	كمية المادة الممتزة لأيون الكروم (Cr (III) على سطح المزيج -Fe ₃ O ₄) (PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش	18-4
122	كمية المادة الممتزة لأيون الكروم (Cr (III) على سطح المزيج -Fe ₃ O ₄) (PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش	19-4
126	كمية المادة الممتزة لأيون الكاديوم (Cd (II) على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها	20-4

	طبقة لمعادلتى لانكماير وفريندليش	
127	كمية المادة الممتزة لأيون الكادميوم (II) Cd على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتى لانكماير وفريندليش	21-4
131	كمية المادة الممتزة لأيون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتى لانكماير وفريندليش	22-4
132	كمية المادة الممتزة لأيون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتى لانكماير وفريندليش	23-4
136	كمية المادة الممتزة لأيون النيكل (II) Ni على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتى لانكماير وفريندليش	24-4
137	كمية المادة الممتزة لأيون النيكل (II) Ni على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتى لانكماير وفريندليش	25-4
141	ثوابت لانكماير وفريندليش لامتزاز أيونات الرصاص والكروم والكادميوم والكوبلت والنيكل المعادن على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU1)	26-4
142	ثوابت لانكماير وفريندليش لامتزاز أيونات الرصاص والكروم والكادميوم والكوبلت والنيكل المعادن على سطح المزيج (Fe ₃ O ₄ -PU2)	27-4

قائمة المختصرات

المختصرات	المفتاح
Qe	كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)
Ce	تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/l)
Qm	الكمية العظمى للمادة الممتزة (mg/g)
KL	ثابت لانكماير
KF	ثابت فريندليش
N	عامل عدم التجانس
MDI	Methylene di azo cyanate
Vsol.	الحجم الكلي للمادة الممتزة (L)
Co	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/l)
PU-1	بولي يوريثان المحضر الأول
PU-2	بولي يوريثان المحضر الثاني
M	وزن المادة المازة (g)
MNPS	Magnetic nanoparticles الجسيمات النانوية المغناطيسية

المتراكب البوليمري الأول	Fe ₃ O ₄ -PU1
المتراكب البوليمري الثاني	Fe ₃ O ₄ -PU2
Flame atomic absorption spectroscopy مطيافية الامتصاص الذري اللهبى	FAA
X-ray Diffraction حيود الأشعة السينية	XRD
Fourier transformation infrared مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FT-IR
Transmission electron microscopy المجهر الإلكتروني النافذ	TEM
Field emission scanning electron microscopy المجهر الإلكتروني الماسح لمجال الانبعاث	FESEM
Thermogravimetric Analysis & Differential Scanning Calorimetry تحليل الجاذبية الحرارية ومسرر المسح التفاضلي	TG&DSC

الخلاصة

تتضمن هذه الدراسة دراسة أيزوثيرمات الامتزاز (Adsorption isotherm) لأيونات العناصر Cd(II), Co (II), Ni(II), Pb (II), Cr (III) من محلولها المائي على السطحين (Fe₃O₄-PU1)، (Fe₃O₄-PU2) حيث تم تحضير أوكسيد الحديد النانوي Fe₃O₄ عالي المغناطيسية بطريقة الترسيب المشترك Co-Precipitation تم تحضير مزائج من البوليمرات لمطعمة بأوكسيد الحديد النانوي بنسب مختلفة (1:1)، ((2:1)، (1:2) باستخدام طريقة الأزوتة التقليدية وذلك عن طريق مزج الأزو مع المادة النانوية ثم مزجها مع (MDI) بكميات متساوية للحصول على راسب بني محمر وكان الهدف من الدراسة اختيار أفضل الظروف لأفضل نسبة مختارة لإزالة ايونات العناصر الثقيلة من السطوح المحضرة أعلاه. تم استخدام تقنيات مختلفة لتشخيص الممتزات البوليمرية المطعمة بأوكسيد الحديد النانوي ومنها تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform Infrared spectroscopy FTIR)، مطيافية الامتصاص الذري (AAS)، الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني لمسح الانبعاث الضوئي (FESEM) مع كاشف عن الأشعة السينية المشتتة EDX والمجهر الإلكتروني للانبعاث (TEM)، جهد زيتا (Zeta potential).

أوضحت النتائج ان افضل نسبة إزالة كانت 70%، 76%، 73%، 80%، 94% لأيونات الرصاص والكروم الكاديوم والكوبلت والنيكل على التوالي على السطح Fe₃O₄-PU1، وكانت 72%، 71%، 76%، 83%، 94% لنفس ترتيب الايونات على السطح Fe₃O₄-PU2، وكانت أيزوثيرمات الامتزاز تتبع أيزوثيرم لانكماير وفريندليش لوحظ أن أيونات الرصاص Pb (II) تنطبق انطباقا كبيرا على أيزوثيرم فريندليش، وكذلك أيون الكروم Cr (III) يتبع المعادلتين أيضا لكن ينطبق انطباقا كبيرا على أيزوثيرم فريندليش، يتبع أيون الكاديوم Cd (II) أيضا المعادلتين لكن ينطبق انطباقا كبيرا على أيزوثيرم لانكماير، ايون الكوبلت Co (II) يتبع أيزوثيرم لانكماير؛ يتبع أيون النيكل Ni (II) أيضا معادلة لانكماير، نلاحظ ان السطح (Fe₃O₄-PU1) اعلى امتزاز من السطح (Fe₃O₄-PU2) وحسب التسلسل التالي لأيونات العناصر وفقا لقيم Q_{max} للمزيج الأول (Fe₃O₄-PU1) :

$$Cd (II) > Cr (III) > Ni (II) > Pb (II) > Co (II)$$

وكمية الامتزاز العظمى Q_{max} للمزيج الثاني (Fe_3O_4 - PU2) :

الامتزاز وأوضحت النتائج ان الامتزاز يقل بزيادة درجة الحرارة أي ان التفاعل باعث للحرارة، كما

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية على نسبة الازالة وكذلك درس تأثير زمن الاتزان وتأثير التركيز الابتدائي لكلا السطحين.

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

1-1 مقدمة تاريخية عن الاصباغ: Historical introduction to dyes

تم استعمال اللون منذ عصور ما قبل التاريخ كفن رمزي للمجتمع وكشكل التواصل المرئي وكألية تعبير مرتبطة بثقافة تطور البشرية⁽¹⁾، مثل استعمال اللون في بيئات ما قبل التاريخ المختلفة ومن المحتمل أن تكون الأصباغ الأولى تستعمل لتحديد الجلد⁽²⁾ لأغراض الطقوس أو كحشرات أو للحماية من أشعة الشمس⁽³⁾ يعود استعمال أصباغ من الطين المغرة إلى 70000 عام، كما يتضح من كهف بلومبوس في جنوب إفريقيا بنقوش متوازية⁽⁴⁾. يعود تاريخها إلى 40000 عام في كهوف إندونيسيا، أستراليا (هضبة أرنهيم) ، فرنسا (كهف شوفيه)، إسبانيا (الكهف كاستيلو) ورومانيا (كهف كاليبوا)⁽⁵⁾ ومع ذلك، فقد امتدت الأصباغ في فن الكهوف إلى أوقات أكثر حداثة، حيث تم عمل اللوحات الأخيرة التي تم العثور عليها في القرن الخامس عشر في كهوف مختلفة في جزيرة منى (غرب بورتو)⁽⁶⁾.

يشير السجل الواسع النطاق لاستعمال الأصباغ في عصور ما قبل التاريخ إلى وجود أصباغ حمراء وسوداء مستمدة من الصخور الطبيعية أو المكونات الجيولوجية الأخرى كانت موجودة في جميع المستوطنات تقريباً والمحاجر من العصر الحجري القديم إلى العصر الحجري القديم (35000-

10000 قبل الميلاد)⁽⁷⁾. بدأت المراحل الأولى من الحضارة الإنسانية في أواخر العصر الحجري الحديث⁽⁸⁾ (600-6000). أبرزت الأصباغ أيضًا نقش الكتابة على اللوح المسماري، تطورت خلال صعود الحضارات في بلاد ما بين النهرين (3000-2000 قبل الميلاد)⁽⁹⁾، طورت حضارة المايا الصبغة الزرقاء، وثمة تقارير عن استعمالها للهياكل الملونة في فترة ما قبل الكلاسيكية العليا (350-150 قبل الميلاد)^(10,11).

في عام 1630، قام كورنيليوس دربيل بخلط اللون الأحمر القرمزي (الذي تم الحصول عليه من الحشرات) مع القصدير لتحسين ثبات الأصباغ الطبيعية وإنتاج أول صبغة مصنفة خطأ⁽¹²⁾.

في عام 1826، كان Otto Unverdorben أول من أعد الأنيلين من المواد المدمرة تقطير النيلي. تضمنت الأبحاث اللاحقة في الأصباغ الجديدة عمليات منهجية باستعمال الأنيلين دون معرفة ذلك؛ لكن وصف أغسطس فيلهلم فون هوفمان ذلك كله كانت المواد المدروسة هي نفسها.⁽¹³⁾

حل Perkin ملف مشكلة التصنيع، إيدانا ببداية إجراءات مختلفة لإنتاج جديد أصباغ تركيبية⁽¹⁴⁾ منذ ذلك الحين، تنوع إنتاج الأصباغ، مع تقارير عن أكثر من 100000 الاصطناعية منها⁽¹⁵⁾. في بداية

القرن العشرين، تركز انتاج الأصباغ في اوروبا. اليوم، أكبر منتجي وموردي الأقمشة في جميع أنحاء العالم هم الصين والهند (16).

2-1 اصباغ الأزو: Azo dyes

أصباغ Azo هي مركبات عضوية تتكون من مجموعتين عضويتين مرتبطتين ببعضهما البعض عبر تفاعلات اقتران لإعطاء مركبات ملونة (17). قد تحتوي أصباغ Azo على واحد أو أكثر من مجموعة الأزو (-N=N-)، تشكل أكثر من نصف الأصباغ المستخدمة اليوم. تمكن الباحث (Benkhaya S.,2020) من تصنيع مركبات الأزو بسهولة عن طريق تفاعل مكون اقتران المحتوي على ذرة هيدروجين نشط مرتبط بذرة كاربون هذا رد الفعل تتم وفقاً لآلية الاستبدال العطرية الكهربائية غني بالإلكترونات تفاعل اقتران الأزو بين أملاح الديازونيوم والأمينات الاروماتية، الفينولات، أو النفثول، ينتج عنها لون عميق المنتجات (اصباغ azo) (18). تختلف في درجة التعقيد وفقاً لعدد

مجموعات "auxochrome" وجدت هناك معظم الأصباغ التجارية تنتمي إلى أصباغ الأزو بسبب تطبيقاتها المختلفة؛ يتم استخدامها على نطاق واسع في العديد من المجالات المختلفة مثل الصناعات

الطبية والصيدلانية والغذائية والنسجية ومواد التجميل والجلود⁽¹⁹⁻²¹⁾. قام الباحث (Hani S.,2016) بدراسة وتخليق أصباغ أزو جديدة المحتوية على الكومارين ودراسة إمكانية إدخالها على بعض المجموعات بتلامس الصبغة واستبدالها بمجموعات أخرى ودراسة تأثيرها على تغير اللون وذلك عن طريق تحديد بنية هذه الأصباغ باستخدام طرق القياس الطيفي المتاحة، والتي تشمل التحليل الطيفي الكهروضوئي في القياس الطيفي للأشعة المرئية فوق البنفسجية (UV) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) إضافة لمطيافية (HPLC) المرتبطة بطيف الكتلة⁽²²⁾.

وعلاوة على ذلك، تستخدم هذه الأصباغ في تطبيقات أخرى مثل الطباعة الحرارية⁽²³⁾، والطباعة النافثة للحبر، الليزر⁽²⁴⁾، وخلايا الوقود⁽²⁵⁾، والأصباغ الحساسة للخلايا الشمسية⁽²⁶⁾. فالألماني بيتر غريس (Peter Griess) هو من اكتشف التفاعل المسمى الديأزة والازدواج. استخدم هذان التفاعلان مع بعضهما، في تركيب مركبات الأزو المهمة جداً في المواد الكيميائية الملونة⁽²⁷⁾.

عادة ما تقوم عملية Diazotization بتحضير أصباغ الأزو، ويتم تحويل الأمين الأروماتي أو المتجانسة أو غير المتجانسة الحلقية إلى ملح الديازونيوم. يحدث التفاعل عند درجة حرارة منخفضة (0-5 درجة مئوية) في وجود نترت الصوديوم (NaNO_2) وحامض مثل HCl أو H_2SO_4 يمكن أن يتفاعل مركب الديازونيوم الناتج مع مركبات مختلفة مثل

الفينول أو النفثول أو الأمين، مكونًا صبغة الأزو في النهاية⁽²⁸⁾. المنهجية المتبعة لتحضير

أصباغ الأزو لها عيوب عديدة، مثل استعمال كميات كبيرة من الأحماض، والمذيبات السامة

والمكلفة، وطرق التحضير الخطرة بيئياً لذلك تميل

الدراسات الجديدة إلى إدخال تقنيات الطحن كطرق صديقة للبيئة وآمنة^(26,29). توفر تقنية الطحن

ببساطة وانتقائية كبيرة وعمل اعتيادي وأوقات رد فعل أقل وإنتاجية أفضل. في الوقت الحاضر تم

استعمال الأحماض الصلبة غير المتجانسة وبنيتها النانوية لتحضير أصباغ الأزو باستخدام طريقة

الطحن. أظهرت الدراسات السابقة أن ثنائي إيثيل الإيثرات ثلاثي فلوريد البورون ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

يُستعمل كعامل مساعد في تخليق العديد من المواد العضوية من خلال تفاعل أبحرته مع رطوبة الهواء

لتكوين حامض الهيدروكلوريك. لذلك فإن استعمال هذا المحفز في حالة سائلة أمر مرهق، والحالة

الصلبة مطلوبة علاوة على ذلك، تعد أملاح الديازونيوم الأروماتية خطرة، وتفتقر إلى الذوبان أو

مكلفة. أظهرت دراسات أنه في وجود حمض ثلاثي فلورو الميثان سلفونيك، يمكن الحصول بسهولة

على العديد من التفاعلات الثابتة والصحية من $\text{ArN}_2 + \text{TF}$ وإنتاجية عالية من diazotization

Tertbutyl nitrite anilines تعد ألواح diazonium triflates مستقرة نسبياً في

الظروف الجافة⁽³⁰⁾.

يستخدم ثلاثي فلوريد البورون الساند بالسليكا في صناعة النسيج ويحدث ثورة في إنتاج

السيليكون ويلعب دوراً مهماً في عملية التصنيع، مثل طارد الماء، مثبتات الذهب⁽³¹⁾، مضاد

للبيكتيريا، حساس لدرجة حرارة الأس الهيدروجيني^(32,31)، وتحسين خصائص الصباغة⁽³⁴⁻³²⁾. ثلاثي

فلوريد البورون الساند بالسليكا ($\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$) هو محفز قابل لإعادة الاستخدام وأكثر فاعلية لتعزيز

تخليق أصباغ الأزو من الأمينات الأروماتية في وقت قصير جداً، مع ثبات ممتاز وعائد مرتفع. ومع

ذلك، لا يحدث أي تفاعل عند استعمال BF_3 Etherate .

تمثل دراسة ثلاثي فلوريد البورون الساند بالسليكا ($\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$) طريقة مسار واحد خالية من

المذيبات وسريعة، وهي مسار فعال لتحضير أصباغ الأزو الحلقية غير المتجانسة. تتم عملية

Diazotization والاقتران في درجة حرارة الغرفة في وجود نانو $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ كمحفز حامضي. يتم

تأكيد هياكل الصبغة باستخدام التحليل الطيفي. وتستعمل الأصباغ المركبة كطباعة نافثة للحبر

للأقمشة القطنية والبولي أميد⁽³⁷⁻³⁵⁾ .

1-3 تصنيف مركبات الأزو Azo Compound Classification

يتم تصنيف أصباغ Azo بناءً على عدد مجاميع azo الموجودة في المركب، مثل

monoazo، diazo، triazo، polyazo⁽³⁸⁾. يمكن تجزئتها إلى أصباغ القاعدية التي تحتوي

على مجموعات قاعدية مثل dialkylamino، alkyl amino، amino، وأصباغ حامضية التي

تحتوي على مجموعات حامضية مثل Ar-COOH، -SO₃H، -COOH، اعتمادًا على طبيعة

مجموعات auxochrome الموجودة ضمنها وإذا كانت الصبغة تحتوي كلا الصنفين من المجاميع،

فإن تصنيفها يعتمد على عدد وقوة هذه المجاميع^(39،40). يمكن تقسيم مركبات azo على فئتين بناءً

على حلقات متصلة بكلا طرفي مجموعة الأزو الجسرية:

1-3-1 Homocyclic azo compounds: متجانسة الحلقة:

يشمل هذا النوع مركبات الأزو التي تحتوي حلقاتها الأروماتية على ذرات متجانسة يجب ألا

تحتوي على أي بدائل، كما هو الحال في مركب الأزوبنزين، وهذا النوع فعال بسبب عدم وجود مواقع

ربط، في حين أن ذرة النيتروجين لجسر الأزو هي الموقع الوحيد المتاح للارتباط مع أيونات المعادن

سواء انتقالية أو مماثلة⁽⁴¹⁾. يمكن أن تكون الحلقات مستبدلة، بوحدة أو أكثر من المجموعات الحامضية أو القاعدية مثل (CO_2H ، $-\text{SH}$ ، $-\text{OH}$ ، $-\text{NHR}$ ، $-\text{NH}_2$)⁽⁴²⁾. وغيرها ويمكن أن تحتوي على كلا الصنفين في حلقة واحدة يلي صيغة لمركبات الأزو الحلقية المتجانسة كما في الشكل (1-1)

:

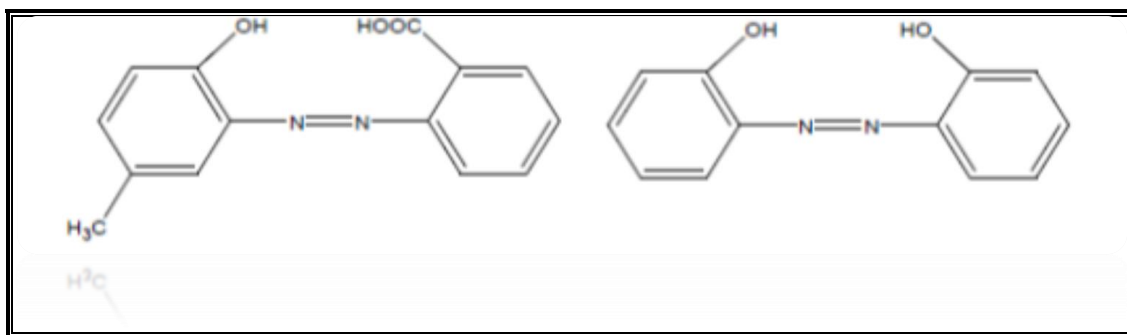


Figure (1-1): 2-hydroxy-2-carboxy-5-methylazobenzene 2, 2-dihydroxy-dibenzene azo

مركبات الأزو الحلقية المتجانسة أقل انتشاراً وأهمية من مركبات الأزو الحلقية غير المتجانسة.

2-3-1 مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة: Heterocyclic azo compound:

هذه المركبات هي كواشف جديدة نسبياً وتستخدم على نطاق واسع في مجال التحليل الكيميائي الذي تحتوي فيه هذه المركبات على حلقات اروماتية غير متجانسة مرتبطة بأحدى مجموعة الأزو الجسرية أو كليهما. قد تحتوي هذه الحلقات على ذرة أو ذرات مانحة، على سبيل المثال، يمكن استبدال هذه الحلقات العطرية بمجموعات حامضية أو قاعدية مختلفة ويمكن ان تحتوي الحلقة

العطرية نوعان معًا وعلى حلقة او على مجموعة أو أكثر من المجموعات المذكورة أعلاه ومن امثلة

هذه المركبات كما في الشكل (2-1) (43):

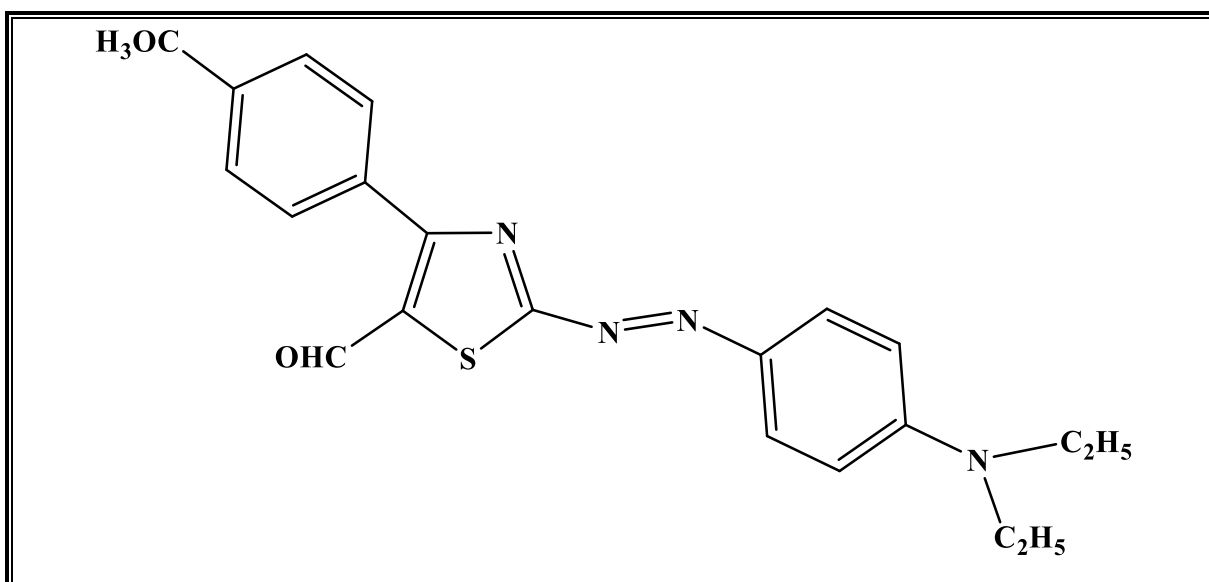


Figure (2-1): ((4-(di ethyl amino) phenyl) diazene) -4- (4, 2 methoxyphenyl) thiazole-5-carbaldehyde)

تمكن الباحث (Kawther A.,2021) تحسين التخليق البسيط المكون من خطوة واحدة

لتحضير أصباغ الأزو الحلقية غير المتجانسة باستعمال ثلاثي فلوريد البورون المدعوم بالسليكا

كمحفز لتعزيز عملية الازدواج والجمع بين الأمينات الحلقية غير المتجانسة مع ($\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

مختلف الحلقات الغير متجانسة المقترنة في درجة حرارة الغرفة. تم إثبات تركيب المركبات المحضرة باستخدام تقنيات مختلفة⁽⁴⁴⁾.

4-1 تصنيف مركبات الأزو اعتمادا على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبها:

1-4-1 مركبات احادية الأزو: Mono azo compounds

تحتوي هذه المركبات على مجموعة azo، التي يمكن أن تتناسق مع بعض أيونات المعادن من خلال ذرة نيتروجين من مجموعة azo، لذلك تكون هذه الروابط أحادية التناسق. أو ثلاثية التناسق⁽⁴⁵⁾ مثل الأزوبنزين في الشكل (1-3):

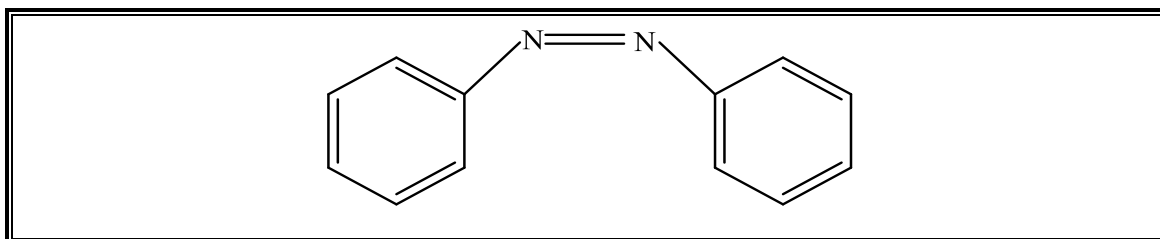


Figure (1-3): Azobenzene

يحتوي هذا المركب فقط على مجموعة من جسور الأزو ويمكنه الارتباط بالأيون المعدني باعتباره ليكند واحد ولعل أبسط مثال على ذلك هو الأزوبنزين، لكن المركبات الأحادية يمكن أن تتصرف أحياناً كروابط أحادية المخلب مرة وروابط ثنائية المخلب. في حالة محتوى إحدى المجموعتين العضويتين على جانب مجموعة الأزو الجسرية على مجاميع مانحة للإلكترون، أو إذا كانت المجموعات العضوية واحدة أو كلاهما غير متجانسة، فمن الممكن الدخول في التنسيق من خلال

مشاركتهم. أزواج غير إلكترونية ومن ثم تمر عبر مركبات عشوائية إلى مركبات ذات شقين، كما في

حالة الصيغة التالية للمركب 1- (بارا نيتروبنزين، أزو-2-نافثول) كما في الشكل (4-1):

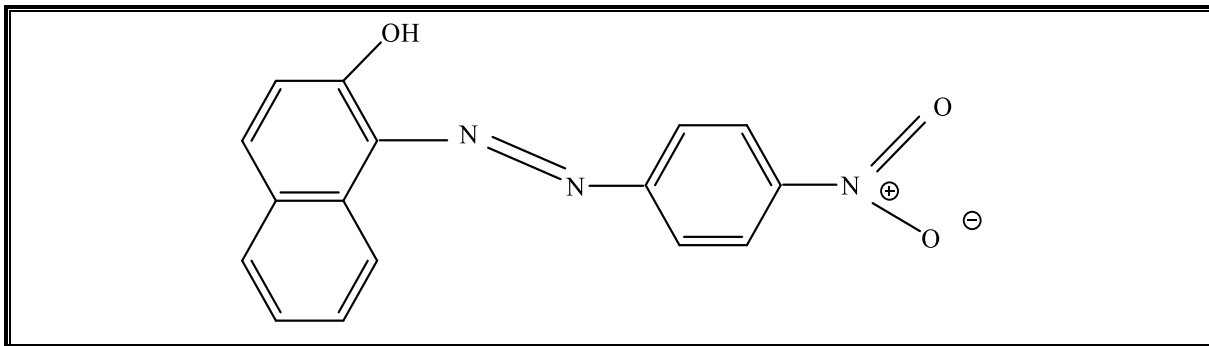


Figure (4-1):1-[(E)-(4-nitrophenyl) diazenyl]-2-naphthol PR

2-4-1 مركبات ثنائية الأزو: Dis Azo Compounds

يحتوي هذا النوع من مركب azo على مجموعتين متصلتين بحلقة متجانسة أو غير متجانسة

في نهايته لذلك يختلف الرابط أيضًا باختلاف نوع الحلقة أو المجموعة البديلة التي تربط جانب

مجموعة azo ، كما في الشكل (5-1) (46).

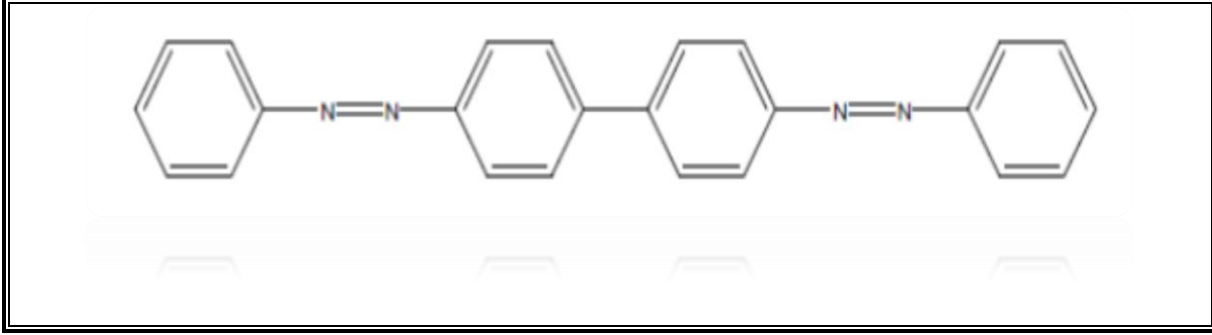


Figure (5-1): Biphenyl di azo azobenzene

5-1 استخدامات مركبات الأزو: Uses of Azo Compound

يجب أن تكون الأصباغ بشكل عام، سواء أكانت كيميائية أو مستخلصة من اللون، قادرة على نقل اللون إلى المادة المراد تكوينها بطريقة موحدة بالدرجة نفسها من الضوء ومقاومة الغسل والتآكل. لون معين عند امتصاص الضوء في المنطقة المرئية (400-800 نانومتر والأصباغ يجب أن تحتوي على مجموعة من ناقلات الألوان) ومجموعة داعمة للون auxochrome. ومن التطبيقات المهمة أصباغ الأزو ومعقداتها، وهي أصباغ عالية الجودة، حيث كانت تستعمل في صباغة الأقمشة الصوفية والقطنية والألياف الصناعية والجلود، وتشكل صباغة الجلود 90% من هذه التطبيقات، وهذه الأصباغ اثبتت كفاءتها من ناحية الاستقرار وكثافة اللون وسهولة الاستعمال. وكذلك تستعمل في صباغة أقمشة وخيوط البوليستر والاكريليك والنايلون، ولصباغة ألياف السليلوز دون استعمال المثبتات، مثل الصبغة المباشرة black deep direct، لمقاومتها للضوء والرطوبة. كما تستعمل

للطباعة على الأقمشة القطنية والحريرية، وتستعمل مشتقاتها في التصوير الفوتوغرافي حيث تزيد من حساسية أفلام التصوير الفوتوغرافي⁽⁴⁷⁾ تعد صبغات AZO ذات أهمية كبيرة لاستعمالها في مجال التخليق العضوي بوصفها كواشف لقياس شدة الضوء. تعتبر هذه المركبات من الأدوية الهامة بسبب أدوارها المثبطة ضد الميكروبات بما في ذلك تضخم الغدة الدرقية والقولون والبكتيريا التي تسبب أمراض الأمعاء المزمنة والسرطان، وهي مركبات الأزو كأدوية مضادة للسرطان والقرحة. تم استخدام مركبات AZO على نطاق واسع بسبب لونها السائد ومعقداتها في التقدير الطيفي للأيونات، على سبيل المثال، تم استعمالها في تحديد أيونات الكوبلت والنيكل والنحاس والزنك والكاديوم والزنبق باستعمال الليكند P-(2-Brimidine Sulfamele) Phenyl Azo (Diphenyl imidazole) (pspAI)

(48)

6-1 البولي يوريثان: Polyurethanes

من البوليمرات الأكثر استخدامًا والمعترف بها في جميع أنحاء العالم (PU) البولي يوريثان.

بلغ الإنتاج السنوي في العالم حوالي 28 مليون طن في عام 2020⁽⁴⁹⁾ وهو خامس أكثر البوليمرات

انتشاراً في أوروبا بترتيب ما يقرب من 4 ملايين طن في 2018 و2017 خارج أوروبا من إجمالي

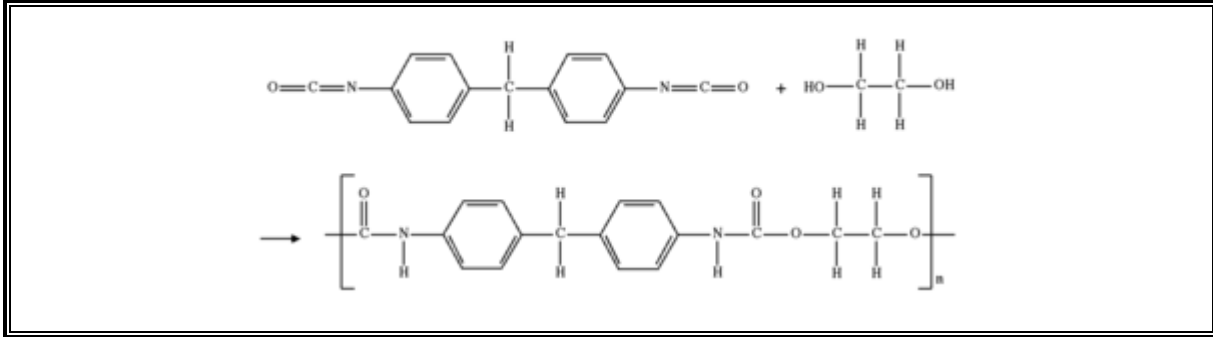
الطلب على البوليمرات 51.2 مليون طن⁽⁵⁰⁾. يتم إنتاج البولي يوريثان من تفاعل بلمرة التكثيف بين

بولي أيزوسيانات والبولي أول⁽⁵¹⁾. ويحضر البولي يوريثان من التفاعل بين مجاميع الكحول (OH)

وايزوسيانات (NCO) ينتج اليوريثان. تؤدي المجموعة الوظيفية إلى يوريثان (أحد مشتقات اليوريا

إيثان) ، وهو في الواقع اكتشفه باير وزملاؤه عام 1937⁽⁵²⁾. المخطط (6-1) يوضح تكوين بولي

يوريثان:



Scheme (6-1): Polyurethane

يمكن أن تختلف خصائص البولي يوريثان بشكل كبير اعتماداً على نوع البوليولات والأيزو

سيانات المستعملة وتكوينها وإضافاتها كوقود دفع الأصباغ المستعملة في عملية التصنيع. يستعمل

البولي أول على نطاق واسع في إنتاج البولي يوريثان وهي عبارة عن بولي أول بولي إيثر تعتمد على

مادة البولي بروبيلين أو البولي إيثيلين أوكسيد أو رباعي هيدرو فوران، وقد يكون بولي أول بولي إيثر

أليفاتي، بولي اول بولي إيثر اروماتي، بولي اول أكريليك، بولي اول متعدد البوتادين⁽⁵³⁾. الأيزو

سيانات تستعمل بشكل أساسي في البولي يوريثان ويمكن تصنيفها إلى مجموعتين من المواد العظرية؛

تلوين ثنائي أيزوسيانات (TDI)، مثلين داي فنلين داي أيزوسيانات (MDI)

على الرغم من استخدام البولي يوريثان بالحرارة في بعض مجالات الصناعة، إلا أن معظم

مركبات البولي يوريثان - صلب بالحرارة. فقد برهن (Zhanhu Guo,2007) وآخرون سلوك

المقاومة المغناطيسية للبولي يوريثان المعالج حرارياً بجزيئات الحديد النانوية. تم تصنيع المركبات

النانوية المرنة بواسطة طريقة البلمرة السطحية. الجسيمات النانوية الموزعة بشكل موحد داخل سلسلة

البوليمر⁽⁵⁴⁾.

اقترح (Albert L.,2014) مسار لتحضير البولي يوريثان باستعمال مواد مستدامة بنسبة

100%. تم استعمال اللجنين، وهو أحد أكثر الكتل الحيوية وفرة على وجه الأرض، كمادة خام واحدة،

في حين أن المادة الأخرى المستخدمة هي زيت فول الصويا. يحدث التفاعل في 3 خطوات، ويتم في

تفاعلين مختلفين للوعاء، باختصار يتم كربنة زيت فول الصويا المشتري من مادة الإيبوكسيد لتصنيع

زيت فول الصويا المكربن، ثم يتفاعل زيت فول الصويا المكربن مع عامل اقتران 3-أمينوبروبيل

ترايثوكسيسيلان لإنتاج مونومرات يوريثان، أخيراً تمت بلمرة مونومرات اليوريثان المحضرة مع اللجنين

لإنتاج البولي يوريثان المستدام (بشكل دائم)⁽⁵⁵⁾. لا تستعمل المعالجة الميكانيكية للبولي يوريثان مقيدة بطرق مثل إعادة الطحن واللصق والضغط بالغراء والضغط صب وحقن جزيئات البولي يوريثان المنصهرة بوليمر مونومر راتينج أو أيزوسيانات إضافية، ميزة هذه الأساليب هي تكلفتها المنخفضة وبساطتها، ولكن قابليتها للتطبيق محدودة. ركز بشكل أساسي على التطبيقات المتخصصة - لا تزال سوقاً متواضعة البعد⁽⁵⁶⁾.

7-1 التلوث: Pollution

تلوث المياه هو مصطلح واسع يصف أي نوع من تلوث المسطحات المائية مثل الأنهار أو البحيرات أو الأراضي الرطبة بمواد يمكن أن تشكل تهديدات لصحة الإنسان أو البيئة الطبيعية. مثل هذا التلوث هو مصدر رئيسي للوفاة والأمراض في جميع أنحاء العالم، وبالأخص في الدول النامية. حتى في الدول الأكثر ثراءً حيث تتعرض إمدادات المياه المنقولة بالأنابيب الى تلوث المياه وهذا التلوث يشكل تهديدات مباشرة أقل لصحة الإنسان، فإن العديد من البحيرات والأنهار ملوثة. يمكن أن يأتي التلوث من مجموعة متنوعة من المصادر وغالبًا ما يتم تصنيف المصادر على أنها مصدر نقطي أو مصدر غير نقطي. التلوث المصدر النقطي هذا له مصدر واحد محدد سواء كان أنبوب مياه صرف أو نفايات إغراق سفينة. يأتي تلوث المصدر غير المحدد من التقاط الجريان السطحي للمياه الملوثة المتأثرة من الأرض تشمل الأشكال الأخرى لتلوث المياه وجود الميكروبات التي يمكن أن تضر بصحة الإنسان، أو وجود فائض من الجسيمات العالقة التي يمكن أن تشكل هذه الأشكال مجتمعة من تلوث المياه تهديدات خطيرة لصحة الإنسان. وذكر التقرير أن مليوني طن من النفايات - تقدر بما يعادل ملياري طن أو أكثر من مياه الصرف الصحي - تدخل الأنهار والبحار كل يوم. ويمكن أن تنتقل الأمراض إلى البشر ويضر بالنظم البيئية الرئيسية

مثل الشعاب المرجانية ومصايد الأسماك. من أمثلة تلوث المياه ما يلي: الانسكابات الكيميائية أو الزيتية؛ النفايات الصناعية والأسمدة والمبيدات الحشرية التي تصب من الأراضي الزراعية إلى الأنهار؛ مياه الصرف الصحي التي تدخل الأنهار والبحار، أو المعادن الثقيلة التي تتسرب من الأرض، أو المواد البلاستيكية التي تتحلل في الماء تزداد احتمالية تلوث المياه في الأماكن التي تكون فيها قوانين حماية البيئة ضعيفة أو ضعيفة التنفيذ ، حيث تفتقر إلى البنية التحتية، وحيث يكون هناك القليل من الوعي بمخاطر السماح بدخول المواد الضارة إلى المسطحات المائية مثل البحيرات أو الأنهار⁽⁵⁷⁾. تُستعمل طرق مختلفة لمكافحة تلوث المياه، مثل الترسيب، الأكسدة الكيميائية، التخثر، التهوية، الطفو، التناضح العكسي، ترشيح النانو، الترسيب الكيميائي، التبادل الأيوني، الفصل بالأغشية، التصنيف البصري⁽⁵⁸⁻⁶²⁾. ومع ذلك، تعد عمليات الامتزاز حاليًا من أهم الطرق وأكثرها فاعلية لتنقية وإزالة أنواع مختلفة من الملوثات في المياه.

8-1 تلوث المياه بالعناصر الثقيلة السامة: water pollution with heavy

metals toxic

تُعرّف المعادن الثقيلة بأنها عناصر معدنية لها كثافة عالية نسبيًا مقارنةً بالماء⁽⁶³⁾، المعادن (Cr) والكروم (Cd) والكاديوم (Pb) والرصاص (Ni) والنيكل (Co) الثقيلة مثل: الكوبلت المعادن الثقيلة قابلة للذوبان بدرجة عالية في البيئات المائية لذلك يمكن ان تمتصها الكائنات الحية بسهولة. كشفت دراسات سابقة وجود معادن ثقيلة في الخياشيم، أنسجة الكبد والعضلات لأنواع مختلفة من الأسماك في النظم البيئية البحرية الملوثة⁽⁶⁴⁾، يتم تركمها في الكائن الحي من خلال السلسلة الغذائية، فقد ينتهي بهم الأمر بالتراكم في جسم الإنسان⁽⁶⁵⁾. لأن معظم المعادن الثقيلة على نطاق واسع عند تطبيقها في الصناعات⁽⁶⁶⁾، ترتبط الحدود الآمنة المسموح بها للمعادن الثقيلة في عينات الأغذية بانخفاض المخاطر الصحية على البشر⁽⁶⁷⁾.

قد تحتوي مياه الشرب التي يتم توصيلها عبر أنابيب الرصاص أو الأنابيب المتصلة بلحام الرصاص على الرصاص. يتم الآن الحصول على الكثير من الرصاص في التجارة العالمية من إعادة التدوير. الأطفال الصغار معرضون بشكل خاص للتأثيرات السامة للرصاص ويمكن أن يعانون من آثار صحية ضارة عميقة ودائمة، لا سيما على نمو الدماغ والجهاز العصبي. يسبب الرصاص أيضًا

ضرراً طويل الأمد للبالغين، بما في ذلك زيادة خطر الإصابة بارتفاع ضغط الدم وتلف الكلى. (68)

الكروم معدن ثقيل موجود بشكل طبيعي ويستخدم بشكل شائع في العمليات الصناعية ويمكن أن يتسبب في آثار صحية خطيرة على البشر حيث اثبتت الدراسات تواجد الكروم Cr(III) في مياه الشرب مسبباً السرطان وعند استنشاقه يسبب بعض الأحيان سرطان الرئة (69). بعض الدراسات أظهرت أن التعرض المزمن لهذا العنصر، خاصة في البيئات المهنية، يمكن أن يؤدي إلى تلف الحامض النووي للخلايا الليمفاوية بشكل كبير. (70)

الكادميوم Cd(II) من أخطر الملوثات وهو معدن ثقيل سام يستعمل في بطاريات Ni-Cd ، يتسبب تلوث البلاستيك والعديد من المنتجات الإلكترونية المهملة التي يتم إطلاقها في نظام المياه في حدوث مشكلات صحية خطيرة. ينتج عن التعرض المزمن لـ Cd مجموعة متنوعة من التأثيرات الحادة والمزمنة لدى البشر. يتراكم الكادميوم في جسم الإنسان، وخاصة في الكلى، مما يؤدي إلى تلف الكلى (تلف الأنبوب الكلوي)، وهو تأثير صحي خطير (71).

بصرف النظر عن محتويات الكوبالت Co(II) الطبيعية في البيئة، بدأ التلوث بهذا العنصر في الزيادة في السنوات الأخيرة، والسبب الرئيسي لذلك هو تزايد استخراج الكوبالت واستخدامه المتنوع في مختلف فروع الصناعة. ومع ذلك، أدى ظهور مستويات الكوبالت التي تتجاوز مستويات القمة

البيئية إلى حدوث اضطرابات في الأداء السليم للكائنات الحية⁽⁷²⁾. يسبب الكوبالت تأثيرات سيئة

خطرة على صحة الإنسان مثل الربو والالتهاب الرئوي، ومشاكل الرؤية ومشاكل القلب⁽⁷³⁾.

أيون Ni (II) يسبب التهاب الشعب الهوائية والرئتين والجيوب الأنفية والاستجابة المناعية

للنيكل مؤشراً على التهاب الجلد الذي يتم إطلاقه في الغلاف الجوي بسبب تحرر النيكل في البشر

بسبب ملامسة المصابين بالحساسية، بدءاً من الصناعات التي تحرر النيكل إلى الجو ومصادر

احتراق الزيوت النباتية ومصادر احتراق الفحم والمحارق (النفائات)⁽⁷⁴⁾.

9-1 تقنيات معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة:

Techniques for treating water contaminated with heavy metals

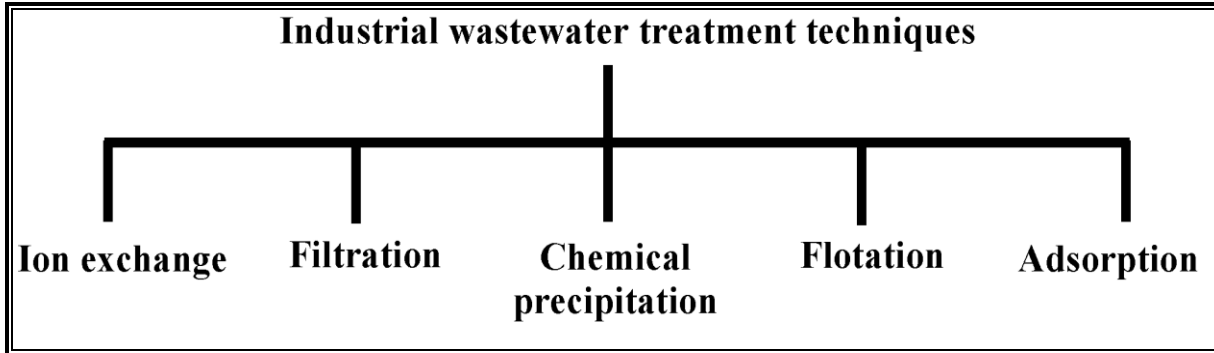
أن أيونات المعادن غير قابلة للتحلل على عكس معظم المواد العضوية، وبذلك تتراكم أيونات

المعادن في الأحياء فتنتقل إلى الإنسان عن طريق السلسلة الغذائية. لهذا السبب من المهم جداً إزالة

المعادن من المياه الملوثة. تستعمل طرق مختلفة لإزالة المعادن من المياه ومياه الصرف الصحي.

تتضمن بعض التقنيات التقليدية التي تم استعمالها لمعالجة مياه الصرف الصناعي التبادل الأيوني،

والترشيح، والترسيب الكيميائي، والطفو، والامتزاز كما في المخطط (7-1):



المخطط (7-1): تلخيص التقنيات المستخدمة في معالجة مياه الصرف الصناعي

10-1 الامتزاز : Adsorption

الامتزاز هو تراكم المادة على شكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطوح المواد المختلفة.

هناك العديد من الأمثلة على الامتزاز بما في ذلك امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني، حيث

تتجمع الجزيئات الحامضية على سطح جزيئات الفحم وامتصاص الهيدروجين على بعض المعادن مثل

النيكل والحديد وتراكم الغازات ويوجد الهيدروجين على شكل جزيئات وذرات على سطح هذين المعدنين

(75).

تسمى المادة التي يتم امتزازها على السطح بالمادة الممتزة **Adsorbate**. بينما يطلق على

السطح الذي يحدث عليه الامتزاز بالماز **Adsorbent** يسمى عكس عملية الامتزاز بسطح

الابتزاز (**Desorption**) هذه هي عملية فصل الجسيمات الدقيقة الممتزة على سطح ممتز وإعادتها

إلى المحلول. ويتم حدوث الابتزاز عادة عندما ترتفع درجة الحرارة لدرجة تكفي لكسر قوة الترابط بين

الماز والمادة الممتزة (76) فيما يتعلق باختراق دقيقة المادة الممتزة لطور السطح الماز وانتشارها فيه

تسمى عملية الامتصاص (**Absorption**) ، غالبًا ما يشار إلى عمليتي والامتزاز والامتصاص باسم

(**Sorption**)⁽⁷⁷⁾.

11-1 أنواع الامتزاز : Types of adsorption

يمكن تصنيف الامتزاز تبعًا إلى نوع الاقتران بين الذرات أو الأيونات أو الجزيئات الممتزة مع

سطح المادة المازة والحرارة التي ترافق عملية الامتزاز إلى نوعين هما⁽⁷⁸⁾:

1-11-1 الامتزاز الفيزيائي: Physical adsorption

يحدث هذا النوع من الامتزاز على سطح بعض المواد الخاملة، مثل الكربون المنشط، بسبب

التشبع الإلكتروني لذراتها بسبب روابط هذه الذرات مع الذرات المجاورة لنفس المادة. يحدث الامتزاز

على هذه الأسطح بسبب قوى الجذب الطبيعية أو ما يسمى بقوى Vander-Waals. هذا النوع من

الامتزاز يكون كطبقات متعددة من مادة الامتزاز على سطح مادة الامتزاز إذا توفرت ظروف الضغط

ودرجة الحرارة المناسبة. يمكننا التمييز بين هذا النوع من الامتزاز عن طريق التغير في المحتوى

الحراري (ΔH) الذي يحدث أثناء الترابط بين المادة الممتزة والمازة، والتي تقدر بأقل من (40KJ/mole) ، ولا تحتاج درجات حرارة عالية ولا تتطلب طاقة التنشيط. وتحدث في درجات حرارة منخفضة، على غرار عملية تكثيف البخار على سطح المواد السائلة.

2-11-1 الامتزاز الكيميائي: Chemical adsorption

يحدث هذا النوع من الامتزاز على الأسطح غير المشبعة إلكترونياً، حيث تميل هذه الأسطح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات الممتزة. كخطوة أولى في التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين سطح المادة المازة والمادة الممتزة، يتطلب هذا النوع من الامتزاز طاقة تنشيط عالية بقيمة تتجاوز (40KJ/mole) ، هذا النوع من الامتزاز محدد وليس معكوساً ومحدوداً بطبقته كما يحدث في امتزاز الأوكسجين على سطح الفحم، وامتزاز كلوريد الهيدروجين على سطح الحديد.

12-1 العوامل المؤثرة على الامتزاز : adsorption Factors affecting

1- تأثير التركيز الابتدائي: Effect of the Initial Concentration

التركيز الأولي للأيونات المعدنية في المحلول له تأثير قوي على

الامتزاز. سعة الامتزاز بشكل عام تزداد عند زيادة التركيز الأولي للمعادن.⁽⁷⁹⁾

حيث إن الزيادة في تركيز المادة الممتزة تؤدي إلى زيادة محتوى المادة الفعالة أي زيادة المراكز النشطة للمادة الممتزة.

2- تأثير الدالة الحامضية: Effect of pH

يختلف تأثير الأس الهيدروجيني للمحلول على عملية الامتزاز، مثل

الاختلاف في نظام الامتزاز. تغير الحموضة الذي يؤدي إلى ذلك يزيد من قابلية

الذوبان في المحلول، ويقلل من عملية الامتزاز بينما العكس في التغييرات التي

تؤدي إلى تقليل قابلية الذوبان للجزيئات الممتزة وزيادة عملية الامتزاز. أيضاً في

حالة الأسطح التي لديها مواقع مستقطبة أو مشحونة، سيزداد الامتزاز إذا كان

السطح يحتوي على عكس ذلك مشحوناً بالجسيمات الممتزة طوال تأثير الحامضية على النقيض، تقل

كمية الامتزاز إذا كانت الشحنات السطحية مشابهة لشحن الجسيمات الممتزة⁽⁸⁰⁾.

3- تأثير درجة الحرارة: Effect of Temperature

تتوافق العملية الباعثة للحرارة مع المتطلبات الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز، حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على سطح المادة المازة، مما يؤدي إلى زيادة إمكانية فصلها عن السطح الماز وعودتها إلى المحلول فضلاً عن ذلك، تؤثر درجة الحرارة على قابلية ذوبان المادة الممتزة. إذا زادت القابلية للذوبان مع زيادة درجة الحرارة، فإن هذا يؤدي إلى انخفاض في مادة الامتزاز. (81)

4- طبيعة السطح الماز: The Nature of Adsorbent

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الممتز، ونوع المجموعة القطبية على السطح، وحجم المسام وتوزيعها على السطح فيما يتعلق بطبيعة الانتظام أو التجانس وغيابه (82)، نظراً لأن كفاءة الامتزاز تعتمد على الخصائص الفيزيائية والكيميائية وحجم الجسيمات للمادة المازة، فأن معدل الامتزاز يزداد مع انخفاض حجم الجسيمات؛ لذلك يجب تعزيز مرحلة الانتشار على سطح المادة بجزيئات أصغر، فضلاً عن جانب مهم آخر لعملية الامتزاز، ألا وهو توزيع أحجام المسام داخل الجسيمات، مما يتيح الانتقال الفعال للمواد الملوثة نحو نقطة الامتزاز (83).

5- طبيعة المادة الممتزة: The Nature of Adsorbate

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من حيث الخواص الفيزيائية، ويزداد الامتزاز مع زيادة الوزن الجزيئي، وكذلك تأثير خواصه الكيميائية من حيث وجود وغياب الجزيئات الفعالة في تكوين المادة المازة، حيث يميل سطح المادة المازة إلى امتزاز مكون أكثر قطبية من المحلول ... تزداد قدرة الامتزاز أيضًا مع زيادة تركيز المادة المازة (84) .

6- تأثير زمن الاتزان : Effect of equilibrium time

هو الوقت الذي يتم خلاله الوصول إلى التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة. أو بعبارة أخرى، الوقت الذي لا يمكن أن يقل خلاله تركيز المحلول ويمكن أن تكون هذه الأوقات ساعات وحتى أسابيع (85) .

7- تأثير المذيب : Solvent Effect

تتنافس جزيئات المذيب مع الجزيئات الذائبة في الامتزاز عملية احتلال مواقع الامتزاز الموزعة على المادة الممتزة. هذه المنافسة تعتمد على التفاعل بين المذاب والسطح الماز والسطح الماز والمذيب والتفاعل بين المذيب والمذاب؛ لذلك تكون نتيجة هذه التفاعلات أكبر مثل تفاعل المجموعات المتشابهة في القطبية.

13-1 آيزوثيرم الامتزاز : Adsorption Isotherm

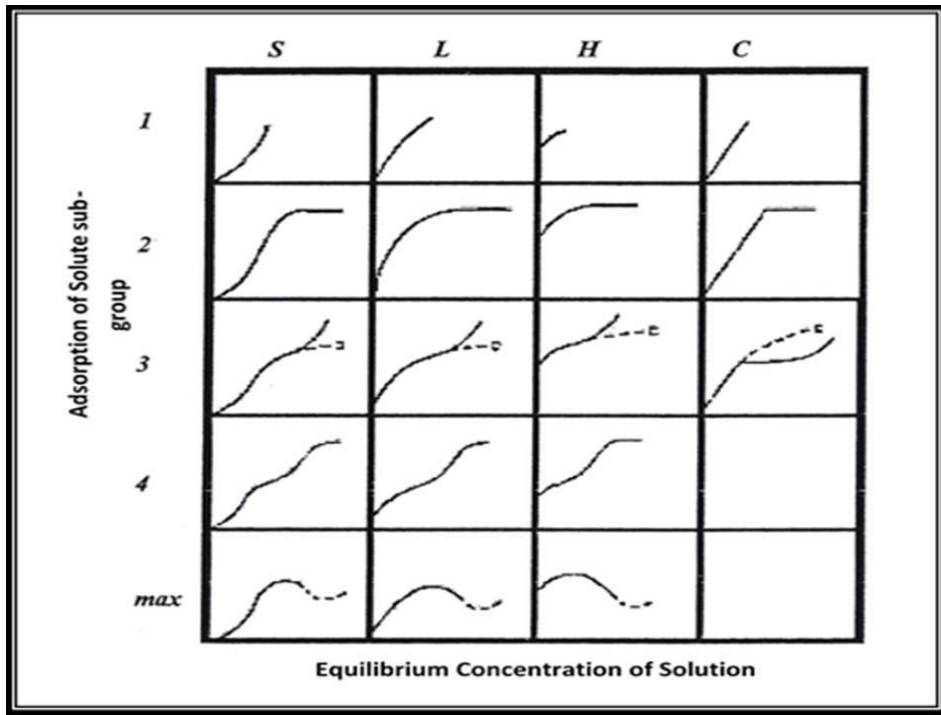
إن العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما وتركيز أو ضغط تلك المادة في حالة توازن

عند درجة الحرارة ثابتة تعطي منحنى، وهو منحنى الامتزاز أو ما يسمى آيزوثيرم الامتزاز.

صنف العالم Giles آيزوثيرم الامتزاز المواد من المحاليل الى المواد الصلبة الى اربع حالات رئيسية

(SLHC) هذه الأصناف الرئيسية تتضمن مجاميع ثانوية (1,2,3,4, max) وكما هو موضح بالمخطط

: (8-1)



الشكل (8-1): مخطط آيزوثيرم الامتزاز وفق تصنيف (Giles) (86)

حيث إن:

➤ النوع S : متساوي الامتزاز مع ميل أكبر نحو تركيز المادة الممتزة بدلالة المحلول، أي أنه

تقعر صاعد بسبب التقارب النسبي بين المادة المازة والمواد الممتزة بقوة (Van der

Waals)، ويتم إجراء هذا الأخير بتركيز منخفضة، ويكون فيه توجيه الجزيئات الممتزة على

السطح مائلا أو عموديا.

➤ النوع L : متساوي الامتزاز مع ميل أكبر نحو تركيز المادة الممتزة بدلالة بالمحلول، أي وهذا

هو التقعر الهابط، مما يشير إلى انخفاض في عدد المواقع الشاغرة للامتزاز، أي وجود

تقارب مرتفع نسبياً للمرحلة الصلبة من المادة الممتزة، أي التشبع التدريجي للمادة المازة. كما

أن الامتزاز يكون أحادي الطبقة ويكون توجيه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح

فهو خاص من نوع آيزوثيرم الامتزاز لانكماير.

➤ النوع H : أصله من النوع L ولكنه لا يبدأ من الصفر، تحدث هذه الظاهرة عندما التفاعلات

بين الممتزات وسطح المادة المازة الصلبة قوية للغاية. الذي يلاحظ في المحاليل المخففة

جدا وعند امتزاز المحاليل ذو الانجذاب العالي (High Adsorption Affinity) وعند امتزاز

الجزيئات ذو الوزن الجزيئي الكبير مثل البوليمرات.

➤ النوع C (الخطي): متساوي الامتزاز مع ميل ثابت لمادة الاختبار بالنسبة للمحلول وهذا هو

نتيجة التقسيم الثابت للمادة بين الطبقة المتوسطة والمنطقة الخارجية، أو أن عدد مواقع الماز

تظل ثابتة اثناء الامتزاز، أي يتم انشاء هذه المراكز عن طريق الامتزاز⁽⁸⁷⁾. كما أنه يدل

على احتمالية عالية لحدوث امتزاز كيميائي.

14-1 معادلة لانكماير للامتزاز : Langmuir Adsorption Equation

هو نموذج بسيط تم اقتراحه عام 1918 م من قبل (Langmuir)⁽⁸⁸⁾ وهو نموذج مناسب

لوصف امتزاز الطبقات الأحادية على الأسطح المتجانسة⁽⁸⁹⁾ حيث يدعمه عدد من الفرضيات التالية:

✚ توجد العديد من مراكز الامتزاز

✚ كل موقع من هذه المواقع يمتز عدداً من الجزيئات

✚ كل موقع من هذه المواقع له الانجذاب نفسه للشوائب في المحلول

✚ كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة



الشكل (9-1): نموذج لامتزاز Langmuir⁽⁹⁰⁾

اما معادلة لانكماير فهي:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)

C_e : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)

q_m : الكمية العظمى للمادة الممتزة (mg/g)

K_L : ثابت Langmuir

يتم أيضا تحديد خصائص أيزوثيرم لانكماير بواسطة عامل اتزان RL حيث:

$$RL = \frac{1}{1 + KLC_0}$$

إذا كان:

$R_L = 0$ تفاعل غير عكوس

$R_L < 1$ تفاعل مفضل

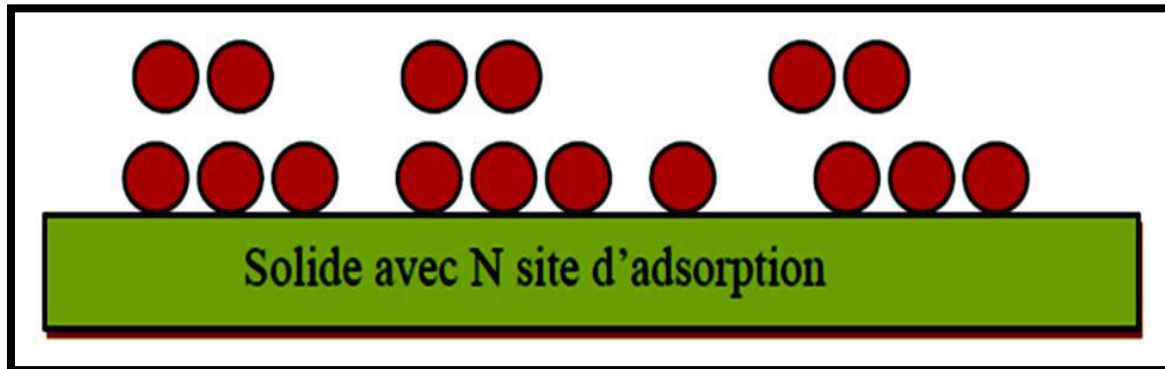
$R_L > 1$ تفاعل غير مفضل

$R_L = 1$ خطي التفاعل

15-1 معادلة فريندليش للامتزاز: *Freundlich Adsorption Equation*

تم اكتشافها من قبل Freundlich عام (1926م) وهو يعتمد على المعادلة التجريبية التالية

(91):



الشكل (10-1): نموذج لامتزاز Freundlich (92)

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

Qe: كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)

Ce: تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)

K_F: ثابت Freundlich

n: عامل عدم التجانس.

كما أنها تعتمد على الفرضيات التالية⁽⁹³⁾:

* المواقع النشطة لها مستويات مختلفة من الطاقة

* يمكن لكل مركز نشط أن يمتز جزيئات مختلفة

* لم يتم تحديد عدد المواقع النشطة

بأخذ لوغاريتم كلا الجانبين، نحصل على المعادلة الخطية (Freundlich) في الشكل أدناه:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

16-1 المادة المازة: The Absorbent:

التطور التكنولوجي الكبير وسببه من بقايا المميزات يضر الإنتاج الصناعي بالبيئة والمجتمع، مع تطور الأساليب المختلفة للتعامل مع التلوث الذي يسببه على جميع المستويات. لعبت عملية الامتزاز دوراً مهماً في هذا النوع من المعالجات. بسبب الزيادة في هذه الاستخدامات وتوسع مناطقها، فقد أصبح هناك العديد من الاستخدامات لأنواع مختلفة من المميزات. المواد المازة غير العضوية والمواد الأخرى المتاحة عضوية. تم استعمال العديد من المواد غير العضوية المصنعة⁽⁹⁴⁾ كمواد مازة، وقد تم استعمال بعض هذه المواد على الرغم من أنها مواد مازة رديئة بسبب تكلفتها المنخفضة، فقد تم العثور على مواد غير عضوية أخرى كمواد ذات وظيفة قوية جداً. تشتمل المواد غير العضوية التي وجد أنها مواد مازة جيدة على الألومينا المنشطة والسليكا والزيوليت⁽⁹⁵⁾. هناك العديد من المواد العضوية المستخدمة كمواد مازة وكولاجين (كيتين) على شكل كربون منشط وبعض البوليمرات الحيوية الطبيعية اصطناعية وطبيعية مثل السليلوز والكيتين وغيرها⁽⁹⁶⁾. تشمل الخصائص الشائعة المستخدمة للتعبير عن مستوى فعالية مادة مازة معينة ما يلي: قدرة الكولاجين المميزات (عندما يكون هناك أكثر من مكون للانتقائية وقدرة الامتزاز). ومن هنا يأتي اختيار مادة الامتصاص لتطبيق معين (قابلية إعادة التدوير) وإمكانية استعادتها يتم تعريفه من خلال عدد من الخصائص المناسبة لنظام الامتزاز، على سبيل المثال خاصية مهمة ومناسبة للمادة الممتزة يجب أن تكون المياه المستعملة في

عملية معالجة المياه اقتصادية. ولحسن الحظ فإن البولي يوريثان وأوكسيد الحديد النانوي لهم خصائصهم الخاصة كسطوح مازة وهذا يميزهم عن غيرهم في العملية، وهي مركبات فعالة للغاية وتفي بالغرض المطلوب. (97) .

17-1 الجسيمات النانوية المغناطيسية: Magnetite nanoparticles(MNPs)

الجسيمات النانوية المغناطيسية هي فئة من الجسيمات النانوية يمكن التلاعب بها باستعمال المغناطيسية. وجزئيات هذه المركبات من عنصرين والمواد المغناطيسية تشمل عادةً هذه العناصر تتكون الحديد، النيكل، والكوبلت. بينما يبلغ قطر الجسيمات النانوية أقل من 1 مايكرومتر (عادة من 1 إلى 100 نانومتر)، يتراوح قطر الكرات المجهرية الأكبر من 0.5 إلى 500 مايكرومتر. تراكمات الجسيمات النانوية المغناطيسية المكونة من عدد كبير من الجسيمات النانوية المغناطيسية المفردة التي يبلغ قطرها 50-200 نانومتر (98) .

كانت الجسيمات النانوية المغناطيسية مؤخراً محور العديد من الدراسات لأنها تتمتع بخصائص مثيرة للاهتمام يمكن استخدامها للتحفيز، بما في ذلك المحفزات القائمة على المواد النانوية، والاستهداف الطبي الحيوي والأنسجة المحددة، والبلورات الضوئية الغروية القابلة للضبط مغناطيسياً، والموائع الدقيقة، والرنين المغناطيسي، وتصوير المجال المغناطيسي. تخزين البيانات والمعالجة البيئية والسوائل النانوية والمرشحات الضوئية وأجهزة استشعار الخطأ والتبريد المغناطيسي وأجهزة الاستشعار الإيجابية⁽⁹⁹⁾.

1-17-1 المتراكبات النانوية: Composite Nanomaterials

هي مجموعة المواد التي تم الحصول عليها أثناء تصنيعها بجمع النسبة المئوية بالكتلة لحجم محدد مادة واحدة أو أكثر نظراً لمحتواها الفردي، فإنها تتفاعل مع بعضها البعض أو مع مادة أو مادة أخرى في الركيزة تؤدي إضافة بعض الخصائص إلى تبلور المادة وهدف الحصول على مركب أظهرت الجسيمات النانوية قابلية تحسن ممتازة وقدرة فائقة عالية على تحسين مادة الأساس ورفع صلابتها ومقاومتها وهذا يعتمد على نسبة الهوية مادة القالب للمترابكات.

البوليمرات النانوية المتراكبة تتألف من قوالب البوليمتر أو الفينيل إستيرز، نظراً للتطبيق الواسع والتكلفة المنخفضة، يتم تقوية القوالب بالألياف. الأنابيب النانوية الكربونية أو الطين الطبيعي أو الأنابيب النانوية الكربونية البسطة هي سبب اختيار هذا النوع من المواد النانوية هو انها خفيفة الوزن فلن تؤثر على خصائص القوالب مقابل الجسيمات النانوية فهي حساسة للرطوبة ولها مقاومة كيميائية عالية جميع الأحماض والقواعد والمذيبات في درجة حرارة الغرفة (100).

2-17-1 أكسيد الحديد النانوي: Fe_3O_4 Iron Oxide nanoparticles

على الرغم من أن العديد من أكاسيد الحديد معروفة، فإن مصطلح "أكاسيد الحديد" نموذجي يشير إلى ثلاثة أنواع: المغنتايت (Fe_3O_4) أكسيد الحديد الأسود، $\alpha-Fe_2O_3$ (الهيماتيت) و $\gamma-Fe_2O_3$ (ماجيميت) (101).

اجتذب (Fe_3O_4) من بين جميع أكاسيد الحديد أكبر قدر من الاهتمام بسبب قوته المغناطيسية

الفائقة، استنتج (Angela M.,2017) وآخرون ان اشاعة استخدام أوكسيد الحديد النانوي المغناطيسي (المغنتايت) Fe_3O_4 ومترابكاته في عملية الامتزاز نتيجة لصفاته النادرة ⁽¹⁰²⁾. على مدار العقدين الماضيين، أسفرت الأبحاث التي أجريت على Fe_3O_4 NPs على نتائج ملحوظة التقدم ليس فقط في توليف النواة المغناطيسية المتجانسة Fe_3O_4 NPs ولكن أيضًا أعداد الهياكل النانوية المتقدمة (النواة - القشرة، المركبات، الأسطح الوظيفية، إلخ) وتطبيق هذه المواد النانوية في مختلف المجالات ^(104,103). ويستعمل على نطاق واسع في التطبيقات الطبية والبيولوجية الهامة انعكاس التصوير في تكنولوجيا الرنين المغناطيسي، إصلاح الأنسجة، إزالة السموم من السوائل البيولوجية ⁽¹⁰⁷⁻¹⁰⁵⁾ وإزالة أيونات المعادن الثقيلة كسطح ماز في هذه الدراسة.

بنية المغنتايت Fe_3O_4 على هيكل مجموعة الإسبنيل معكوس المكعب الذي يتكون من مجموعة مكعبة قريبة من أيونات الاوكسيد حيث توظف جميع أيونات Fe^{2+} نصف مواقع Octahedral ويتم توزيع Fe^{3+} بالتساوي عبر مواقع Octahedral المتبقية والمواقع Tetrahedral. من خصائص هذه الدقائق ^(109,108):

1- تمتلك هذه الدقائق مساحة سطحية عالية الى نسبة الحجم, مما يمنح الجسيمات قدرة ربط عالية وتشتت جيد في المحلول.

2- منخفضة السمية

3- مستقرة كيميائياً

4- يغلف سطحه بسهولة بمواد لا عضوية، عضوية، بوليمرية.

5- عالية المغناطيسية حيث يمكن فصلها عن المحاليل الأخرى باستعمال مجال مغناطيسي خارجي دون الحاجة لاستعمال طاقة حرارية او استخدام مادة كيميائية وهذا يفيد في إعادة استخدامه مرة أخرى وهذا الاجراء يقلل من الكلفة الكلية .

6- كلفة التحضير قليلة

3-17-1 تخليق الدقائق النانوية: Synthesis of magnetite nanoparticles

هناك عدة طرق لتحضير دقائق المغنتيت (Fe_3O_4) منها طريقة السائل-الهلام

(sol-gel method)⁽¹¹⁰⁾, الترسيب الحراري (thermal decomposition)⁽¹¹¹⁾, التحلل المائي

الحراري (Hydrothermal method)⁽¹¹²⁾, وطريقة الترسيب المشترك (Co-precipitation) ,

سنحدث عن طريقة الترسيب المشترك كونها الطريقة المتبعة في هذه الدراسة.

تمكن (Daoush W.,2017) من تحضير مسحوق النانو المغنتيت عن طريق الترسيب المشترك

لأملاح الحديد في وجود حامض إيثيلين أمين تيترا أسيتيك (EDTA) باستعمال هيدروكسيد الصوديوم

كعامل ترسيب. خضع كلوريد الحديد لتفاعل تكوين معقد مع (EDTA) متبوعًا بترسيب مشترك

لمركب الحديد بالغليان لإنتاج مسحوق المغنتيت. وقد لوحظ أن مسحوق المغنتيت المنتج له شكل

جسيم كروي مع أحجام جسيمات تبلغ 30 نانومتر تقريبًا وبنية بلورية مكعبة مركزية الوجه⁽¹¹³⁾.

4-17-1 الترسيب المشترك: Co-precipitation

كطريقة مريحة وغير مكلفة، يمكن أن يلبي الترسيب الكيميائي المشترك الطلب

المتزايد على الإنتاج المباشر لمغناطيس التشتت الدقيق. من المحتمل أن تكون هذه الطريقة

هي الطريقة الكيميائية الأسهل والأكثر كفاءة للحصول على الجسيمات المغناطيسية، لأنها

توفر بديلاً منخفض الحرارة لتقنيات تخليق المسحوق التقليدية لتحضير الجسيمات النانوية

ويمكن التحكم في الحجم جيدًا عن طريق الطلاء السطحي المناسب، يمكن أن ينتج الترسيب

المشترك جسيمات دقيقة ، أكاسيد فلزية مفردة عالية النقاء، تنتج كميات متواضعة من

الجسيمات النانوية⁽¹¹⁴⁾ ، تحتوي أكاسيد الحديد على نسب سطح إلى حجم كبيرة ومن ثم

طاقة سطحية عالية⁽¹¹⁵⁾ ، ويمكن أن يؤدي الترسيب المشترك إلى توليد مواد دقيقة الجزيئات

من أكاسيد فلزية عالية النقاء دفعة واحدة ، تحضير متواضع للجسيمات النانوية⁽¹¹⁶⁾ ،

ولكن مع إمكانية التحكم السمة الرئيسة لهذه العملية هي أن توزيع حجم الجسيمات يمكن أن يكون محدودًا ، كما ان نسبة السطح إلى حجم كبير ومن ثم طاقة سطحية عالية؛ لذلك فإنها تميل إلى التجمع لتقليل طاقتها السطحية⁽¹¹⁷⁾، فضلاً عن ذلك، فإن MNPs غير المنظمة نشطة كيميائياً للغاية وعرضة للأكسدة في وجود الأكسجين (خاصة المغنيتيت)، مما يؤدي إلى فقدان الخصائص المغناطيسية والتشتت؛ لذلك من الضروري تطوير استراتيجيات حماية نشطة للحفاظ على استقرار هذه NPs من خلال توفير الربط السطحي المناسب⁽¹¹⁸⁾. كما هو الحال مع البوليمرات المستخدمة في هذه الدراسة، يؤدي تراكم البلورات الصغيرة أثناء التخليق إلى تكوين جزيئات كبيرة الحجم، حقق (Nesztor D.,2013) في تأثير جزيئات المغنيتيت الناتجة عن الترسيب على امتزاز

الأحماض مثل حامض الستريك (CA) وحامض الهيوميك (HA) وحامض الغاليك (GA) ، التي تم اشتقاقها أساساً من دراسات الامتزاز لهذه الأحماض. تتناقص الأحماض مع زيادة التركيز من

ناحية، وتتأثر المحاليل الحمضية بتركيز الحامض في المحلول، حيث لا يتأثر الرقم الهيدروجيني

للبيئة المائية بهذه القيمة فقط⁽¹¹⁹⁾.

قامت (Maria E.,2020) وآخرون بتجميع جزيئات أكسيد الحديد النانوية في وقت قصير ثم

تغطيتها بـ β -cyclodextrin (β -CD) بواسطة الميكروويف بمساعدة الترسيب المشترك؛ مقارنة كتلة

هذه الجسيمات النانوية بجودة الجسيمات النانوية التي تم تصنيعها عن طريق تحسين الترسيب

المشترك. تتمثل المزايا الرئيسية لطريقة تخليق الميكروويف في تقليل وقت التفاعل والتسخين المنتظم

(120).

18-1 الهدف من البحث: The Aims of study

تتضمن هذه الرسالة العديد من الأهداف:

1- تحضير مركبات الأزو بطريقة ملح الديازونيوم

- 2- تحضير أوكسيد الحديد النانوي عالي المغناطيسية Fe_3O_4 بطريقة الترسيب المشترك.
- 3- تحضير ممتزات بوليمرية محتوية على مجاميع الأزو.
- 4- تطعيم البوليمرات المحضرة أعلاه بأوكسيد الحديد النانوي وبنسب مزج مختلفة (2:1، 1:2، 1:1).
- 5- تطبيق هذه الممتزات المحضرة في إزالة العناصر من محاليلها المائية وثم دراسة مختلف العوامل التي تؤثر على كفاءة الامتزاز مثل الدالة الحامضية والتركيز الابتدائي وزمن الاتزان ودرجة الحرارة.
- 6- دراسة آيزوتيرم الامتزاز من خلال نموذجين وهما لانكماير وفريندليش.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

1-2 المواد الكيميائية: Chemical Materials

Sec.	Substance	Formula	Molecular weight (g /mol)	Purity %	Country product	Company
1	2-Naphthol	C ₁₀ H ₈ O	144.17	%95	China	OEM
2	Sodium hydroxide	NaOH	40.00	%98	INDIA	THOMAS BAKER
3	Hydrochloric Acid	HCl	36.4609	%37	England	ROMIL-SA
4	Chloroform	CHCl ₃	119.430	%99	UK	GCC
5	Sodium nitrite	NaNO ₂	68.9952	%99	England	B.D.H
6	P-phenylenedia mine	C ₆ H ₈ N ₂	108.1408	%99	UK	Fisher Chemical
7	Ethanol absolute	C ₂ H ₅ OH	46.07	%99.9	UK	ROMIL-SA
8	Methylene di phenyl di amine	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	198.26	%99	UK	HEXION Responsible chemistry
9	Diphenyl methane di isocyanate	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	250.2517	%99.5	China	Industry Engineering Co.,Ltd
10	Lead nitrate	Pb(NO ₃) ₂	331.2098	%99	China	Hunan Sincere Chemicals Co.,Ltd

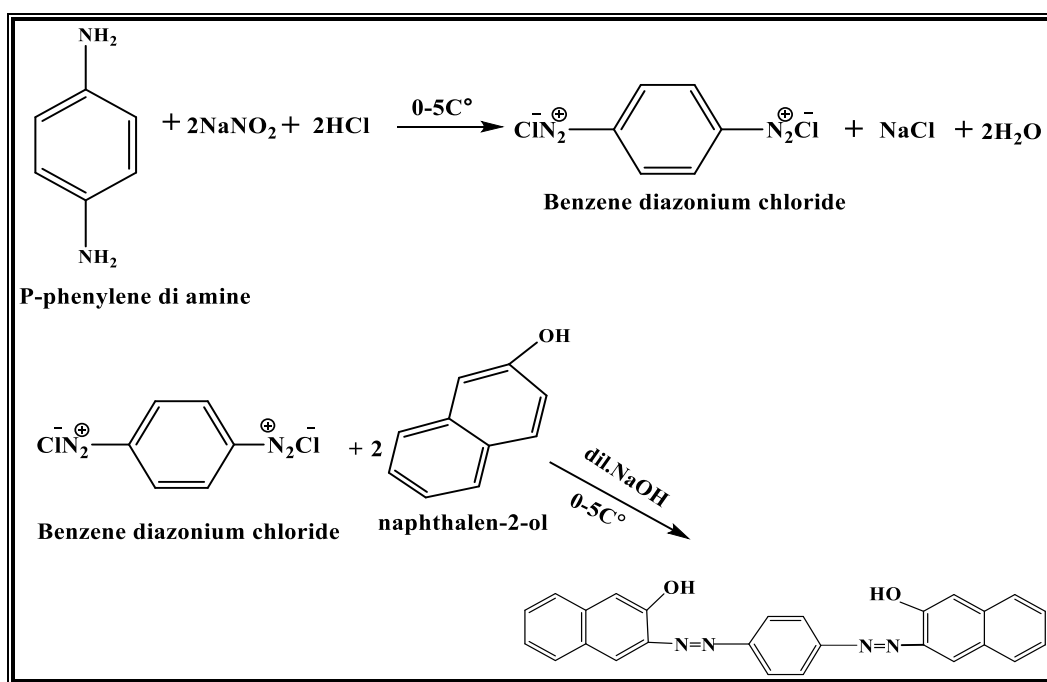
11	Chromium nitrate	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.148	%99	INDIA	CDH
12	Cadmium nitrate	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	308.4	%99	China	Jinan Future Chemical Co.,Ltd.
13	Nickel nitrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.03	%98	INDIA	CDH
14	Cobalt nitrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.03	%99	INDIA	THOMAS BAKER
15	Ferric chloride anhydrous	FeCl_3	162.21	%97	INDIA	THOMAS BAKER
16	Ammonium ferrous sulfate hexahydrate	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.14	%99	INDIA	CDH
17	Ammonium hydroxide	NH_4OH	35.00	%98	China	Shijiazhuang Xinlongwei Chemical Co., Ltd
18	Methanol	CH_3OH	32.0417	%99.9	China	Xilong Scientific
19	N,N-Dimethyl Form amide	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	73.09	%99	INDIA	CDH

Equipment's and Apparatus المستخدمة: 2-2 الأجهزة المستخدمة:

NO.	Name Instrumental	Model	Source and Country
1	Melting point	SMP11	Stuart, UK
2	Sensitive electronic balance	0.0001g~0.1g	WORNER LAB, China
3	Laboratory Oven	WR-20	Co, .Ltd. China
4	Hot plate with Magnetic stirrer	MSH-420	BOSCO, Germany
5	ORBITAL SHAKER	HY-2	Changzhou Kaihang Instrument, China
6	Flame atomic absorption spectroscopy	AI 1200	Aurora, UK
7	X-ray Diffraction	PW1730	Philips., Holands
8	FT-IR spectrophotometer	1800	Shimadzu, Japan
9	Bath sonicator	WHC-A10H	Daihan Scientific, China
10	Water Bath, 11L	YCW-04M	Yohmai, France
11	Field emission scanning electronic microscope (FESEM)	MIRA III	TESCAN, Czech
12	Transmission electronic microscope (TEM)	TechaiTM G2 F20	FEI , USA
13	TGA&DSC	STAPT1000	Pekin Elmer, UK
14	Zeta Potential	ZEN3600	Zeta size Nano, UK

3-2 تحضير صبغة الأزو مشتقة من بارا فنلين داي امين: Preparation of azo**dye derivative from para-phenylenediamine**

تم إذابة (1.00g) (0.01mole) من P-phenylene di amine في (10.00ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز بعدها تم إضافة (10.00ml) من الماء المقطر مع التحريك بدرجة حرارة من (0-5 C°)، وتم تحضير محلول بإذابة (1.104g) (0.02 mole) من نترات الصوديوم في (8ml) من الماء المقطر مع التحريك بدرجة حرارة من (0-5 C°)، وتم إضافة نترات الصوديوم المحضر الى P-phenylene di amine المحضر ببطيء لتكوين ملح الديازونيوم مع المحافظة على درجة حرارة المحلول ⁽¹²¹⁾، و تم تحضير محلول اخر بإذابة (2.3042g) (0.02mole) من بيتا نافثول في (16ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% مع التحريك بدرجة حرارة من (0-5 C°)، و إضافة ملح الديازونيوم ببطيء مع التحريك المستمر الى المحلول المحضر ليتكون محلول بشكل رغوة ذات لون احمر غامق ويترك المحلول في الثلج لمدة 15 دقيقة في درجة حرارة 5 (0- C°)، و يرشح فيتكون راسب لونه احمر غامق بعدها أعيدت بلورته باستخدام الايثانول للحصول عليه بنقاوة عالية كما في المخطط (1-2) . وقيست درجة انصهاره وكانت (118-116C°) وتم تشخيصه بمطيافية (FTIR).



المخطط (1-2): تحضير الأزو المشتق من P-phenylene di amine

4-2 تحضير صبغة الأزو مشتقة من مثلين داي فنيل داي امين: dye

Preparation of azo derivative from Methylene diphenyl diamine

تم إذابة (1.58g) (0.01mole) من Methylene diphenyl diamine في (10.00ml)

من حامض الهيدروكلوريك المركز بعدها تم إضافة (10.00ml) الماء المقطر مع التحريك بدرجة

حرارة من (0-5 C°)، وتم تحضير محلول بإذابة (1.104g) (0.02 mole) من نترات الصوديوم في

(8ml) من الماء المقطر مع التحريك بدرجة حرارة من (0-5 C°)، ثم اضفناه الى المحلول المحضر

سابقا ببطيء لتكوين ملح الديازونيوم مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول⁽¹²²⁾ ، وتم تحضير محلول

اخر بإذابة (2.304g) (0.01mole) من بيتا نافثول في (16ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم

10%

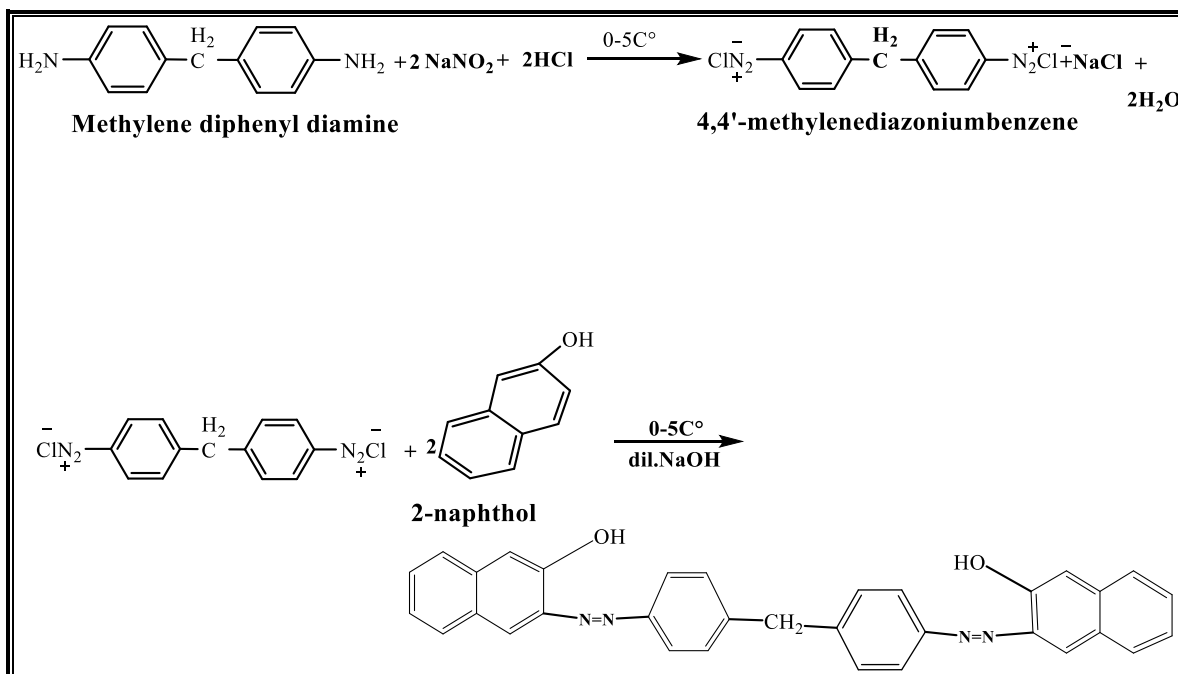
مع التحريك بدرجة حرارة من (0-5C°)، وتم اضافة ملح الديازونيوم المحضر ببطيء مع التحريك

المستمر ليتكون محلول بشكل رغوة ذات لون احمر ويترك في الثلج لمدة 15 دقيقة في درجة حرارة

(0-5C°)، ثم يرشح فيتكون راسب احمر بعدها أعيدت بلورته باستخدام الايثانول للحصول عليه بنقاوة

عالية كما في المخطط (2-2). وقيست درجة انصهاره فكانت (124-122C°)، وتم تشخيصه

بمطيافية (FTIR).



المخطط (2-2): تحضير الأزو المشتق من Methylene diphenyl diamine

5-2 بلمرة الأزو المحضر من بارافنلين داي امين مع مثلين داي ازو سيانات: Azo

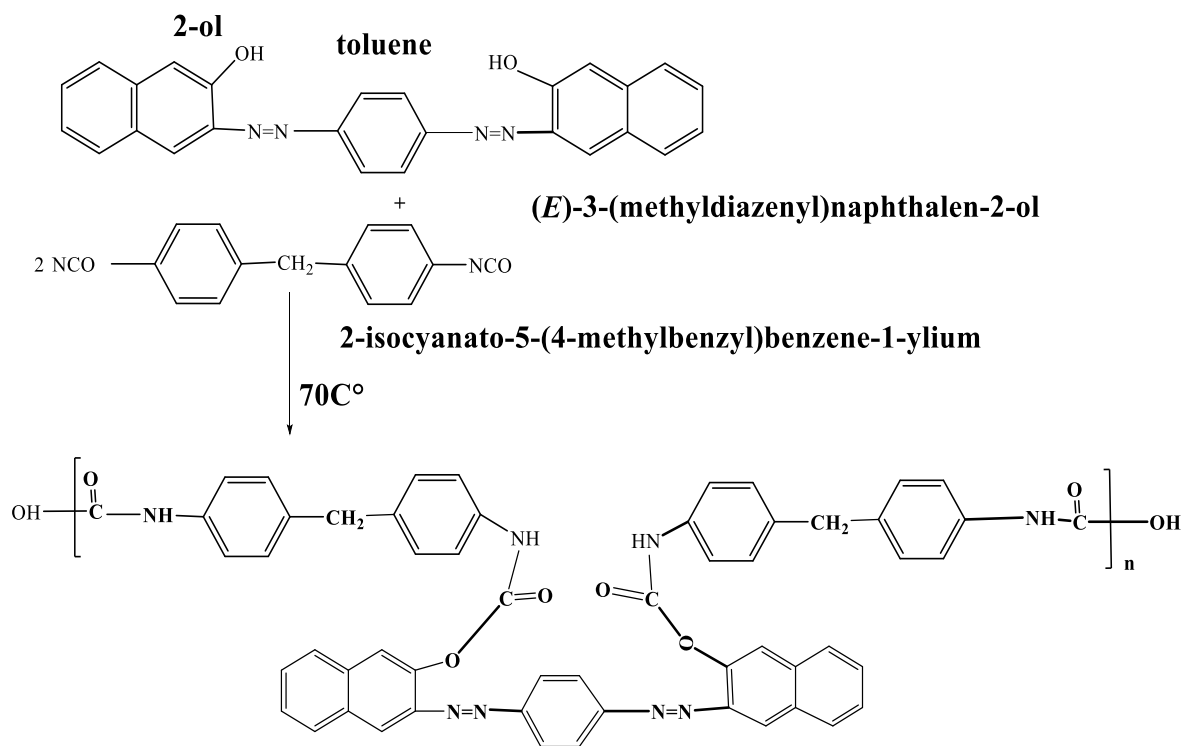
polymerization from P-phenylene di amine with methylene di azo cyanate (MDI)

اخذ (0.25g) (1.00mole) من الأزو المحضر في الفقرة (2-3) وذوب في (15ml) من

الكلوروفورم، واضيف (1g) (2.00mole) من MDI، وُضِعَ المزيج لمدة نصف ساعة، وتم وضعه

في بيكر وترك مدة 24 ساعة بدرجة حرارة المختبر، ثم وضع في فرن درجة حرارته 70° لمدة 3-4

ساعات لإكمال عملية التصلب⁽¹²³⁾ كما في المخطط (2-3).

3-(2λ²-diazenyl)naphthalen-

المخطط (3-2) تحضير المركب Polyurethan-1

2-6 بلمرة الأزو المحضر من مثلين داي فنيل داي امين مع مثلين داي ازو سيانات:

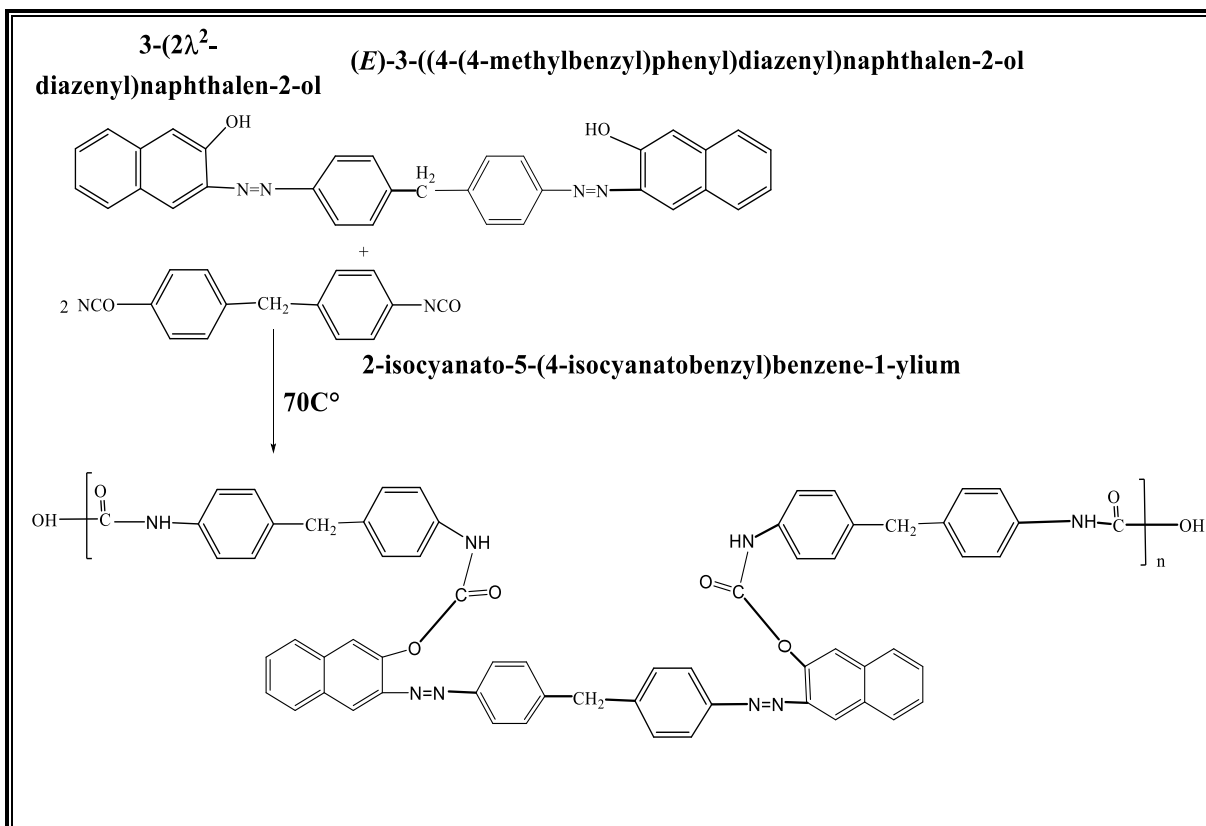
Azo polymerization from Methylene diphenyl diamine with methylene di azo cyanate (MDI)

اخذ (0.25g) (1.00mole) من الأزو المحضر في الفقرة (2-4) وذوب في (15ml) من

الكلوروفورم، واضيف (1g) (2.00mole) من MDI، وُصعد المزيج لمدة نصف ساعة، تم وضعه

في بيكر ويترك مدة 24 ساعة بدرجة حرارة المختبر، ثم وضع في فرن درجة حرارته 70° لمدة 3-4

ساعات لإكمال عملية التصلب⁽¹²³⁾.



المخطط (3-2) تحضير المركب Polyurethan-2

7-2 تحضير المحاليل القياسية ومحاليل اخرى: Preparation of Standard

Solutions

1-7-2 تحضير المحلول القياسي لأيون Pb²⁺:

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Pb²⁺ بتركيز (1000 ppm) وذلك بإذابة (1.5985gm)

من ملح Pb(NO₃)₂ في (1L) من الماء اللايوني وذلك ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير

سلسلة من التراكيز المخففة من الايون وبمدى من التراكيز تتراوح بين (300-100ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر اللايوني.

2-7-2 تحضير المحلول القياسي لأيون Cr^{+3} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Cr^{+3} بتركيز (1000ppm) وذلك بإذابة (7.6957gm) من ملح $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ في (1L) من الماء اللايوني ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير سلسلة من التراكيز المخففة من الايون وبمدى من التراكيز تتراوح بين (300-100ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر اللايوني.

3-7-2 تحضير المحلول القياسي لأيون Cd^{+2} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Cd^{+2} وذلك بإذابة (2.7435gm) من ملح Cd $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ في (1L) من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000ppm) ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير سلسلة من التراكيز المخففة من الايون وبمدى من التراكيز تتراوح بين (300-100ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر اللايوني.

4-7-2 تحضير المحلول القياسي لأيون Co^{+2} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Co^{+2} بتركيز (1000ppm) وذلك بإذابة (4.9383gm) من ملح $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في (1L) من الماء اللايوني ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير سلسلة من التراكيز المخففة من الايون وبمدى من التراكيز تتراوح بين (300-100ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر اللايوني.

5-7-2 تحضير المحلول القياسي لأيون Ni^{+2} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Ni^{+2} بتركيز (1000 ppm) وذلك بإذابة (4.9585gm) غرام من ملح $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في (1L) من الماء اللايوني وذلك ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير سلسلة من التراكيز المخففة من الايون وبمدى من التراكيز تتراوح بين (300 -100ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر اللايوني.

6-7-2 تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم: Prepare a sodium hydroxide solution

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم وذلك بإذابة (10gm) من (NaOH) في (100ml) من الماء المقطر لتحضير محلول بتركيز 10% وتحضير محلول اخر من (NaOH) بتركيز (0.1M) وذوب في (100ml) من الماء المقطر اللايوني .

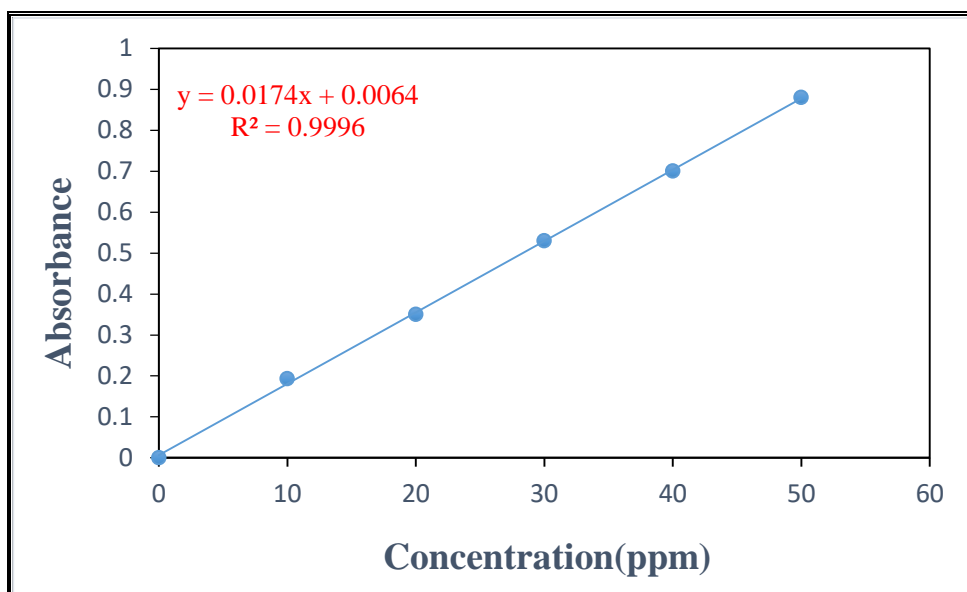
7-7-2 تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك: Prepare hydrogen chloride solution

تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.1M) وذلك بأخذ (0.8 ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم أكمل الحجم إلى (100ml) من الماء المقطر.

8-2 تعيين منحنى المعايرة القياسي: *Determination of Calibration Curve*

1-8-2 منحنى المعايرة لأيون الرصاص : Calibration curve of Pb (II)

لغرض تعيين منحنى المعايرة القياسي لأيون الرصاص خُضرت سلسلة من المحاليل القياسية (0-60ppm) من ايون الرصاص وقيست المحاليل المحضرة باستعمال جهاز الامتصاص الذري الذي سجلت فيه قيم الامتصاصية (Absorbance) للمحاليل المحضرة، ورسم قيم الامتصاصية مقابل التراكيز للحصول على منحنى المعايرة القياسي كما في المخطط (2-5)، وجرى إيجاد تركيز ايون الفلز عند التوازن في الراشح في المحلول بجهاز الامتصاص الذري.



المخطط (2-5): منحنى المعايرة القياسي لأيون الرصاص

2-8-2 منحنى المعايرة لأيون الكروم : Calibration curve of Cr (III)

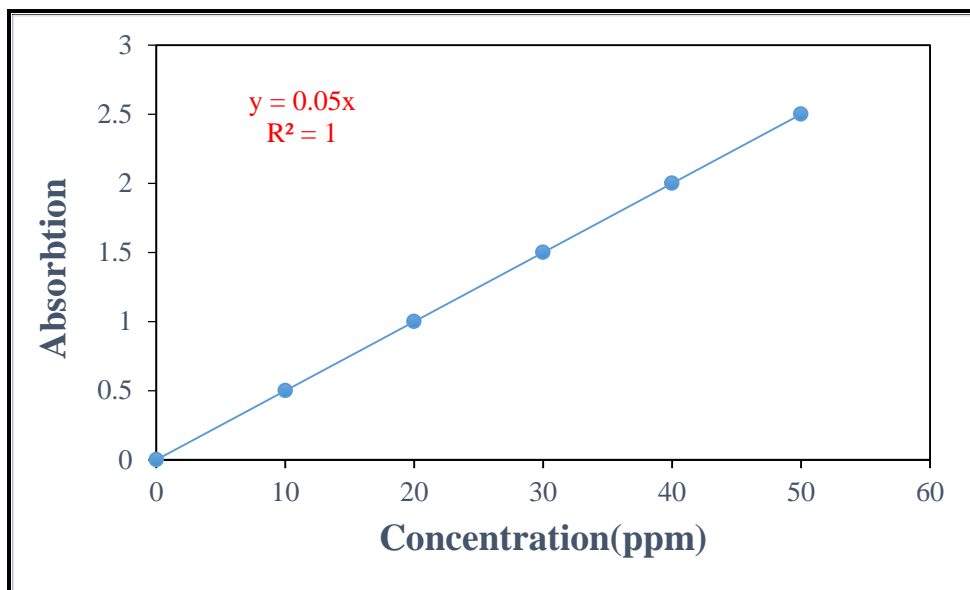
لغرض تعيين منحنى المعايرة القياسي لأيون الكروم خُضرت سلسلة من المحاليل القياسية

من ايون الكروم وقيست المحاليل المحضرة باستعمال جهاز الامتصاص الذري الذي

سجلت فيه قيم الامتصاصية (Absorbance) للمحاليل المحضرة، ورسم قيم الامتصاصية مقابل

التراكيز للحصول على منحنى المعايرة القياسي كما في المخطط (2-6)، وجرى إيجاد تركيز ايون

الفلز عند التوازن في الراشح في المحلول بجهاز الامتصاص الذري.



المخطط (2-6): منحنى المعايرة القياسي لأيون الكروم

3-8-2 منحنى المعايرة لأيون الكاديوم : Calibration curve of Cd (II)

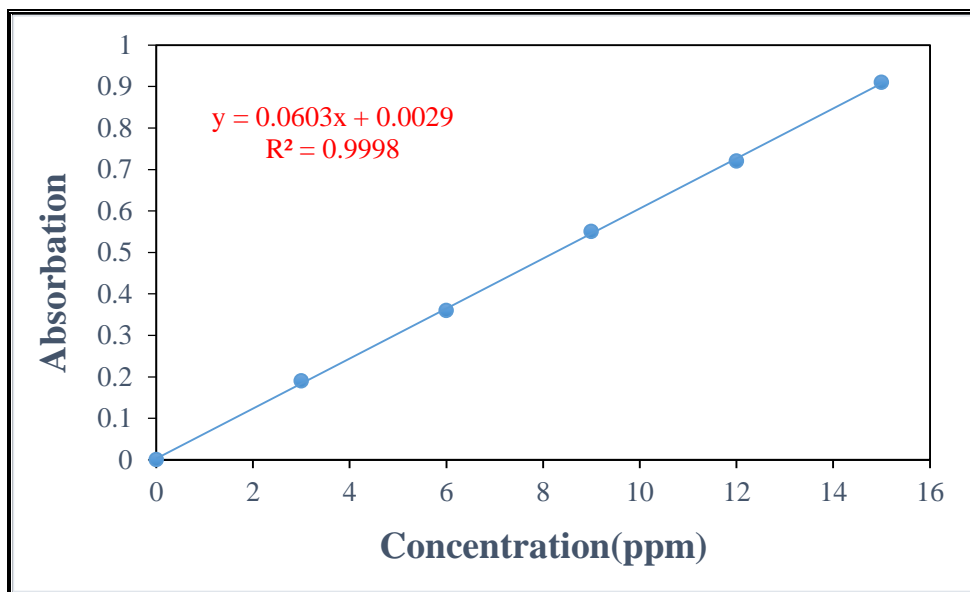
لغرض تعيين منحنى المعايرة القياسي لأيون الكاديوم حُضرت سلسلة من المحاليل القياسية

(0-16ppm) من ايون الكاديوم وقيست المحاليل المحضرة باستعمال جهاز الامتصاص الذري الذي

سجلت فيه قيم الامتصاصية (Absorbance) للمحاليل المحضرة، ورسم قيم الامتصاصية مقابل

التراكيز للحصول على منحنى المعايرة القياسي كما في المخطط (2-7)، وجرى إيجاد تركيز ايون

الفلز عند التوازن في الراشح في المحلول بجهاز الامتصاص الذري.



المخطط (2-7): منحنى المعايرة القياسي لأيون الكاديوم

4-8-2 منحنى المعايرة لأيون الكوبلت : Calibration curve of Co (II)

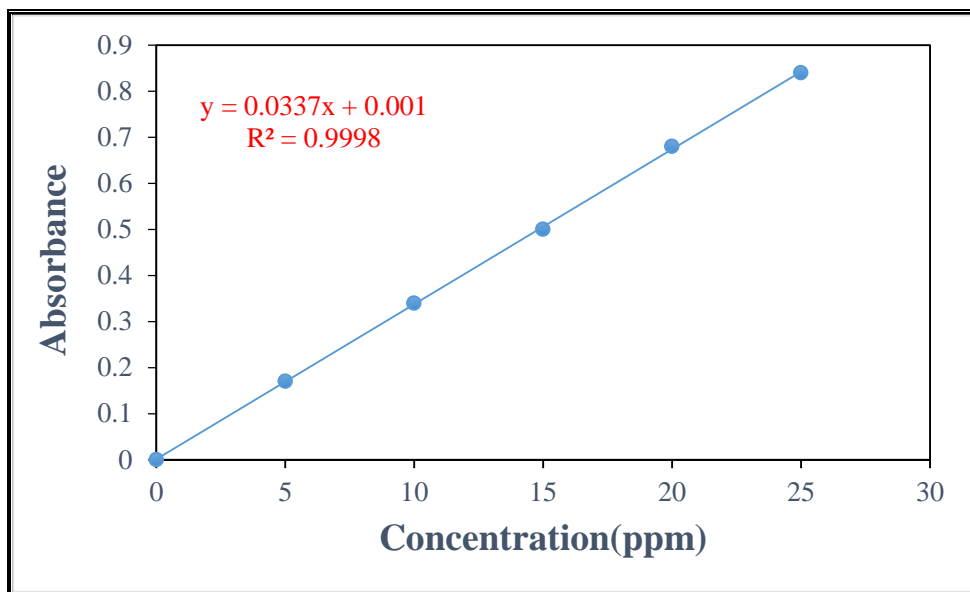
لغرض تعيين منحنى المعايرة القياسي لأيون الكوبلت حُضرت سلسلة من المحاليل القياسية

(0-30ppm) من ايون الكوبلت وقيست المحاليل المحضرة باستعمال جهاز الامتصاص الذري الذي

سجلت فيه قيم الامتصاصية (Absorbance) للمحاليل المحضرة، ورسم قيم الامتصاصية مقابل

التراكيز للحصول على منحنى المعايرة القياسي كما في المخطط (2-8)، وجرى إيجاد تركيز ايون

الفلز عند التوازن في الراشح في المحلول بجهاز الامتصاص الذري.



المخطط (2-8): منحنى المعايرة القياسي لأيون الكوبلت

5-8-2 منحنى المعايرة لأيون النيكل : Calibration curve of Ni (II)

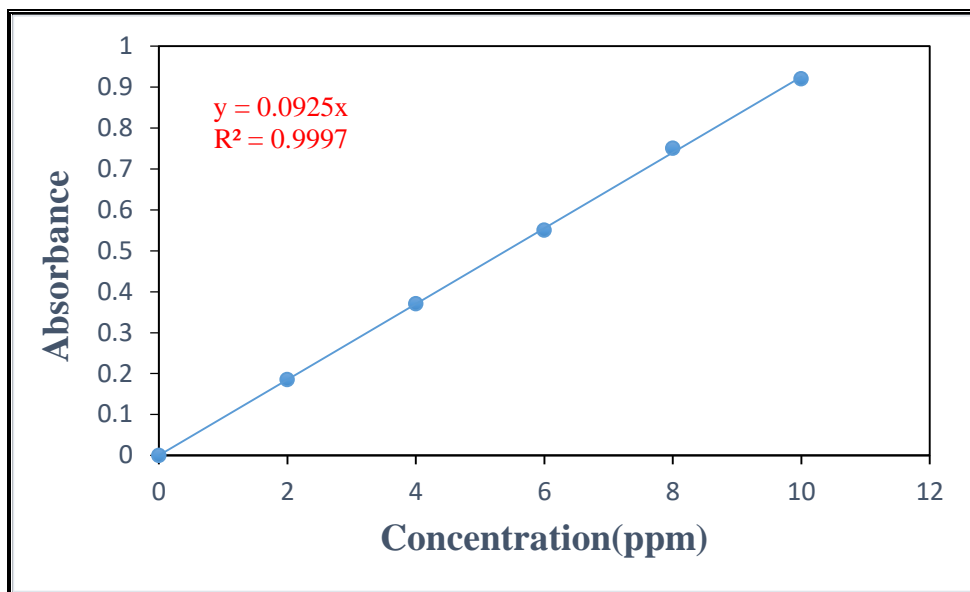
لغرض تعيين منحنى المعايرة القياسي لأيون النيكل حُضرت سلسلة من المحاليل القياسية

(0-12ppm) من ايون النيكل وقيست المحاليل المحضرة باستعمال جهاز الامتصاص الذري الذي

سجلت فيه قيم الامتصاصية (Absorbance) للمحاليل المحضرة، ورسم قيم الامتصاصية مقابل

التراكيز للحصول على منحنى المعايرة القياسي كما في (2-9)، وجرى إيجاد تركيز ايون الفلز عند

التوازن في الراشح في المحلول بجهاز الامتصاص الذري.



الشكل (2-9): منحنى المعايرة القياسي لأيون النيكل

9-2 تحضير اوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي: Synthesis of Magnetic

Nanoparticles (Fe_3O_4)

حُضرت دقائق الحديد النانوية المغناطيسية بواسطة الترسيب المشترك Co-

Precipitation, لأيونات الحديد Fe^{+3} والحديدوز Fe^{+2} مع محلول هيدروكسيد الامونيوم،

حسب المعادلة ادناه:



في هذه الطريقة تم اذابة 10mmol (1.6220 gm) من كلوريد الحديدك اللامائي (FeCl_3) و 5 mmol (1.9608 gm) من كبريتات الحديدوز الامونياكية $[(\text{NH}_4)_2 (\text{FeSO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ في (150ml) من الماء المقطر اللايوني (deionized water), بدورق سعة 500 ml مع التحريك المستمر لهذا المحلول باستعمال جهاز الرج المغناطيسي (Hot plate with Magnetic Stirrer) مع التسخين لدرجة حرارة 90C° , حيث تم الترسيب الكيميائي لدقائق الحديد النانوي المغناطيسي (Fe_3O_4) عند إضافة 50ml من محلول 32% هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH على شكل قطرات مع التحريك المستمر الى ان تصل الدالة الحامضية الى 10.0-10.5, وعند تشكل دقائق ال Fe_3O_4 نلاحظ تغير لون المحلول من اللون البني الى الأسود الغامق وتكون راسب اسود من دقائق الحديد النانوي المغناطيسي وتم فصل هذا الراسب باستعمال مغناطيس خارجي حيث تم تجميع دقائق ال Fe_3O_4 المتكونة عند قاع البيكر الملاصق للمغناطيس فيما بقي لون المحلول فوقه شفافاً دلالة على اكتمال عملية الترسيب، ثم فصل الراسب عن الراشح بواسطة عملية الصب (Decantation) وبمساعدة المغناطيس الخارجي وغسل بواسطة 10% من الماء المقطر اللايوني والميثانول عدة مرات الى ان تم التخلص من الزيادة من محلول هيدروكسيد الامونيوم، بحيث أصبحت الدالة الحامضية لماء

الغسل متعادلة، ثم تم ترشيح الراسب المتكون باستعمال ورقة ترشيح ذات مسامات صغيرة وجفف

الراسب الناتج بوضعه في فرن بدرجة 50°C لمدة 4 ساعات (125,124).

10-2 تطعيم بولي يوريثان 1- على سطح جسيمات الحديد النانوية المغناطيسية:

Grafting a polyurethane1 (PU) polymer on the surface of magnetic iron nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$)

تم تطعيم بولي يوريثان بمادة أوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4) المحضر في الفقرة (8-2)

بنسبة وزنية معينة وذلك لمزجه مع الأزو المحضر في الخطوة (3-2) بنسبة (1:1,1:2,2:1)، حيث

يذاب كلاهما بمذيب الكلوروفورم بمقدار (30ml) خلال المزج، ثم وضع المزيج في جهاز الموجات

فوق الصوتية (Bath Sonicator) لمدة ساعة فيصبح المزيج متجانساً بتداخل الأزو مع أوكسيد

الحديد النانوي (Fe_3O_4)، ثم تضاف مادة (MDI) بكمية متساوية لكمية الأزو الممتزج مع مادة النانو أعلاه ويوضع المزيج في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة نصف ساعة لتجانس مزيج مكونات البوليمر المتكون مع مادة (Fe_3O_4) , وبتطهير المذيب يجف الراسب ذو لون بني محمر ولاكتمال عملية البلمرة يوضع الراسب في الفرن بدرجة حرارة (50C°) مدة ثلاث ساعات ثم ترفع الى (C°) 100 مدة ساعتين لاكتمال عملية التصلب , تم التأكد بفعل المغناطيس من امتزاج دقائق النانو مع البوليمر واخذ المزيج للقياسات (IR,TEM,FESEM, Zeta potential).

11-2 تطعيم بولي يوريثان -2 على سطح جسيمات الحديد النانوية المغناطيسية:

Grafting a polyurethane2 (PU) polymer on the surface of magnetic iron nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$)

تم تطعيم بولي يوريثان بمادة أوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4) المحضر في الفقرة (8-2)

وذلك لمزجه مع الأزو المحضر في الخطوة (4-2) بنسبة (1:1,1:2,2:1) وزنية، حيث يذاب كلاهما

بمذيب الكلوروفورم بمقدار (30ml) خلال المزج، ثم وضع المزيج في جهاز الموجات فوق الصوتية (Bath Sonicator) لمدة ساعة لغرض تجانس المزيج بفعل تداخل الأرو مع أكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4)، ثم تضاف مادة (MDI) بكمية متساوية لكمية الأرو الممتزج مع مادة النانو ويوضع المزيج في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة نصف ساعة فيصبح المزيج متجانساً بين مكونات البوليمر المتكون مع مادة (Fe_3O_4)، وبتطهير المذيب يجف الراسب ذو لون بني محمر ولاكتمال عملية البلمرة يوضع الراسب في الفرن بدرجة حرارة ($50C^\circ$) مدة ثلاث ساعات ثم ترفع الى (C°) 100 مدة ساعتين اكتمال عملية التصلب، تم التأكد بفعل المغناطيس من امتزاج دقائق النانو مع البوليمر واخذ المزيج للقياسات (IR, TEM, FESEM, Zeta potential).

12-2 العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز: The Factors Influencing on

Adsorption

1-12-2 تأثير التركيز الابتدائي: Effect of initial ion Concentration

حُضرت محاليل مختلفة من (Ni (II) ، Co (II) ، Cd (II) ، Cr (III) ، Pb (II) ؛ كانت التراكيز الأولية على النحو التالي 100،150،200،250،300 ، حيث اخذ (0.025gm) من المزيجين (Fe₃O₄-PU1,PU2) وذلك بأخذ دوارق مخروطية سعة (50ml) توضع فيها (50ml) من المحاليل المائية لأيونات العناصر الثقيلة (Pb,Cr,Cd,Co,Ni) وبعدها تم وضع الدوارق المخروطية في جهاز (Shaker) بسرعة (200) دورة / دقيقة في مدة 24 ساعة بعدها رُشح المزيج وأخذ الراشح للقياس بجهاز الامتصاص الذري (Atomic absorption) لايجاد التركيز المتبقي (Ce).

2-12-2 تأثير زمن الاتزان: Effect of Equilibrium Time

تم تقدير زمن الاتزان بين المادة الممتزة (ايونات العناصر الثقيلة) والسطح الماز (النانو و البوليمر) بنسبة (2:1) وذلك بتثبيت التركيز الابتدائي ووزن المادة المازة (0.025gm) من المزيجين (Fe₃O₄-PU1,PU2) ، وذلك بأخذ دوارق مخروطية سعة (50ml) توضع فيها (50ml) من المحاليل المائية لأيونات العناصر الثقيلة (Pb,Cr,Cd,Co,Ni) بتركيز ابتدائي ثابت (250 ppm) لعنصر الرصاص ، (150ppm) لعنصر الكروم ، (150ppm) (للنانو والبوليمر 200ppm) ، (250ppm) لعنصر الكوبلت ، (250ppm) لعنصر النيكل وبعدها تم وضع الدوارق المخروطية في جهاز (Shaker) بسرعة (200) دورة / دقيقة في مدى زمني بين (10-100دقيقة) بالنسبة لعناصر الرصاص ، الكروم ، الكاديوم ، النيكل ، اما الكوبلت بمدى (10-120دقيقة) بعدها رُشح المزيج وأخذ

الراشح للقياس بجهاز الامتصاص الذري (Atomic absorption) لايجاد التركيز المتبقي (Ce).

3-12-2 تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز : Effect of pH on the Adsorption

تمت دراسة الدالة الحامضية للعناصر المطلوبة في الدراسة وذلك بتثبيت التركيز الابتدائي لكلا المزيجين والزمن المثالي لكلا المزيجين حيث أخذ (0.025gm) من المزيجين (Fe_3O_4 -PU1,PU2) بنسبة (2:1) وبتراكيز ثابتة (250 ppm) لعنصر الرصاص , (150ppm) لعنصر الكروم , (150ppm) لعنصر الكاديوم (Fe_3O_4 -PU2 ل 200ppm) , (250ppm) لعنصر الكوبلت , (250ppm) لعنصر النيكل, بحجم (50ml) عند قيم دالة حامضية مختلفة (2-8) لعناصر الرصاص والنيكل , (3-9) لعناصر الكروم ،الكاديوم ،الكوبلت وتم تنظيم الدالة الحامضية باستخدام محلول مخفف من (0.1M) لكلا من HCl و NaOH. ومن ثم قياس الدالة الحامضية باستعمال جهاز الاس الهيدروجيني (PH-meter) وقياس التركيز المتبقي باستخدام جهاز (Atomic absorption) ورسم العلاقة بين نسبة الازالة والدالة الحامضية لمعرفة مدى تأثيرها على عملية الامتزاز .

4-12-2 تأثير درجة الحرارة في الامتزاز : Effect of Temperature on the Adsorption

تم دراسة تأثير درجات الحرارة على عملية الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة عند (300K) (Fe_3O_4 -PU1,PU2) بنسبة (2:1) وبتثبيت جميع الظروف من التركيز الابتدائي والزمن والدالة الحامضية , (303K,310K 318 K,325 K,333K) لأيونات العناصر الثقيلة على السطوح المازة (Fe_3O_4).

وتم دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز لكل عنصر مذكور في الدراسة على السطوح المازة (Fe₃O₄-PU1), (Fe₃O₄-PU2) .

13-2 تعيين أيزوثيرم الامتزاز: Determination of Adsorption Isotherms

لإيجاد ايزوثيرم الامتزاز من خلال تحضير تراكيز مختلفة من المزيجين (Fe₃O₄-)

PU1,PU2 ضمن المدى (300-100mg/L) أضيف (50ml) في سلسلة من محاليل العناصر

الثقيلة الى (0.025 gm) من مادة النانو مع البوليمر 1 بنسبة 2:1 ومادة النانو مع البوليمر 2

المحضر في الفترتين (10-2)(11-2) بوصفهم مواد مازة ووضعت هذه المحاليل في جهاز

الهزاز (Shaker) وضبط سرعته (200) دورة / دقيقة وكان زمن الاتزان لعنصر الرصاص (60

min)، وزمن الاتزان لعنصر الكروم (30 min)، وزمن الاتزان لعنصر الكاديوم (45 min)،

وزمن الاتزان لعنصر الكوبلت (120 min)، وزمن الاتزان لعنصر النيكل (60 min)، وبعدها تم

فصل الراسب عن الرائق تم قياس امتصاصية المحاليل الرائقة بمطيافية الامتصاص الذري ومن معرفة

قيم الامتصاص عين التركيز عند الاتزان من منحنى المعايرة الشكل (1-2) ثم إيجاد كمية المادة

الممتزة من المعادلة ادناه⁽¹²⁶⁾:

$$Q_e = \frac{V_{sol}(C_o - C_e)}{m}$$

حيث أن : V_{sol}: الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

C_o : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

C_e : التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)

m : وزن المادة المازة (g)

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g)

لإيجاد نسبة الازالة (%R) حسب المعادلة التالية⁽¹²⁷⁾ :

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

Results

&

Discussion

1-3 تشخيص الأشعة تحت الحمراء : Infrared analysis (FTIR)

طيف FTIR لمركب الأزو المحضر من بارا فنلين داي امين في الفقرة (2-3) يظهر المجاميع الفعالة. إذ يظهر طيف المركب قمة امتصاص قوية عريضة عند تردد (3452cm^{-1}) stretching يدل على وجود مجموعة (OH) التابعة لمركب (2-naphthole) الداخل في تركيب المركب الناتج⁽¹²⁶⁾. في حين ان ظهور قمة عند تردد (1643cm^{-1}) تعود الى مجموعة (N=N) العائدة لمجموعة الأزو⁽¹²⁷⁾ وكذلك قمتي امتصاص عند (1539cm^{-1})، (1512cm^{-1}) متداخلتين عائدة لتداخل مجموعتي (C=N) (stretching) بين مجموعة الأزو والحلقة الأروماتية , وكذلك حزمة بمدى ($1110-1330\text{ cm}^{-1}$) يمكن ان تعزى الى bending (O-H,C-O) وظهور قمة عند تردد (812cm^{-1}) تعزى لمجموعة (C=C) الأروماتية (bending)⁽¹²⁸⁾ كما في المخطط (1-3).

طيف FTIR لمركب الأزو المحضر من مثلين داي فنيل داي امين في الفقرة (2-4) يظهر المجاميع الفعالة. إذ يظهر طيف المركب قمة امتصاص عند تردد (3444cm^{-1}) (stretching) تعود الى مجموعة (OH) التابعة للمادة الأولية بيتانافثول الداخلة في تكوين المركب. وأيضا ظهرت حزمة عند قمة (3028 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-H) الأروماتية. كما اظهر الطيف امتصاص

عند قمة (2916 cm^{-1}) المتماثلة stretching ، (2843 cm^{-1}) غير المتماثلة a stretching تعود الى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_2)، وظهور قمة bending عند (1384 cm^{-1}) عائدة الى مجموعة (CH_2) الأليفاتية. كما ظهرت قمة امتصاص عند تردد (1620 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C=C) العائدة للحلقة الأروماتية وكذلك حزمة امتصاص ل (C=C) عند (983 cm^{-1}) bending مما يدل ان المركب متعدد الاروماتي، ظهرت قمة قوية حادة عند (1504 cm^{-1}) تدل على مجموعة ($\text{N}=\text{N}$)⁽¹²⁹⁾ وظهور قمة عند (1207 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-N)⁽¹³⁰⁾ واختفاء حزمة امتصاص عند تردد (3000-3500 cm^{-1}) العائدة لمجموعة (N-H) كما في المخطط (2-3).

طيف FTIR لمركب (1- Polyurethane) المحضر في الخطوة (2-5) يظهر المجاميع الفعالة. إذ يظهر طيف المركب قمة عند تردد (3375 cm^{-1}) stretching تعود الى مجموعة (N-H) التابعة لبولي يورثان (NHCOO) مع اختفاء قمة (OH) عند تردد (3400 cm^{-1}) العائدة لمركب الأزو الداخلى في التفاعل. أيضا ظهرت قمة عند تردد (3032 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-H) الأروماتية وكذلك ظهور قمة امتصاص bending عند تردد (821 cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C=C) هذا يدل أن المركب اروماتي ,كما اظهر الطيف قمة امتصاص عند تردد (2904 cm^{-1}) المتماثلة

stretching (2850cm^{-1}) غير المتماثلة a stretching تعود الى مجموعة (C-H) الأليفاتية
 (CH_2)، كما ظهرت قمة bending لمجموعة (C-H) عند تردد (1307cm^{-1}). ظهور قمة قوية
 لتمدد متماثل عند تردد (2276cm^{-1}) تدل على وجود مجموعة أيزوسيانات (NCO) (131) التابعة
 لبولي يورثان كما وجود قمة امتصاص عند (1708cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O)، وكذلك ظهور
 قمة امتصاص عند (1500cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=C) متداخلة مع القمة عند تردد
 (1411cm^{-1}) تعزى مجموعة الأزو (N=N) وظهور قمة عند تردد (1200cm^{-1}) تعود الى مجموعة
 (C-N) وظهور قمة عند تردد (1006cm^{-1}) الدالة على مجموعة (C-O-O) (132) كما في المخطط
 (3-3).

طيف FTIR لمركب (2- Polyurethane) المحضر في الخطوة (6-2) يظهر المجاميع
 الفعالة. إذ يظهر طيف المركب حزمة عند تردد (3410cm^{-1}) stretching تعود الى مجموعة ()
 (N-H) التابعة لبولي يورثان (NHCOO). أيضا ظهرت قمة عند تردد (3047cm^{-1}) تعود الى
 مجموعة (C-H) الأروماتية وكذلك ظهور قمة امتصاص bending عند تردد (817cm^{-1}) تعود الى

الاصرة ($C=C$) هذا يدل ان المركب اروماتي، كما اظهر الطيف قمة امتصاص متسعة وضعيفة عند تردد (2908cm^{-1}) غير المتماثل وكذلك (2837cm^{-1}) المتماثل تعود الى مجموعة ($C-H$) الأليفاتية (CH_2) ، كما ظهرت حزمة bending لمجموعة ($C-H$) عند تردد (1300cm^{-1}) . ظهور قمة قوية لتمدد متماثل عند تردد (2272cm^{-1}) تدل على وجود مجموعة أيزوسيانات التابعة لبولي يورثان كما وجود قمة امتصاص قوية عند (1747cm^{-1}) تدل على مجموعة ($C=O$) وعريضة بسبب التاصر الهيدروجيني، كما ظهرت قمة عند تردد (1172cm^{-1}) الدالة على مجموعة ($C-O-O$)، وكذلك ظهور قمة امتصاص عند (1537cm^{-1}) قوية تعزى الى مجموعة ($N=N$) وظهرت قمة عند (1222cm^{-1}) تعود الى مجموعة ($C-N$) ⁽¹³³⁾ كما في المخطط (4-3).

طيف FTIR لمركب أوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4 NPs) المحضر في الفقرة (8-2) اظهر حزم عند ($3618-3402\text{cm}^{-1}$) تعود الى التمدد الاتساعي للاصرة ($O-H$) الناتجة عن جزيئات الماء المقطر اللايوني الممتصة من قبل النموذج عند غسله به ⁽¹³⁴⁾ ، وكذلك وجدت حزمة عند ($445,574\text{sh cm}^{-1}$) تعود الى الاصرة ($Fe-O$) أي يشير الى تمدد اتساعي للمعدن مع ذرة الاوكسجين في موقع رباعي السطوح (Tetrahedral) والموقع ثماني السطوح (Octahedral).

يمثلان (stretching و bending) وهذا ينطبق على الدراسات السابقة (135-136) كما في المخطط (5-3).

طيف FTIR لمركب أكسيد الحديد النانوي (Polyurethan1+Fe₃O₄ NPs) المحضر

في الفقرة (2-10) اظهر الطيف حزمة ضعيفة في موقع (3410 cm⁻¹) تعود الى مجموعة (OH) وهذه الاصرة ضعيفة بسبب ارتباطه امتزاجه مع البوليمر كون الارتباط فيزيائي بسبب قوى فاندرفالز، كذلك ضعف الاصرة (N=C=O) في موقع (2260 cm⁻¹) نتيجة اتحاد النانو مع البوليمر، ايضا ظهرت بعض الحزم عند (497, 559 cm⁻¹) تعود الى الاصرة (Fe-O) عند المواقع (Tetrahedral) و (Octahedral)⁽¹³⁷⁾ كما في المخطط (3-6).

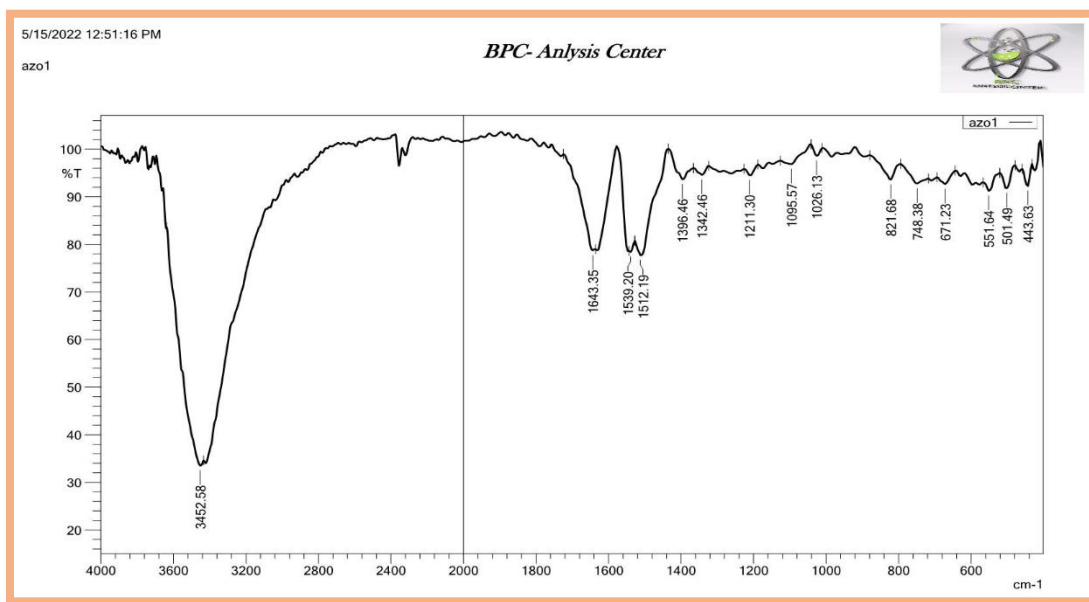
طيف FTIR لمركب أكسيد الحديد النانوي (Polyurethan2+Fe₃O₄ NPs) المحضر

في الفقرة (2-11) نلاحظ اختفاء الحزم بين (3300-3500) العائدة للمجموعتين الفعالتين (O-N) عند (583, 451 cm⁻¹ sh, s) والحزمتين (Fe-O) عند المواقع (Tetrahedral) و (Octahedral) نتيجة التمدد الاهتزازي للاصرة Fe-O وهي من خواص

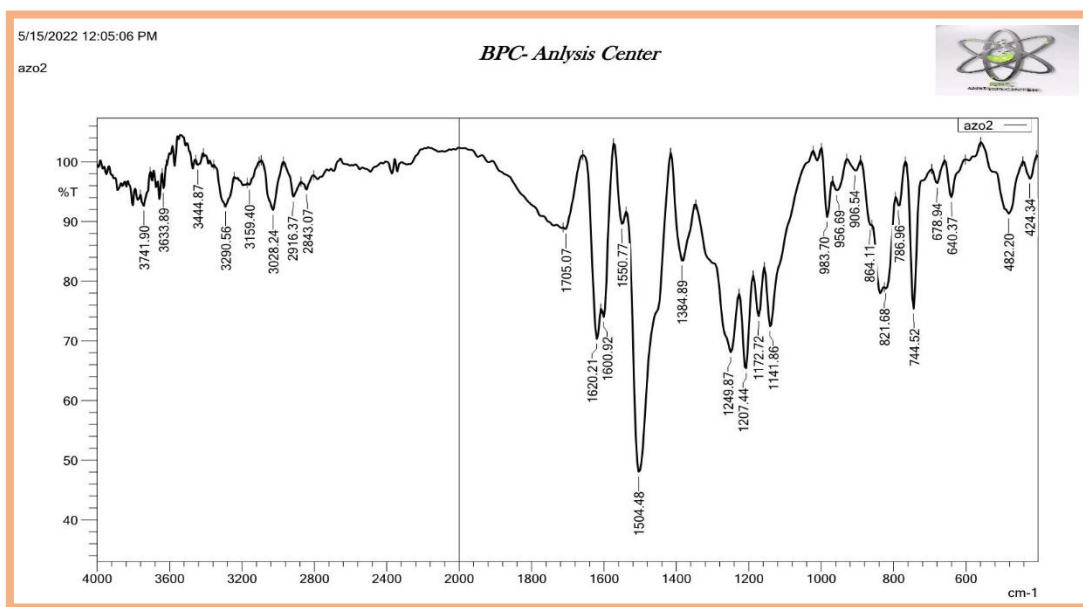
أوكسيد المعدن⁽¹³⁸⁾ وضعف الاصرة (2260cm^{-1}) الخاصة بالمجموعة الفعالة ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) هذا يدل ارتباط المركب النانوي بالبوليمر كما في المخطط (7-3).

جدول (1-3): المجاميع الفعالة لمركبات الأزو والبوليمر وأوكسيد الحديد النانوي

<i>Wavenumber (cm-1)</i>	<i>Assignment groups</i>
3452	O-H
3375	N-H
3028	C-H aromatic
2916	C-H (-CH ₂) Asymmetry
2843	C-H (-CH ₂) Symmetry
2276	(N=C=O) Isocyanate
1708	C=O stretching
1620	C=C aromatic stretching
1537-1504	(N=N) stretching azo
1300	C-H bending alkanes
1200	C- N stretching
1172	C- O -O
812	C=C bending out of plan
574,455	Fe-O stretching out of plane

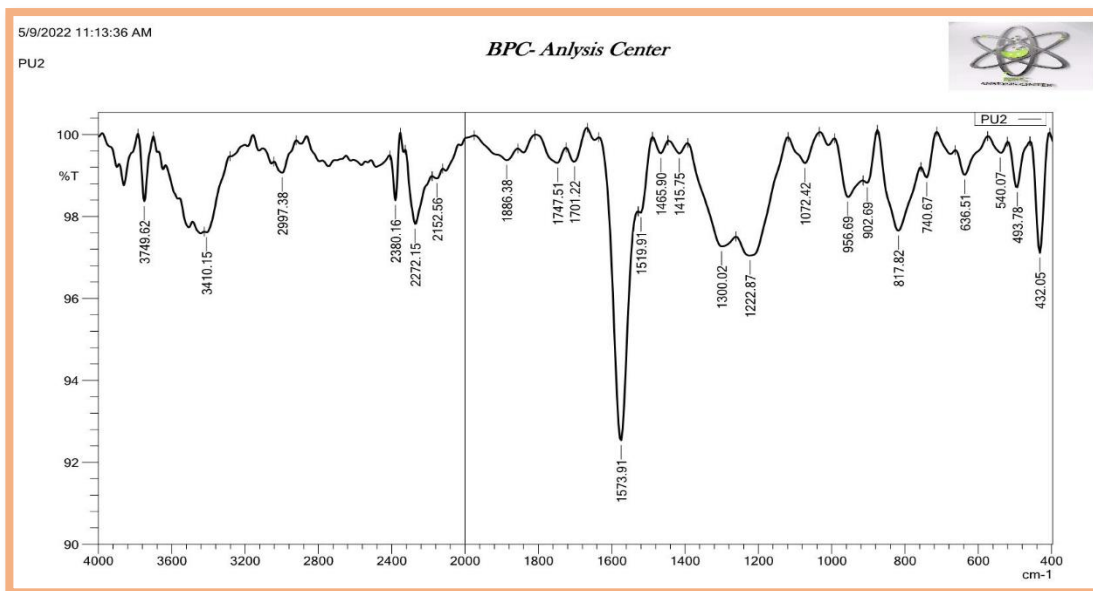


المخطط (1-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب P-phenylene di amine الأزو المحضر من المخطط (1-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب

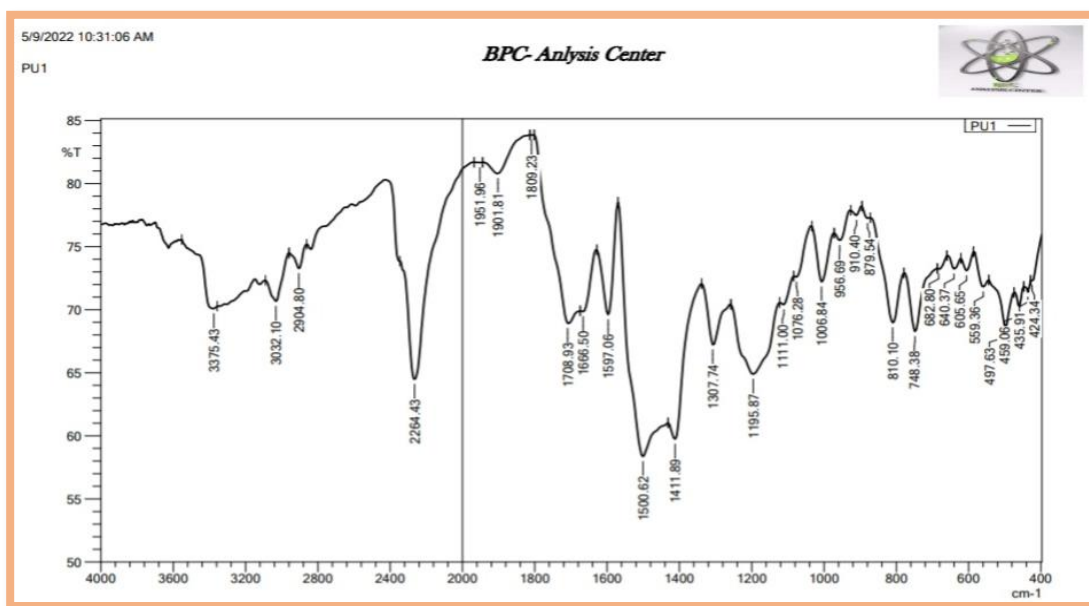


المخطط (2-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الأزو المحضر من Methylene diphenyl

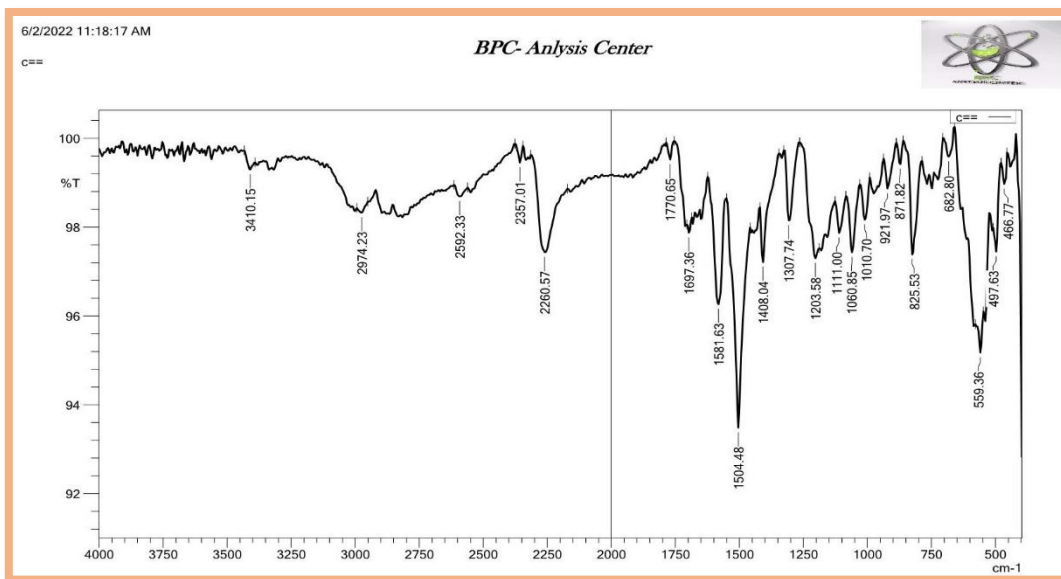
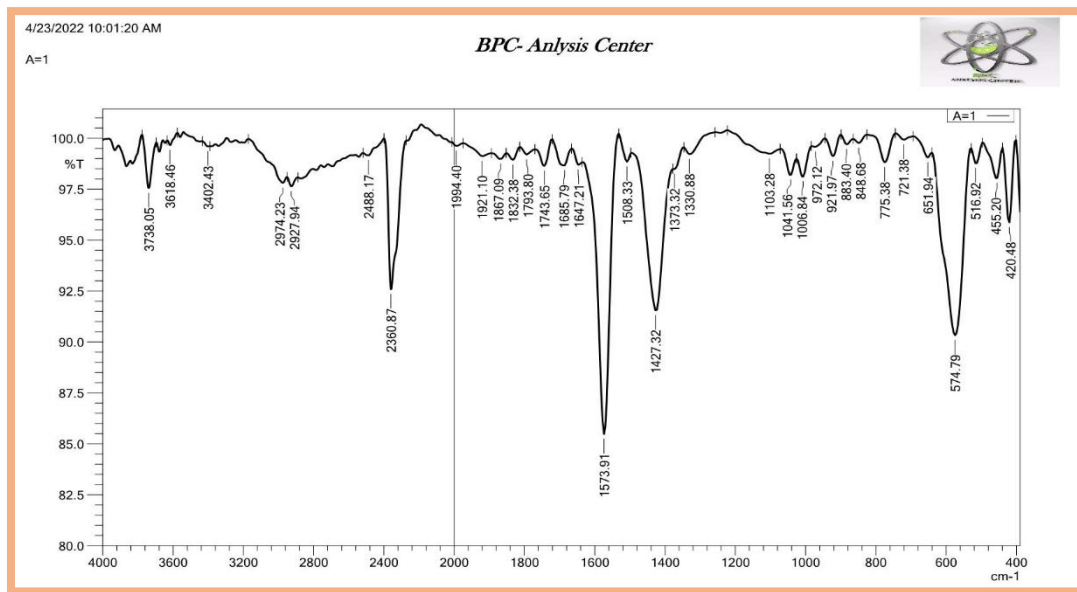
diamine



المخطط (3-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب Polyurethan-1

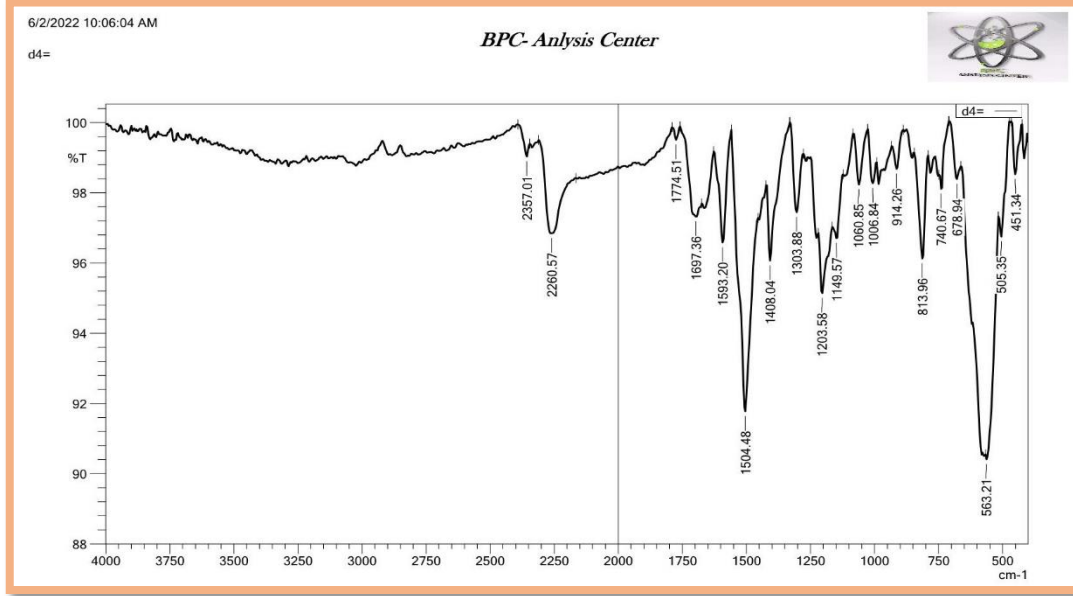


المخطط (4-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب Polyurethan-2



المخطط (3-5): طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب Fe_3O_4 MNPs

المخطط (3-6): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (Fe_3O_4 MNPs -PU1) بنسبة وزنية (1:2)



المخطط (7-3): طيف الاشعة تحت الحراء للمركب (Fe_3O_4 MNPs –PU2) بنسبة وزنية (2:1)

3-2 التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية: X-ray diffraction

(XDR) analysis

جهاز حيود الاشعة السينية المستخدم في هذه الدراسة من نوع (HAOYUAN Dx-2700B)

(Dandong) وتستعمل حزمة اشعاع من طيف Cu-K α بطول موجي (0.15406 nm) وطاقة

مقدارها (30KV) بتيار (20mA)، وبمدى زاوي من ($\theta=102-80$) كما هو مبين في المخطط (3-

(8)، حيث يمثل طيف حيود الأشعة السينية للنموذج المدروس وهو أكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4

NPs، إذ نلاحظ من الشكل أن المركب أعطى ثمانية قمم تشخيصية في المواقع $(2\theta=35.427^\circ)$

$(30.0202^\circ, 37.0263^\circ, 43.0023^\circ, 47.0360^\circ, 53.1882^\circ, 56.8475^\circ, 62.4540^\circ)$ ، وأن نمط

الحيود في الشكل (3-8) يبين النقاء الكامل والتبلور المتعدد للنموذج وأن التركيب البلوري للنموذج هو

(Cubic)⁽¹³⁹⁾، حيث تتوافق المعلومات أعلاه مع الكارت القياسي- (JCPDS File card) No.01

، وتم حساب حجم الحبيبات (crystal size) باستخدام معادلة (Debye-

Scherrer) وتعطى بالعلاقة التالية:

$$D = (K * \lambda) / (\beta * \cos(\theta))$$

D: الحجم البلوري ، K : ثابت شيرر ويساوي (0.9)

λ : الطول الموجي (nm) لمصدر اشعاع حيود الأشعة السينية

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

θ : زاوية اشعاع حيود الأشعة السينية بوحدة Radians

والقيم الناتجة عند تطبيق هذه المعادلة في الجدول (2-3) , وتم حساب معدل حجم الحبيبات للمركب

Fe_3O_4 NPs وكان بحدود (15.7nm)⁽¹⁴⁰⁾ كما في المخطط (8-3).

أيضا القيم الناتجة عند تطبيق هذه المعادلة في الجدول (3-3) , وتم حساب معدل حجم الحبيبات

(crystal size) للمركب (Fe_3O_4 - PU1) باستخدام معادلة (Debye- Scherrer) المذكورة سابقا

وكان بحدود (28.4nm)⁽¹⁴¹⁾ كما في المخطط (10-3).

أيضا القيم الناتجة عند تطبيق هذه المعادلة في الجدول (4-3) , وتم حساب معدل حجم

الحبيبات (crystal size) للمركب وتم حساب معدل حجم الحبيبات (crystal size) للمركب

(Fe_3O_4 - PU2) باستخدام معادلة (Debye- Scherrer) المذكورة سابقا وكان بحدود

(24.07nm)⁽¹⁴²⁾ كما في المخطط (11-3).

الجدول (2-3): قيم معادلة ديبي- شيرر للمركب النانوي (Fe_3O_4)

2 theta (2θ) (degree)	FWHM (β) (degree)	d-spacing(A)	Theta (θ) (radians)	β (radian)	D (nm)	D average (nm)
30.0202	0.48253	2.9742	15.0101	0.008	17.0534	15.7811
35.4272	0.50288	2.5317	17.7136	0.01	16.5914	
37.0263	0.50741	2.4259	18.5315	0.009	16.5202	
43.0023	0.68664	2.1016	21.5011	0.012	12.4405	
53.1882	0.64412	1.7206	26.59410	0.011	13.7982	
56.8475	0.54846	1.6183	28.4237	0.010	16.4762	
62.4540	0.54685	1.4858	31.2270	0.010	16.9944	

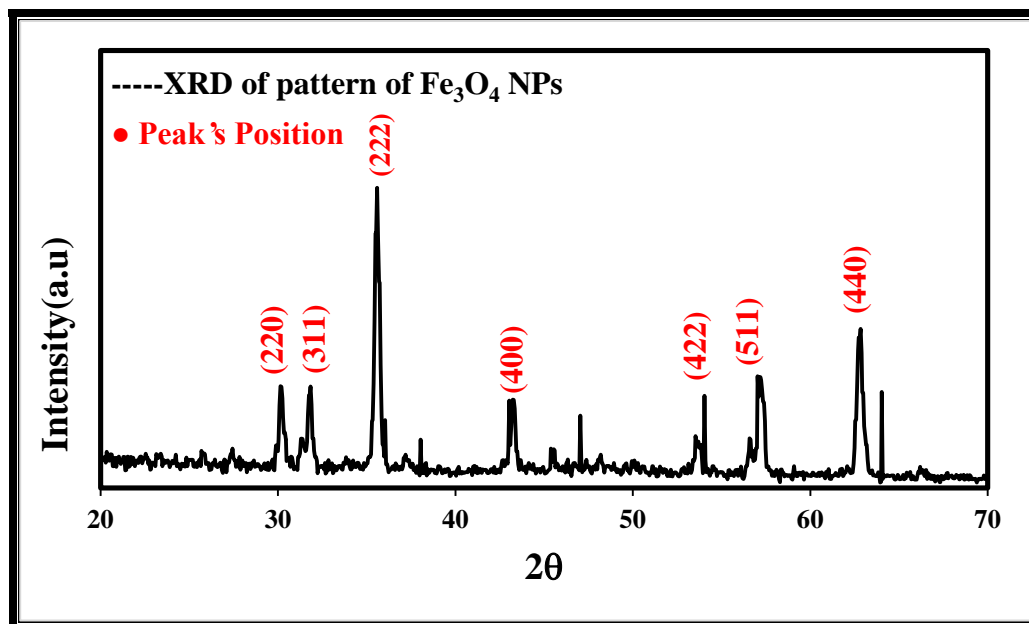
الجدول (3-3): قيم معادلة ديبياي - شيرر للمركب النانوي ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)

2 theta (2θ) (degree)	FWHM (β) (degree)	d- spacing(A)	Theta (θ) (radians)	β (radian)	D (nm)	D average (nm)
30.202800	0.295200	2.95913	0.5268	0.005	28.2967	28.4488
31.791810	0.246000	2.81476	0.5546	0.004	35.5523	
35.537140	0.344400	2.52623	0.6199	0.006	23.5006	
43.264880	0.246000	2.09124	0.7547	0.004	35.5006	
45.559390	0.295200	1.99111	0.7947	0.005	28.2967	
57.148470	0.246000	1.61184	0.9969	0.004	35.5523	
62.775680	0.344400	1.648021	1.0950	0.006	23.5006	
74.273540	0.492000	1.27698	1.2956	0.008	17.5511	

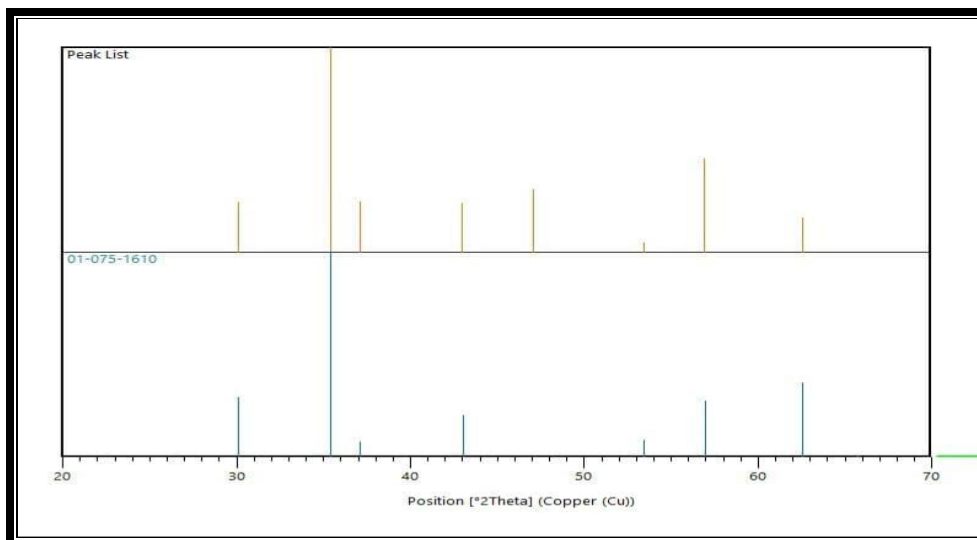
الجدول (3-4): قيم معادلة ديبي- شيرر للمركب النانوي (Fe₃O₄-PU2)

2 theta (2θ) (degree)	FWHM (β) (degree)	d- spacing(A)	Theta (θ) (radians)	β (radian)	D (nm)	D average (nm)
30.234580	0.246000	2.95609	0.5274	0.0042	33.8180	24.0745
31.806890	0.295200	2.81346	0.5548	0.0051	27.7308	
35.617690	0.295200	2.52070	0.6213	0.0051	27.7308	
43.337720	0.295200	2.08789	0.7560	0.0051	27.7308	
45.689940	0.295200	1.98573	0.7970	0.0051	27.7308	
53.673490	0.295200	1.70769	0.9989	0.0051	27.7308	
57.261870	0.393600	1.60891	1.0960	0.0068	20.6946	
62.830290	0.344400	1.47906	1.2448	0.0060	23.5006	
71.359330	1.180800	1.32179	1.3163	0.0205	6.7636	
74.366320	0.393600	1.27561	1.2972	0.0068	20.6946	
75.461400	0.393600	1.25980	1.3163	0.0068	20.6946	

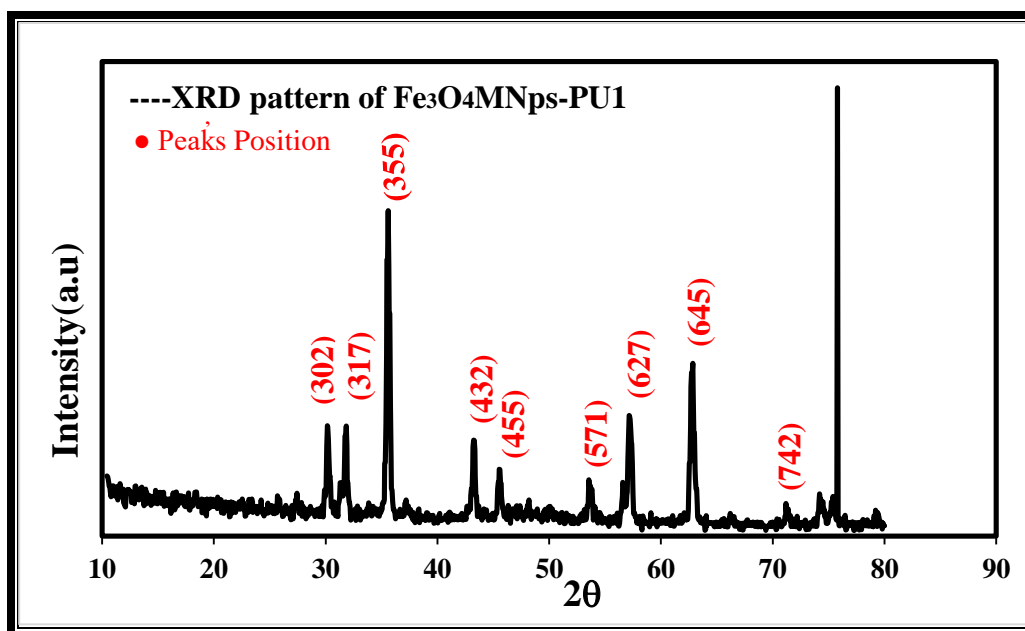
Name and formula	Crystallographic parameters
Iron Oxide Fe_3O_4	Crystal system: Cubic a: 8.3940 b: 8.3940 c: 8.3940 { Crystal latic constants } Alpha(°): 90.000 Beta(°): 90.000 Gamma(°): 90.000 { The angle between the crystal lattice constants }



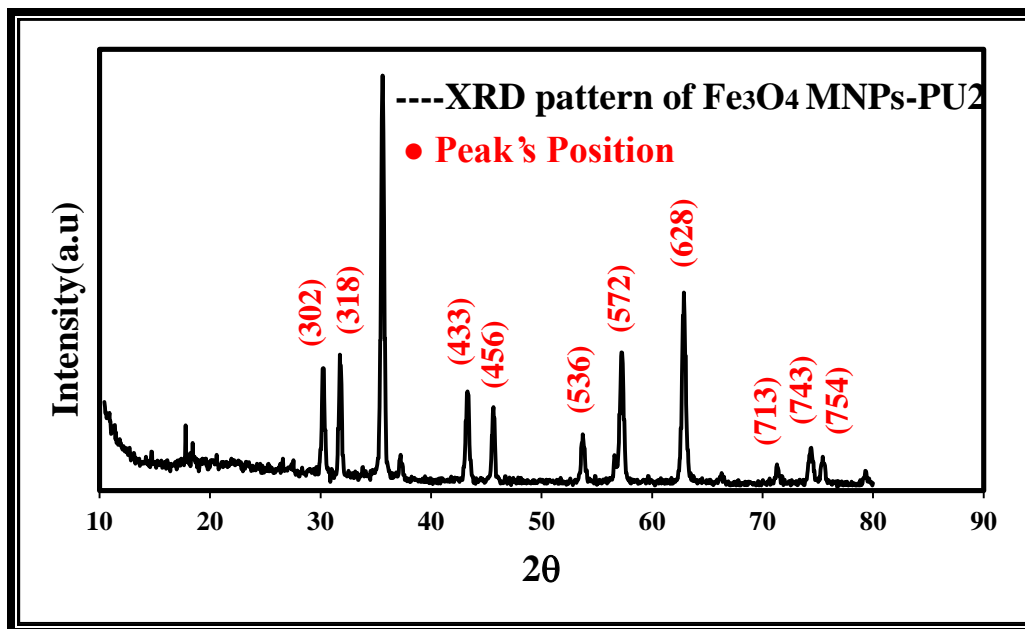
المخطط (8-3): طيف حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة Fe_3O_4 MNPs



المخطط (3-9): مطابقة مواقع قمم النموذج المدروس Fe₃O₄ MNPs المحضر مع مواقع زوايا البطاقة الدولية المرقمة (01-075-1610)



المخطط (3-10): طيف حيود الأشعة السينية للنموذج المدروس Fe₃O₄ MNPs-PU1



المخطط (11-3): طيف حيود الأشعة السينية للنموذج المدروس Fe₃O₄ MNPs-PU2

3-3 المجهر الالكتروني النافذ: Transmission electron microscopy

(TEM)

باستخدام TEM ولك لمعرفة الحجم الدقيق للمركب وهي خاصية البنية النانوية للجسيمات

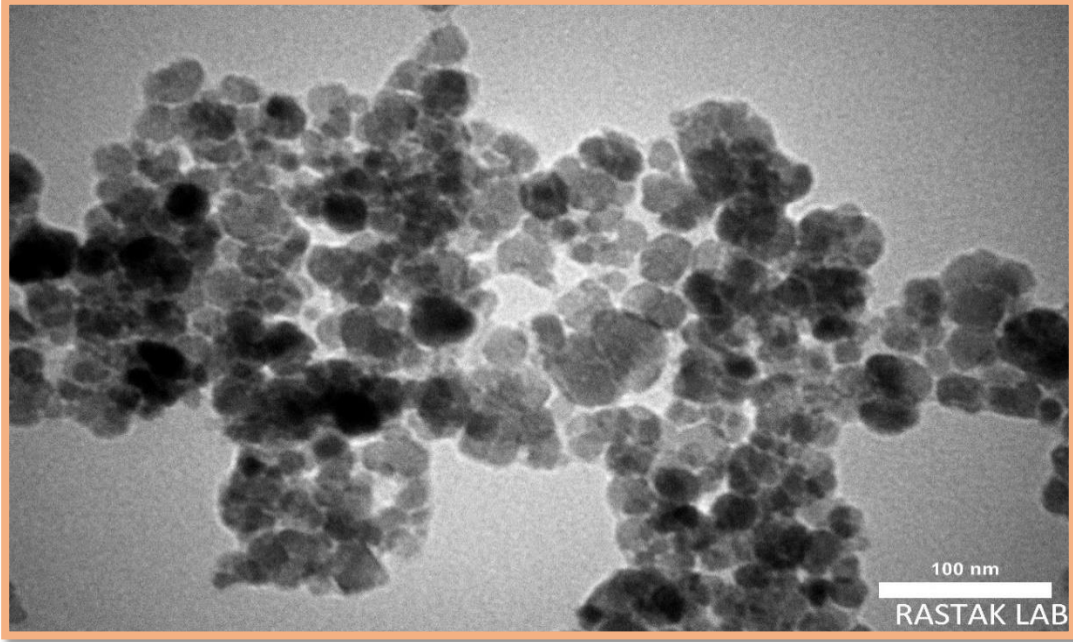
النانوية المغناطيسية MNPs. مثل حجم توزيع الجسيمات، الحجم، الشكل، كما تم التحقيق في

الطبيعة النانوية البلورية، وعامل الشبكية بواسطة TEM عندما تم فحص صور TEM لـ Fe₃O₄

MNPs، لوحظ أن الجسيمات النانوية لها بنية جزيئية كروية نموذجية Fe₃O₄ في حجم نانو الشكل

(3-12). تتكثف الجسيمات النانوية المغناطيسية بسبب خصائصها المغناطيسية العالية. وهذه النتائج

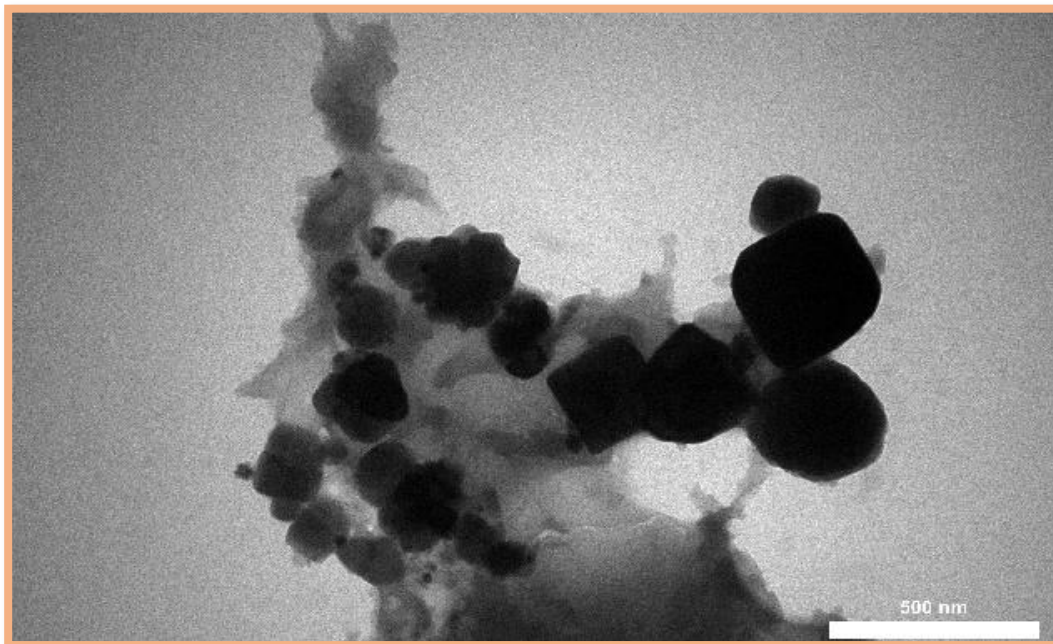
تتبع الدراسات السابقة (143,144).



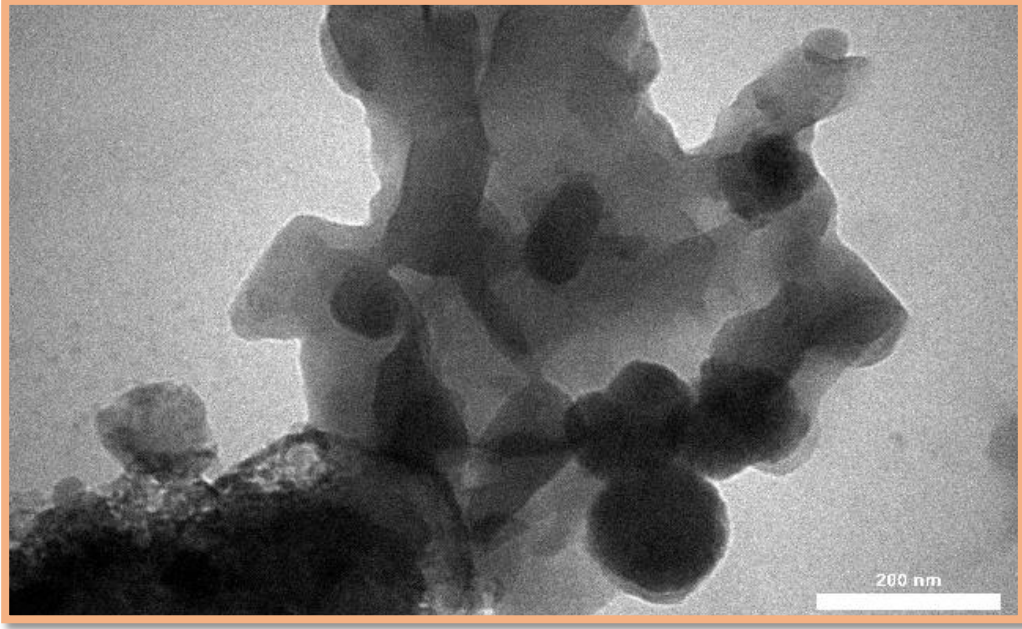
الشكل (3-12): صورة TEM للمركب Fe_3O_4 MNPs

تتميز (NPs) جزيئات أكسيد الحديد النانوية في مزيج النانو والبولي يوريثان بخاصية نسبة السطح إلى الحجم الكبيرة، وبالتالي فهي تمتلك طاقات سطحية عالية؛ ونتيجة لذلك فإنهم يميلون إلى التكتل لتقليل طاقاتهم السطحية (145)، علاوة على ذلك، فإن MNPs لوحدها لها نشاط كيميائي عالٍ ومن السهل أن تتأكسد في وجود الأكسجين (خاصة المغنتيت) فيؤدي إلى فقدان المغناطيسية أو التثنت، أما لو ارتبطت بالبوليمر فسيؤدي إلى نشاط كيميائي متوازن على سطح البوليمر، مما يؤدي إلى زيادة المغناطيسية والتثنت على سطح البوليمر. فمن الضروري تطوير استراتيجية حماية نشطة

للحفاظ على استقرار هذه NPs من خلال التفاعل بالسطح المناسب كما في سطح البوليمر المستخدم في هذه الدراسة⁽¹⁴⁶⁾، كما في الشكلين (13-3)، (14-3).



الشكل (13-3): صورة TEM للمركب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs-PU1}$



الشكل (3-14): صورة TEM للمركب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs-PU2}$

4-3 المجهر الإلكتروني الماسح لمجال الانبعاث: Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

يعد الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) أحد أكثر الطرق شيوعًا والأكثر استعمالاً في

تشخيص الهياكل النانوية والمواد النانوية وتظهر الصور في الشكل (3-15) أن الجسيمات شبه كروية

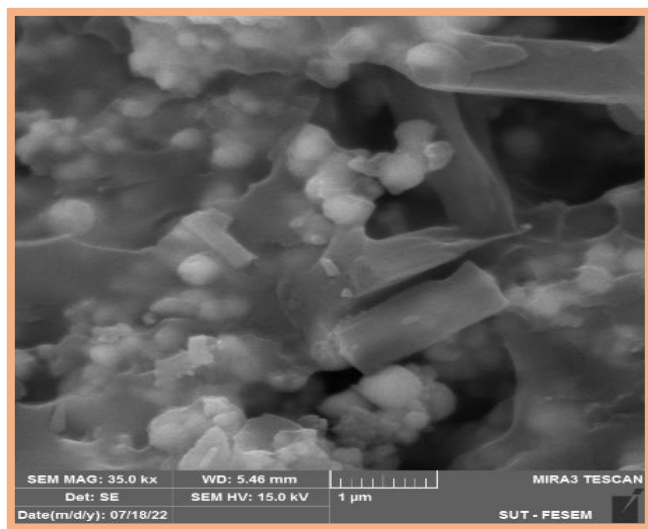
بسبب ان حجم دقائق Fe_3O_4 صغير فتميل الى التجمع وتكون بشكل كتل كبيرة حيث يتراوح حجم

البلورات (15-22 nm) بقياس (100nm) ومجال الرؤية حوالي (8.6mm). وهذه النتائج تتطابق مع

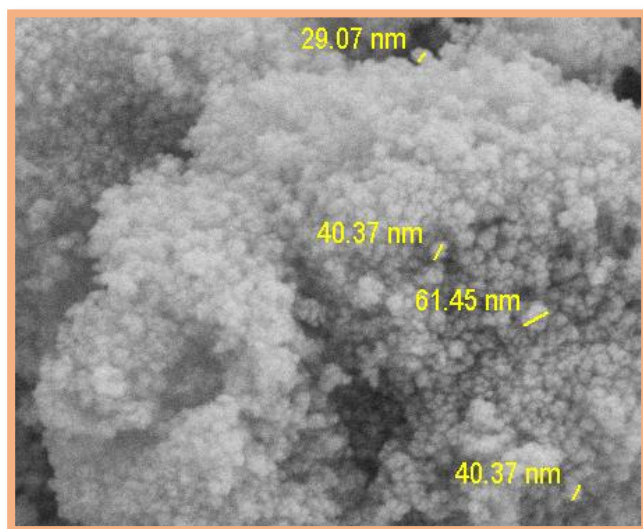
قياس XRD ومع الدراسات السابقة⁽¹⁴⁷⁾. في حين ان البوليمر عندما امتزج مع النانو اظهر الشكل

(15-3) تجمعا واسع النطاق لجزيئات البوليمر حول المركب النانوي وهذا أدى لتشتت المغناطيسية لمركب النانوي بفعل وجود البوليمر على السطح الخارجي لجزيئات الحديد⁽¹⁴⁸⁾ والسطح الناتج في كلا المزيجين ذو صفة خشنة لامعة كما ملاحظ في الشكل (15-3)، يتراوح حجم البلورات (15-22 nm) بقياس (μm) ومجال الرؤية حوالي (5.46mm)، (6.65mm) في الصورتين.

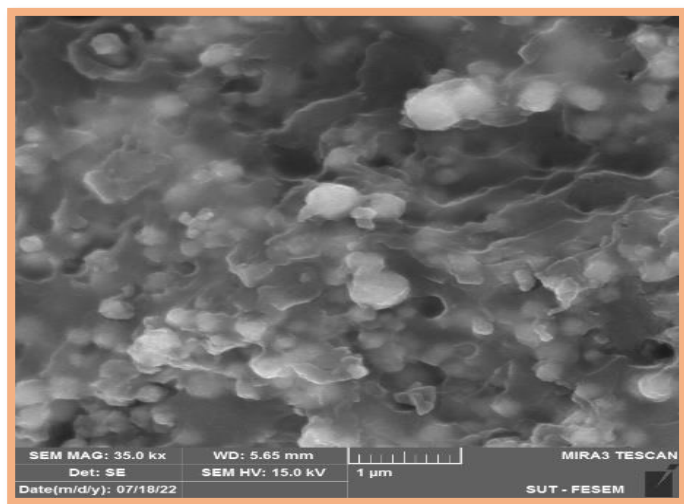
ويوضح الشكل (15-3) طيف كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) (المرفق ب (FESEM)، حيث يستخدم عادة للدلالة على التركيب او التحليل الكيماوي لمكونات مادة (Nano Iron Oxide)، حيث يظهر الطيف قمم مميزة عند (7, 6.5, 0.6keV) تعود لذرة الحديد، وكذلك ظهور قمة عند (0.5keV) تعود الى ذرة الاوكسجين، مما يؤدي الى تكوين جزيئات أوكسيد الحديد النانوية كما في الجدول (5-3) ، وهذا يتطابق مع نتائج قياس حيود الاشعة السينية (XRD) والدراسات السابقة⁽¹⁴⁹⁾.



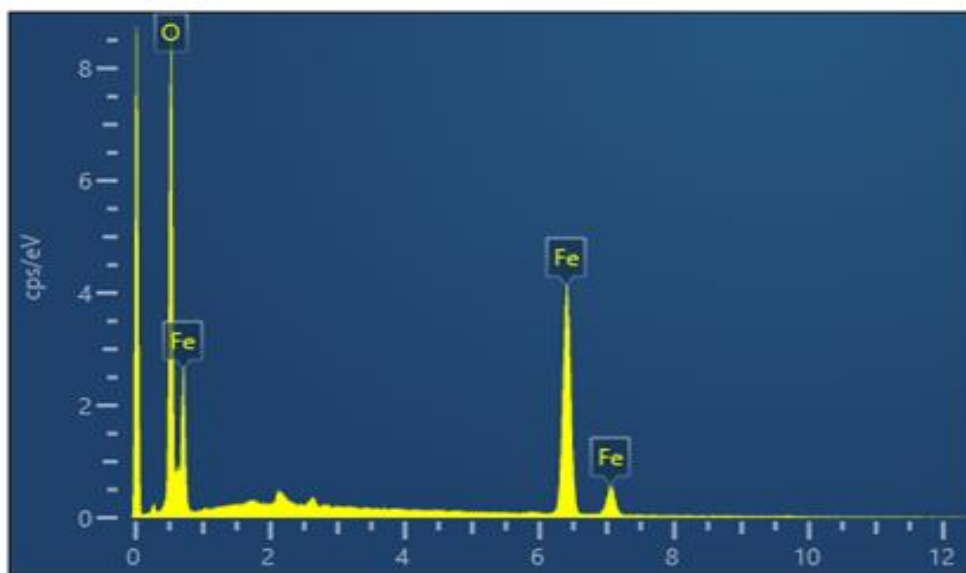
(a)



(b)



(c)



a. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs-PU1}$, b. صور FESEM للمركبات: الشكل (15-3)

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$ مع صورة EDX للمركب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$, c. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs-PU2}$

Spectrum 1				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	33.93	0.29	64.19
Fe	K series	66.07	0.29	35.81
Total		100.00		100.00

الجدول (5-3): النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المحضر

5-3 تحليل جهد زيتا: Zeta potential analysis

يعطي حجم جهد زيتا مؤشراً على الاستقرار المحتمل لـ نظام الغروانية. إذا كانت جميع الجسيمات في المعلق تحتوي على زيتا سالب أو موجب كبير المحتمل ثم سوف يميلون إلى صد بعضهم البعض ولن يكون هناك ميل للجسيمات معاً. ومع ذلك، إذا كانت الجسيمات لها قيم منخفضة من زيتا عندئذٍ لن تكون هناك قوة لمنع الجزيئات من التماسك. يتم أخذ الخط الفاصل العام بين المعلقات المستقرة وغير المستقرة بشكل عام عند +30 أو -30 ملي فولت⁽¹⁵⁰⁾. ومن ثم تدرس إمكانات زيتا الشحنة السطحية للجسيم الذي يؤثر على تكتل المواد النانوية وامتزاز الأيونات على سطح النانو⁽¹⁵¹⁾ الجسيمات ذات إمكانات زيتا

أكثر إيجابية من +30 ملي فولت أو أكثر وسالبة اقل من -30 ملي فولت تعتبر مستقرة بشكل طبيعي. ومع ذلك، إذا كانت الجسيمات لها كثافة أكبر من المشتت، على الرغم من أنها مشتتة ، فإنها سوف تتشكل الرواسب في نهاية المطاف طبقة معبأة مغلقة كما في

الشكل (3-15) بالنسبة لدقائق أكسيد الحديد النانوي بسبب المغناطيسية العالية للدقائق

فإنها ذات كثافة اكبر وهذا يتطابق مع قياس FESEM⁽¹⁵²⁾ ، والنتائج أظهرت وجود حزمة

واحدة للمركب Fe₃O₄ قيمتها (36.4mv) ذات حيث تبلغ قيمة Zeta

potential (+36.4mv) ، و جهد التنقل الكهربائي (Electrophoretic Mobility) ،

(0.000282cm²/V.S) كما في الشكل (3-17) ، الشحنة الموجبة الكبيرة متمركزة على

سطح المركب النانوي وتشير إلى ثبات عالي وتجمع جسيمات أكسيد الحديد الصغيرة على

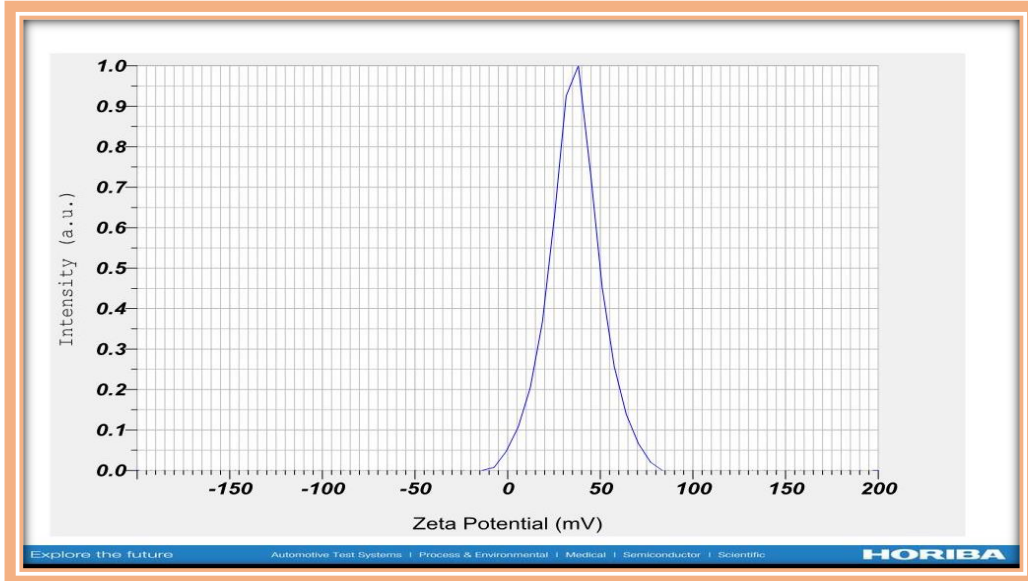
الشحنة الكبيرة لتكوين البنية الأساسية للمركب بشكل مستقر يمثل توزيعاً موحداً للجسيمات

النانوية كما يتطابق حسابات (XRD) والدراسات السابقة⁽¹⁵³⁾.

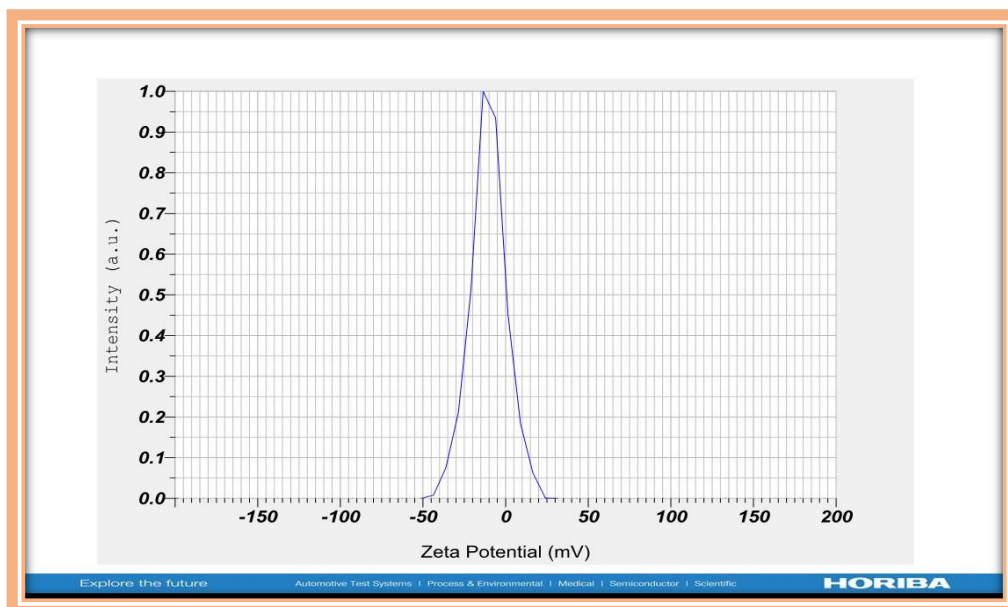
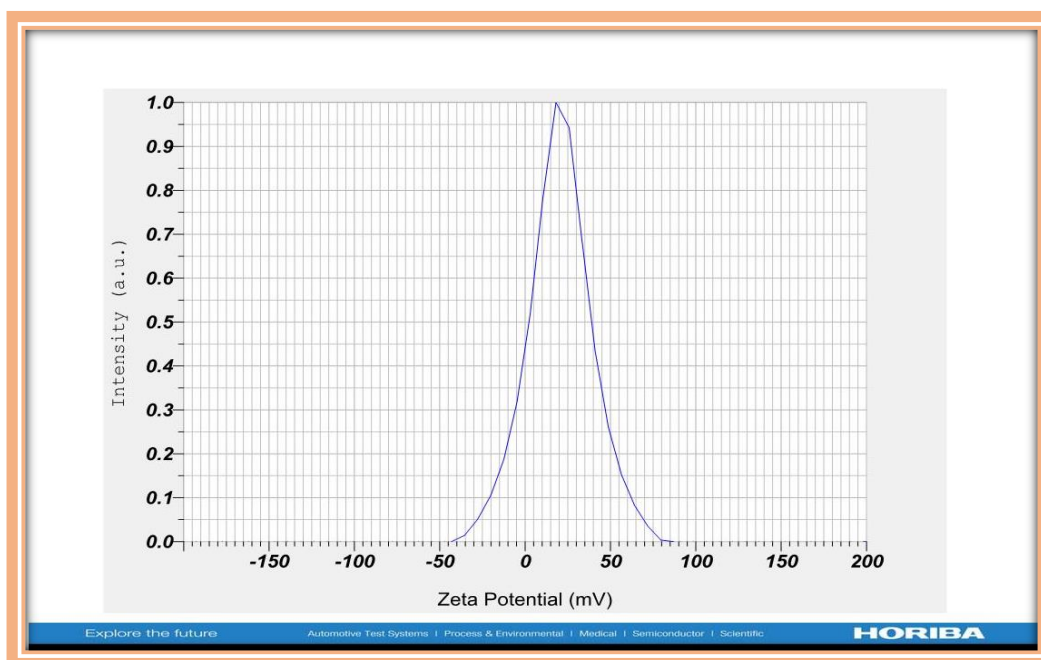
يوضح الشكل (3-17) و(3-18) القيمة المحتملة لزيتا لـ Fe₃O₄MNPs-PU1 (-10.4mv)

و(3-20.5mv) لـ Fe₃O₄MNPs-PU2 ، يحتوي Fe₃O₄ على شحنة موجبة على السطح مما يشير

الى ثبات أقل ألفة أقل للتكتل مع مرور الوقت في مجموعات لتشكيل البنية الأساسية، وتنتج قوى جذب الكترولستاتيكية لترسب البولي يوريثان على سطحها بسبب الشحنة المعاكسة لمحلول البولي يوريثان، في حين يتميز المزيج Fe_3O_4MNP s-PU المنتج باستقرار وتجانس عاليين بسبب قوة التنافر بين الجسيمات التي تشير اليها شحنة السطح السالبة الضخمة للجسيمات. من خلال زيادة ثبات Fe_3O_4MNP s-PU في العوالق سيتم تحسين امتزاز وأزاله جزيئات الملوثات المختلفة على سطح البولي يوريثان (154)، (155).



الشكل (3-16): جهد زيتا للمركب Fe_3O_4MNP s

الشكل (3-17): جهد زيتا للمركب Fe₃O₄MNPs-PU1الشكل (3-18): جهد زيتا للمركب Fe₃O₄MNPs-PU2

6-3 تشخيص تحلل البوليمر بواسطة التحليل الوزني الحراري ومسعر المسح التفاضلي:

Measurement of polymer decomposition by Thermogravimetric Analysis & Differential Scanning Calorimetry (TGA&DSC)

تعد الدراسات الحرارية من أكثر الطرق شيوعاً واستعمالاً في تقييم الخصائص الحرارية للمواد عامة والبوليمرات خاصة، حيث تعتمد هذه الطرق وخصوصاً TGA، DSC على متابعة التغير في سلوك المادة كدالة لدرجة الحرارة وباستعمال معدل تسخين ثابت، من ناحية أخرى ترافق هذه الدراسة تغييرات فيزيائية وكيميائية قد تطرأ على البوليمرات نتيجة تعرضها الى الحرارة وأن طبيعة هذه التغييرات تعتمد على نوع البوليمر وعلى درجة الحرارة وكذلك نوع الغاز المستخدم اثناء القياس فضلاً عن نوع التقنية المستخدمة⁽¹⁵⁶⁾. ففي حالة DSC يمكن معرفة الكثير من المتغيرات التي يمكن ملاحظتها على البوليمرات من خلال القياس، فعلى سبيل المثال يمكن معرفة درجة الانصهار T_m ، معرفة درجة الانتقال الزجاجي T_g ، فضلاً عن إمكانية قياس درجة حرارة التبلور وحساب نسبة التبلور وكذلك حساب او معرفة طاقة التصلب للبوليمرات المتصلبة حرارياً⁽¹⁵⁷⁾. بينما في حالة TGA يمكن معرفة درجة الحرارة كتفكك البوليمرات، وكذلك المتبقي منها بعد عملية التحلل، فضلاً عن حساب

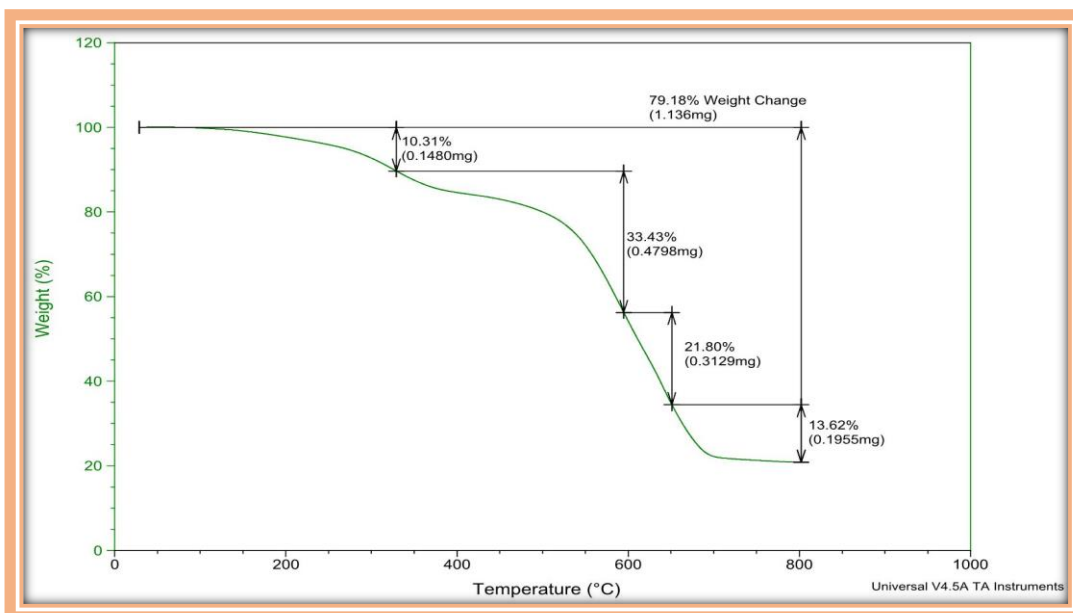
معدل التفكك حيث تعطينا هذه المعلومات تصور واضح عن طبيعة تلك المواد لمعرفة إمكانية استخدامها في المكان الصحيح.

فمن خلال منحنيات DSC الموضحة في الأشكال (21-3)، (22-3) بان تصرف PU-2، 1، تقريباً متشابه وأن كلا البوليمرين لم يعانوا أي تغيير يذكر لغاية 500 درجة مئوية ولكن تظهر بعدها حزمتين باعثنان للحرارة عند درجة حرارة 670، 576 بالنسبة ل PU-2 و 668، 565 درجة مئوية للبوليمر PU-1 وتعزى هذه إلى تفكك البوليمرات في هذه الدرجات الحرارية وتحولها إلى غازات متطايرة مع الاحتفاظ ببعض المتبقي منها وحسب طبيعتها وهذا يمكن ان يحسب من خلال تقنية TGA⁽¹⁵⁸⁾. أما فيما يخص منحنيات TGA، فمن خلال المنحنيات الموضحة في الأشكال (3-19)، (20-3) نلاحظ أن البوليمرات PU-1، PU-2 لهم درجتى تفكك اعلى من 200 درجة مئوية، إذ لوحظ ان البوليمر PU-1 يتفكك عند درجتى 514، 519 درجة مئوية في حين البوليمر الثاني PU-2 يتفكك عند درجة حرارة 511، 552 درجة مئوية، من ناحية أخرى لوحظ ان المتبقي من البوليمرين عند درجة حرارة 800 درجة مئوية هو 20% و 1% للبوليمر PU-1، PU-2 على التوالي وهذا يعطى تصوراً واضحاً بان PU-1 تكون مقاومة للحرارة أفضل. إن وضع ميكانيكية لعملية التفكك ليس بالأمر

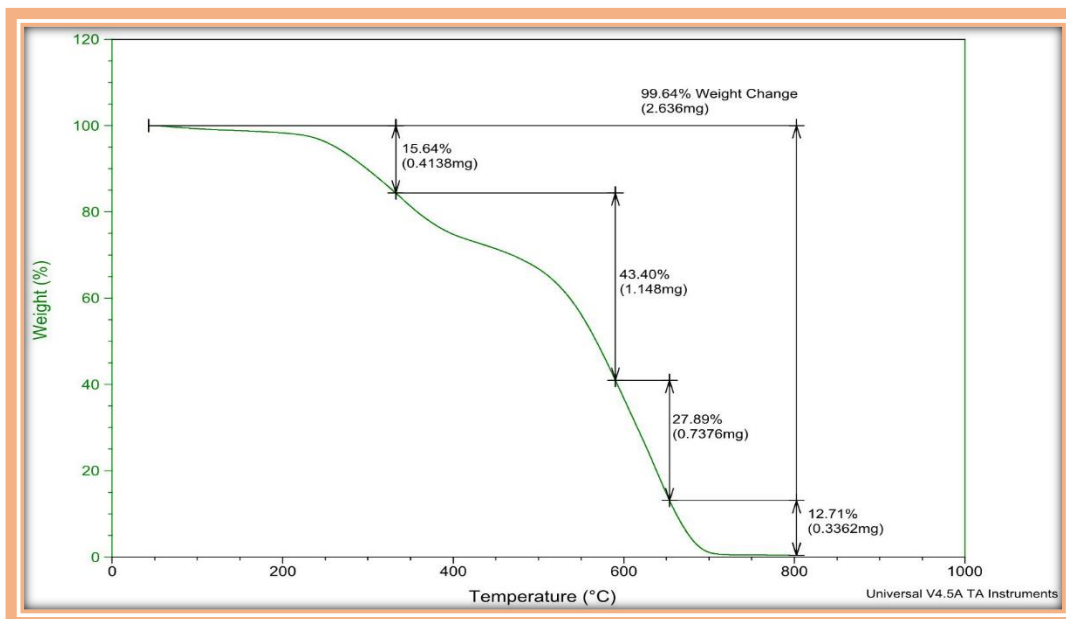
السهل لان نواتج التفكك هي غازات وهذا لا يتم معرفتها الا من خلال ربط تقنية طيف الكتلة GMass مع جهاز TGA، ولكن بصورة عامة أن عملية التفكك تحدث نتيجة لتكسر الاواصر ذات الطاقة الأقل ولهذا نتوقع في البولييمرات المحضرة في هذه الدراسة (البولي يوريثان) هو تكسر لرابطة البولي يوريثان (-O-C=O-NH) محرراً غاز CO₂ وغاز الامونيا او مزيج من مركبات الأمين ثم تكسر ببعض الاواصر للسلسلة البولييمرية وتحويله الى نهاية مخلفات كاربونية (char residue) ⁽¹⁵⁹⁾، لذلك فان البولييمرات ذات نسبة المتبقي العالي يمكن استغلالها في استخدامها كمواد عازلة للحرارة .

جدول (11-3): الثوابت الحرارية المستنبطة من منحنيات TGA

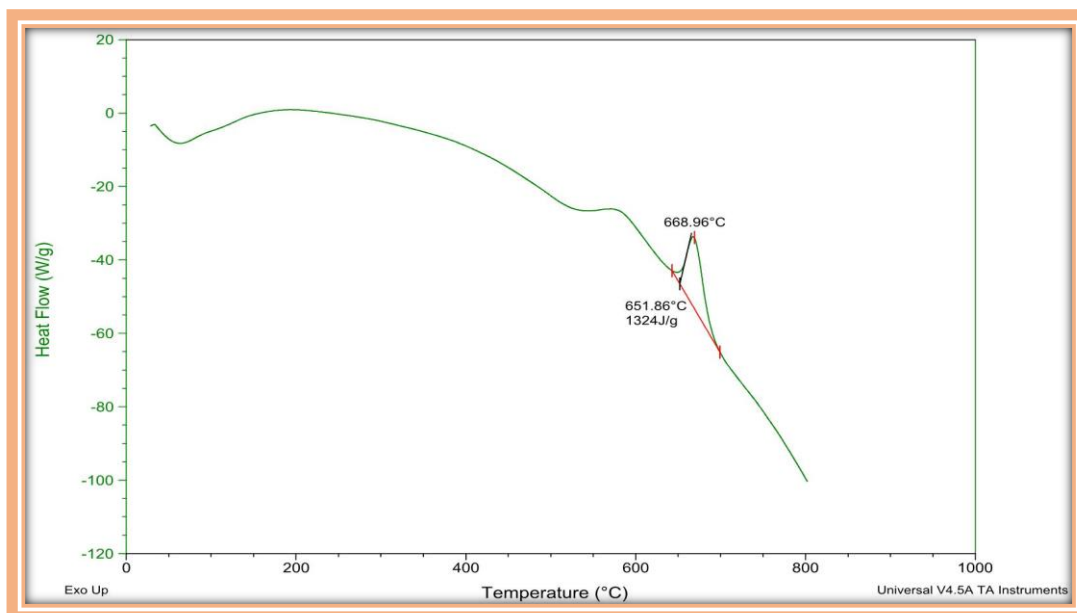
درجة حرارة التفكك العظمى		درجة الحرارة عند فقدان %75	درجة الحرارة عند فقدان %50	درجة الحرارة عند فقدان %25	المتبقي عند درجة حرارة 800	البوليمر
514	519	674°C	617°C	531°C	%20	PU1
511	552	629°C	531°C	388°C	%1	PU2



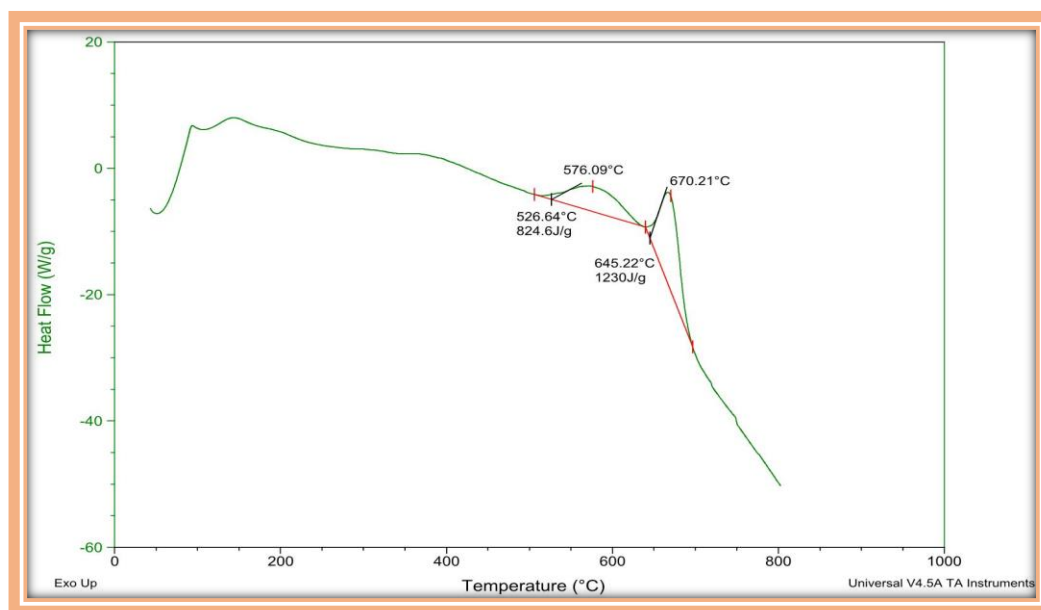
المخطط (19-3): قياس التحلل الحراري الوزني (TG) لمركب Polyurethan-1



المخطط (20-3): قياس التحلل الحراري الوزني (TG) للمركب Polyurethan-2



المخطط (21-3): قياس المسح الضوئي التفاضلي (DSC) للمركب Polyurethan-1



المخطط (22-3): قياس المسح الضوئي التفاضلي (DSC) للمركب Polyurethan-2

الفصل الرابع

الامتزاز

Adsorption

1-4 امتزاز ايونات العناصر الثقيلة: Adsorption heavy metals ions

تمت دراسة امتزاز ايونات العناصر الثقيلة وتشمل ايونات الرصاص، الكروم، الكاديوم، الكوبلت، النيكل على السطوح المحضرة في هذه الدراسة وتشمل PU1,PU2 لكن كون ظروف الامتزاز لم تعطي نسب إزالة جيدة في هذا السطح لهذا استعمل السطح المحضر في هذه الدراسة أكسيد الحديد النانوي المطعم بالبولي يوريثان 1، وأكسيد الحديد النانوي المطعم بالبولي يوريثان 2 بالنسبة الوزنية الأفضل (2:1).

1-4-1 دراسة تأثير تركيز الايون الابتدائي: Effect of metal ions Concentration

تم تحضير محاليل أيونات مختلفة من (Ni ، Co (II)، Cd (II) ، Cr (III) ، Pb (II) (II)؛ كانت التراكيز الأولية على النحو التالي (100-300mg/L) لدراسة تأثير التركيز الأولي للأيونات العناصر الخمسة الرصاص والكروم والكاديوم والكوبلت والنيكل في مدى في درجة حرارة الغرفة والظروف المثلى التي تم الحصول عليها مسبقاً لتطبيق أيزوثيرم الامتزاز لانكماير وفريندليش. نلاحظ أنه عندما يزداد التركيز الأولي للمادة الممتزة، قد يُعزى انخفاض نسبة الإزالة وزيادة سعة الامتزاز إلى زيادة معدل الانتشار ونقل الكتلة على السطح، ثم الوقت المطلوب

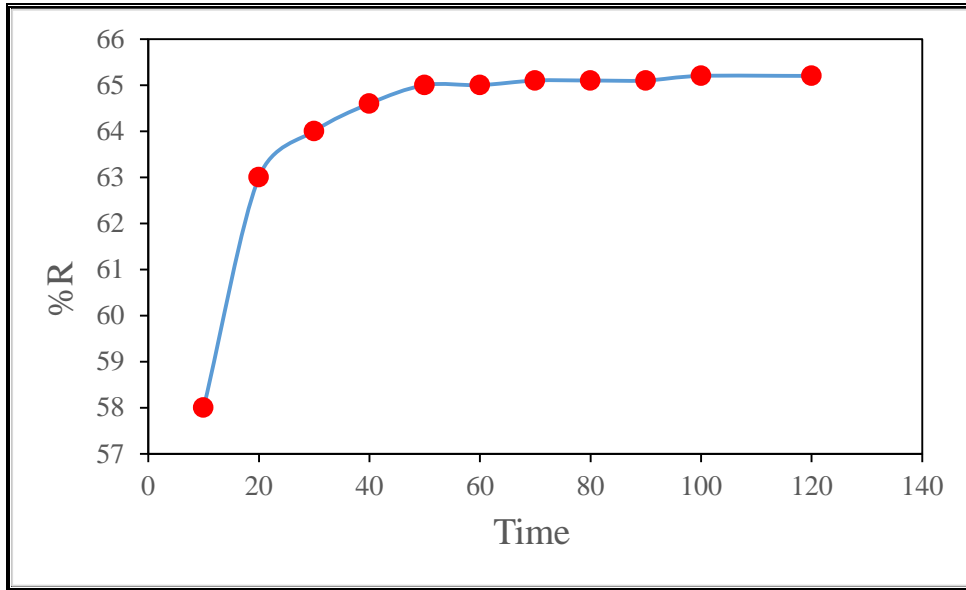
للوصول إلى حالة التوازن سيكون أطول. تزداد كمية معينة من المادة المازة مع زيادة التركيز الأولي للمادة الممتزة مع درجة حرارة ثابتة (160).

2-4-1 دراسة تأثير زمن الاتزان: Equilibrium time

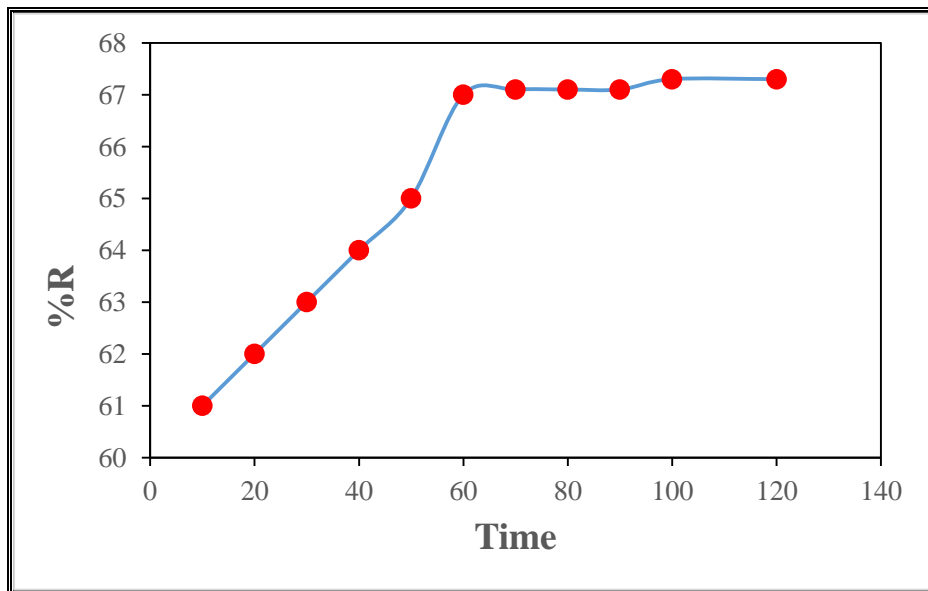
اجريت عملية الامتزاز لحساب زمن الامتزاز للمزيجين (Fe_3O_4 -PU1, Fe_3O_4 -PU2) مع ايونات العناصر الثقيلة (Pb, Cr, Cd, Co, Ni) وظهرت النتائج ان زمن الاتزان لعنصر الرصاص كان (60 min)، وزمن الاتزان لعنصر الكروم كان (30 min)، وزمن الاتزان لعنصر الكاديوم (45 min)، وزمن الاتزان لعنصر الكوبلت (120 min)، وزمن الاتزان لعنصر النيكل (60 min) وكما موضح بالمخططات (4-1)، (4-2)، (4-3)، (4-4)، (4-5) ورسمت نسبة الازالة المعبر عنها (%R) مقابل زمن الاتزان (Time) بين السطح الماز والمحلول الممتز، وكما موضح في الرسوم من (1-4) الى (10-4).

الجدول (1-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة %R مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)، (Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الرصاص

Fe ₃ O ₄ -PU1			Fe ₃ O ₄ -PU2		
Time (min)	Q _e (mg/g)	R%	Time (min)	Q _e (mg/g)	R%
10	264.9	62	10	271.4	61
20	271.4	63	20	275.9	62
30	288.2	64	30	284.7	63
40	292.8	64	40	297.6	64
50	300.7	65	50	301.2	65
60	305.2	65	60	306.6	67
70	310.8	65.1	70	310.3	67.1
80	317.1	65.1	80	314.8	67.1
90	320.4	65.1	90	318.7	67.1
100	325.5	65.2	100	322.2	67.3
120	326.7	65.2	120	336.5	66.3



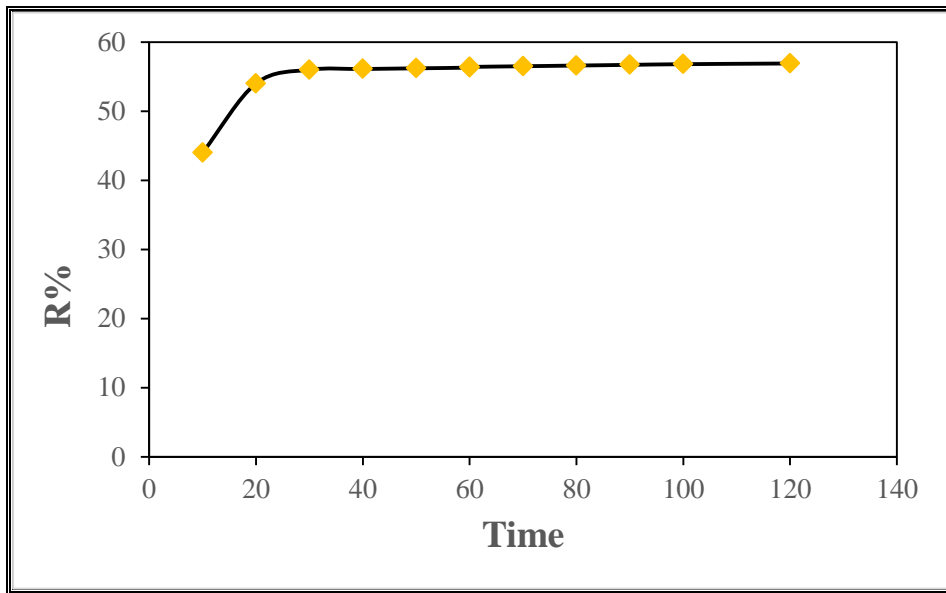
الشكل (1-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر الرصاص على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)



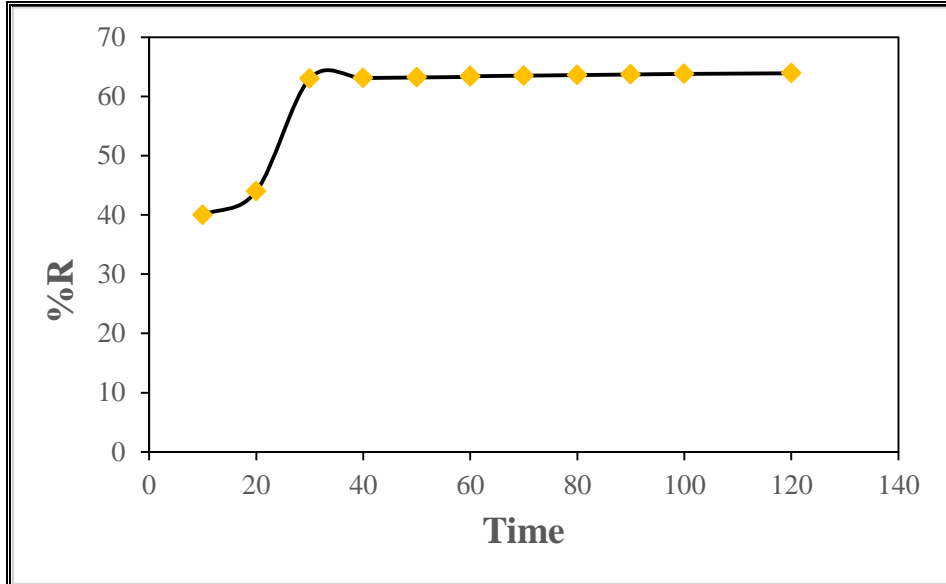
الشكل (2-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر الرصاص على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$)

الجدول (2-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الزمن على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكروم

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$	Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$
10	78	44	10	93	40
20	83	54	20	102	44
30	94	56	30	112	63
40	108	56.1	40	126	63.1
50	117	56.2	50	132	63.2
60	128	56.3	60	148	63.3
70	132	56.5	70	155	63.5
80	142	56.6	80	165	67.6
90	156	56.7	90	174	67.7
100	164	65.8	100	187	67.8
120	176	65.9	120	190.6	66.9



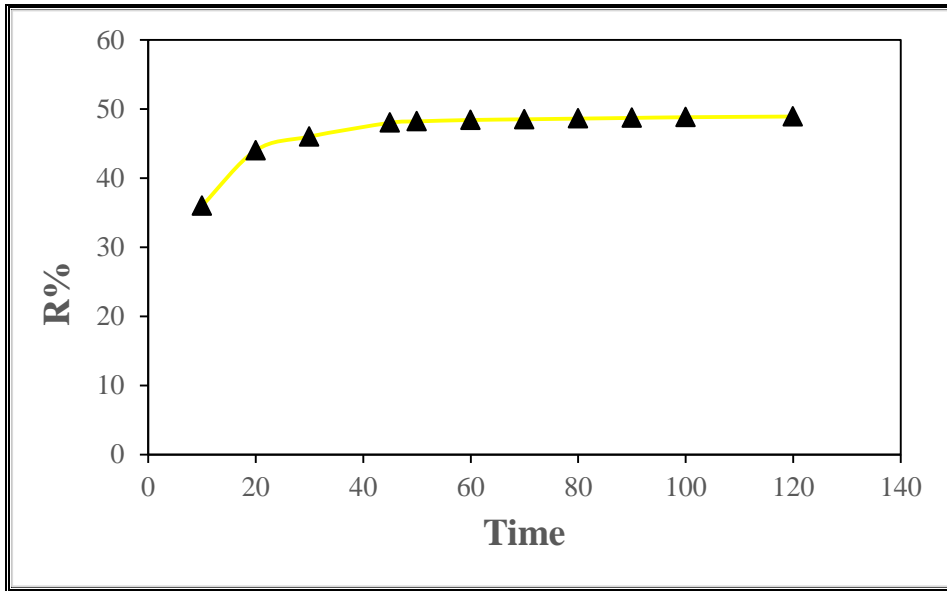
الشكل (3-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر الكروم على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)



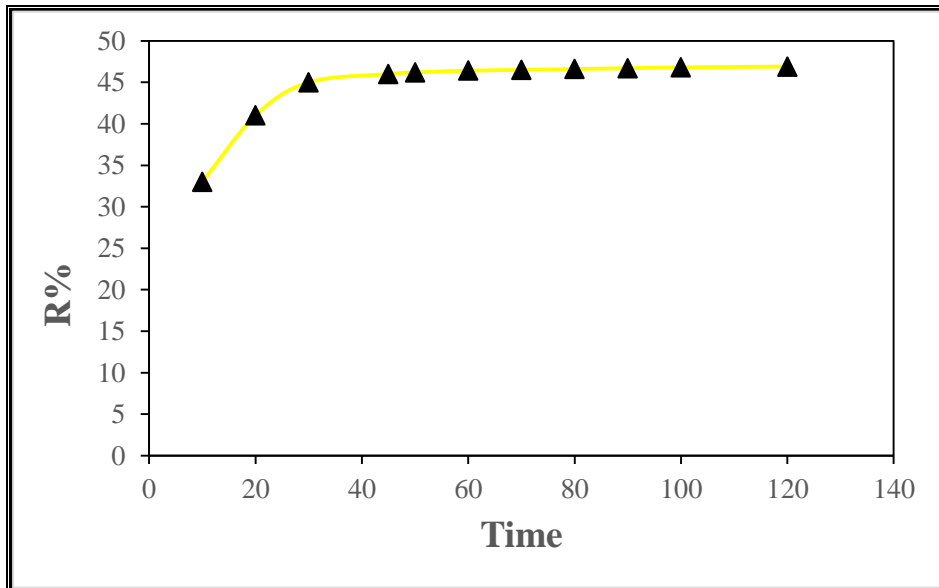
الشكل (4-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر الكروم على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$)

الجدول (3-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الزمن على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكاديوم

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$	Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$
10	187.24	36	10	184.39	33
20	144.8	44	20	134	41
30	143	46	30	122	45
40	132	48	40	111	46
50	123	48.2	50	107	46.2
60	116	48.4	60	104	46.3
70	111	48.5	70	100	46.5
80	107	48.6	80	96	46.6
90	103	48.7	90	92	46.7
100	92	48.8	100	86	46.8
120	85	48.9	120	81	46.9



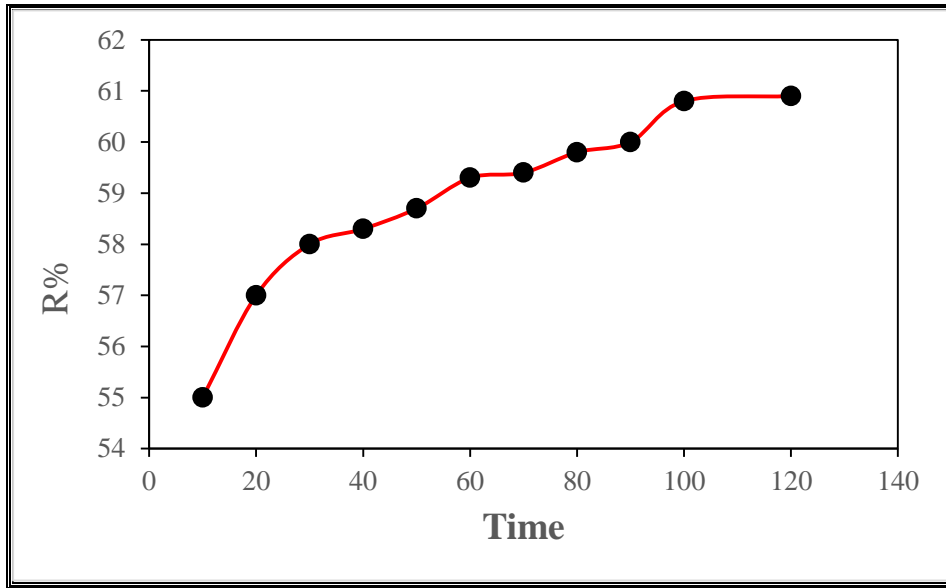
الشكل (4-5): منحنى زمن الاتزان لعنصر الكاديوم على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)



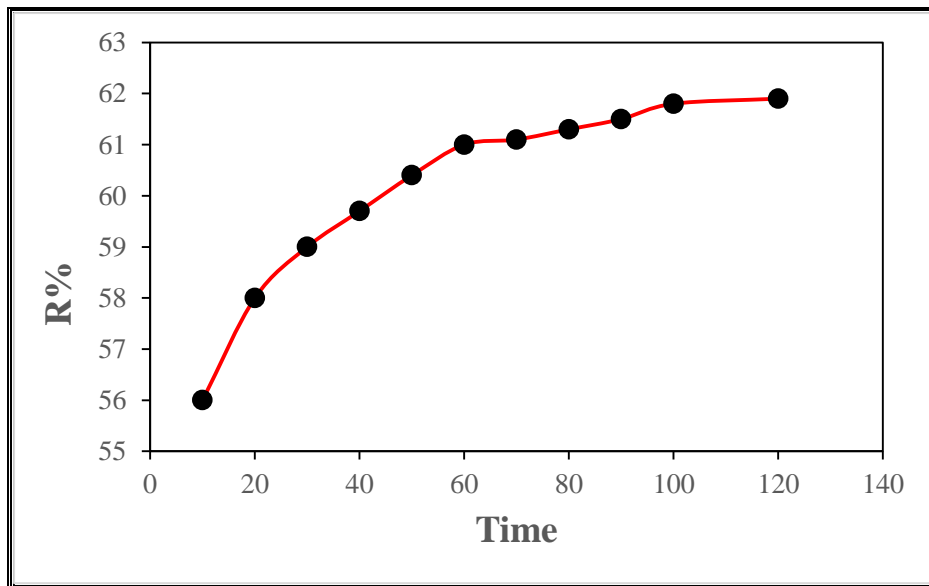
الشكل (4-6): منحنى زمن الاتزان لعنصر الكاديوم على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$)

الجدول (4-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الزمن (Time) على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكوبلت

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$	Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$
10	110.6	55	10	106.6	56
20	114.5	57	20	113.2	58
30	120.9	58	30	117.5	59
40	126.1	58.3	40	127.9	59.7
50	131.4	58.7	50	133.3	60.4
60	143.2	59.3	60	140.1	61
70	155.2	59.4	70	159.4	61.1
80	160.5	59.8	80	170.2	61.3
90	166.3	60	90	176.3	61.5
100	176.7	60.8	100	178.7	61.8
120	178.8	60.9	120	184.9	61.9



الشكل (7-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر الكوبلت على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)



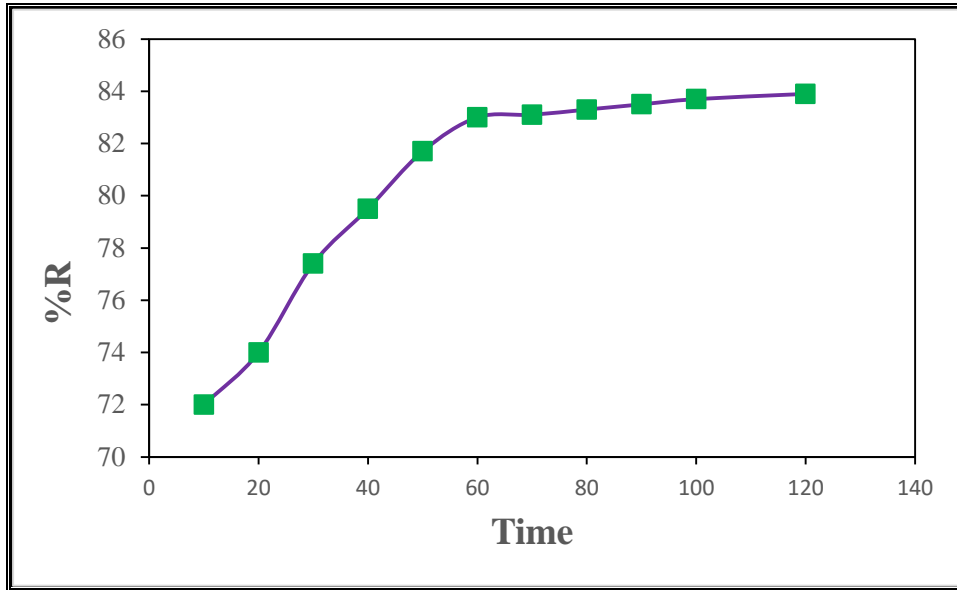
الشكل (8-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر الكوبلت على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$)

الجدول (4-5): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الزمن

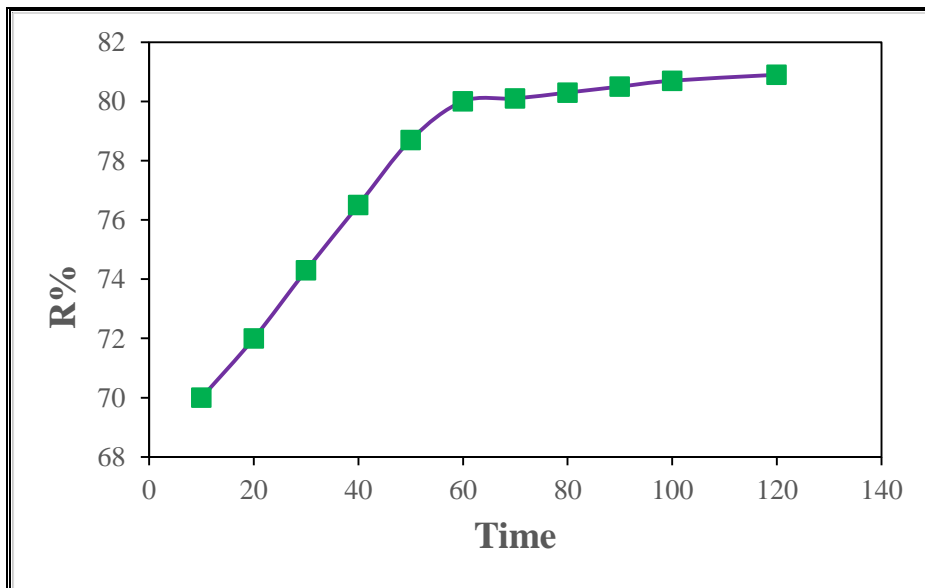
Fe_3O_4 -PU1			Fe_3O_4 -PU2		
Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$	Time (min)	Q_e (mg/g)	$R\%$
10	646.6	72	10	640.6	70
20	650.5	74	20	643.3	72
30	655.8	74.4	30	647.2	76.5

(Time) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)، (Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر النيكل

40	658.4	79.5	40	652.1	78.5
50	662.8	81.7	50	662.7	78.7
60	668.6	83	60	667.2	80
70	676.7	83.1	70	672.4	80.1
80	688.1	83.3	80	682.3	80.3
90	695.3	83.5	90	688.5	80.5
100	697.8	83.7	100	694.6	80.7
120	700	83.9	120	699.1	80.9



الشكل (9-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر النيكل على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)



الشكل (10-4): منحنى زمن الاتزان لعنصر النيكل على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$)

نلاحظ من النتائج أعلاه زيادة نسبة الازالة مع زيادة الوقت مثلا بالنسبة ل Ni^{+2} , Pb^{+2}

يميل نحو التوازن عند حوالي 60 دقيقة، في حين Cr^{+3} يميل لحالة التوازن حوالي 30 دقيقة، اما

Cd^{+2} يميل للتوازن عند 45 دقيقة، في حين Co^{+2} يميل لحالة الاتزان عند 120 دقيقة وبعدها

يصبح الامتزاز ثابتا لكل من الايونات المستخدمة في هذه الدراسة ترجع الزيادة السريعة في النسبة

المئوية للإزالة في بداية عملية الامتزاز إلى العدد الكبير من المواقع الفعالة الشاغرة على مادة

النانو أكسيد الحديد النانوي والبولي يوريثان ينتج عن هذا انتشار أسرع للأيونات المعدنية في مادة

الامتزاز⁽¹⁶¹⁾، أي في حوالي (10-60min) ، تصبح الأسطح الممتزة مشبعة بالأيونات المعدنية

ويصبح من الصعب الامتزاز نتيجة التنافر بين الأيونات الممتزة على المادة المازة مع تلك

الموجودة في المحلول الحر⁽¹⁶²⁾. بعد الدقيقة 60 مثلا للرصاص والنيكل، اما الكروم حوالي 30-

10 والكاديوم لحد 45 الكوبلت لحد 120 وبعدها تصبح الأسطح مليئة بالأيونات المعدنية الممتزة.

تقوم هذه الأيونات المعدنية الممتزة بصد الأيونات المعدنية القادمة التي من المفترض أن تمتز

على سطح الممتزات وبالتالي تقلل الامتزاز وهكذا الحال في باقي الايونات المستخدمة في هذه

الدراسة⁽¹⁶³⁾ .

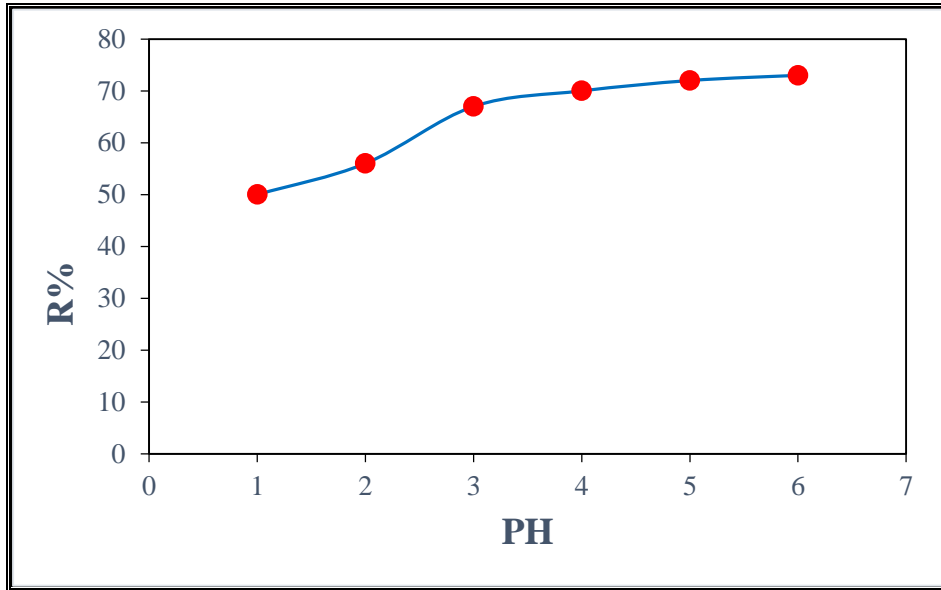
3-4-1 دراسة تأثير الدالة الحامضية: Determination of PH

أجريت دراسة تأثير الدالة لحمضية لعملية امتزاز ايونات العناصر الثقيلة Cd، Cr، Pb ، Ni، Co على السطوح المحضرة وكانت النتائج كما مبينة في الجداول (4-6)، (4-7)، (4-8)، (4-9)، (4-10)، حيث نلاحظ انه تزداد نسبة الازالة كلما زادت مقدار الدالة الحامضية مثلا للخصائص الحد الأقصى للامتزاز عند PH يساوي 6، في حين للكروم يساوي 7، والكادميوم يساوي 5، والكوبلت يساوي 5، والنيكل يساوي 7، بما انه احدى طرفي البوليمر ذو شحنة سالبة فان معظم الايونات تنموضع في بعض مواقع التفاعلات في المادة المازة لوجود ايونات موجبة منافسة في المحلول كونه حامضي ولم تتجاوز قيم PH القاعدية .

وهذا يؤدي الى تقليل القيم من تقارب مواقع الامتزاز بصورة كلية على المواد المركبة لنانوية للأيونات المعدنية. ويرجع ذلك إلى زيادة العوائق أمام انتشار أيونات المعادن التي تسببها قوى التنافر الموجبة للكاتيون المتزايد عند قيم الاس الهيدروجيني المعتدلة ⁽¹⁶⁴⁾ تكون المادة المازة مشحونة شحنة سالبة نسبياً أكثر من المحلول الايوني وهذا يساهم في زيادة تقارب أيونات المعادن عند قيم الأس الهيدروجيني 5 ⁽¹⁶⁵⁾، لم يتم استخدام درجة حموضة أعلى (PH > 7) في الدراسة الحالية لتجنب إزالة أيونات المعادن عن طريق الترسيب ⁽¹⁶⁶⁾ كما في الجداول (4-6)، (4-7) ، (4-8)، (4-9)، (4-10) ، وأيضاً كما في المخططات من (4-11) الى (4-20).

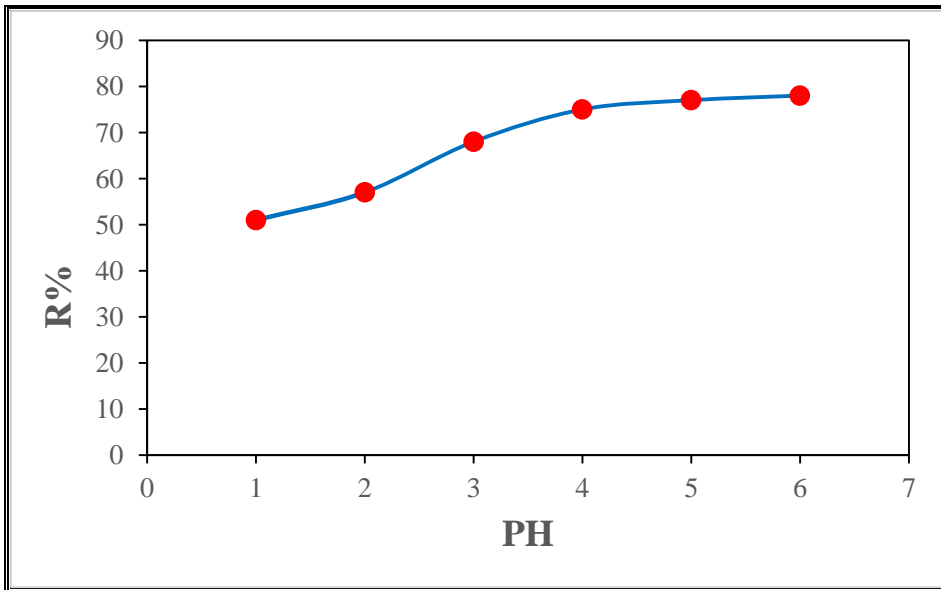
الجدول (4-6): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Qe ونسبة الازالة %R مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe₃O₄-PU1 ، Fe₃O₄-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الرصاص

Fe₃O₄-PU1			Fe₃O₄-PU2		
PH	Qe (mg/g)	R%	PH	Qe (mg/g)	R%
1	431.2	50	1	422.6	51
2	368.4	56	2	387.9	57
3	321.5	67	3	362.7	68
4	308.7	70	4	319.3	75
5	292.8	72	5	300.2	77
6	256.2	73	6	274.5	78



الشكل (11-4): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج Fe_3O_4

PU1)

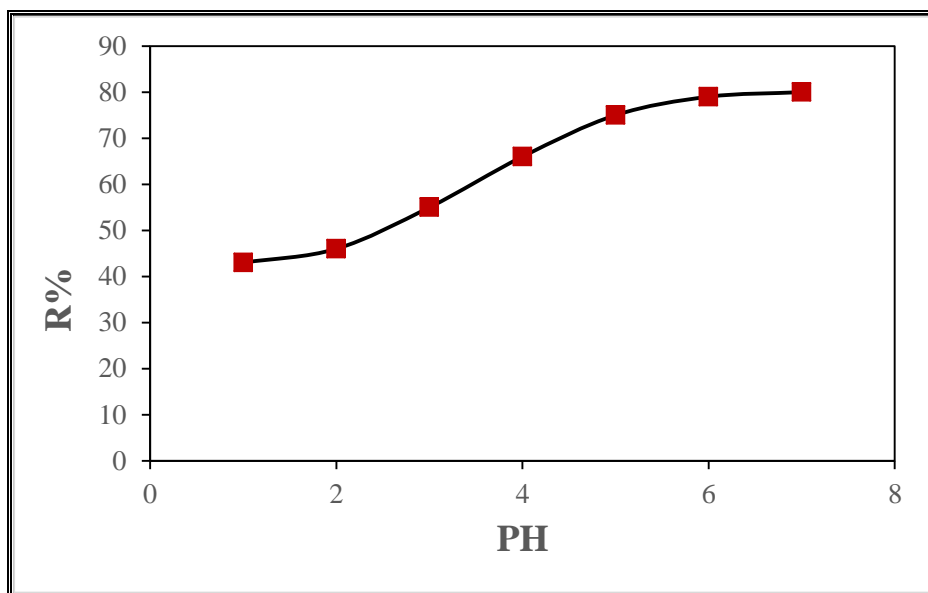


الشكل (12-4): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج Fe_3O_4

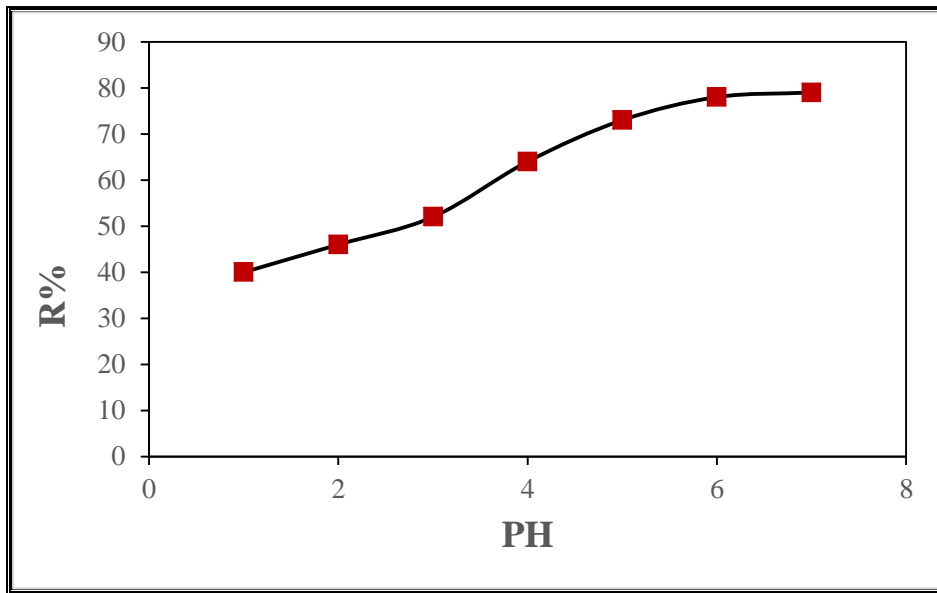
PU2)

الجدول (7-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكروم

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
PH	Q_e (mg/g)	R%	PH	Q_e (mg/g)	R%
1	235	43	1	219.6	40
2	153.8	46	2	142.1	46
3	139.2	55	3	130.6	52
4	117.4	66	4	109.8	64
5	104.5	75	5	99.7	73
6	96.3	79	6	91.9	78
7	88.7	80	7	79	79



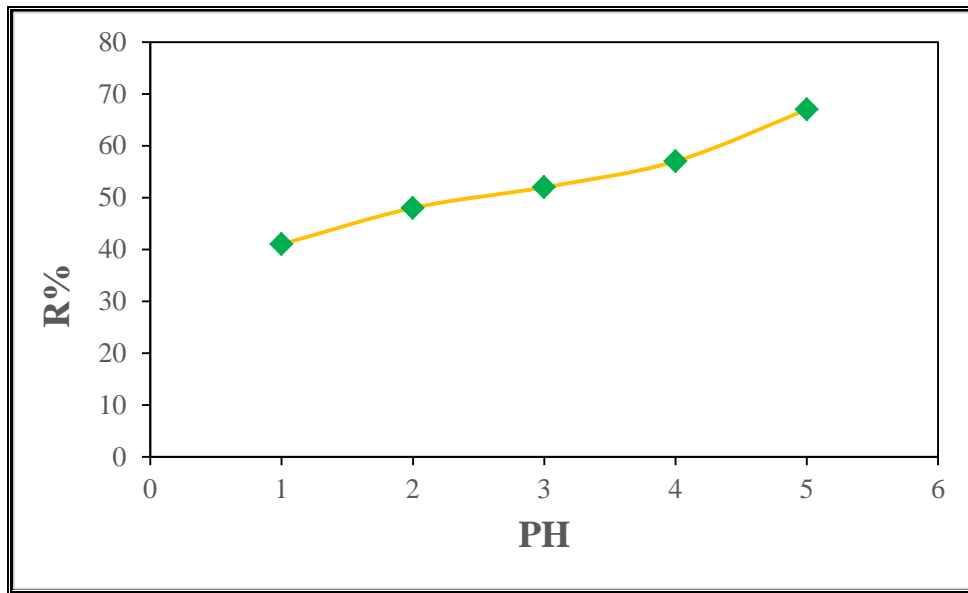
الشكل (4-13): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج (Fe_3O_4-PU1)



الشكل (4-14): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)

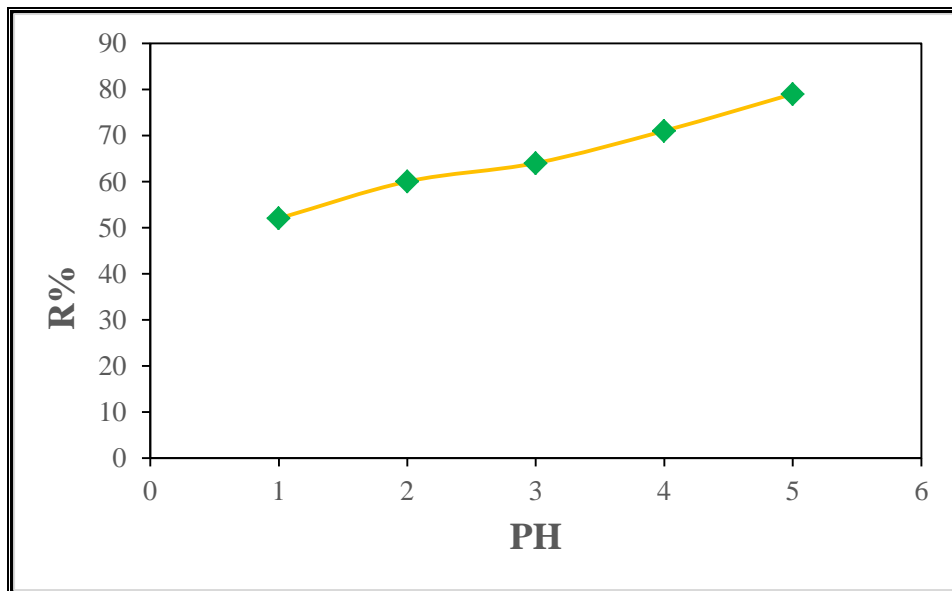
الجدول (4-8): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)، (Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكاديوم

Fe_3O_4 -PU1			Fe_3O_4 -PU2		
PH	Q_e (mg/g)	R%	PH	Q_e (mg/g)	R%
1	181.4	41	1	177.6	52
2	165.2	48	2	160.3	60
3	149.5	52	3	144.7	64
4	141.4	57	4	135.8	70
5	133.6	67	5	128.9	79



الشكل (4-15): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكاديوم على سطح المزيج (Fe_3O_4)

PU1)

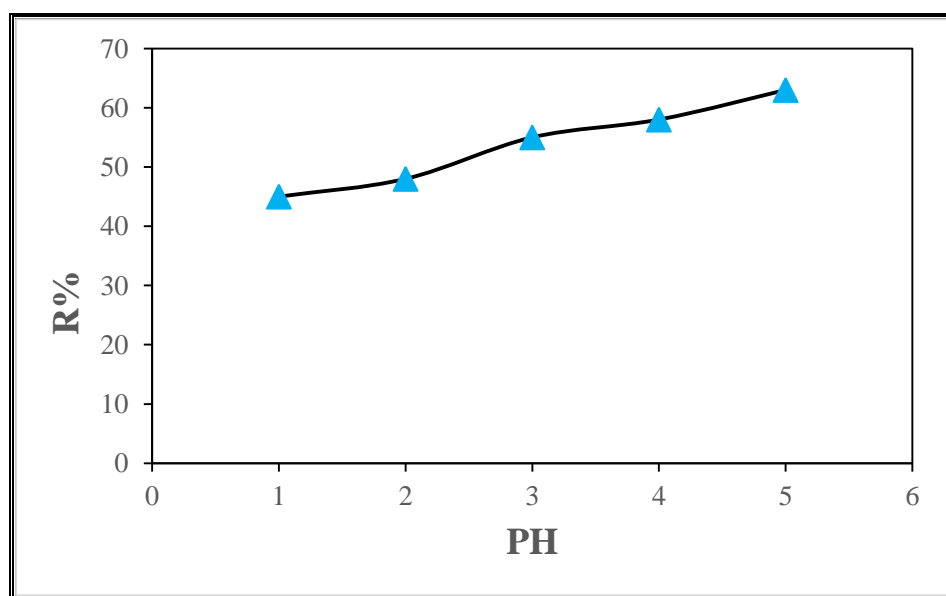


الشكل (4-16): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكاديوم على سطح المزيج (Fe_3O_4)

PU2)

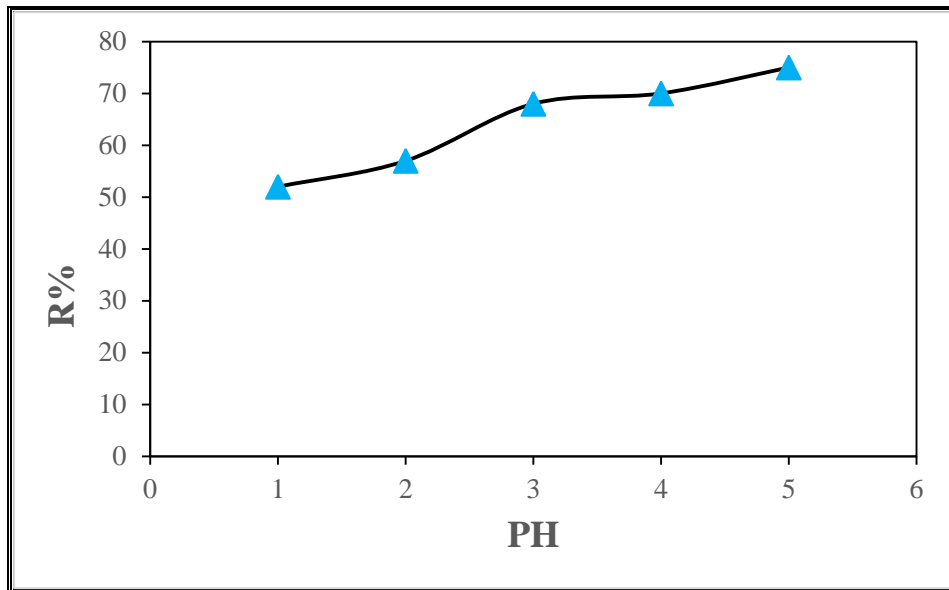
الجدول (9-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الدالة الحامضية (PH) على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكوبلت

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
PH	Q_e (mg/g)	R%	PH	Q_e (mg/g)	R%
1	196.2	45	1	188.7	52
2	184.6	48	2	180.3	57
3	183.4	55	3	174.2	68
4	174.2	58	4	164.8	70
5	170.8	63	5	161.4	75



الشكل (17-4): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج (Fe_3O_4-PU1)

PU1)



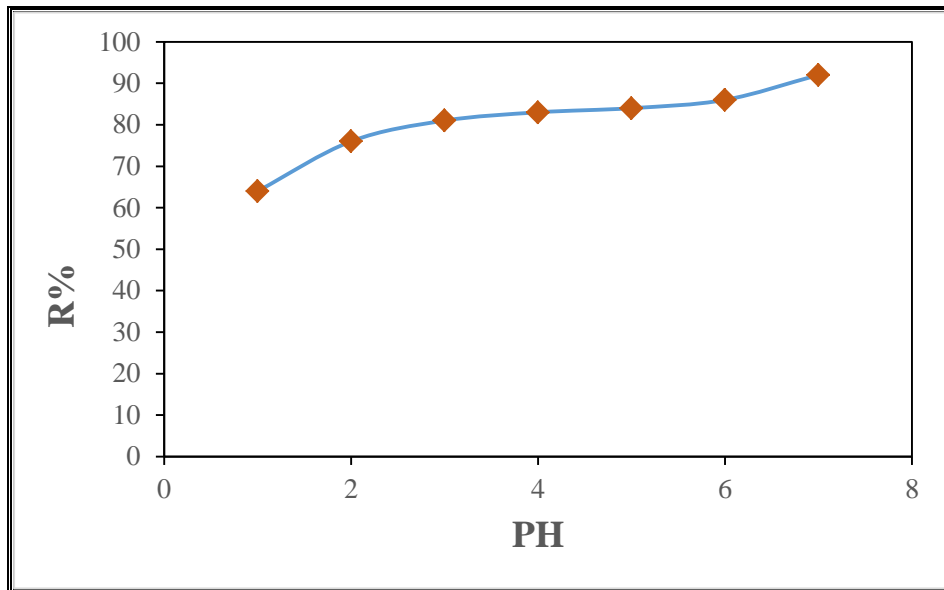
الشكل (18-4): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج (Fe_3O_4 -

PU2)

الجدول (10-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير الدالة

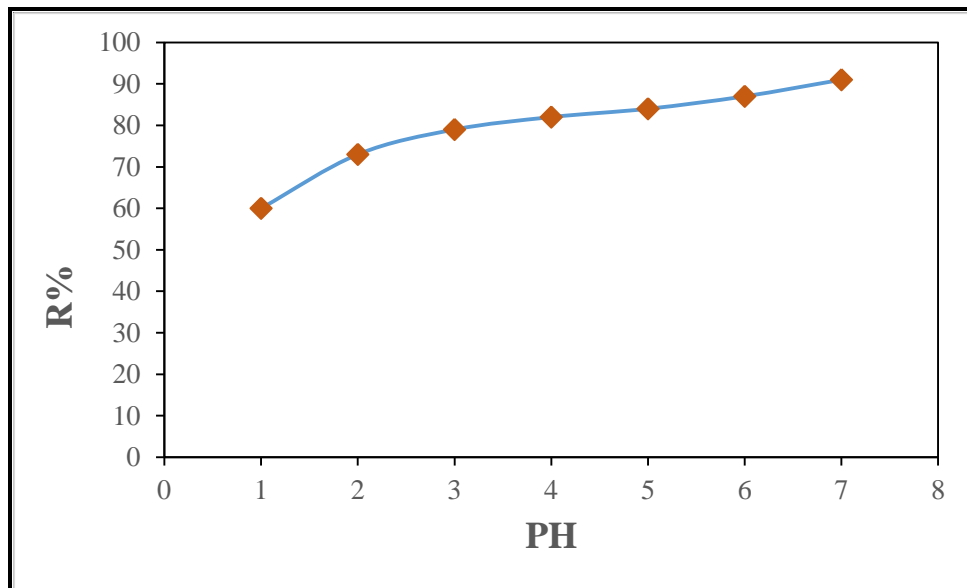
Fe_3O_4 -PU1			Fe_3O_4 -PU2		
PH	Q_e (mg/g)	R%	PH	Q_e (mg/g)	R%
1	717.5	64	1	705.8	60
2	699.8	76	2	697.4	73
3	693.6	81	3	690.2	79
4	681.4	83	4	678.6	82
5	673.7	84	5	665.9	84
6	662.2	86	6	653.1	87
7	650.3	92	7	642.5	91

الحامضية (PH) على السطحين (Fe₃O₄-PU1)، (Fe₃O₄-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر النيكل



الشكل (19-4): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج (Fe₃O₄-

PU1)



الشكل (20-4): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج (Fe₃O₄-

PU2)

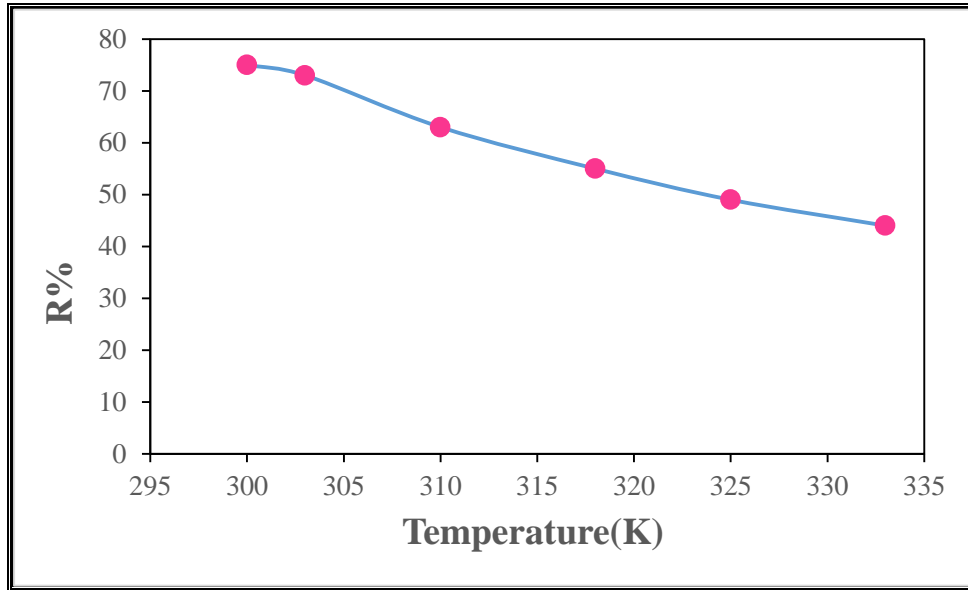
4-4-1 دراسة تأثير درجة الحرارة: Effect of the Temperature

تعتمد درجة الامتزاز على درجة حرارة السطح البيني السائل والصلب. تم إجراء دراسات الامتزاز في درجات حرارة مختلفة 300K، 303، 310، 318، 325، 333 كما في الاشكال (4-11)، (4-12)، (4-13)، (4-14)، (4-15)، يتضح من المخططات من (4-21) الى (4-30) أن النسبة المئوية لإزالة أيون المعدن تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. وجد أن انخفاض درجة الحرارة أمر ممكن لعملية الامتزاز. وهكذا، خلصت العملية إلى أن تكون طاردة للحرارة وتلقائية⁽¹⁶⁷⁾.

يرجع انخفاض قدرة الامتزاز للمواد المركبة النانوية مع زيادة درجة الحرارة إلى ضعف الروابط التي تحمل الأيونات المعدنية على الأسطح الممتزة للمادة المركبة النانوية. تؤدي الزيادة في درجة الحرارة أيضًا إلى تدهور البنية المنتظمة لمواد المركبات النانوية، مما يؤدي إلى فقدان مواقع الامتزاز، ومن ثم تقليل كفاءة إزالة أيونات (II) Co و (II) Cd و (III) Cr و (II) Ni و (II) Pb. يشير الانخفاض في كفاءة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة إلى تفاعلات ارتباط ضعيفة بين الأسطح الممتزة والكاتيونات؛ هذا مؤشر على أن العملية يمكن أن تكون طاردة للحرارة ومن ثم تؤدي إلى استنتاج أن عملية الامتزاز كانت ملائمة في درجات حرارة منخفضة⁽¹⁶⁸⁾.

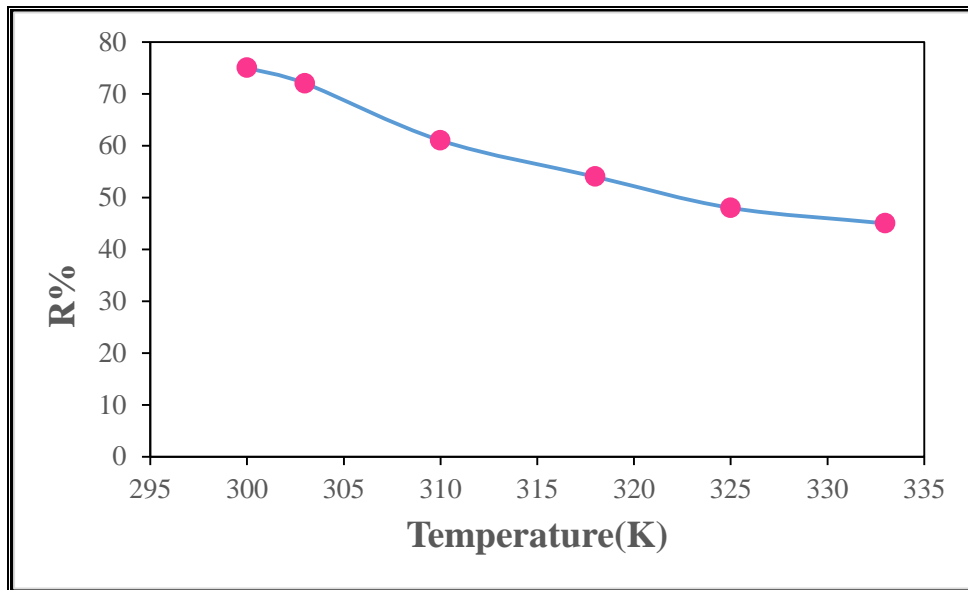
الجدول (11-4): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر
الاصص ،

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
Temperature (K)	Q_e (mg/g)	$R\%$	Temperature (K)	Q_e (mg/g)	$R\%$
300	211.2	75	300	231.2	75
303	241.4	73	303	242.4	72
310	256.2	63	310	250.6	61
318	306	55	318	268.4	54
325	368.4	49	325	360	48
333	431.2	44	333	392.2	45



الشكل (21-4): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج Fe_3O_4

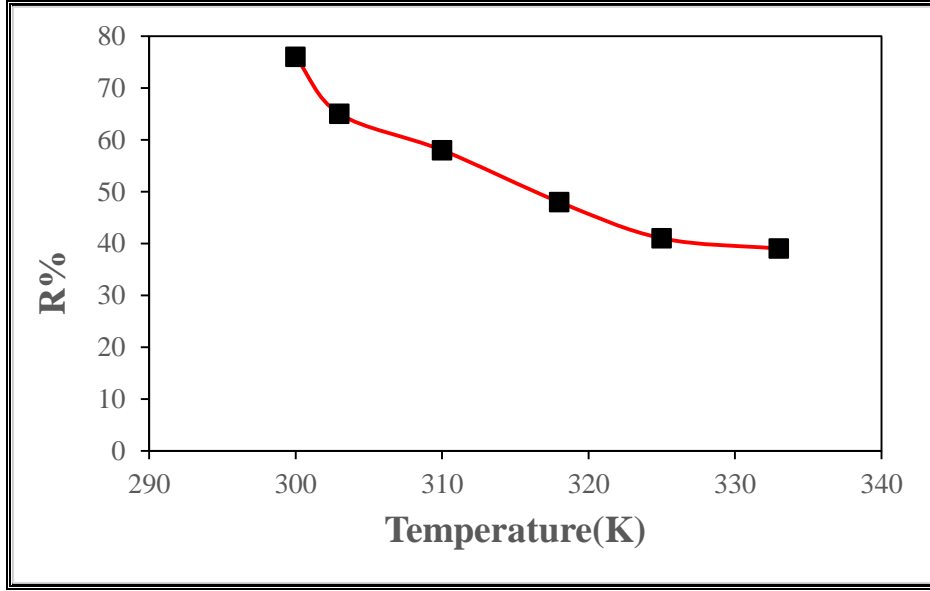
PU1)



الشكل (22-4): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الرصاص على سطح المزيج Fe_3O_4

PU2)

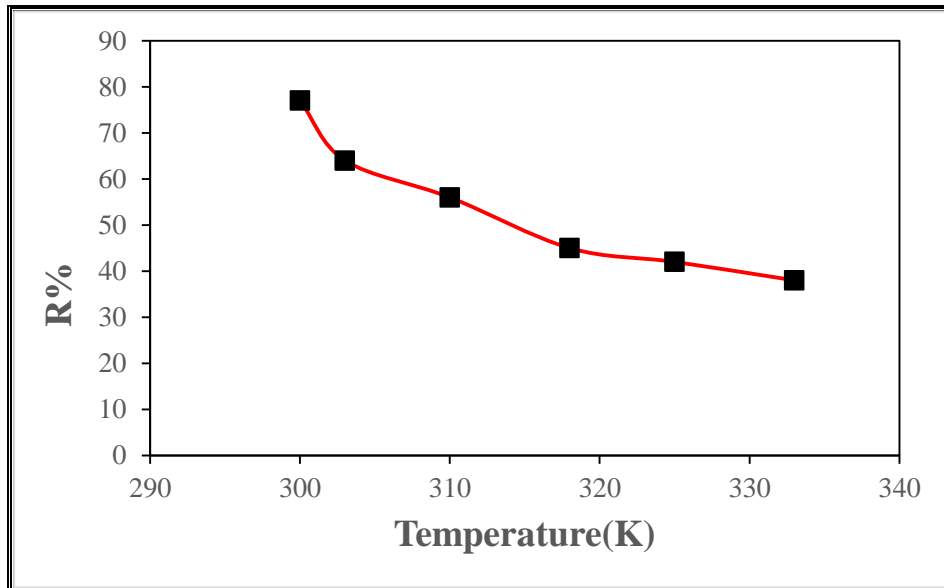
الجدول (4-12): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe_3O_4-PU1) و (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكروم



الشكل (4-23): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج (Fe_3O_4-PU1)

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU2		
Temperature (K)	Q_e (mg/g)	R%	Temperature (K)	Q_e (mg/g)	R%
300	78.2	76	300	76	77
303	94.4	65	303	91	64
310	117.6	58	310	118.6	56
318	139.2	48	318	127.3	45
325	153.8	41	325	141.7	42
333	235	39	333	219.6	38

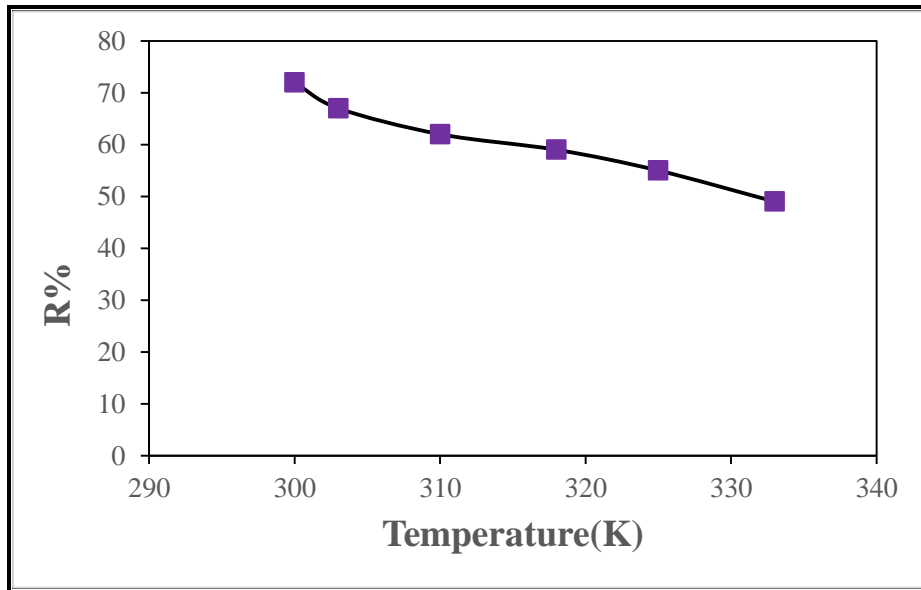
Fe_3O_4 -PU1	Fe_3O_4 -PU2
----------------	----------------



الشكل (4-24): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكروم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -PU2)

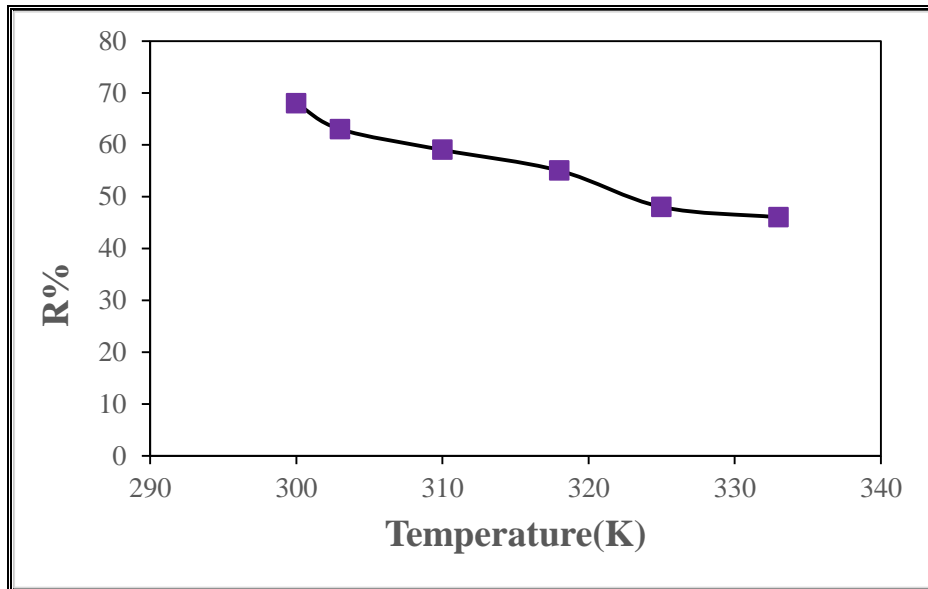
الجدول (4-13): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe_3O_4 -PU1)، (Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكاديوم

Temperature (K)	Qe (mg/g)	R%	Temperature (K)	Qe (mg/g)	R%
300	141.4	68	300	136.8	72
303	149.2	63	303	149.6	67
310	165.5	59	310	158.3	62
318	176.6	55	318	164.4	59
325	181.4	48	325	175.5	55



الشكل (4-25): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكاديوم على سطح المزيج (Fe_3O_4)

PU1)



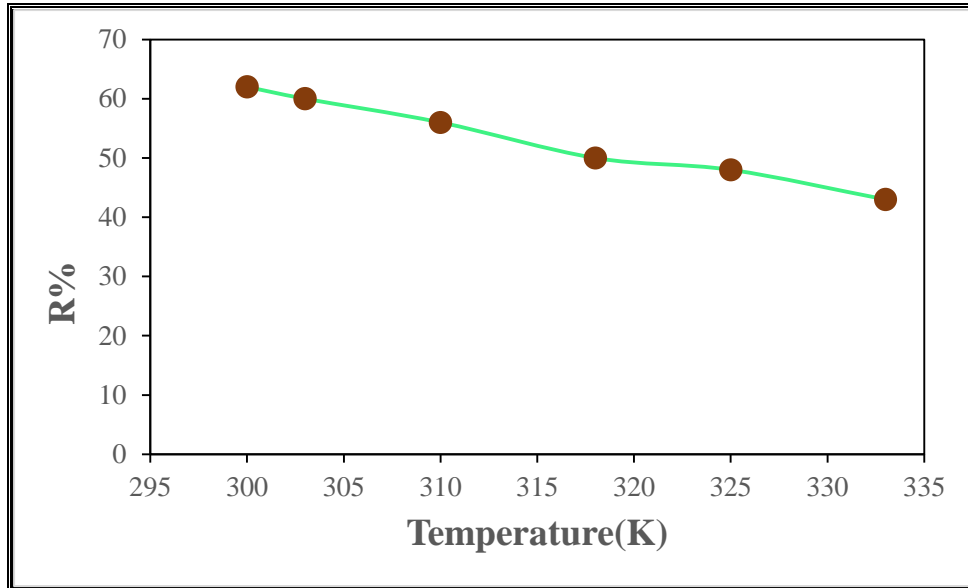
الشكل (4-26): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكاديوم على سطح المزيج (Fe_3O_4 -

PU2)

الجدول (4-14): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة $R\%$ مع تغير درجة

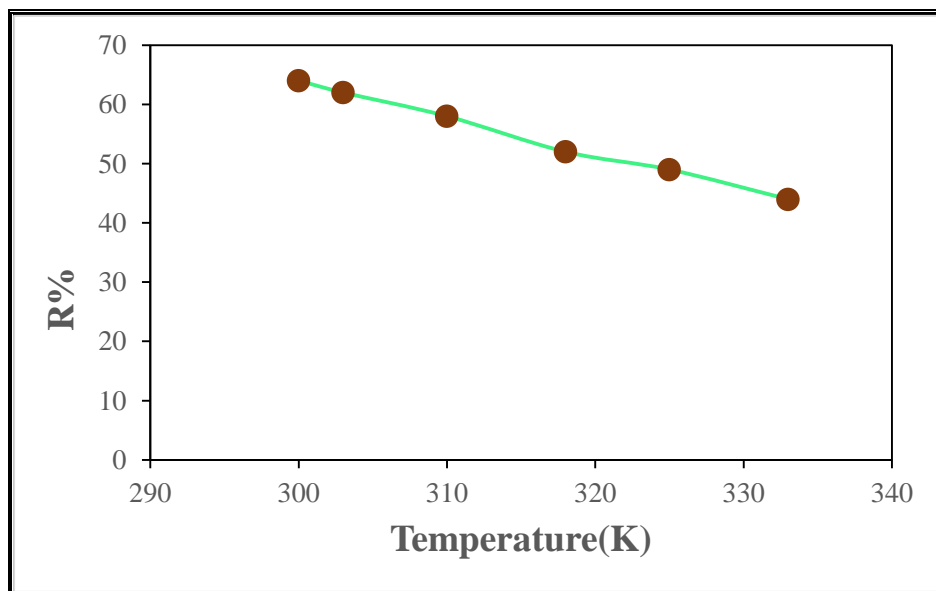
Fe_3O_4 -PU1			Fe_3O_4 -PU2		
Temperature (K)	Q_e (mg/g)	R%	Temperature (K)	Q_e (mg/g)	R%
300	151.4	62	300	129.8	64
303	167.5	60	303	146.6	62
310	174.3	59	310	155	58
318	181.7	50	318	189.4	52
325	184.6	48	325	195.6	49
333	196.2	43	333	219	44

الحرارة على السطحين (Fe_3O_4 -PU1) و (Fe_3O_4 -PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر الكوبلت



الشكل (27-4): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج Fe_3O_4

PU1)

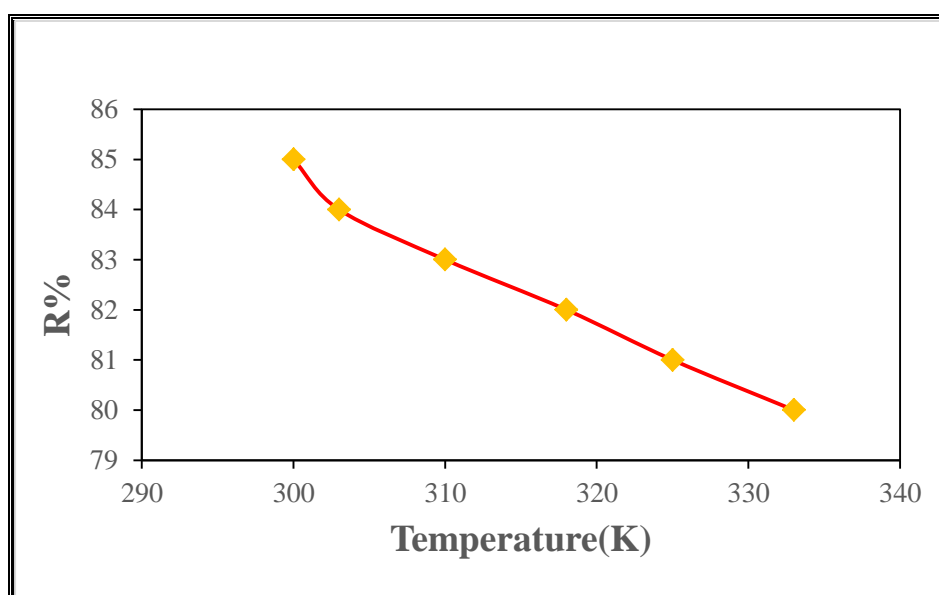


الشكل (28-4): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون الكوبلت على سطح المزيج Fe_3O_4

PU2)

الجدول (4-15): يوضح تغير كل من كمية الامتزاز Q_e ونسبة الازالة % R مع تغير درجة الحرارة على السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) بالنسبة الوزنية 2:1 لعنصر النيكل

Fe_3O_4-PU1			Fe_3O_4-PU1		
Temperature (K)	Q_e (mg/g)	R%	Temperature (K)	Q_e (mg/g)	R%
300	626.5	85	300	638.7	86
303	649.9	84	303	655.1	85
310	660.6	83	310	667.3	84
318	671.3	82	318	682.6	83
325	699.2	81	325	679.4	82
333	717.8	80	333	705.8	81



الشكل (4-29): تأثير درجة الحرارة في امتزاز ايون النيكل على سطح المزيج (Fe_3O_4-PU1)

لنموذج فريندليش اعتماداً قيم R^2 وانطباق صغير على نموذج لانكماير، اما في حال الكوبلت فيكون الانطباق بصورة أكبر لنموذج لانكماير اعتماداً قيم R^2 وانطباق صغير على نموذج فريندليش، اما النيكل فينطبق بصورة كبيرة على نموذج لانكماير اعتماداً قيم R^2 وانطباق صغير على فريندليش، وايون الكادميوم فينطبق على نموذج لانكماير اعتماداً قيم R^2 وانطباق صغير على نموذج فريندليش كما في الجداول (4-16) الى (4-25) للمزيجين المحضرين .

وان الاشكال (4-38)، (4-44)، (4-45)، (4-51)، (4-52)، (4-59)، (4-60)، (4-67) (4-37)، (4-68) يوضح الرسم بين Ln Qe مقابل Ln Ce لامتزاز ايونات الرصاص، الكروم، الكادميوم، الكوبلت، النيكل لنموذج فريندليش وإن معادلة فريندليش تستعمل لوصف سمات الامتزاز للسطوح غير المتجانسة اذ تعتبر وجود مواقع فعالة وسطح امتزاز غير متجانس وبطاقات

Ions	C_0 (mg/L)	Langmuir equation	Freundlich equation
------	-----------------	-------------------	---------------------

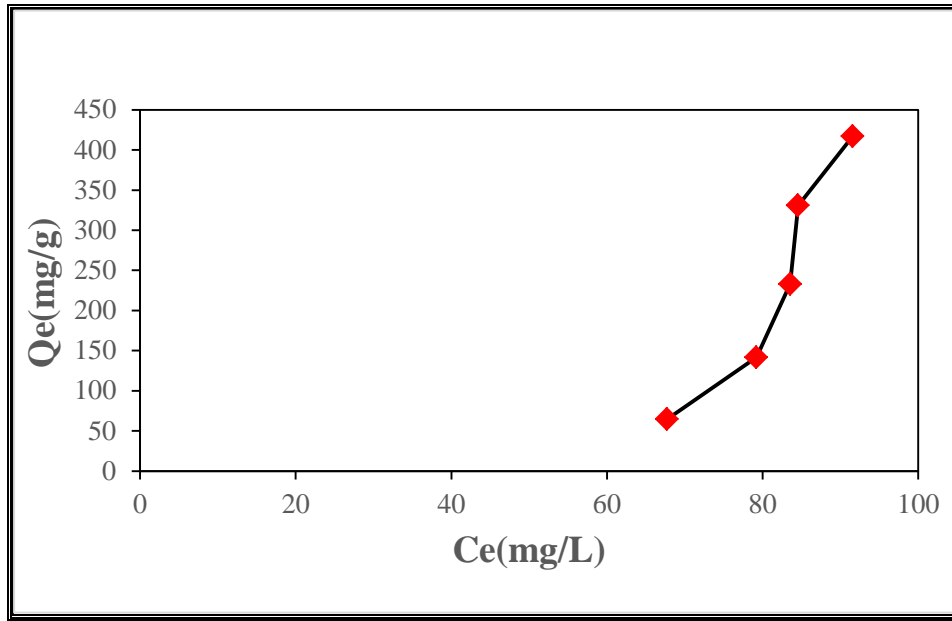
متباينة والامتزاز يكون بعدة طبقات (169).

الجدول (4-16): كمية المادة الممتزة لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج Fe_3O_4) (PU1) عند درجة حرارة $25C^\circ$ ودالة حامضية 6 وحسابها طبقاً لمعادتي لانكماير وفريندليش

		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Pb (II)	100	67.72	64.56	1.048947	4.215382	4.167595
	150	79.22	141.56	0.559621	4.372229	4.952724
	200	83.55	232.9	0.35738	4.425455	5.450609
	250	84.57	330.86	0.534901	4.43758	5.801695
	300	91.58	416.84	0.219701	4.517213	6.032702

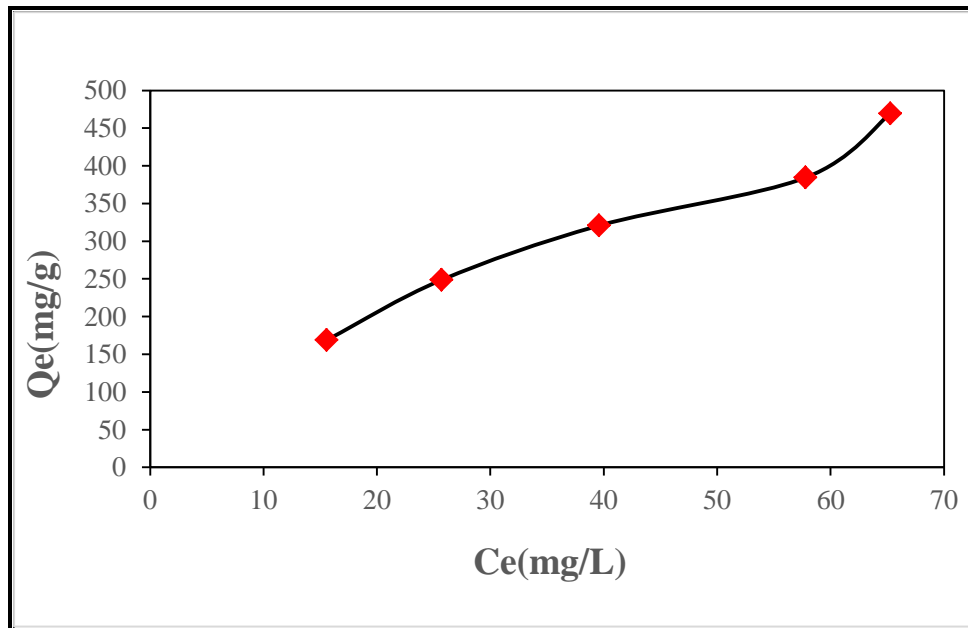
الجدول (4-17): كمية المادة الممتزة لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيغ (Fe_3O_4) (PU2) عند درجة حرارة $25C^\circ$ ودالة حامضية 6 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C _o (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Pb (II)	100	15.57	168.86	0.092207	2.745346	5.12907
	150	25.7	248.6	0.103379	3.246491	5.515845
	200	39.6	320.8	0.123441	3.678829	5.770818
	250	57.8	384.4	0.150364	4.056989	5.951684
	300	65.27	469.46	0.139032	4.178533	6.151583



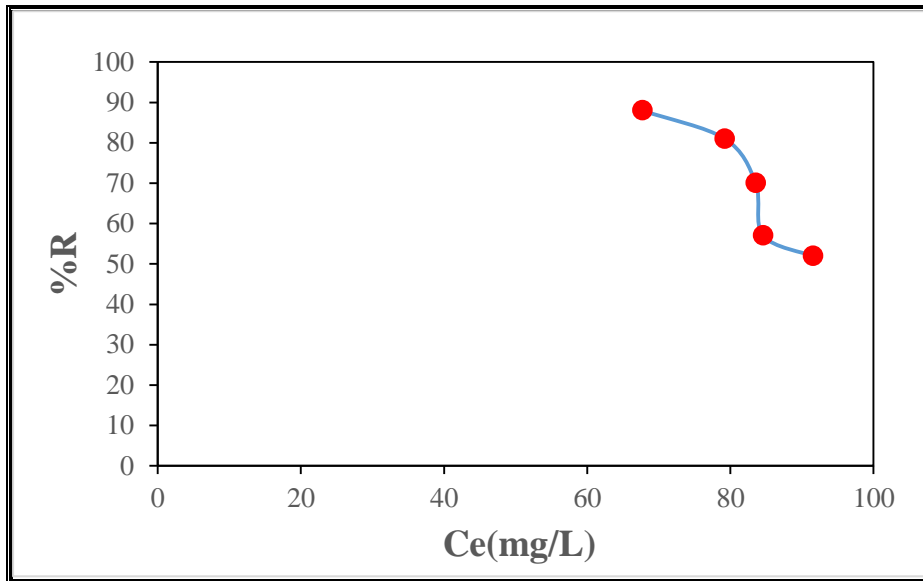
الشكل (31-4): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الرصاص على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$) عند

درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L



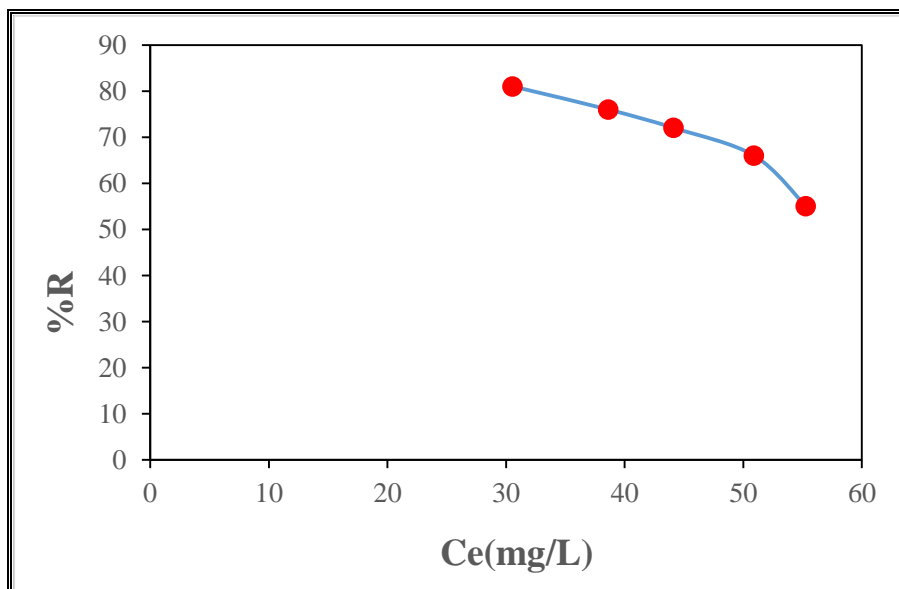
الشكل (32-4): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الرصاص على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$) عند

درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L

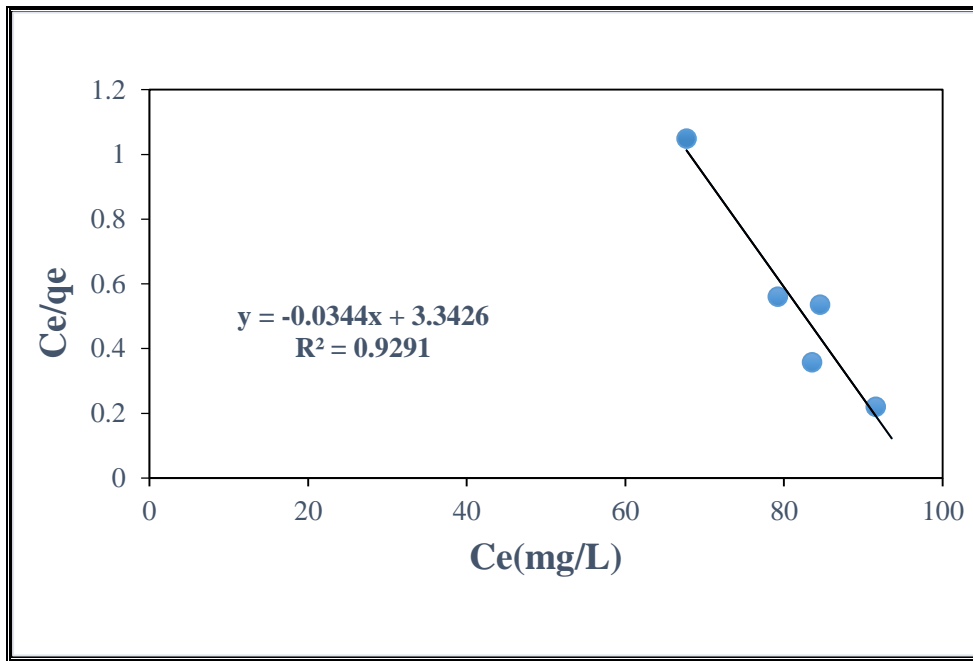


الشكل (33-4): نسبة الازالة لأيون الرصاص (Pb (II)) على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$)

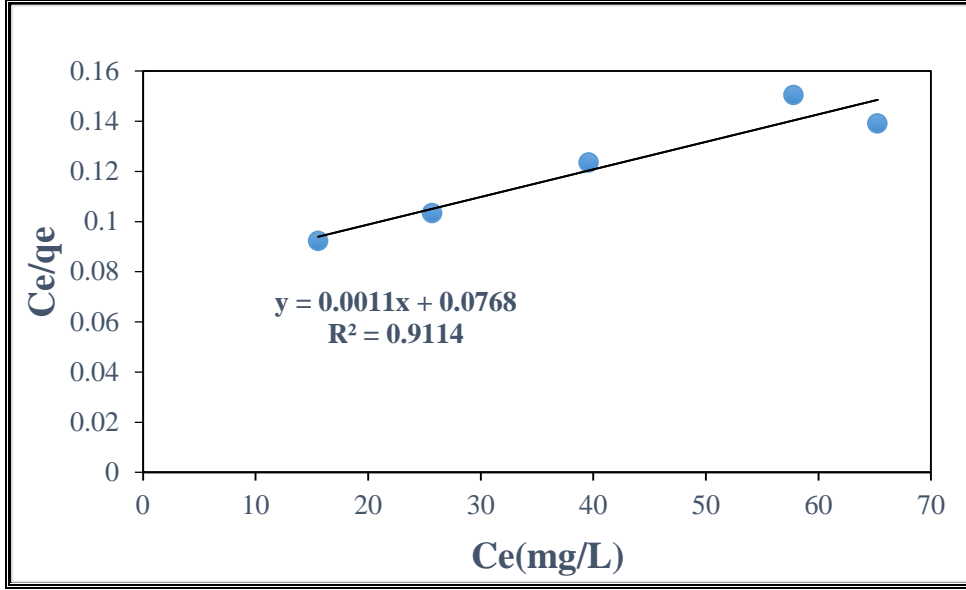
عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (34-4): نسبة الازالة لأيون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L

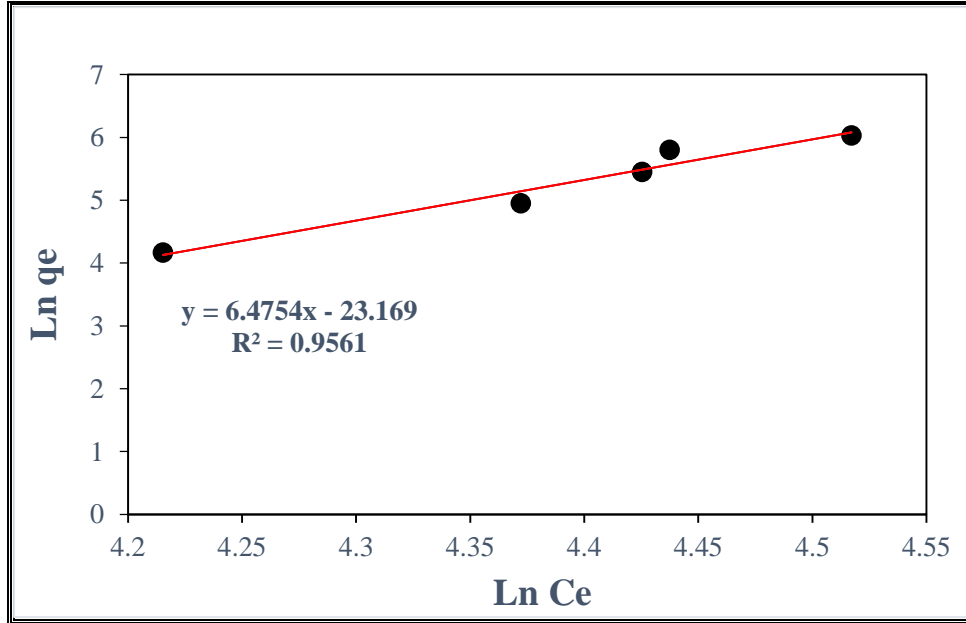


الشكل (35-4): آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L



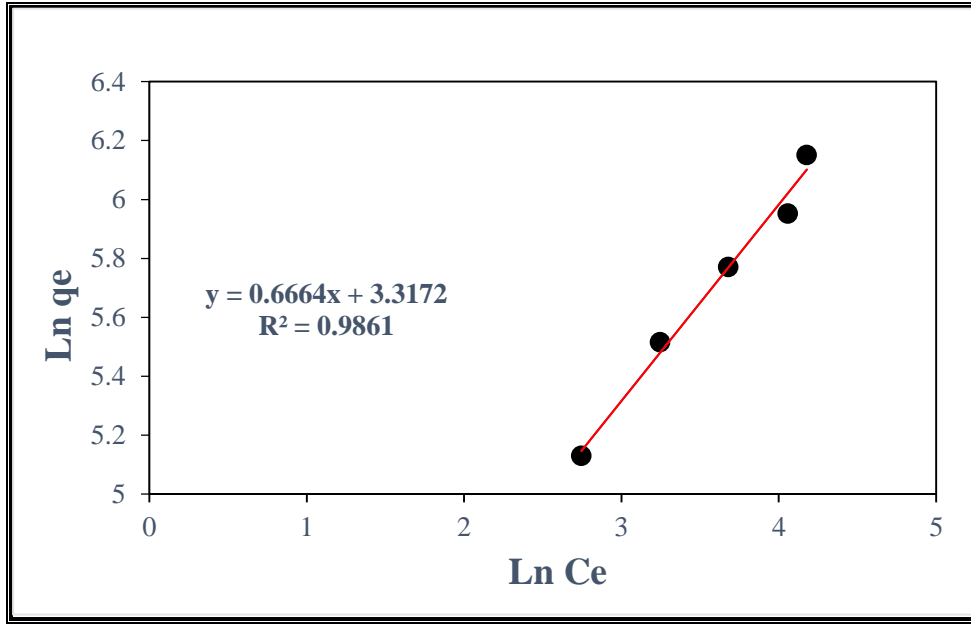
الشكل (36-4): أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄)

PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (37-4): أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج

(Fe₃O₄-PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (4-38): أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الرصاص (Pb (II) على سطح المزيج

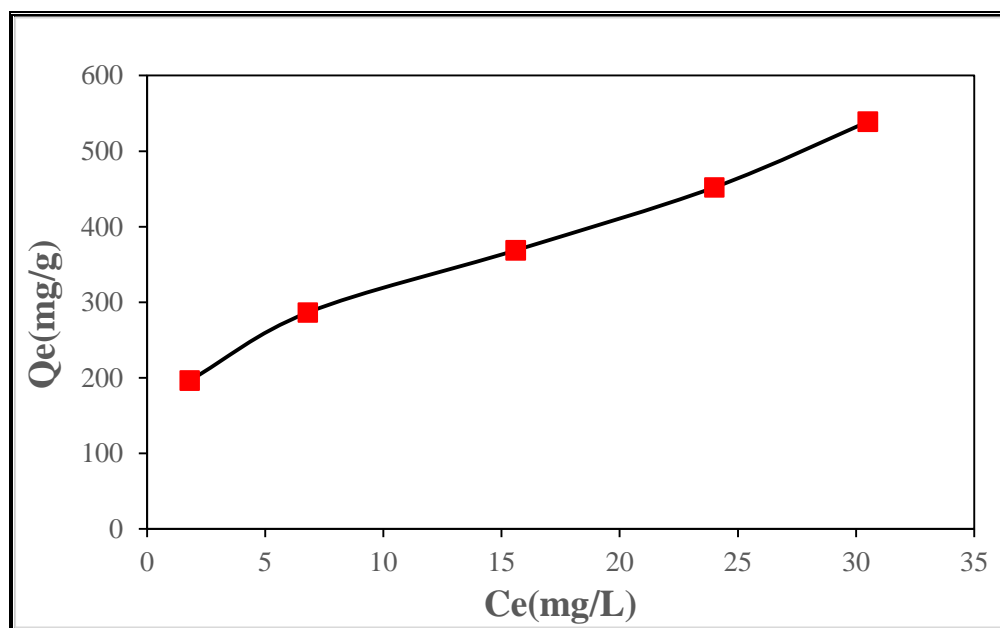
(Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 250mg/L

الجدول (4-18): كمية المادة الممتزة لأيون الكروم (Cr (III) على سطح المزيج -Fe₃O₄)
 PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C ₀ (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Cr (III)	100	1.8	196.4	0.009165	0.587787	5.280153
	150	6.8	286.4	0.023743	1.916923	5.657389
	200	15.6	368.8	0.042299	2.747271	5.910254
	250	24	452	0.054097	3.178054	6.113682
	300	30.5	539	0.0565586	3.417727	6.289716

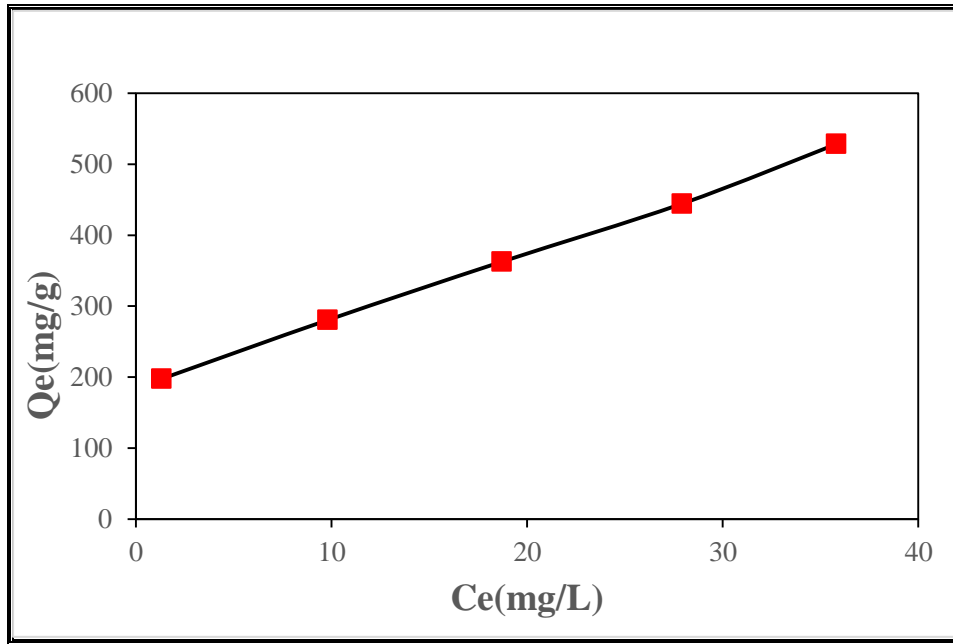
الجدول (4-19): كمية المادة الممتزة لأيون الكروم (Cr (III) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C _o (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Cr (III)	100	1.3	197.4	0.006586	0.262364	5.285232
	150	9.8	280.4	0.03495	2.2822382	5.636217
	200	18.7	362.6	0.051572	2.928524	5.8933
	250	27.9	444.2	0.06281	3.328627	6.096275
	300	35.8	528.4	0.067752	3.5779948	6.269854



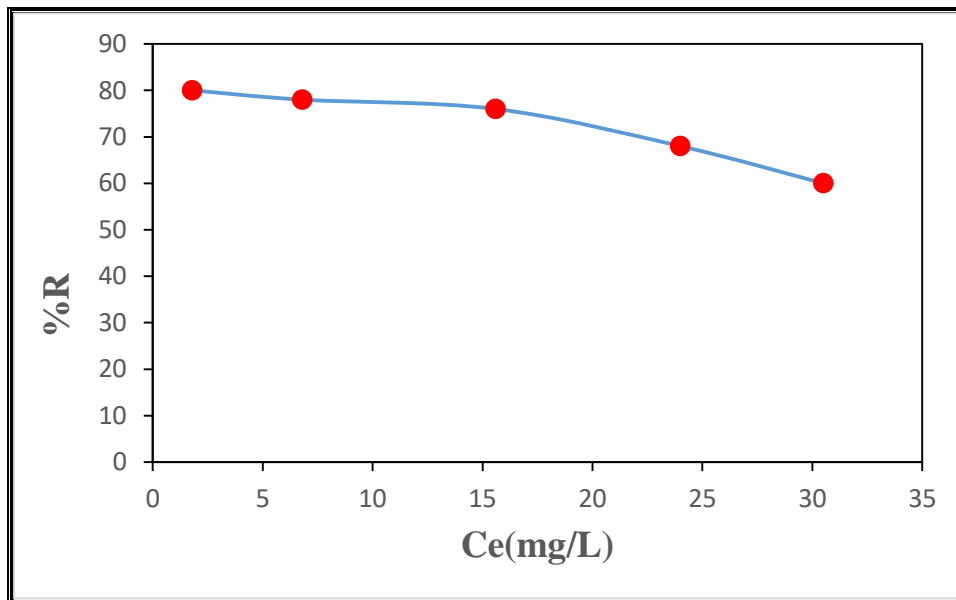
الشكل (4-39): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكروم على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1) عند درجة

حرارة 25C° ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 150mg/L

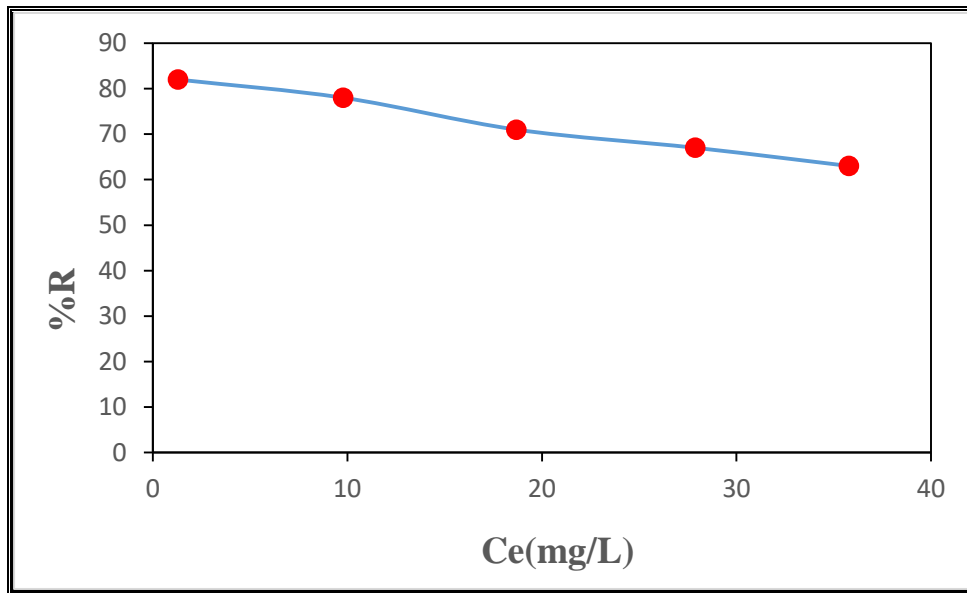


الشكل (4-4): أيزوثيرم الامتزاز لأيون الكروم على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$) عند درجة

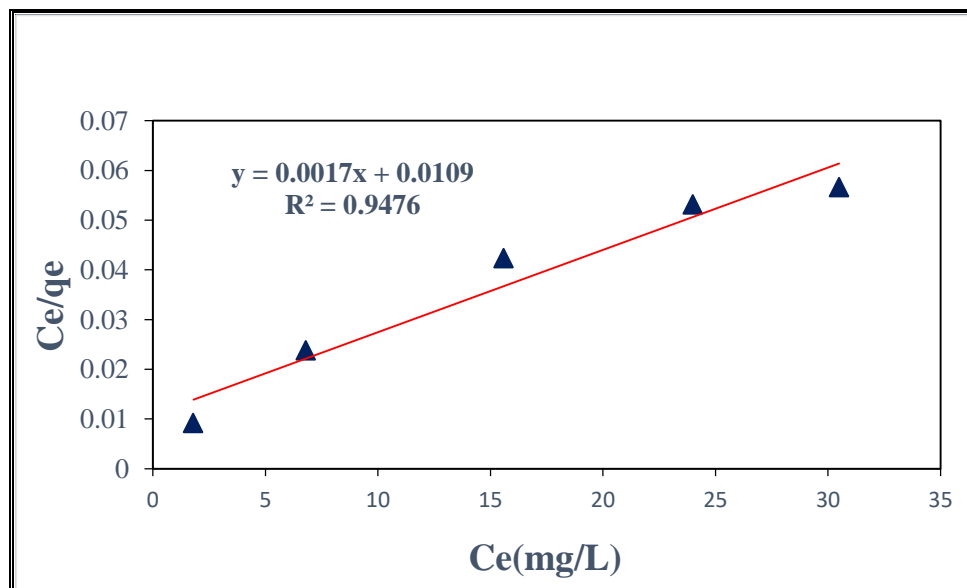
حرارة 25°C ودالة حامضية 6 والتركيز الابتدائي 150mg/L



الشكل (41-4): نسبة الازالة لأيون الكروم (III) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L

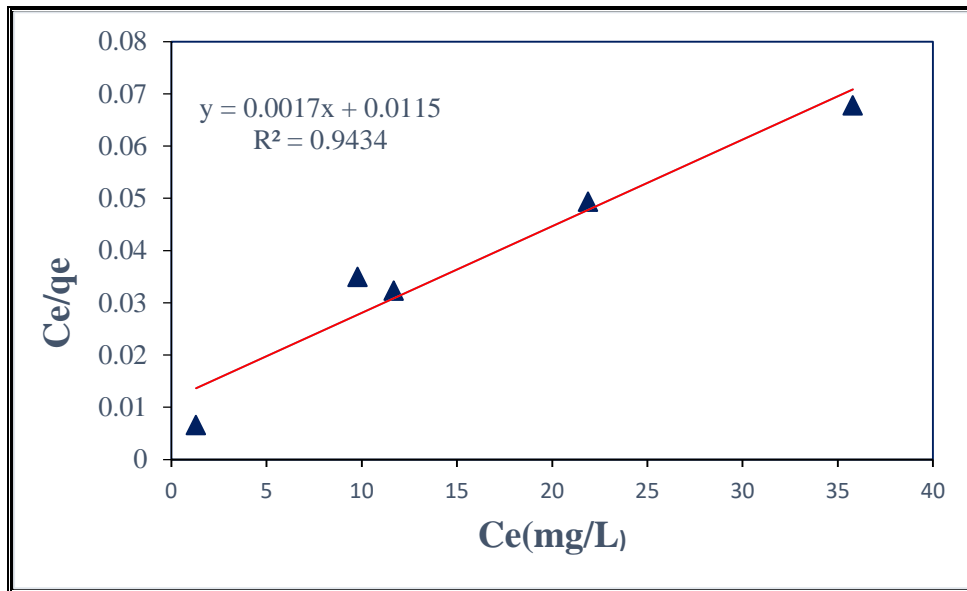


الشكل (42-4): نسبة الازالة لأيون الكروم (III) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L



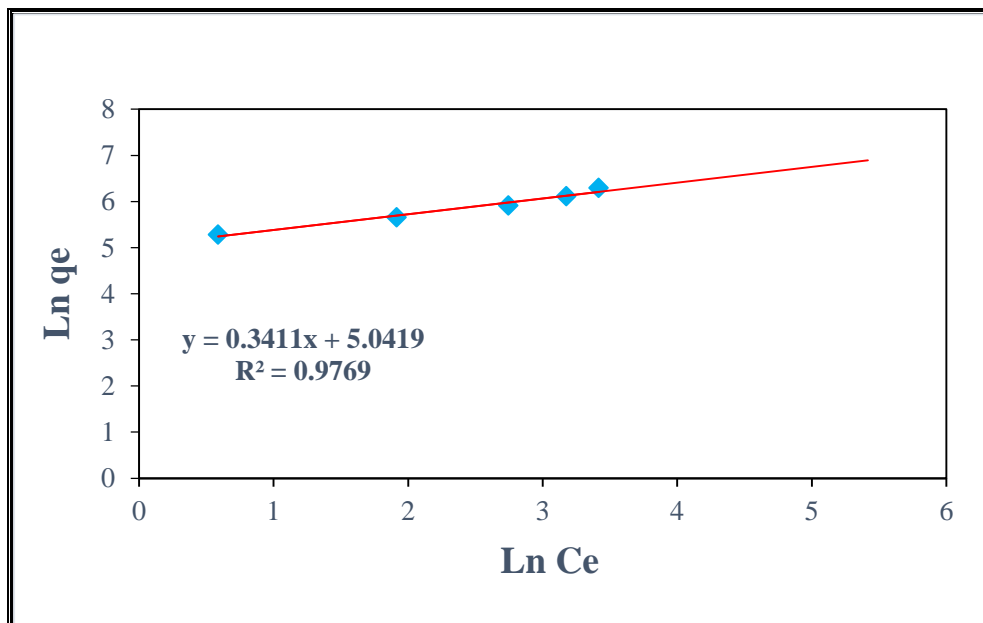
الشكل (43-4): آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكروم (III) على سطح المزيج Fe_3O_4

PU1) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L

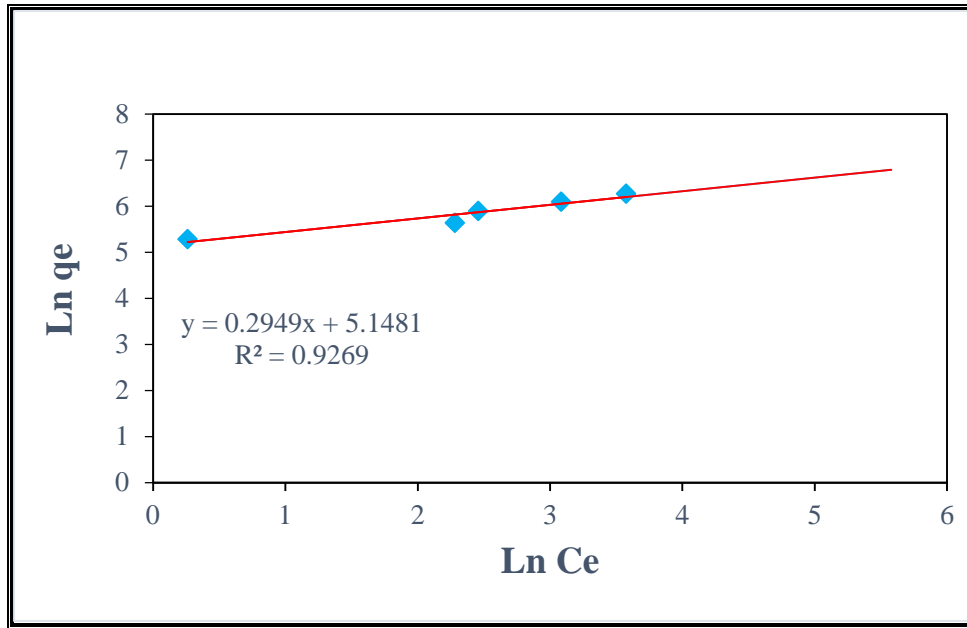


الشكل (44-4): آيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكروم (III) على سطح المزيج Fe_3O_4

PU2) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L



الشكل (45-4): آيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكروم (III) على سطح المزيج - Fe_3O_4 (PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L



الشكل (4-46): آيزوتيرم فريندليش لامتزاز ايون الكروم (III) على سطح المزيج (Fe_3O_4)

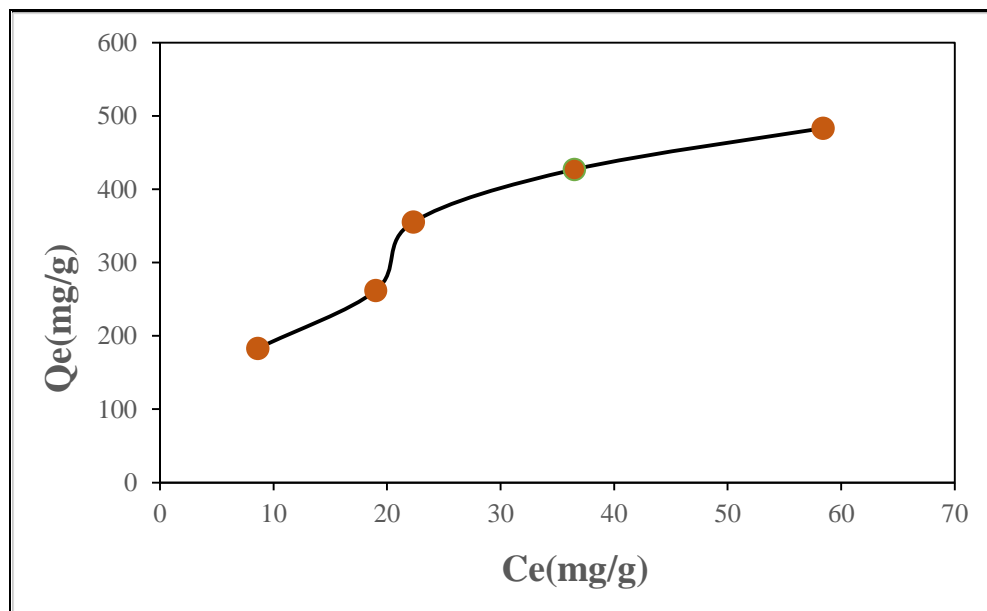
PU2) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 150mg/L

الجدول (4-20): كمية المادة الممتزة لأيون الكادميوم (II) على سطح المزيج (Fe_3O_4)
PU1) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C_0 (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Cd (II)	100	8.6	182.8	0.047046	2.151762	5.208393
	150	19	262	0.072519	2.944439	5.568345
	200	22.32	355.36	0.06281	3.105483	5.873131
	250	36.5	427	0.08548	3.597312	6.056784
	300	58.4	483.2	0.120861	4.067316	6.180431

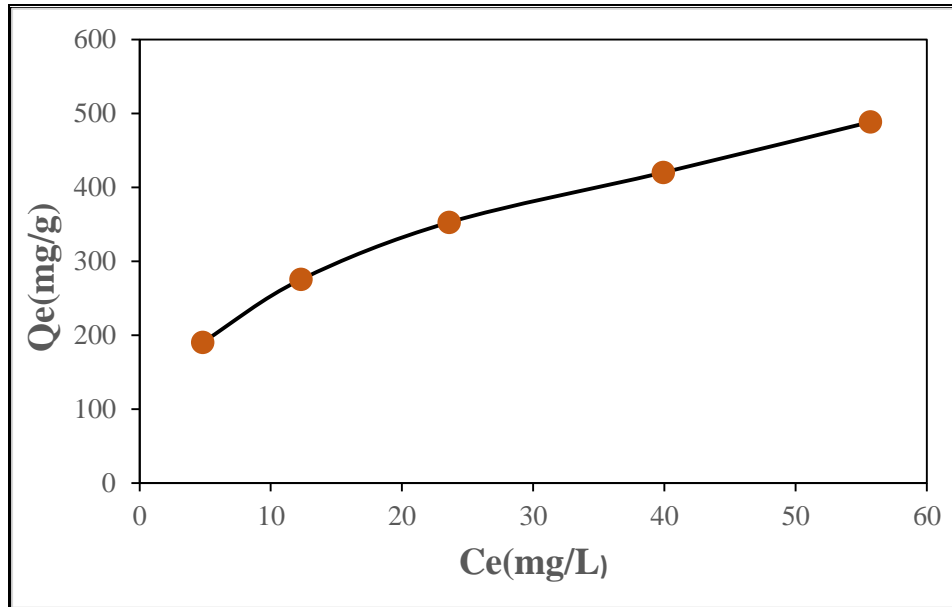
الجدول (4-21): كمية المادة الممتزة لأيون الكاديوم (Cd (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄) (PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C _o (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Log Ce	Log Qe
Cd (II)	100	4.8	190.4	0.02521	1.568616	5.249127
	150	12.3	275.4	0.044662	2.509599	5.618225
	200	23.6	352.8	0.066893	3.161247	5.865901
	250	39.9	420.2	0.094955	3.686376	6.040731
	300	55.7	488.6	0.113999	4.01998	6.191544



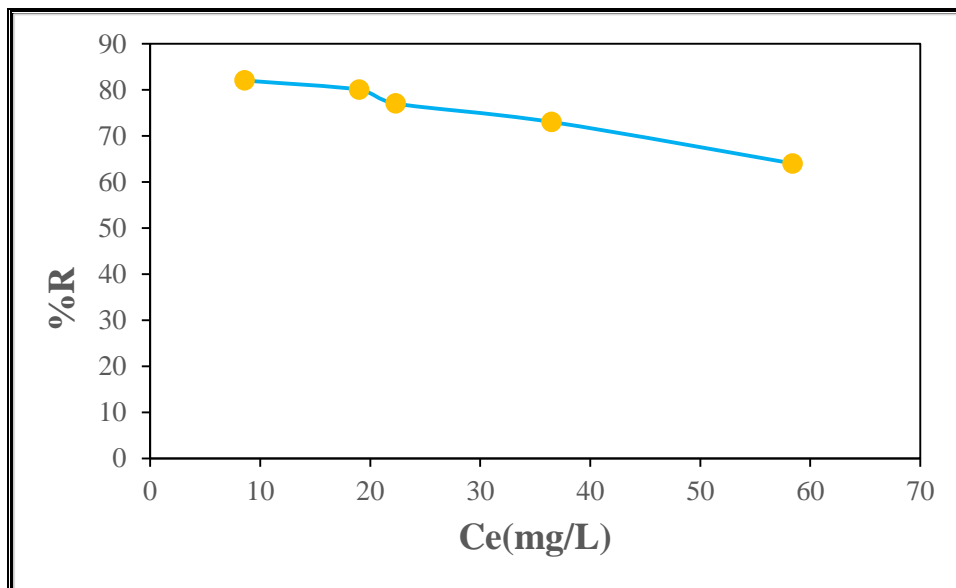
الشكل (4-47): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكاديوم (Cd (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄)

(PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



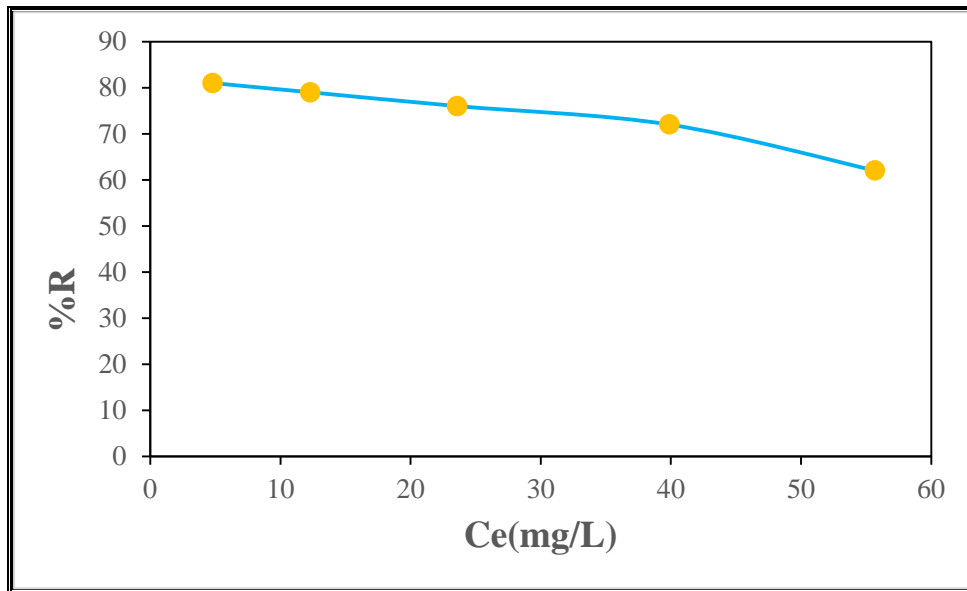
الشكل (4-48): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكاديوم (Cd (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄)

(PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L



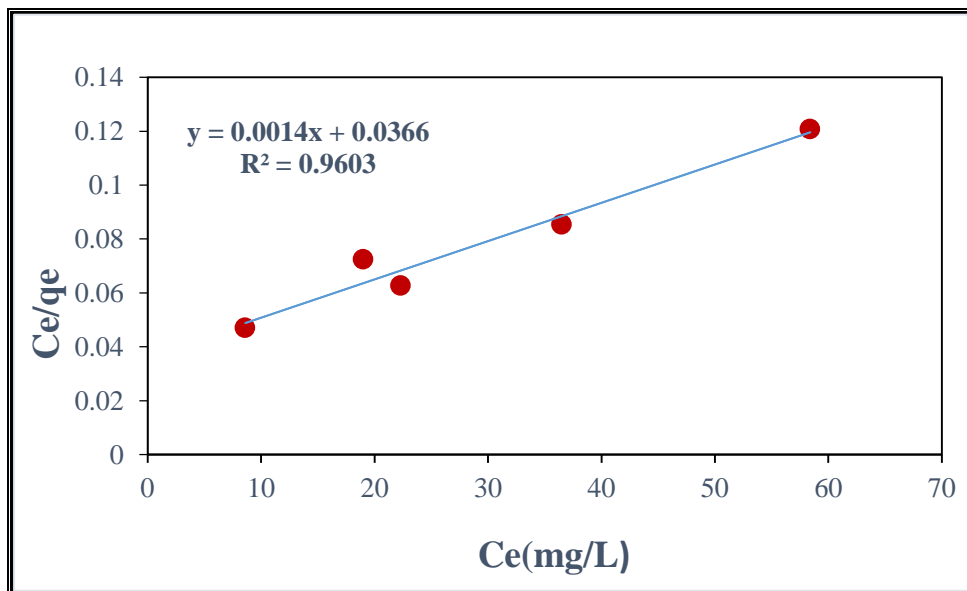
الشكل (4-49): النسبة الازالة لأيون الكاديوم Cd(II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1)

عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



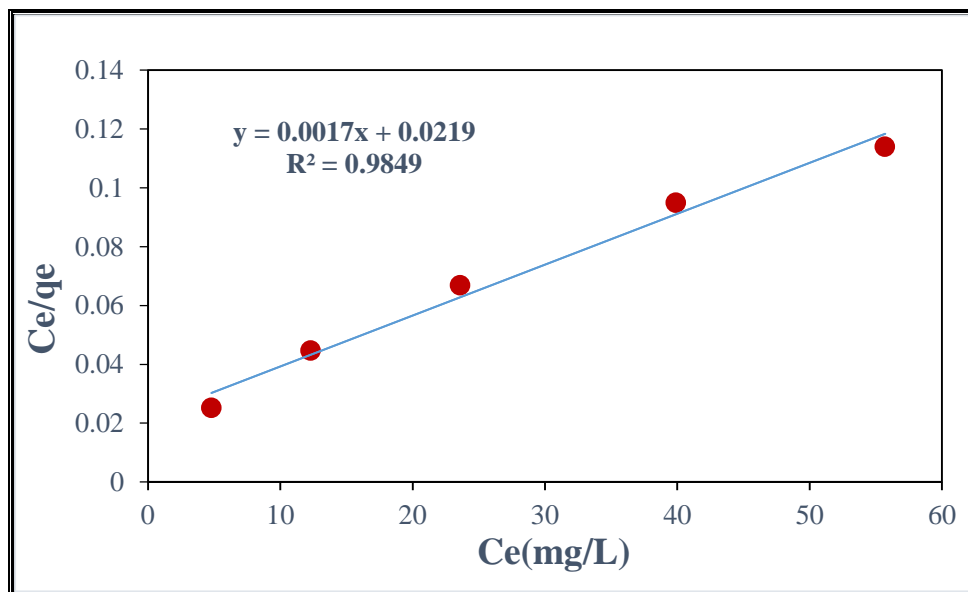
الشكل (4-50): النسبة الازالة لأيون الكاديوم Cd(II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2)

عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L



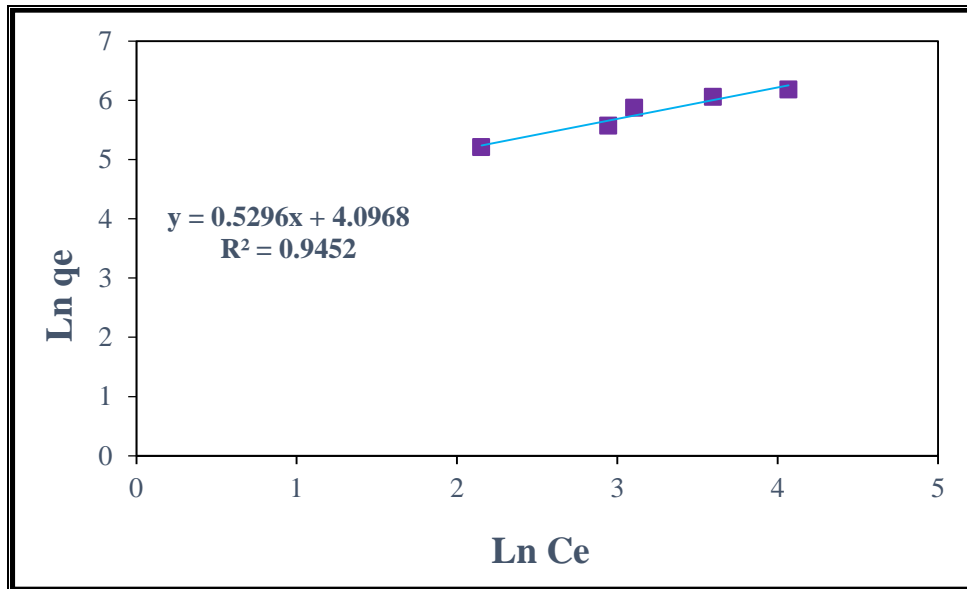
الشكل (4-51): أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكاديوم (II) على سطح المزيج (Fe_3O_4)

PU1) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L

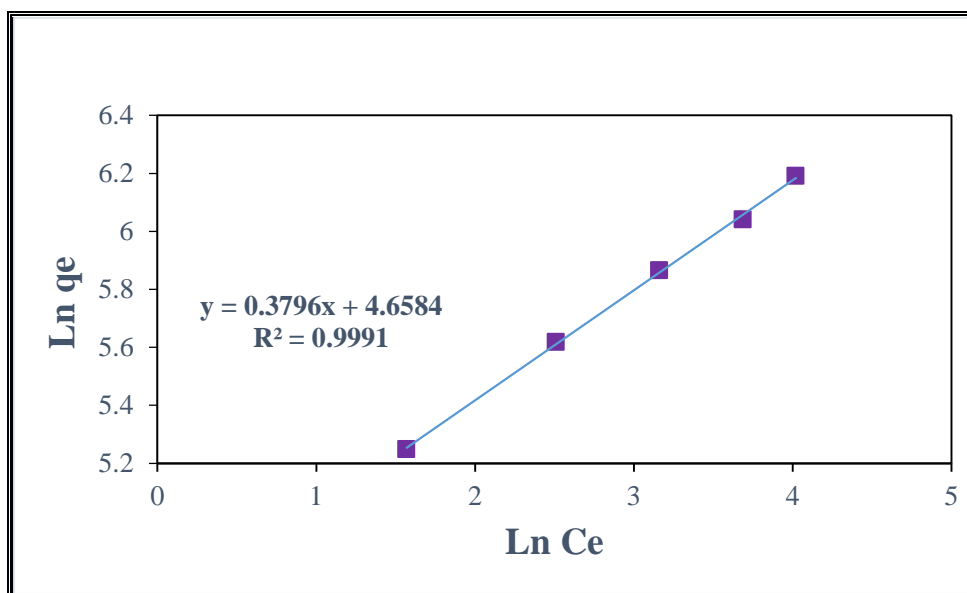


الشكل (4-52): أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكاديوم (II) على سطح المزيج

(Fe_3O_4 -PU2) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (53-4): أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكاديوم (Cd (II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



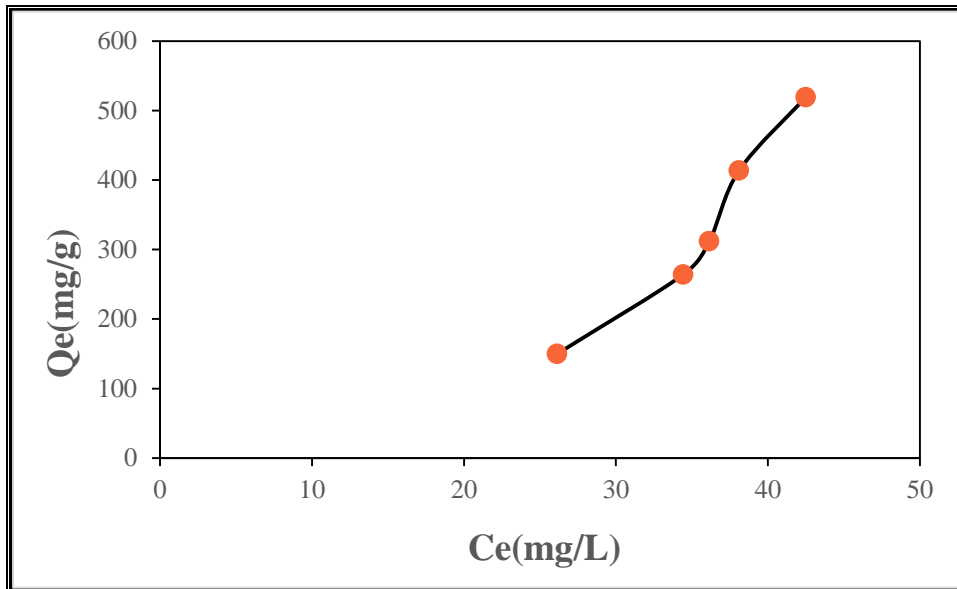
الشكل (54-4): أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكاديوم (Cd (II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 250mg/L

الجدول (4-22): كمية المادة الممتزة لأيون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄) (PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C _o (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Co (II)	100	7.2	185.6	0.038793	1.974081026	2.268577972
	150	12	276	0.043478	2.48490665	5.620400866
	200	14.07	371.86	0.037837	2.644044871	5.918517439
	250	39.8	420.4	0.094672	3.683866912	6.041206639
	300	49.5	501	0.098802	3.90197267	6.216606101

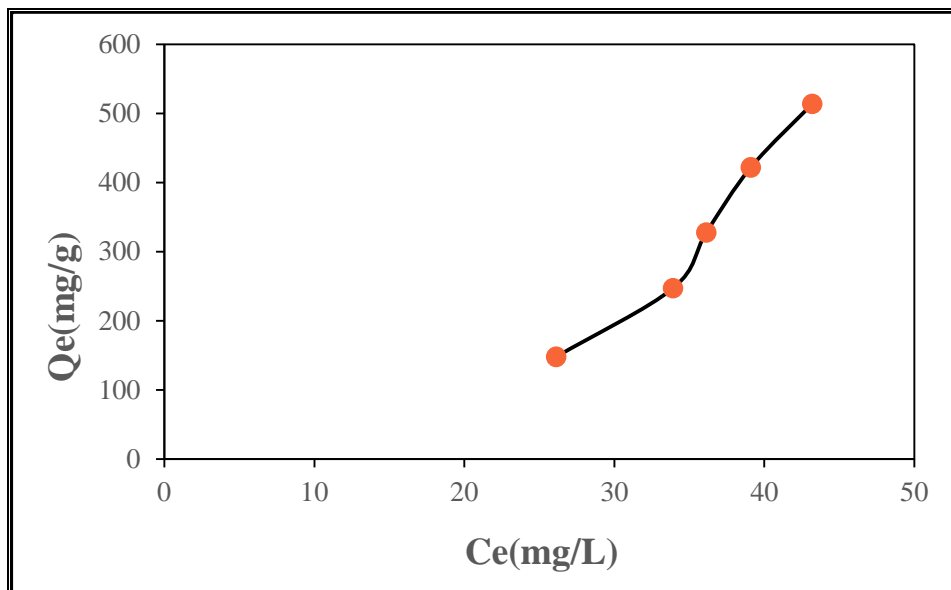
الجدول (4-23): كمية المادة الممتزة لأيون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄) (PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C _o (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Co (II)	100	9.1	181.8	0.050055006	0.959041392	5.202907182
	150	13.5	273	0.049450549	2.602689685	5.609471795
	200	25.57	348.86	0.073295878	3.241419789	2.542651176
	250	34.1	431.8	0.078971746	3.529297384	6.067962518
	300	47.2	505.6	0.09335443	3.854393893	2.703807065



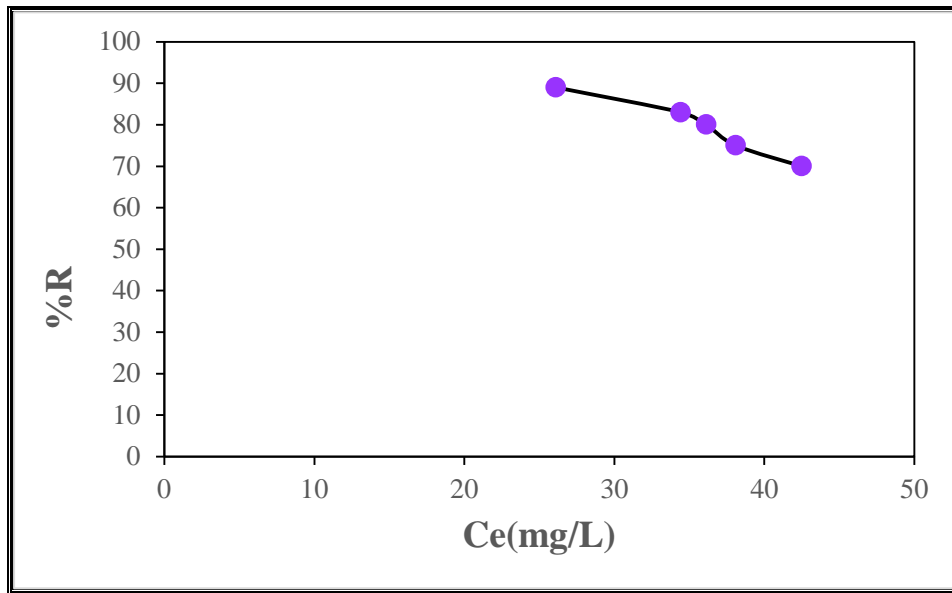
الشكل (4-55): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1)

عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



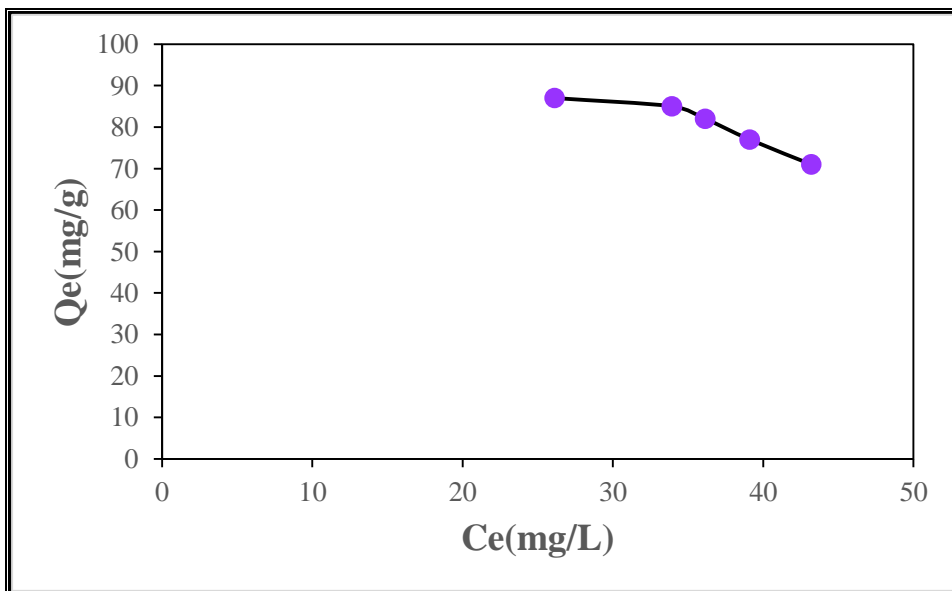
الشكل (4-56): آيزوثيرم الامتزاز لأيون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2)

عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



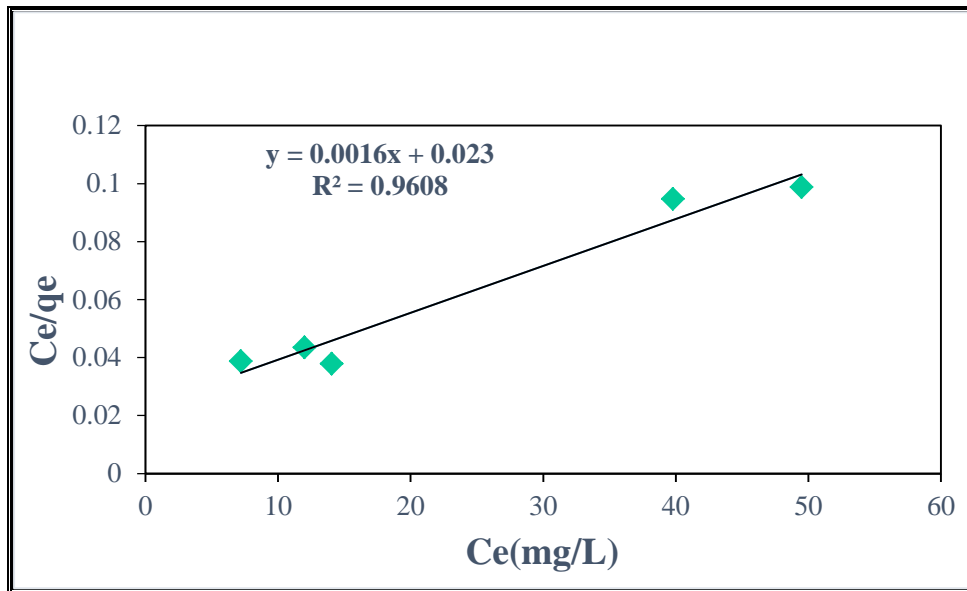
الشكل (4-57): نسبة الازالة لأيون الكوبلت Co(II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1) عند

درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



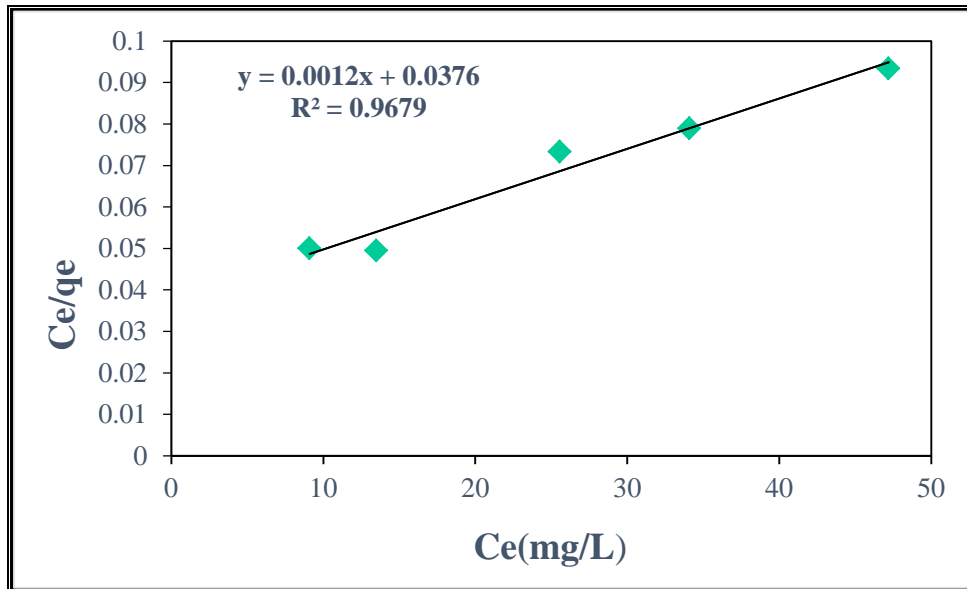
الشكل (4-58): نسبة الازالة لأيون الكوبلت (Co(II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند

درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



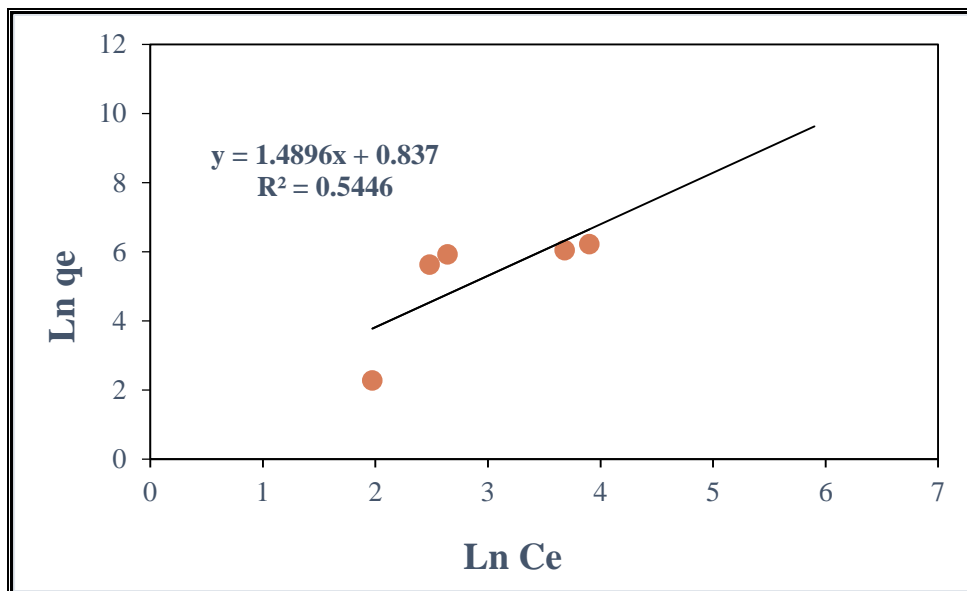
الشكل (4-59): أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكوبلت (Co (II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-

PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



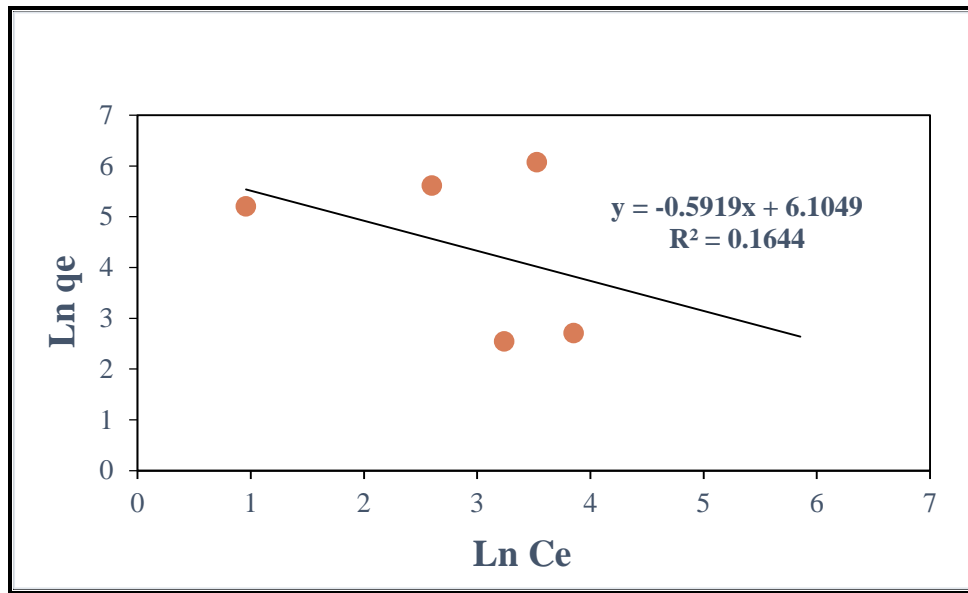
الشكل (60-4): أيزوثيرم لانكماير لامتزاز ايون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج Fe_3O_4

PU2) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



الشكل (61-4): أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج

Fe_3O_4 -PU1) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L



الشكل (4-62): أيزوثيرم فريندليش لامتزاز ايون الكوبلت (II) Co على سطح المزيج

(Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 5 والتركيز الابتدائي 150mg/L

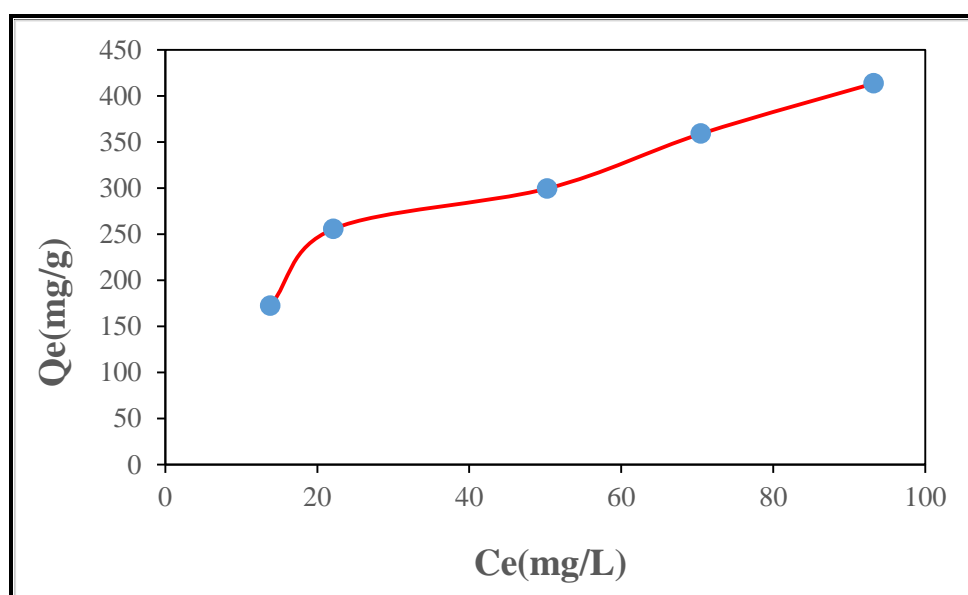
الجدول (4-24): كمية المادة الممتزة لأيون النيكل (II) Ni على سطح المزيج -Fe₃O₄

(PU1) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C ₀ (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Ni (II)	100	14.53	170.94	0.085000585	2.676215478	5.141312618
	150	24.45	251.1	0.097371565	3.196630216	5.525851266
	200	55.35	289.3	0.191323885	1.743117625	5.667464212
	250	67.13	369.74	0.181560015	4.206631038	5.912800056
	300	90.11	419.78	0.21466006	4.501031146	6.039730765

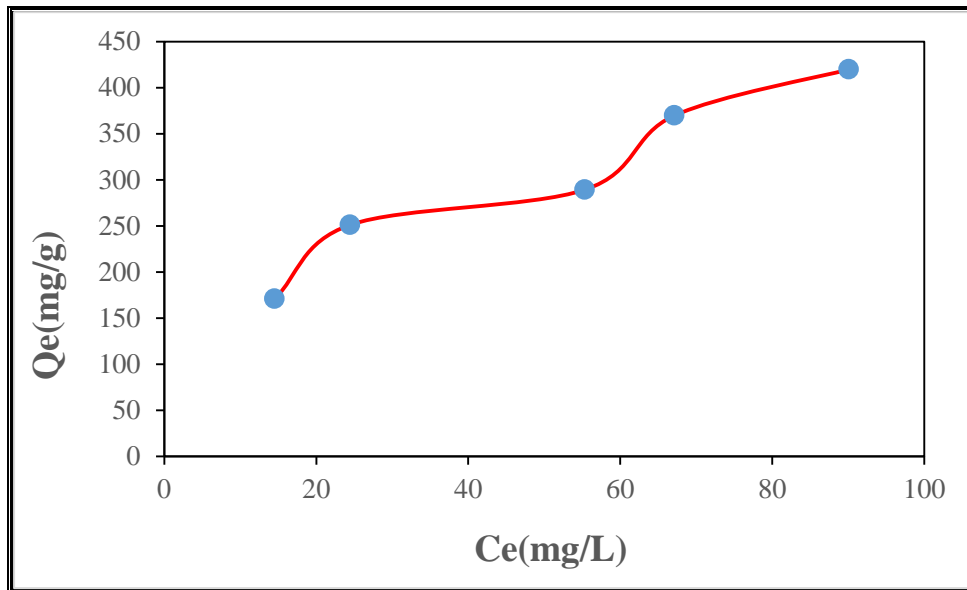
الجدول (4-25): كمية المادة الممتزة لأيون النيكل (Ni (II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 وحسابها طبقاً لمعادلتي لانكماير وفريندليش

Ions	C ₀ (mg/L)	Langmuir equation			Freundlich equation	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)	Ln Ce	Ln Qe
Ni (II)	100	13.82	172.36	0.080181016	2.626116818	5.149585313
	150	22.15	255.7	0.086624951	3.097837496	5.544004882
	200	50.27	299.46	0.167868831	3.917408478	5.701980853
	250	70.52	299.46	0.19645643	4.255896358	5.883210962
	300	93.25	413.5	0.225513906	4.513602992	6.024657514



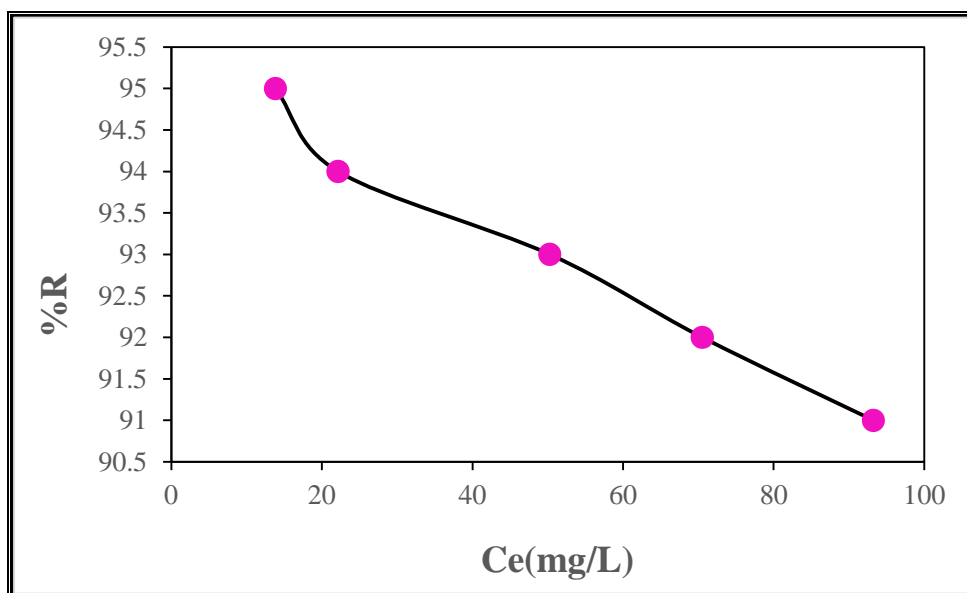
الشكل (4-63): آيزوثيرم الامتزاز لأيون النيكل على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1) عند درجة

حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L



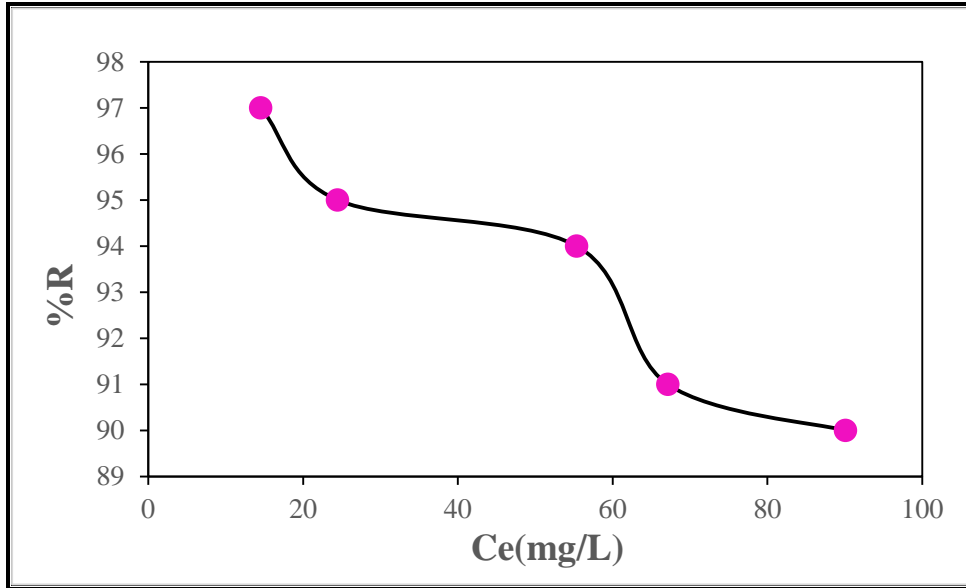
الشكل (4-64): آيزوثيرم الامتزاز لأيون النيكل على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$) عند درجة

حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L



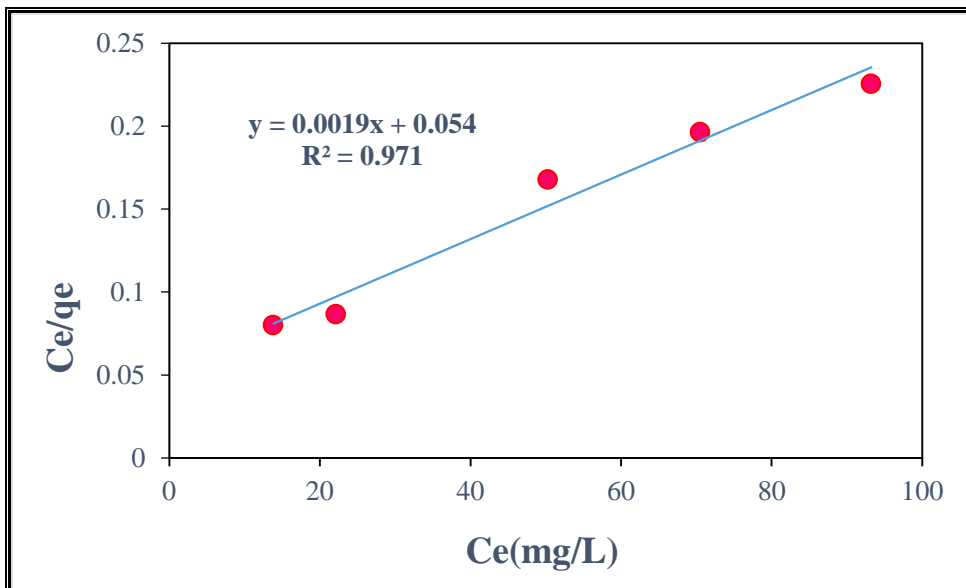
الشكل (4-65): نسبة الازالة لأيون النيكل Ni(II) على سطح المزيج ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$) عند

درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L

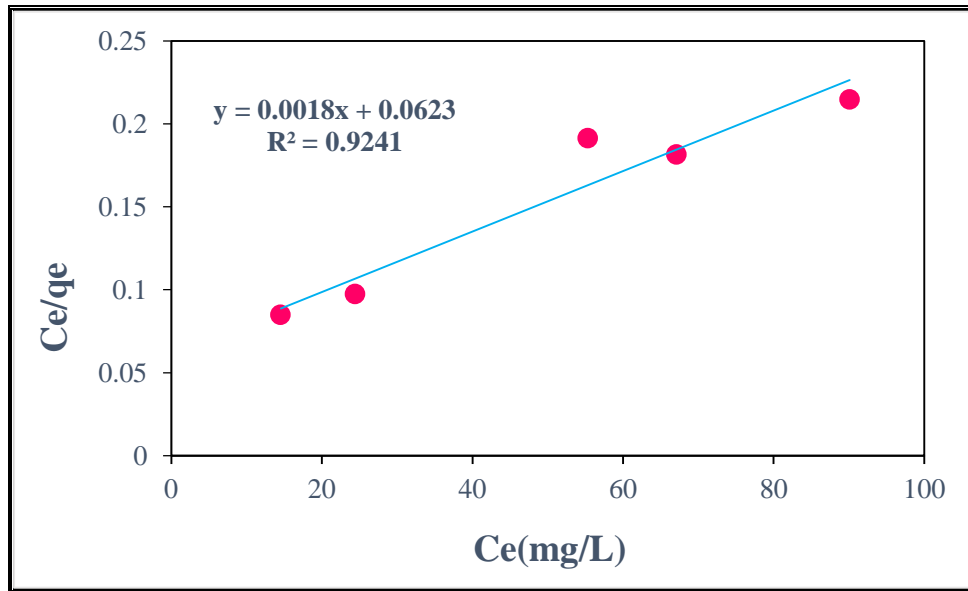


الشكل (4-66): نسبة الازالة لأيون النيكل Ni(II) على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2) عند

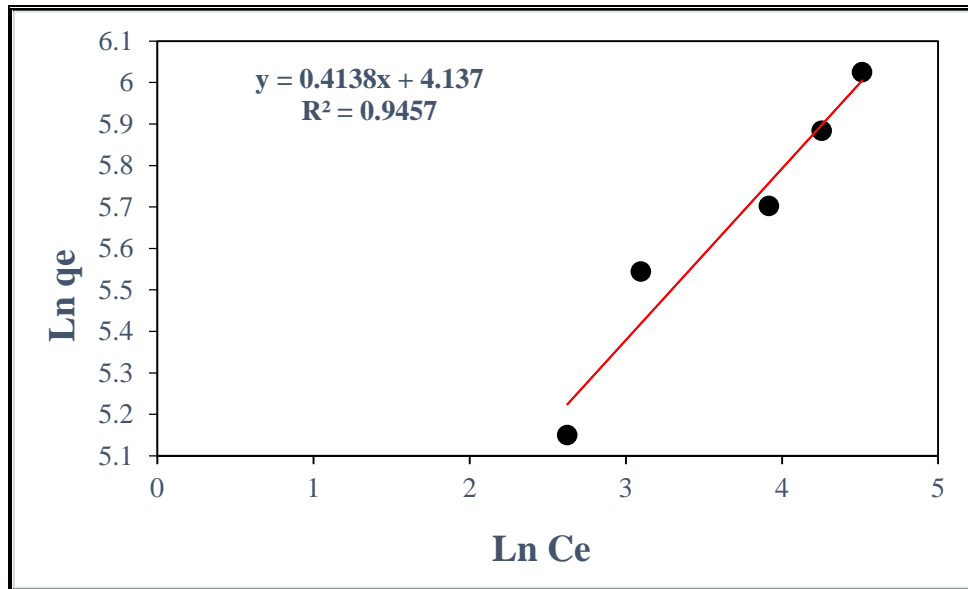
درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (4-67): آيزوثيرم لانكماير امتزاز ايون النيكل (II) على سطح المزيج- Fe_3O_4 (PU1) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L

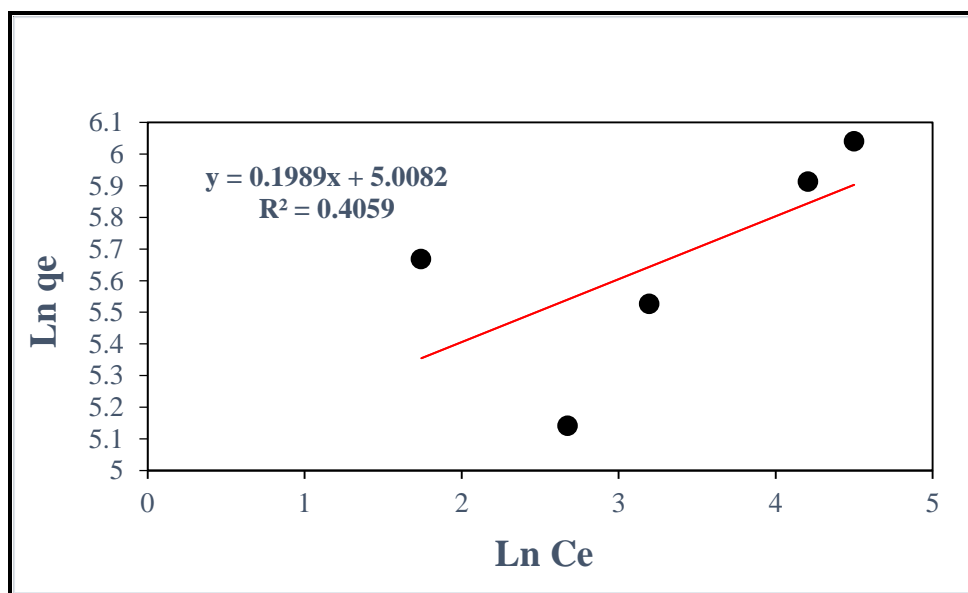


الشكل (4-68): آيزوثيرم لانكماير امتزاز ايون النيكل (II) على سطح المزيج- Fe_3O_4 (PU2) عند درجة حرارة 25°C ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (4-69): آيزوثيرم فريندليش امتزاز ايون النيكل (Ni (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄)

PU1 عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L



الشكل (4-70): آيزوثيرم فريندليش امتزاز ايون النيكل (Ni (II) على سطح المزيج -Fe₃O₄)

PU2 عند درجة حرارة 25C° ودالة حامضية 7 والتركيز الابتدائي 250mg/L

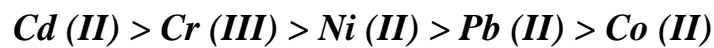
الجدول (26-4): ثوابت لانكماير وفريندليش لامتزاز أيونات الرصاص والكروم والكاديوم والكوبلت والنيكل المعادن على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU1)

Metal ion	Langmuir equation			Freundlich equation		
	K _L	Q max	R ²	K _F	1/n	R ²
Pb (II)	-0.01029	-29.0698	0.9291	2988134	0.0431	0.9561
Cr (III)	0.188889	588.2353	0.9476	2.19331	0.1983	0.9769
Cd (II)	0.038251	714.2857	0.9603	3.385322	0.244	0.9452
Co (II)	0.069565	625	0.9608	0.255918	0.1638	0.1644
Ni (II)	0.036232	500	0.9105	2.592985	0.2417	0.9457

الجدول (27-4): ثوابت لانكماير وفريندليش لامتزاز أيونات الرصاص والكروم والكاديوم والكوبلت والنيكل المعادن على سطح المزيج (Fe₃O₄-PU2)

Metal ion	Langmuir equation			Freundlich equation		
	K _L	Q max	R ²	K _F	1/n	R ²
Pb (II)	0.013995	909.0909	0.9114	4.63874	0.3014	0.9861
Cr (III)	47438.33	588.2353	0.9223	1.9059	0.1944	0.9221
Cd (II)	0.077626	714.2857	0.9849	2.396625	0.2146	0.9991
Co (II)	0.031915	833.3333	0.9679	0.255918	0.1638	0.1644
Ni (II)	0.035185	526.3158	0.971	1.580884	0.1967	0.4059

يشير R^2 إلى شكل الايزوثيرم ويتنبأ بما إذا كان نظام الامتزاز إما مفضل ($0 < R^2 < 1$) أو غير مفضل ($R^2 > 1$) أو غير عكوس ($R^2 = 0$). الأشكال اعلاه تعطي آيزوثيرم لانكماير وفريندليش لأيونات Pb^{+2} ، Cr^{+3} ، Cd^{+2} ، Co^{+2} ، Ni^{+2} أيونات ممتزة على Fe_3O_4 - PU على التوالي ، والجدول (26-4) يعرض نتائج Q_{max} ، K_L ، K_F ، ونتائج معامل الارتباط R^2 الايزوثيرم لانكماير وفريندليش لامتزاز السطح Fe_3O_4 -PU1 بواسطة الممتزات المحضرة ، وأظهرت النتائج أن الامتزاز يتبع لانكماير و فريندليش. لوحظ أن أيونات الرصاص (II) Pb تتبع آيزوثيرم لانكماير وفريندليش وقيمة R^2 كبيرة في حالة آيزوثيرم فريندليش مما يدل على أنه امتزاز فيزيائي، وكذلك يتبع أيون الكروم (III) Cr المعادلتين وقيمة R^2 كبيرة أيضًا في حالة آيزوثيرم فريندليش، مما يشير إلى أنه امتزاز فيزيائي. يتبع أيون الكاديوم (II) Cd أيضًا المعادلتين قيمة R^2 كبيرة في حالة آيزوثيرم لانكماير، مما يشير إلى أنه امتزاز كيميائي. لوحظ أن ايون الكوبلت (II) Co يتبع آيزوثيرم لانكماير وقيمة كبيرة R^2 في حالة آيزوثيرم لانكماير، مما يشير إلى أنه امتزاز كيميائي، يتبع النيكل أيون النيكل (II) Ni أيضًا آيزوثيرم فريندليش وقيمة R^2 كبيرة في حالة آيزوثيرم فريندليش، مما يشير إلى أنه امتزاز فيزيائي، أقصى كمية امتزاز Q_{max} للمزيج الأول (Fe_3O_4 -PU1) ترتب بالتسلسل حسب اعلى قيمة لأقصى كمية الامتزاز بين العناصر



والجدول (27-4) يعرض نتائج K_F ، K_L ، Q_{max} ونتائج معامل الارتباط R^2 الايزوثيرم

لانكماير وفريندليش لامتزاز السطح Fe_3O_4 -PU2 بواسطة الممتزات المحضرة، وأظهرت النتائج

أن الامتزاز يتبع لانكماير وفريندليش. لوحظ أن أيونات الرصاص Pb (II) تتبع آيزوثيرم لانكماير

وفريندليش وقيمة R^2 كبيرة في حالة آيزوثيرم فريندليش مما يدل على أنه امتزاز فيزيائي، وكذلك

يتبع أيون يتبع أيون الكاديوم Cd (II) أيضًا المعادلتين وقيمة R^2 كبيرة في حالة آيزوثيرم

فريندليش، ايون الكروم Cr (III) تتبع آيزوثيرم لانكماير وفريندليش وقيمة R^2 كبيرة أيضًا في

حالة آيزوثيرم لانكماير، مما يشير إلى أنه امتزاز كيميائي، لوحظ أن ايون الكوبلت Co (II) يتبع

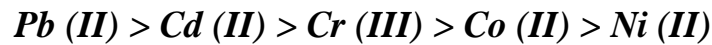
آيزوثيرم لانكماير وقيمة كبيرة R^2 في حالة آيزوثيرم لانكماير، مما يشير إلى أنه امتزاز كيميائي،

يتبع النيكل أيون النيكل Ni (II) أيضًا آيزوثيرم فريندليش وقيمة R^2 كبيرة في حالة آيزوثيرم

لانكماير، مما يشير إلى أنه امتزاز كيميائي⁽¹⁷⁰⁾ .

والكمية العظمى للامتزاز Q_{max} للمزيج الثاني (Fe_3O_4 - PU2) ترتب بالتسلسل حسب اعلى قيمة

لأقصى كمية الامتزاز بين العناصر



الفصل الخامس

الإستنتاجات والتوصيات

Conclusions

&

Recommendation

الاستنتاجات: Conclusions

من خلال مناقشتنا للنتائج التي حصلنا عليها في هذه الدراسة يمكننا وضع عدد من

الاستنتاجات كالتالي:

1. تم تحضير أوكسيد الحديد النانوي العالي المغناطيسية بطريقة الترسيب المشترك ثم حضر منه

متراكبات نانوية بنسب مزج مختلفة (1:1)، (2:1)، (1:2) مع كل من البولي يوريثان الأول PU1

والبولي يوريثان الثاني PU2 واستعمالها كسطوح مازة فعالة لإزالة ايونات العناصر الثقيلة وتم

اختيار نسبة المزج الأفضل بعد الدراسة الحالية.

2. تشخيص المميزات البوليمرية بعدة تقنيات هي تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء (Fourier

transform Infrared spectroscopy FTIR)، مطيافية الامتصاص الذري (AAS)، الأشعة

السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح لمجال الانبعاث (FESEM) مع كاشف عن

الأشعة السينية المشتتة EDX والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM)، جهد زينا (Zeta potential).

3. بينت النتائج أن عملية امتزاز الأيونات، $Pb(II)$ ، $Cr(III)$ ، $Cd(II)$ ، $Co(II)$ ، $Ni(II)$ على

السطحين (Fe_3O_4-PU1) ، (Fe_3O_4-PU2) تصل إلى حالة الاتزان عند فترات زمنية تقدر بـ

$(60, 120, 45, 30, 60 \text{min})$.

4. أما في حالة درجة الحرارة فتكون الحرارة المقاسة لأيونات المعادن $Pb(II)$ ، $Cr(III)$ ، $Cd(II)$ ،

$Co(II)$ ، $Ni(II)$ في هذه الدراسة عند درجات حرارة $(300 \text{ K}$ ، 303 ، 310 ، 318 ، 325 ،

$333)$ وعملية الامتزاز تكون ملائمة في درجات الحرارة المنخفضة والتراكيز العالية كما بينت

النتائج.

5. نموذج لانكماير منطبق على عناصر $Co(II)$ ، $Cd(II)$ حيث ينطبق هذا النموذج انطباقاً كبيراً

للمزيج الأول (Fe_3O_4-PU1) أما أيونات العناصر على بيانات $Pb(II)$ ، $Cr(III)$ ، $Ni(II)$

منطبقة على نموذج فريندليش انطباقاً كبيراً لهذا المزيج أما الممتز البوليمري

الثاني (Fe_3O_4-PU2) أيونات العناصر $Pb(II)$ ، $Cd(II)$ منطبقة انطباقاً كبيراً على نموذج فريندليش

أما أيونات العناصر $Co(II)$ ، $Cr(III)$ ، $Ni(II)$ فمنطبقة انطباقاً كبيراً على نموذج لانكماير وهذا يعني

أنها ممتزة امتزازاً كيميائياً كما بين ذلك في النتائج.

إن سعة الامتزاز لأيونات وفقاً لقيم الكمية العظمى للامتزاز Q_{\max} للمزيج الأول $(Fe_3O_4-$

$PU1)$:

$Pb(II) > Ni(II) > Co(II) > Cr(III) > Cd(II)$

والكمية العظمى للامتزاز Q_{\max} للمزيج الثاني (Fe_3O_4-PU2) :

$Pb(II) > Co(II) > Cd(II) > Cr(III) > Ni(II)$

التوصيات: Recommendations

1. استعمال طرائق الكيمياء الخضراء لتحضير الجسيمات النانوية ومزجها مع الممترات البوليمرية المحضرة قيد الدراسة ودراسة تطبيقاتها الحيوية.
2. استعمال المتراكبات البوليمرية المحضرة في عملية تنقية المياه من الملوثات باستخدام تقنيات أخرى مثل التحلل الضوئي والضغط التناظري الرجوعي.
3. دراسة إمكانية امتزاز بعض أنواع من الصبغات على الممترات البوليمرية المحضرة (Fe_3O_4 -PU1, Fe_3O_4 -PU2) والمطعمة مع أكسيد الحديد النانوي.
4. تطبيق نهج تحليلي آخر لإزالة الأصباغ على المتراكبات البوليمرية المحضرة مثلا استخدام تقنية الاستخلاص من الطور الصلب (SPE).
5. دراسة إمكانية استعمال المتراكبات النانوية المحضرة مع بولي يوريثان لإزالة الملوثات الطبية والبايولوجية.
6. من الممكن دراسة حركيات الامتزاز كدراسة ثرموديناميكية باستعمال الدوال الثرموديناميكية واجراء تفاعلات بدرجات حرارة مختلفة وتحديد الرتب الحركية للنماذج.
7. استعمال السطوح المازة المحضرة في عملية امتزاز ايونات أخرى.

8. إجراء دراسة تفصيلية لإعادة تنشيط السطوح المستعملة بعدة طرق بعد إجراء عملية الامتزاز عليها

وذلك بعد التأكد من استجابتها مبدئياً لإعادة التنشيط.

المصادر

References

References :

1. Barnett, J.R.; Miller, S.; Pearce, E. "Colour and art: A brief history of pigments". *Optics and Laser Technology*. 38, 445–453, (2006).
2. Hodgskiss, T.; Wadley, L. "How people used ochre at Rose Cottage Cave, South Africa: Sixty thousand years of evidence from the Middle Stone Age". *PLoS ONE*, 12, e0176317, (2017).
3. Marean, C.W.; Bar-Matthews, M.; Bernatchez, J.; Fisher, E.; Goldberg, P.; Herries, A.I.R.; Jacobs, Z.; Jerardino, A.; Karkanas, P.; Minichillo, T.; et al. "Early human use of marine resources and pigment in South Africa during the Middle Pleistocene". *Nature*, 449, 905–909, (2007).
4. Dickerson, R.; Fortner, P. "The use of geological materials in ancient and contemporary art". *Geol. Today*, 33, 185–189, (2017).
5. Henshilwood, C.S.; d'Errico, F.; van Niekerk, K.L.; Dayet, L.; Queffelec, A.; Pollarolo, L. "An abstract drawing from the 73,000-Year-old levels at Blombos Cave, South Africa". *Nature*, 562, 115–127, (2018).
6. Samson, A.V.M.; Wrapson, L.J.; Cartwright, C.R.; Sahy, D.; Stacey, R.J.; Cooper, J. "Artists before Columbus: A multi-method Characterization of the materials and practices of Caribbean cave art". *Journal of Archaeological Science*, 88, 24–36, (2017).
7. Orna, M.V. "Historic Mineral Pigments: Colorful Benchmarks of Ancient Civilizations". In *Chemical Technology in Antiquity*; ACS Publications: Washington, DC, USA, pp. 17–69, (2015).
8. Behrmann, R.D.B.; González, J.J.A. "Les colorants de l'art paléolithique dans les grottes at in plein air". *Anthropologie*, 113, 559–601, (2009).
9. Chekalin, E.; Rubanovich, A.; Tatarinova, T.V.; Kasianov, A.; Bender, N.; Chekalina, M.; Staub, K.; Koepke, N.; Ruhli, F.; Bruskin,

- S.; et al. "Changes in biological pathways during 6,000 years of civilization in Europe". *Molecular Biology and Evolution*, 36, 127–140, (2018).
10. Abel, A. "The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments". In *Theories and Applications; Woodhead Publishing Series in Textiles; DCC (Europe) Ltd.*: London, UK, 25, 122–136, (2012).
11. Pugh, T.W.; Cecil, L.G. "The contact period of central Petén, Guatemala in color". *Research. Anthropol. Aesthet.* 61, 315–329, (2012).
12. Chiriu, D.; Ricci, P.C.; Carbonaro, C.M.; Nadali, D.; Polcaro, A.; Collins, P. "Raman identification of cuneiform tablet pigments: Emphasis and colour technology in ancient Mesopotamian mid-third millennium". *Heliyon*, 3, e00272, (2017).
13. Becker, D. "Color Trends and Selection for Product Design. In Every Color Sells a Story"; *Elsevier Inc.*: Amsterdam, the Netherlands, 28, 121–134, (2016).
14. Johnston, W.T. "The discovery of aniline and the origin of the term "aniline dye"". *Biotech. Histochem.* 83, 83–87, (2008).
15. Paz, A.; Carballo, J.; Perez, M.J.É.; Domínguez, J.É.M. "Biological treatment of model dyes and textile wastewaters". *Chemosphere*, 181, 168–177, (2017).
16. Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posyniak, A. "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications For ecosystems: A review". *Sci. Total Environ.* 717, 137222, (2020).
17. Benkhaya, S.; M'Rabet, S.; El Harfi, A. "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes". *Heliyon*, 6, e03271-e03271, (2020).

- 18.Said Benkhaya a, Souad M'Rabet b, Ahmed El Harfi a” "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes", *Heliyon*, 6, e03271, (2020).
- 19.Benkhaya, S.; M' rabet, S.; El Harfi, A. "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes". *Inorganic Chemistry Communications*, 115, (2020).
- 20.Aboelnaga, A.; Shaarawy, S.; Hassabo, A.G. "Polyaconitic acid/functional amine/azo dye composite as a novel hyper-branched polymer for cotton fabric functionalization". *Colloids Surf. B: Biointer.* 172, 545-554, (2018).
- 21.Ghasemi, Z.; Azizi, S.; Salehi, R.; Kafil, H.S. "Synthesis of azo dyes possessing n-heterocycles and evaluation of their anticancer and antibacterial properties". *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 149, 149-157, (2018).
- 22.Hani, S., "Preparation of Azo-Coumarin Dyes and Their Use in Dyeing Various Textile Fibers" , Master Thesis in Applied Chemistry, Faculty of Science - Department of Chemistry / University of Aleppo, (2016).
- 23.Gao, C.; Xing, T.; Hou, X.; Chen, G. "Preparation of disperse inks for direct inkjet printing of non-pretreated polyester fabrics". *RSC Adv.*, 9, 19791-19799, (2019).
- 24.El-Kashouti, M.; Elhadad, S.; Abdel-Zaher, K. "Printing technology on textile fibers: Review". *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science*, 16, 129-138, (2019).
- 25.Rufchahi, E.O.M.; Gilani, A.G.; Taghvaei, V.; Karimi, R.; Ramezanzade, N. "Synthesis, structural elucidation, solvatochromism and spectroscopic properties of some azo dyes derived from 6-chloro-4-hydroxyquinoline-2(1h)-one". *Journal of Molecular Structure*, 1108, 623-630, (2016).

26. Moradi Rufchahi, E.O.; Ghanadzadeh Gilani, A. "Aryl and heteroaryl azo dyes derived from 6, 8-dichloro-4-hydroxyquinolin-2 (1 h) -one: Synthesis, characterisation, solvatochromism and spectroscopic properties". *Color. Technol.*, 135, 391–406, (2019).
27. Eva E.; Heidi U.; Rudolf V.; "Azo Pigments and a Basal Cell Carcinoma at the Thumb". *Dermatology.* , 76–80, (2017).
28. Abu-Melha, S. "Synthesis of novel biologically active thiazole dyes and their applications". *Pigment. Resin Technol.*, 48, 375-382, (2019).
29. Valizadeh, H.; Shomali, A.; Nourshargh, S.; Mohammad-Rezaei, R. "Carboxyl and nitrite functionalized graphene quantum dots as a highly active reagent and catalyst for rapid diazotization reaction and synthesis of azo-dyes under solvent-free conditions". *Dyes Pigments*, 113, 522-528, (2015).
30. Khattab, T.; Rehan, M. "A review on synthesis of nitrogen-containing heterocyclic dyes for textile fibers - part 1: Five and six-membered heterocycles". *Egypt. J. Chem.*, 61, 897-937, (2018).
31. Patil, C.J.; Rajput, S.V. "Coupling reactions involving aryldiazonium salt: Part-ix. Review on synthesis of azo-phenolic derivatives, their applications and biological activities". *International Journal of Recent Scientific Research*, 10, 32144-32156, (2019).
32. Singh, P.K.; Singh, R.L. "Bio-removal of azo dyes: A review". *International Journal of Applied Sciences and Biotechnology*, 5, (2017).
33. Filimonov, V.D.; Krasnokutskaya, E.A.; Kassanova, A.Z.; Fedorova, V.A.; Stankevich, K.S.; Naumov, N.G.; Bondarev, A.A.; Kataeva, V.A. "Synthesis, structure, and synthetic potential of arenediazonium Trifluoromethanesulfonates as stable and safe diazonium salts", *European Journal of Organic Chemistry*, 665-674, (2019).
34. Khattab, T.A.; Mohamed, A.L.; Hassabo, A.G. "Development of durable super hydrophobic cotton fabrics coated with silicone/stearic

- acid using different cross-linkers". *Materials Chemistry and Physics*, 249, (2020).
35. Mohamed, A.L.; Hassabo, A.G. "Review of silicon-based materials for cellulosic fabrics with functional applications". *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science*, 16, 139-157, (2019).
36. Hassabo, A.G.; Mohamed, A.L.; Shaarawy, S.; Hebeish, A. "Novel micro-composites based on phosphorylated biopolymer/polyethylene mine/clay mixture for cotton multi-functionalities performance" *Biosci. Research*, 15, 2568-2582, (2018).
37. Mohamed, A.L.; Hassabo, A.G. "Composite material based on pullulan/silane/zno-nps as ph, thermo-sensitive and antibacterial agent for cellulosic fabrics". *Advances in Natural Science: Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 045001-045009, (2018).
38. Mohamed, A.L.; El-Naggar, M.E.; Shaheen, T.I.; Hassabo, A.G. "Laminating of chemically modified silan based nanosols for advanced functionalization of cotton textiles". *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 429–437, (2017).
39. Luo, Y.; Pei, L.; Zhang, H.; Zhong, Q.; Wang, J. "Improvement of the rubbing fastness of cotton fiber in indigo/silicon non-aqueous dyeing systems". *Polymers (Basel)*, 11, (2019).
40. Shahidi, S.; Wiener, J.; "Ghoranneviss, M. Surface modification methods for improving the dyeability of textile fabrics". *InTech*: 31, 111–130, (2013).
41. Pargai, D.; Jahan, S.; Gahlot, M. "Functional properties of natural dyed textiles". *IntechOpen*: 28, 115–132, (2020).
42. Kumar Gupta, V. "Fundamentals of natural dyes and its application on textile substrates". *IntechOpen*: 25, 118–133, (2020).
43. Mirjalili, B.F.; Bamoniri, A.; Rahmati, L. "One-pot synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols catalyzed by nano-bf₃·sio₂". *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 2216-2223, (2019).

- 44.R.A. Ghafil; M.Sc. Spectrophotometric determination of Cadmium (II) with 2-[(6- Methyl-2- Benzothiazolylazo)-4-Chloro phenol Organic reagent", *University of Al-Kufa*, 17, 2312-2266, (2008).
- 45.Kawther A., Asmaa S., Amira R., Heba E.," A Facile Synthesis with One Step of Disperse Azo Dyes to be Applied as Nano-Inks in Textile Printing", *Bio interface Research in Applied Chemistry*, Volume 11, Issue 4, 11713 - 11723 ,(2021).
- 46.Al-Adely K.G., Hussein F.H.; " Preparation and characterization of a new azo dye 6- ethoxy-2-benzothiazole azo)-2-naphthol," *Nat. J. Chem.*, 1, 87, (2001) .
- 47.Hung C.H., Chiang P.C. and Yuan C., "Photocatalytic degradation of azo dye in TiO₂ Suspended Solution ", *Water Science and Technology*, Vol.43, No.2, P.313-320, (2001).
- 48.Kose M., Ceyhan G., Tamer M., Demirtas I., Gonul I. " Spectrochemical Acta part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy", *Elsevier Science*, 137,477-485, (2015).
- 49.Austin, A.; Hicks, D.A. "A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017". *PU Mag.*, 14, 1–15, (2017).
- 50.Maykel G., " Polyurethane/urea composite scaffolds based on poly (3-hydroxybutyrate-g-2-amino-ethyl methacrylate)", *Composites Part B* 160, 362–368, (2019).
- 51.Sharmin E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction. "In Polyurethane"; Intech: Rijeka, Croatia, Volume 80, pp. 76–78, (2012).
- 52.Bayer O.,"Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)", *Angewandte Chemie*, 59, 257–272, (1947).
- 53.Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A.R. "Polyurethane types, synthesis and Applications— A review". *RSC Adv.*, 6, 114453–114482, (2016).

- 54.Zhanhu G., Sung P., and Thomas H., "Giant magnetoresistance behavior of an iron/carbonized polyurethane Nanocomposite", *applied physics letters* 90, 053111, (2007).
- 55.Albert L. "Synthesis of polyurethane from one hundred percent sustainable natural materials through non-isocyanate reactions," Thesis PH.D, Georgia Institute of Technology, The Academic Faculty, (2014).
- 56.Nikje, M.M.A.; Garmarudi, A.B.; Idris, A.B. "Polyurethane waste reduction and recycling: From bench to pilot scales"*Designed Monomers and Polymers*, 14, 395–421, (2011).
- 57.Bel-Hussein R., El-Macadam S., "Adsorption of textile dye Bizathrin blue" from its aqueous solutions - By raw and activated mud of Side Rashid area: a kinetic and thermodynamic study". A thesis submitted for obtaining an academic master's degree in chemistry, majoring in water chemistry, University Kassidy Merbah, Ouargla, (2020).
- 58.Nur-Nadia, A., Mohammad, S., and SuzyLawati, I., "Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating" *Applied science*, V: 137, PP: 168-175, (2017).
- 59.Matlock MM.et.al., "Chemical Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage ", *Water Resources*, 36(19):4757-4764, (2002).
- 60.Feng D, Aldrich C., Tan H., "Treatment of Acid Mine Water by Use of Heavy Metal, Precipitation and Ion Exchange", *Minerals Engineering*, 13(6):623-642, (2000).
- 61.Mohammad, T., Ahmad M., Mohtada S., Amir R., "Modelling of Metal Ion Removal from Waste Water by Electro dialysis", *Separation and Purification Technology*, 41(1):73-82, (2005).
- 62.Feifei,w. Xiaolin, Yu. Maofa, Ge. Sujun, Wu. Juan, G. Junwang, Tang. Xiao, Wu and Robert, O., "Facile self-assembly synthesis of γ -Fe₂O₃ /graphene oxide for enhanced photo-Fenton reaction" *Environmental Pollution*, 248.229-237, (2019).

63. Fergusson, J. E. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects* (Oxford: Pergamon Press, 1990).
64. Sobhanardakani, S., Tayebi, L. & Farmany, A. "Toxic metal (Pb, Hg, and as) contamination of muscle, gill and liver tissues of Otolithes Ruber, Pampus argenteus, Parastromateus Niger, Scomberomorus commerson and Onchorynchus mykiss". *World Applied Sciences Journal* 14(10), 1453–1456 (2011).
65. Barakat, M. A. "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater". *Arabian Journal of Chemistry* 4(4), 361–377 (2011).
66. Mansourri, G. & Madani, M. "Examination of the level of heavy metals in wastewater of Bandar Abbas Wastewater Treatment Plant". *Open Journal of Ecology* 6, 55–61, (2016).
67. Sobhanardakani, S. "Potential health risk assessment of heavy metals via consumption of Caviar of Persian sturgeon". *Marine Pollution Bulletin* 123(1-2), 34–38, (2017).
68. Aqil A., "Potential Pollution of Some Heavy Elements and Some Environmental Factors of Water Table of Bani Hassan in the Holy Governorate of Karbala-Iraq", a memorandum for obtaining a master's degree, University of Karbala, (2014).
69. Wise W., "Chromium and genomic stability" *Mutation Research /Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 733 (1–2): 78–82, 12.002, (2012).
70. Al-Salman, Ibrahim A. and Ali, "The role of waste and dust. Precipitation in the prevalence of allergic diseases in the Sebha region" - *Sebha University Journal for science Research and Applied* ,Volume Two, Issue One, Sebha-Libya, (2003) .
71. Nida Idrees a,†, B. Tabassum a, ElsayedFathi Abd_Allah b, Abeer Hashem c,d, Robeena Sarah a, Mohammad Hashim a, "Groundwater

- contamination with cadmium concentrations in some West U.P. Regions, India" *Saudi Journal of Biological Sciences*, 244901, (2018).
72. Kosiorek, M. – Wyszowski, M. "Effect of cobalt on environment and living organisms - a review"*Applied ecology and environmental research* 17(5), 11419, (2019).
73. ATSDR, "Draft toxicological profile for cobalt, Agency for Toxic Substances and Disease Registry", U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, (2001).
74. ATSDR, "Draft toxicological profile for Nickel, Agency for Toxic Substances and Disease Registry", U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, f, 4, 2411-2320 (2003).
75. Prof. Dr. Mohamed M., "Foundations of Surface Chemistry" (Modern Academy for University Books, Arab Night Gift for Publishing and Distribution), (2007).
76. M. Abdo, S. Nosier, Y. Eltawil, S. Fadt and M. Elkhaiary, J. Environ. Sci. and Eng. "In addition, Toxic and Hazardous substance control", 32, 1159, (1997).
77. Maron S. H., Lando J. B., "Fundamentals of Physical Chemistry", 1st ed., *Macmillan Publishing Co.*, London, 141, 63 (1974).
78. Zubaidi M., Ayat H., Sanouqa A.,": Water Pollution Removal Using Adsorption Technology on Activated Charcoal" , A Theoretical Study of Master of Methods and Petrochemical Engineering, Faculty of Technology, Martyr Hama Lakhdar University - Al-Wadi, (2021).
79. Repo E., Warhol J., Kurniawan T., and Sillanpää M., "Adsorption of Co (II) and Ni (II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling", *Chemical Engineering Journal*, 161,73, (2010).
80. Nuha Y., Al-Atta, "Study of Adsorption Process for Some dyes compounds on the Surface of (Triethanolamineanineglycerol maleate)

Polymer", A Thesis Submitted to the College of Science of Al-Nahrain University, (2006).

81. Carpio I., Mangadlao J., Nguyen H., Advincula R., Rodrigues D., "Graphene oxide functionalized with ethylene diamine triacetic acid for heavy metal". *Adsorption and anti-microbial applications, Carbon*, 77 289-301, (2014).
82. Zhao, Sun, Wei, Zhao, Li and Hao, "Size-independent Defluoridation Properties of Synthetic Hydroxyapatites," *Florin Journal of Chemistry*, Vol. 130, pp. 550-566 (2009).
83. Frimmell, "Water Chemistry in the EBI Annual Report, Compartmented Water Chemistry," *Angeli Ponte Institute*, pp. 1- 15, (2000).
84. Jauregui – Haza U.J., Wilhelm A.M., Canseliver J.P and Delmas H., "Adsorption of benzene sulfonic acid; 3, 3, 3-phosphinidynetris, Tri Sodium Salt. And Di (μ - tertio-butyl thiolate di carbonyl, bis Benzene sulfonic acid, 3, 3, 3-phosphinidynetris, Tri Sodium Salt) Dichasium from aqueous solutions on Silica ", *Journal of Chemical and Engineering*, 46, 281 (2001).
85. Israa T., "Study of the susceptibility and kinetics of adsorption of some organic dyes on the surface of Iraqi siliceous rocks," College of Education for Pure Sciences - Ibn al-Haytham / University of Baghdad, (2019).
86. Giles C., Smith D., McEwan J. & Nakhwa N., "Studies in Adsorption, Part XI: A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm Mechanisms and In Measurement of Specific surface Area of Solids", *Journal of the Chemical Society*, 786: 3973-3993. (1960)
87. Macy A., Qudouda M., "Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solution Using Local Clay and Activator," Graduation Thesis for an Academic Master's Degree, Major in Organic Chemistry, Martyr Hama Al-Khidr Al-Wadi University, (2020).

88. Melle S.Aliouane,S.Derriche "Etude de elimination des colorants par adsorption sur use biomasses locale" Noyaux de jujube , Diploma Master Specialist Eau, santé at environment ,university Akli mohandou lhadj-Bouira, 201, (2016).
89. Alham K., Gourai K., Bouari A., Belhorma B., " Adsorption of methylene bleu our raw activated clay: case study of bengurir clay" , *Journal of Materials and Environmental Science*,volume 9,I issue 6,page1750-1761, (2018).
90. Melle B. Ihssan , "Modification de la bentonite de Maghnia at applications dans l'adsorption de colorants textiles ET de meatus lourds" ,these du doctor at chimie analytique ET enivonnement ,university Abu-Bakr,belkaid-Tlemcen, (2018).
91. Melle L. Manal, "Elimination du Zinc par absorption et par coagulation-flocculation doctorat LMD en Hydraulique," université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
92. Melle B. Ihssan, "Modification de la bentonite de Maghnia etapplications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds," these du doctorat chimie analytique ET enivonnement, université Abu-Bakr, belkaid-Tlemcen, 133, 55, (2018).
93. Melle S.Aliouane,S.Derriche,"Etude de elimination des colorants par adsorption sur use biomasses locale Noyaux de jujube" , Diploma Master Specialist Eau, santé et enivonnement ,university Akli mohandou lhadj-Bouira, 201,(2016).
94. Al- Banis T., Hela D., Sakellaridis T. and Denis T.," Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic Matter onto activated carbon: modified isotherm analysis", *Global Nest.*, The Int. J., 2, 3, pp. 237 – 241, (2000).
95. Omar F., Virginia H., Rigoberto T.," Removal of Heavy Metals Using Adsorption Processes Subject to an External Magnetic Field", *IntechOpen*, 74050, (2018).

96. Shiqing G., Xiaonan K., Lan W., Eric L., Chuanyi W., " Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 17:629–654, (2019).
97. Kent. S. Knaebel, "Adsorbent Selection", *Adsorption Research, Inc.*, Dublin, Ohio, 43016, pp. 1- 23,(2003).
98. ABCD Tadic M.; Kralj, Slavko; Jagodec, Marco; Hansel, Darko; Makovich, Darko. "Magnetic Properties of New Super ferromagnetic Iron Oxide Nanoclusters and Their Specificity under Annealing Treatment", *Applied Surface Science*, (December 2014).
99. Babu B., Suresh G., "Modeling and Simulation of Fixed bed Adsorption Column": Effect of Velocity Variation, *Chemical Engineering Department*,1(1):60-66, (2005)
100. tephan J., Shaun F., Darrell R., Richard A.," A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites", *Particle and Fibre Toxicology*, 20, 11–35, (2014)
101. Teja, A.S.; Koh, P.-Y. "Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles". *Progress in Crystal Growth Characterization of Mater*, 55, 22–45, (2009).
102. Angela M. Gutierrez, b Thomas D. Dziubla, a, b and J. Zach Hilt. "Synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles coated with green tea polyphenols and their use for removal of dye pollutant from aqueous solution" , *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(3), (2017).
103. Phan, M.-H.; Alonso, J.; Khurshid, H.; Lampen-Kelley, P.; Chandra, S.; Stojak Repa, K.; Nemati, Z.; Das, R.; Iglesias, Ó.; Srikanth, H. "Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. Nanomaterials ", *Nanomaterials*, 6, 221, (2016).

104. Yang, C.; Wu, J.; Hou, Y. "Fe₃O₄ Nanostructures: Synthesis, Growth Mechanism, Properties and Applications". *Chemical Communications*, 47, 5130–5141, (2011).
105. Liu, S.; Yu, B.; Wang, S.; Shen, Y.; Cong, H. "Preparation, Surface Functionalization and Application of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles". *Advances in Colloid and Interface Science*, 281, 102165, (2020).
106. Bohra, M.; Agarwal, N.; Singh, V. "A Short Review on Verwey Transition in Nanostructured Fe₃O₄ Materials" *Journal of Nanometer*, e8457383, (2019).
107. Osama S., Kanaan K., Ahmed D., Iyad S." Preparation and diagnosis: Iron oxide nanoparticles using the extract of the Iraqi lemon plant", *Journal of the College of Basic Education*, Volume 24, Issue 100 (2018).
108. Bucak, S., Yavuztürk, B., & Sezer, A. D. "Magnetic nanoparticles: Synthesis, surface modifications and application in drug delivery" *In Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems*, 124, 63, (2012).
109. Hong, R., Li, J., Li, H., Ding, J., Zheng, Y., & Wei, D. , "Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*", 320(9), 1605-1614, (2008).
110. W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, and Y. Qi, "Room-temperature synthesis of rod-like FeC₂O₄·2H₂O and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 6, Article ID 065602, (2008).
111. Simonides K., Mourdikoudis S., Moulla M., "Controlled Synthesis and phase characterization of Fe-based nanoparticles Obtained by thermal decomposition", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, no. 2, pp. e1–e4, (2007).

- 112.. Daou T., Pourroy G., Bégin-Colin S. et al., "Hydrothermal synthesis Of monodisperse magnetite nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 18, pp. 4399–4404, (2006).
113. Daoush W. "Co-Precipitation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Potential Biomedical Applications". *J Nano med Res* 5(3): 00118, (2017).
114. Nidhin, M., Indumathy, R, Sreeram, K. J. and Nair, B. U., "Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles of Narrow Size Distribution on Polysaccharide Templates", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 31, PP. 93–96, (2008).
115. Chen, S., Feng, J., Guo, X., Hong, J. and Ding, W., "One-Step Wet Chemistry for Preparation of Magnetite Nanorods", *Materials Letters*, Vol. 59, PP. 985–988, (2005).
116. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. V. and Muller, R. N., "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization", Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications", *Chemical Reviews*, Vol. 108, PP. 2064–2110,(2008).
117. Na, Y., Yang, S. and Lee. S., "Evaluation of Citrate-Coated Magnetic Nanoparticles as Draw Solute for Forward Osmosis, Desalination", Vol. 347, PP. 34–42, (2014).
118. Noraziah A., and Yap C.," Co-precipitation synthesis of magnetic Nanoparticles for efficient removal of heavy metal from synthetic wastewater", *AIP Conference Proceedings* 2124, 020019, (2019)
119. o'th ; D. Nesztor ; E. Illés ; A. Hajdó ; E. Tombcz ; I.Y. T M. Szekeres ; L. Véka's. "Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng., Aspects*.435, 91-96, (2013).

120. Maria E., Kourinou M., Kokkinopoulos I., Banis G., Savvidou M., Ferraro A., Mamalis A., Hristoforou and E., "A simple and rapid preparation of Fe₃O₄/β-cyclodextrin magnetic nanoparticles via microwave-assisted co-precipitation compared with improved co-precipitation method", *Journal of Biological Physics and Chemistry*, 134, 42 (2020).
121. Patil C., Waghulde G., Manisha C., Mrunmayee C.," Coupling Reactions Involving Reactions of Aryldiazonium Salt: Part-V. Chemo selective Synthesis of 1-(Substituted-phenyl)-azo-naphthalen-2-ol", *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 05, 21-28, (2017).
122. Said B., Souad M., Ahmed E., "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes", *Heliyon*, 6, e03271, (2020).
123. Issam M., Mohamed H." New Liquid Crystalline Polyurethane Elastomers Containing Thiazole [5,4d] Thiazole Moiety: Synthesis and Properties", *INTECH open science*, (2012).
124. Fawzia I. El-Dib, Dalia E. Mohamed, Omnia A.A. El-Shamy, Marwan R. Mishra," Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal", *Egyptian Journal of Petroleum* ,29 ,1–7,(2020).
125. AL-Kazazz, F., AL-Hakeim, H. and AL-Aobaid, H. , "Study the Interaction between LH, FSH, and TSH with New synthesized Magnetic Nanoparticles Coated with Dextran" *Medical Journal of Babylon*, Vol. 132, PP. 421-434, (2016).
126. Ansari S., Ficiarà E., Ruffinatti F., Stura I., Argenziano M., Abollino O., Cavalli R., Guiot C., Agata F., "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and functionalization for biomedical applications in the central nervous system", *Materials*, vol.12, p. 465,(2019).

127. Pauletto P., Gonçalves J., Pinto L., Dotto G., Salau N., "Single and competitive dye adsorption onto chitosan based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling", *Journal of Colloid Interface Science*, 560, 722-729,(2020).
128. El-wahaab, A.; Elgendy, K.; El-didamony, A., "Synthesis and characterization of new azo-dye reagent and using to spectrophotometric determination of samarium (III) in some industrial and blood samples", *journal of Springer Link*, 74 (5), 1439-1448,(2020).
129. Tanaka, D.; Sawai, S.; Hattori, S.; Nozaki, Y.; Yoon, D. H.; Fujita, H.; Sekiguchi, T.; Akitsu, T.; Shoji, S, "Micro droplet synthesis of azo compounds with simple microfluidics-based pH control", *journal is © The Royal Society of Chemistry*, 10 (64), 38900-38905,(2020).
130. Al-Obaidi, N. S.; Sattar, O. D. A.; Hadi, F. F.; Ali, A. S.; Zaki, B., "Synthesis and characterization of some azo dyes derived from 4-aminoacetophenone, 1, 4 phenylene diamine and studying its dyeing performance and antibacterial activity", *J Biochem Tech*,9 (4), 33,(2018).
131. Diller, D., Darya, J., Mohammed, K., et al."Synthesis, Characterization and dyeing performance studies of some azo dyes derived from m-phenylenediamine" *ZANCO Journal of Pure and Applied Sciences, /ZJPAS*: 28(6): 841-851, (2016).
132. Pitsevicha G., Maksim Shundalaua M., Ksenofontovb D.,"Vibrational analysis of 4, 4-methylene diphenyl diisocyanate" *Global Journal of Analytical Chemistry | Volume 2 | Issue 3 |* (2011).
133. Asefnejad, A.; Khorasani, M. T.; Behnamghader, A.; Farsadzadeh, B.; Bonakdar, "Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical

- properties and in vitro assay" *International Journal of Nano medicine*, 6, 2375, (2011).
134. Supri, A.; Hassan, M.; Rahman, M.; Haq, R.; Taib, I.; Adzila, S. "In Effect of Filler Loading on Properties of Polyurethane/Clay Composites", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; p 012003,(2019).
135. Demir A, Topkaya R, Baykal A," Green synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles with maltose: its magnetic investigation;" *Polyhedron* 65:282–287, (2013).
136. Liu, Y.; Huang, Y.; Xiao, A.; Qiu, H.; Liu, L., "Preparation of magnetic Fe₃O₄/MIL-88A nanocomposite and its adsorption properties for bromophenol blue dye in aqueous solution". *Nanomaterials* 9 (1), 51,(2019).
137. Nazanin T., John T., Abbas R., Mousa A.," Importance of the Inter-Electrode Distance for the Electrochemical Synthesis of Magnetite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Computational Modelling, and Cytotoxicity", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 15 31-39, (2017).
138. Azizi, A.; Polymers, O.; Materials, "Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and its application in preparation of Fe₃O₄/cellulose magnetic nanocomposite: a suitable proposal for drug delivery systems". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* , 30 (9), 3552-3561, (2020).
139. Abdullah J.; Eddine L.; Abderrhmane B.; Alonso-González M.; Guerrero A.; Romero A., "Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by pheonix dactylifera leaf extract and evaluation of their antioxidant activity", *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 17, 100280, (2020).
140. Alias B., Akhtar A., Ali T. , Sakinah H., Abdullah D.," Finite Element Simulation, Characterization and Transportation of Magnetic

- Nanoparticles under the Impact of Magnetic Field in Blood Vessels", *Global Journal of Pure and Applied Mathematics*, ISSN 0973-1768 Volume 13, Number 11, (2017).
141. Raghua M.S., Yogesh Kumarb K., Prashanthc M.K., Prasannad B.P., RajVinuthd C.B., " Adsorption and antimicrobial studies of chemically bonded magnetic graphene oxide-Fe₃O₄nanocomposite for water purification", *Journal of Water Process Engineering* 17 , 22–31,(2017).
142. Andrea A., Fariba M., Maria B. and Andrea S.," Effect of Citrate on the Size and the Magnetic Properties of Primary Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Aggregates", *Appl. Sci.*, 11, 6974, (2021).
143. Kshama P., Aravind K.," Green Synthesis of Magnetite Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extracts of *Azadirachta indica* and Its Application for the Removal of as (V) from Water", *Green and Sustainable Chemistry*, 117-132, (2020).
144. Nurdan Y., Fatma B., "Magnetic and Structural Characterization of Inorganic/Organic coated Fe₃O₄ Nanoparticles", *Journal of Materials and Electronic Devices.*, 111-142, (2021).
145. Mohammad E., Iraj H., "Size-controlled synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via an alternating magnetic field and ultrasonic-assisted chemical co-precipitation ", *Materials Science and Engineering B*, 106-152, (2021).
146. Na, Y., Yang, S. and Lee. S., "Evaluation of Citrate-Coated Magnetic Nanoparticles as Draw Solute for Forward Osmosis", *Desalination*, Vol. 347, PP. 34–42, (2014).
147. Wu W., He Q. and Jiang C., "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 3, PP. 397–415, (2008).

148. Oceana, M., Rodriguez-clemente, R. and Serna, C. J., "Uniform Colloidal Particles in Solution-Formation Mechanisms", *Advanced Materials*, Vol. 7, PP. 212–216, (1995).
149. Djahida B., Rabia I., Badrul M., Hendrik S., Djamel H., and George K.," Synthesis, Characterization and Filtration Properties of Ecofriendly Fe₃O₄ Nanoparticles Derived from Olive Leaves Extract"; *Materials* 14, 4306, (2021).
150. Mehdipour M., Khayati Gh., Ebrahimian A.,"Nano-Magnetic Fe₃O₄/TiO₂ Composite: an Efficient Photocatalyst for 2, 4 - Dichlorophenol Degradation under Visible Light", *Preprints* 121, 60, (2018).
151. Mohamed S. A. Darwish & L.M. Al-Harbi," Self-heating properties of iron oxide nanoparticles prepared at room temperature via ultrasonic-assisted co-precipitation process", *SOFT MATERIALS*, 151,93 ,(2021).
152. Lyklema J., "Fundamentals of Interface and Colloid Science", *Academic Press*, Volume 1(Fundamentals), UK, 138, 80, (2000).
153. Varennes F, Coty JB, Bottom J, et al. "Evaluation of zeta potential of nanomaterials by electrophoretic light scattering: Fast field reversal versus 112 slow field reversal modes". *Talanta*. 205(June):120062, (2019).
154. Jing-Zhi S., Yong-Cun S., Long S.," Synthesis of surface-modified Fe₃O₄ superparamagnetic nanoparticles for ultrasound examination and magnetic resonance imaging for cancer treatment", *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 197, 111547, (2019).
155. Ahmadi S, Facility M, Nazem H, Mousavi," SM Green synthesis of magnetic nanoparticles using Satureja Hortense's essential Oil toward superior antibacterial/fungal and anticancer performance". *Biomed Res Int*, 14, 1028, (2021).

156. Dhavale RP, Dhavale RP, Sahoo SC, Kollu P, Jadhav SU, Patil PS, Dongale TD, Chougale AD, Patil PB, "Chitosan coated magnetic Nanoparticles as carriers of anticancer drug Telmisartan: PH-responsive controlled drug release and cytotoxicity studies", *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 148:109749, (2021).
157. Henri V, Maryam J, Thibault P, Mohammad R and Seeram R,* "Coffee Wastes as Sustainable Flame Retardants for Polymer Materials", *Coatings 11*, 1021, (2021).
158. Ali S, Mohamed M, Rashid S and Amin A, " Evaluation of properties of sulfur-based polymers obtained by inverse vulcanization: Techniques and challenges", *journals.sagepubPolymers and Polymer Composites XX(X)*, 8, 1120, (2020).
159. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime, " Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications", *Copyright © John Wiley & Sons, Inc.*, 6, 1032, (2009).
160. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z., "Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review", *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191, (2016).
161. Ibrahim, M. M., Ngah, W. W., Norliyana, M., Daud, W. W., Rafatullah, M., Sulaiman, O. and Hashim, R. "A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions". *Journal of hazardous materials*, 182: 377-385, (2010).
162. Ibrahim M., Shaltout A., Atta D., Jalbout A. and Soylak M. "Removal of -COOH, Cd and Pb using water hyacinth: FTIR and flame atomic absorption study". *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6: 364-372, (2009).
163. Pehlivan, E. and Altun, T. "The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , and Pb^{+2} from aqueous solution on dowex 50w synthetic resin". *Journal of hazardous materials*, 134: 149-156, (2006).

164. Ahamed, A. and Begum, A. "Adsorption of copper from aqueous solution using low-cost adsorbent". *Archives of Applied Science Research*, 4: 1532-1539, (2012).
165. Singh, S., Ma L. and Hendry M., "Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: Equilibrium and kinetic studies". *Journal of hazardous materials*, 136: 654-662, (2006).
166. F.A. Pavan, S.L. Dias, E.C. Lima, E.V. Benvenuti, "Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel", *Dyes Pigments*, 76 64-69, (2008).
167. Dawodu, F., Akpomie, G., Ejikeme, M. and Ejikeme, P., "The use of Ugwuoba clay as an adsorbent for zinc (II) ions from solution", *International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering*, 3: 13-18, (2012).
168. Kalaivania S., Muthukrishnarajb A., Sivanesan S., Ravikumard L., "Novel hyper branched polyurethane resins for the removal of heavy metal ions from aqueous solution", *Process Safety and Environmental Protection* 104, 11–23, (2016).
169. Sultana M., Al-Lamib H., Al-Dujialic A., "Synthesis and characterization of alumina-grafted acrylic acid monomer and polymer and its adsorption of phenol and p-chlorophenol", *Desal. Water Treat*, 150 192-203, (2019).
170. G. McKay, "Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies", *Journal of chemical technology and biotechnology*, 32, 759-772, (1982).

الملاحقات

The appendix

RESEARCH PAPER

Adsorption Capacity of Some Metal Ions Using Polyurethane Modified Magnetic Nanoparticles as Adsorbent

Noor Sabah khadim, Hind M. Saleh *, Nisreen AbdulKareem Abdulaali

Department of Chemistry, College of Science, University of Misan, Maysan, Iraq

ARTICLE INFO

Article History:

Received 17 July 2022

Accepted 26 September 2022

Published 01 October 2022

Keywords:

Adsorption

Cobalt (II) Ion

Magnetic Nanoparticles

Nickel (II) ion

Polyurethane

ABSTRACT

The current research was designed to study the adsorption of Cobalt Co (II) and Nickel Ni (II) on the surface of modified polyurethane-magnetic nanoparticles (PU-MNPs) as adsorbent. The adsorbent was characterized using a variety of techniques including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Dispersive X-Ray Detection (EDX and) Transmission Electron Microscopy (TEM). Different parameters were studied to obtain the best results such as pH, contact time, the concentration of initial metals and temperature. The highest results were obtained at a pH of 5 for Cobalt ions, and at a pH of 7 for Nickel ions. The minimum contact time was 120 min for Cobalt ions and 60 min for Nickel ions. The initial concentration was 150 mg/g for Co ions and 250 mg/g for Ni ions, and 300 agitation rpm speed at temperature 25 ± 2 °C, which was 82% and 94% for Cobalt and Nickel ions respectively. The results showed that the adsorption follows the Lankmayr and Freundlich equations. It was noticed that the Cobalt Co (II) and Nickel Ni (II) ions both followed the Langmuir isotherms. The maximum adsorption of Co (II) was higher than that of Ni (II).

How to cite this article

Khadim N S., Saleh H M., Abdulaali N A. Adsorption Capacity of Some Metal Ions Using Polyurethane Modified Magnetic Nanoparticles as Adsorbent. J Nanostruct, 2022; 12(4):1021-1033. DOI: 10.22052/JNS.2022.04.023

INTRODUCTION

Polyurethane (PU) is one of the most frequently used and known polymers in the world, with annual output estimated to be around 28 million tons in 2020 [1]. The total spread in Europe was on the level of roughly 4 million tons in 2017 and 2018, while the recent total spread outside Europe was to the tune of 2 million tons [2]. The condensed polymerization reaction between polyisocyanates and polyols produces polyurethane [3], and polyurethane is produced when OH alcohol and isocyanate react with NCO. In the present study, polyurethane is made by reacting isocyanates with homo-cyclic azo compounds, which have two

groups connected by a homogeneous ring at one end, therefore, the bond varies depending on the type of ring or substituent group that connects the azo group's sides [4]. Since there are no other binding sites available, the nitrogen atom of the azo bridge is the sole one available for bonding with transitional or comparable metal ions [5]. Rings can be substituted with one or more acidic or basic groups such as (-NH₂, -NHR) or (-OH, -SH, -COOH, etc.), the others can contain both categories in a single loop [6]. Isocyanate is a polyurethane component that can be divided into two types of aromatic materials: toluene diisocyanate (TDI) and methylene diisocyanate (MDI). Even though

* Corresponding Author Email: hind1980@uomisan.edu.iq

Study of Heavy Metal Ions Adsorption Using Grafted Polyurethane with Iron Oxide Nanoparticles as Adsorbent

Noor Sabah khadim, Nisreen AbdulKareem Abdulaali , Hind M. Saleh*

Department of Chemistry, College of Science, University of Misan, Maysan, Iraq

ARTICLE INFO

Article History:

Received 10 October 2022

Accepted 28 December 2022

Published 01 January 2023

Keywords:

Co-precipitation method

Fe₃O₄ Nanoparticles

Heavy metals ions

Lankemere and Freundlich equations

Polyurethane

ABSTRACT

Adsorption of lead ions Pb (II), Chromium ions Cr (III) and Cadmium ions Cd (II) using the polyurethane grafted on the iron oxide nanoparticles (PU-MNPs) has been investigated in the current study. The adsorbent was characterized using a variability of techniques counting Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry (TGA and DSC). Different parameters were investigated to obtain the best results such as pH, contact time, the concentration of initial metals and temperature. In regard to the pH parameter, the highest adsorption rates were obtained at pH of 6, 7, and 5 for Pb (II), Cr (III) and Cd (II) respectively. In terms of the contact time, the minimum contact time was 60 min, 30 min and 45 min for Pb (II), Cr (III) and Cd (II) respectively. The initial concentration was 250 mg/g of each studied ion (Pb (II), Cr (III) and Cd (II)). The 300 agitation rpm speed at temperature 25±2 °C. were 70%, 76% and 73% for Lead, Chromium and Cadmium ions respectively. The results showed that the adsorption for the three investigated ions Pb (II), Cr (III) and Cd (II) followed the Lankemere and Freundlich equations., and the maximum adsorption of Cd(II)>Cr(III)>Pb(II).

How to cite this article

Khadim N S., Abdulaali N A., Saleh H M. Study of Heavy Metal Ions Adsorption Using Grafted Polyurethane with Iron Oxide Nanoparticles as Adsorbent. J Nanostruct, 2023; 13(1):173-183. DOI: 10.22052/JNS.2023.01.019

INTRODUCTION

Azo dyes are organic compounds consisting of two organic groups linked together via coupling reactions to give colored compounds [1]. Azo dyes may contain one or more assortments of azo dyes, making up more than half of the dyes in use today. They vary in complexity according to the number of auxochrome groups, found there most commercial dyes belong to most commercial dyes to azo dyes due to their flexibility in compounds due to their various applications [2]. Isocyanate is used mainly in the preparation of polyurethane and can be classified into two groups of aromatic substances; Toluene diisocyanate

(TDI) and methylene diphenyl diisocyanate (MDI). Polyurethane is produced by the condensation polymerization reaction between poly Isocyanates and polyols [3]. The reaction between OH alcohol and isocyanate with NCO produces urethane, because water pollution poses fewer direct threats to human health, and many lakes and rivers are polluted. Various methods are used to combat water pollution, such as sedimentation, chemical oxidation, coagulation, aeration, flotation, reverse osmosis, Nanofiltration, chemical precipitation, ion exchange, membrane separation and classification Optical [4,5]. However, adsorption processes are currently one of the most important and effective

* Corresponding Author Email: hind1980@uomisan.edu.iq

Abstract:

This study includes a study of the adsorption isotherms of the ions of the elements, Cr (III), Pb (II) Ni (II), Co (II), Cd (II) from their aqueous solution on the two surfaces ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$), ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$) Where the highly magnetic Fe_3O_4 Nano-iron oxide was prepared by co-precipitation method, mixtures of polymers inlaid with Nano-iron oxide were prepared in different ratios (1:1), (2:1), (1:2) using the traditional nitrogenization method by mixing azo with the nanomaterial and then mixing it with (MDI) in equal amounts to obtain a reddish-brown precipitate. The aim of the study was to choose the best conditions for the best selected ratio to remove heavy metal ions from the surfaces prepared above. Various techniques were used to characterize the polymeric adsorbents doped with Nano-iron oxide, including Fourier transform infrared spectroscopy FTIR, atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray XRD, FESEM with EDX-dispersive X-ray detector, TEM, zeta potential. (Zeta potential).

The results showed that the best removal percentage was 70%, 76%, 73%, 80%, 94% for lead, chromium, cadmium, cobalt and nickel ions, respectively, on the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$ surface, and it was 72%, 71%, 76%, 83% and 94%. The adsorption isotherms followed the Lankemere and Freundlich isotherms. It was noted that the lead ions Pb (II) are highly applicable to the Freundlich isotherm, as well as the chromium ion Cr (III) follows the two equations as well, but is highly applicable to the Freundlich isotherm, the cadmium ion Cd (II) also follows the two equations, but Very applicable to the Lankemere isotherm, the Co(II) cobalt ion follows the Lankemere isotherm; The nickel ion Ni (II) also follows the Lankemere equation, we note that the surface ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU1}$) has higher adsorption than the surface ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PU2}$) and according to the

Following sequence of elemental ions according to the maximum adsorption quantity Q_{\max} values of the first mixture (Fe_3O_4 - PU1): **Cd (II) > Cr (III) > Ni (II) > Pb (II) > Co (II)** and maximum adsorption quantity Q_{\max} for the second mixture (Fe_3O_4 - PU2):

Pb (II) Cd (II) > Cr (III) > Co (II) > Ni (II)

The effect of temperature on adsorption was studied, and the results showed that adsorption decreases with increasing temperature, that is, the reaction emits heat. The effect of the pH function on the removal ratio was also studied, as well as the effect of equilibrium time and the initial concentration effect for both surface.

The Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Misan
College of Science
Department of Chemistry



**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**

A Thesis Submitted to

The College of Science / University of Misan as Partial Fulfillment of
the Requirements for the Master Degree of Science in Chemistry

By

Noor Sabah Kadhim Abbas

B.Sc. Chemistry / Misan University (2015)

Supervisors

Assist. Prof. Dr. Nisreen AbdulKareem Abdulaali

Assist. Prof. Hind M. Saleh

2023A.D

1444A.H