

Syrian Arab Republic
Higher Institute for Applied Science & Technology
Department of Physics
Masters of Materials Sciences & Engineering

الجمهورية العربية السورية
المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا
قسم الفيزياء
ماجستير علوم وهندسة المواد

بحث علمي أعدّ لنيل درجة الماجستير

في علوم وهندسة المواد/اختصاص علوم وتكنولوجيا البوليميرات
بعنوان

تحضير بوليميرات مشتركة باستعمال ركائز سكرية
واستثمارها في تطبيقات بيئية لمعالجة المياه الملوثة

إعداد الطالبة :

نور الحرح

إشراف:

د. زكي عجي

د. يمن الأتاسي

2021 م

Syrian Arab Republic
Higher Institute for Applied Science & Technology
Department of Physics
Masters of Materials Sciences & Engineering



**Master's thesis in Materials
Sciences and Engineering**

**Preparation of copolymers based polysaccharides
and its applications for polluted water**

By: Nour alharah

Supervised by :

Zaki Ajji

Yomen Atassi

2021

الإهداء

إلى الأرض الطيبة، إلى دم الشهداء الأبرار.....إلى بلدي الغالي سوريا.

إلى نبض قلبي ونعمتي أبي وأمي.

إلى من أرى التفاؤل بعيونهم، والسعادة في ضحكاتهم

.....إلى إخوتي.

إلى الذين وقفوا بجانبني وساندوني، إلى الذين دعموني سواءً بالكلمة

المعبرة أو بالنصيحة.....إلى أصدقائي.

شكر وتقدير

الشكر والامتنان لأستاذي الفاضلين د. يمن الأتاسي ود. زكي عجي على ما قدماه لي من إرشادات علمية وعملية خلال فترة إنجاز هذا العمل، أشكرهما على المتابعة الدائمة للوصول لأفضل النتائج وبأحسن صورة.

الشكر إلى إدارة المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا على جهودهم طيلة مدة البحث، والشكر إلى جميع العاملين في مخابر قسم الفيزياء.

الشكر إلى زملائي من طلبة الدراسات العليا وأصدقائي جميعاً.
الشكر أولاً وأخيراً لمركز الدراسات والبحوث العلمية الذي أتاح لي فرصة إتمام دراستي العليا.

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - هايس

Higher Institute for Applied Sciences & Technology- HIAST

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا مؤسسة حكومية للتعليم العالي أُحدثت بموجب المرسوم التشريعي رقم / ٢٤ / لعام ١٩٨٣، وذلك بهدف إعداد كوادر علمية متميزة من مهندسين وباحثين للإسهام الفاعل في عملية التطوير العلمي والتنمية في الجمهورية العربية السورية.

يمنح المعهد العالي درجة الإجازة في الهندسة في الاتصالات والمعلوماتية والنظم الإلكترونية والميكاترونكس وعلوم وهندسة المواد وهندسة الطيران. يقبل المعهد العالي لدراسة هذه الاختصاصات شريحة منتقاة من المتفوقين في الشهادة الثانوية من الفرع العلمي. يتيح المعهد العالي أيضاً برامج ماجستير أكاديمي في نظم الاتصالات وفي التحكم والروبوتيك وفي نظم المعطيات الكبيرة ونظم المعلومات ودعم القرار وفي علوم وهندسة المواد وعلوم وهندسة البصريات. وأخيراً، يمنح المعهد العالي درجة الدكتوراه في الاتصالات والمعلوماتية ونظم التحكم والفيزياء التطبيقية. تُحدّث في المعهد العالي اختصاصات جديدة بحسب متطلبات سوق العمل وتوجهات البحث والتطوير المحلية والعالمية.

يمارس المعهد العالي عبر جهود أطره وفعالياته العلمية المختلفة نشاطاً حثيثاً في البحث والتطوير، إذ ينفذ مشاريع ودراسات واستشارات متنوعة لصالح الجهات العامة والخاصة في القطر، كما يتعاون مع جهات خارج القطر في بعض المشاريع البحثية والتطويرية. يسعى المعهد أيضاً، عبر دورات تدريبية نظرية وعملية متاحة للقطاعين العام والخاص وللأفراد، إلى إفادة أوسع فئة من المهتمين من إمكانيات أطره العلمية ومختبراته. واستكمالاً لدورها الرائد في مجال التعليم ونشر العلم، ينشر المعهد العالي كتباً علمية عالية المستوى من نتاج أطره، منها ما هو تدريسي يوافق المناهج في المعهد العالي ويفيد شريحة واسعة من الطلاب الجامعيين عموماً، ومنها ما هو علمي ثقافي. يتيح المعهد العالي بعضاً من منشوراته على موقعه الإلكتروني، كما يتيح إمكانية الاطلاع على رسائل الماجستير والدكتوراه المنفذة في المعهد العالي وعلى بعض منشورات طلابه وأطره من المقالات العلمية.

تصريح

أنا الموقعُة أدناه: نور الحرح معدة أطروحة الماجستير التي تحمل العنوان:

تحضير بوليميرات مشتركة باستعمال ركائز سكرية واستثمارها في تطبيقات بيئية لمعالجة المياه الملوثة.

أُصِرِّح بأنَّ:

- الأعمال والنتائج المعروضة في هذه الأطروحة هي نتيجة جهودي الشخصية وبتوجيه من المشرفين، وأن ما عدا ذلك من معلومات ونتائج قد نُسبت إلى مصادرها ومؤلفيها، وأشير إلى ذلك في متن النص وفي قائمة المراجع.
- المعطيات والمعلومات المستخدمة في هذه الأطروحة جرى تحصيلها بطرائق سليمة ومشروعة ونُسبت إلى مصادرها في المواضع الملائمة.
- كلٌّ مكوّن من مكونات هذه الأطروحة (مقطع نصي، صورة، مخطط،...) مقتبس من عمل آخر جرى تمييزه بوضوح ونُسب إلى مصدره.
- الأعمال والنتائج المعروضة في هذه الأطروحة لم تُستخدم سابقًا وليست قيد الاستخدام للحصول على أي شهادة أكاديمية أخرى.

التوقيع

دمشق 2021/12/28

ملخص

يهدف هذا البحث إلى استثمار البوليمير المشترك المحضر من ألجينات الصوديوم والبولي أكريل أميد في تنقية المياه من أيونات المعادن الثقيلة والملوثات العضوية. تجري معالجة المياه وفق إحدى الآليتين: الأولى هي الامتزاز وذلك عندما لا يكون البوليمير منحلًا في الماء، والثانية هي آلية تخرُّر-تندُّف وذلك عندما يكون منحلًا. يناقش هذا العمل كيفية ضبط شروط التحضير للوصول إلى البوليمير بأحد شكله المنحل أو غير المنحل ليحقق التطبيق المرجو منه، إذ تستعمل آلية التخرُّر-تندُّف في المراحل الأولى من معالجة المياه الملوثة، في حين تُستعمل آلية الامتزاز في مراحل المعالجة اللاحقة حيث ينخفض فيها حمل الملوثات.

لهذه الغاية جرى تحضير بوليمير تشاركي مطعم (ألجينات صوديوم-بولي الأكريل أميد) باستخدام المبادر ماء أوكسجيني وملح مور (كاشف فينتون) وبطريقة التشعيع الميكروي، وذلك وفق المثابنات المثلى للتطعيم وهي تركيز ألجينات الصوديوم والأكريل أميد والماء الأوكسجيني وملح مور إضافةً إلى زمن وطاقة التشعيع الميكروي؛ إذ تم أمثلة المثابنات تبعاً لنسبة التجلتن العظمى التي توافق نسبة التطعيم العظمى للبوليمير. إضافةً إلى توصيف البوليمير التشاركي المطعم باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR وذلك لتأكيد التطعيم من خلال ظهور الزمر الوظيفية المميّزة للبوليمير المطعم، والتوصيف بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM لدراسة البنية المسامية لهذا البوليمير. ثم دراسة فعالية البوليمير المطعم لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة (كاديوم، زئبق، رصاص، نيكل، كروم) سواءً بوجود كل أيون لوحده أو مع أيونات أخرى؛ وكانت الإزالة العظمى لأيون الرصاص. لذا تم اختبار البوليمير المحضّر لإزالة تراكيز عالية من أيون الرصاص لمعرفة حد إشباع البوليمير من هذا الأيون حيث بلغ حد إشباع البوليمير 275.68 ppm بالنسبة لأيون الرصاص ذي التركيز الابتدائي 466.76 ppm، ثم تحديد آلية الامتزاز من خلال دراسة نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش).

بالنسبة لآلية الامتزاز، حُضّر البوليمير التشاركي المطعم (ألجينات صوديوم-بولي الأكريل أميد) باستخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم وبطريقة التشعيع الميكروي عند المثابنات المثلى للتطعيم، ودُرست فعاليته لامتزاز تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين إذ تبين أنه بزيادة التركيز البدائي للصبغ تزداد فعالية إزالة الصباغ حتى القيمة العظمى 96% عند التركيز 150 ppm للصبغ. بينما حُضّر بوليمير مطعم باستخدام كاشف فينتون ومنحل عند pH=7 لإزالة أزرق الميتيلين وفق آلية تخرُّر-تندُّف، حيث دُرست المثابنات المثلى لآلية تخرُّر-تندُّف وكانت الفعالية العظمى لإزالة الصباغ 98.7% عند التركيز 200 ppm.

Abstract

This work aims to use a copolymer prepared from sodium alginate-graft-polyacrylamide for waste water treatment according to one of two approaches: adsorption when the copolymer is insoluble in water, or coagulation flocculation when the polymer is insoluble. This work discusses how to tune the preparation conditions to prepare the polymer in one of its soluble or insoluble state according to its potential application. Coagulation flocculation mechanism is used when water has high load of contaminants, whereas adsorption mechanism is used in subsequent treatment stages when the load of pollutants is relatively low.

To this end, a copolymer of sodium alginate (SAG) grafted with polyacrylamide (PAAM) was prepared using hydrogen peroxide and Mohr's salt (fenton reagent) as initiators via microwave irradiation at optimum parameters of grafting; which were concentrations of sodium alginate, acrylamide, hydrogen peroxide and Mohr's salt, time and power of microwave irradiation. Optimum parameters were obtained in accordance with maximum gelation percentage at which grafting percentage would be maximum. The graft copolymer was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) to verify the grafting reaction, and scanning electron microscopy (SEM) was used to study the porous structure of the graft copolymer. Then, the graft copolymer's efficiency to adsorb heavy metal ions (cadmium, mercury, lead, nickel, chromium) each ion taken alone was studied, as well as the competitive adsorption of the ions together. The maximum removal efficiency was for lead ions. So, the prepared copolymer was tested to remove high concentrations of lead ion to investigate the saturation limit for lead ion removal.

The adsorption capacity was 275.68 ppm for 466.76 ppm. After that, adsorption mechanism was determined through Langmuir and Freundlich isotherm models.

As for the mechanism of adsorption, a copolymer of sodium alginate (SAG) grafted with polyacrylamide (PAAM) was prepared using potassium persulfate (KPS) as initiator via microwave irradiation at optimum parameters of grafting. Then, its efficiency to adsorb high concentrations of methylene blue dye was studied, and the results show that maximum decolorization percentage would be 96% when initial dye concentration was 150 ppm. While, graft copolymer prepared with fenton reagent and soluble at pH=7 was used to remove methylene blue by coagulation/flocculation mechanism, furthermore optimum parameters were studied for coagulation/flocculation mechanism. So that, maximum decolorization percentage was 98.7% at 200 ppm.

فهرس المحتويات

1.....	الفصل الأول: الجزء النظري
2.....	1. المقدمة النظرية
2.....	1.1. أنواع الملوّثات
2.....	1.1.1. الملوّثات غير العضوية
3.....	2.1.1. الملوّثات العضوية
4.....	2.1. طرائق تنقية المياه
5.....	3.1. آلية الامتزاز Adsorption
5.....	1.3.1. الهيدروجل
6.....	2.3.1. تشكُّل الجل
6.....	4.1. آلية تخثُّر - تندُّف (coagulation-flocculation)
6.....	1.4.1. آلية التخثُّر
7.....	2.4.1. آلية التندُّف
9.....	5.1. المواد المستخدمة في كل من عمليّتي التخثُّر والتندُّف
9.....	1.5.1. عوامل التخثُّر (Coagulants)
9.....	2.5.1. عوامل التندُّف (Flocculants)
10.....	1.2.5.1. الألبينات
13.....	2.2.5.1. أكريل أميد
14.....	6.1. التطعيم Grafting
15.....	7.1. آليات التطعيم
15.....	1.7.1. التطعيم باستخدام المبادرات
15.....	1.1.7.1. كاشف فينتون Fenton reagent
16.....	2.1.7.1. بيرسلفات البوتاسيوم

16Micro irradiation	التشعيع الميكروي
16	مُثابِتات التِطعيم
17	تأثير الرِكيزة السكريدية
17	تأثير المونومير
18	تأثير تركيز المبادر
18	تأثير طاقة التشعيع
18	تأثير زمن التشعيع
19	المُثابِتات المؤثرة على جودة تنقية المياه
19	سرعة وزمن المزج
19	pH الوسط
19	الدراسة المرجعية
22	الهدف من المشروع
24	الفصل الثاني: المواد والطرائق
25	1. المواد والأجهزة المستخدمة
27	2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد)
		1.2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد) المتجلتن باستخدام كاشف فينتون
27	2.2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد) المتجلتن باستخدام KPS
		3.2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد) المنحل باستخدام كاشف فينتون
28	3. التوصيف البنوي والمورفولوجي
29	1.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier-transform infrared spectroscopy
30	2.3. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning electron microscopy
30	4. التوصيف الوظيفي
30	1.4. دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة الأيونات المعدنية الثقيلة بآلية الامتزاز

- 30.1.1.4 دراسة فعالية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ لامتنز الأيونات المعدنية الثقيلة.
- 31.2.1.4 دراسة انتقائية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ للأيونات بالنسبة لبعضها.....
- 31.3.1.4 دراسة حد إشباع البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ بالنسبة لأيون الرصاص.....
- 32.4.1.4 دراسة نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش).....
- 32.2.4 دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة صباغ أزرق الميتيلين.....
- 1.2.4. أمثلة مُثابِتات إزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية الامتنز باستخدام البوليمير المطعم
- 33..... $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$
- 33.1.1.2.4 خطوات العمل.....
- 33.1.1.1.2.4 دراسة تأثير pH الوسط.....
- 38.2.1.1.2.4 دراسة تأثير سرعة المزج.....
- 39.3.1.1.2.4 دراسة تأثير زمن المزج.....
- 40.4.1.1.2.4 دراسة تأثير درجة الحرارة.....
- 2.2.4. أمثلة مُثابِتات إزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تخثر - تنذف باستخدام البوليمير
- 41..... $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)-pH=12}$
- 42.1.2.2.4 أمثلة كتلة كلور الحديد $(FeCl_3)$
- 43.2.2.2.4 أمثلة سرعة المزج.....
- 44.3.2.2.4 أمثلة زمن المزج.....
- 45.4.2.2.4 أمثلة درجة الحرارة.....
- 46.5.2.2.4 أمثلة كتلة البوليمير.....
48. الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.....
- 49.1. أمثلة مُثابِتات تحضير البوليمير المطعم $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$
- 49.1.1. خطوات العمل.....
- 51.2.1. مراحل العمل في كل سلسلة.....
- 51.3.1. مُثابِتات كل سلسلة.....
- 51.1.3.1. مُثابِتات السلسلة الأولى.....

- 52.....1.1.3.1 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الأولى.
- 2.1.3.1 حساب نسب التجلتن العُظمى Gelation% والانتباج الأعظمى Maximum
- 53.....swelling% لعينات السلسلة الأولى.
- 54.....2.3.1. مُثابِتات السلسلة الثانية.
- 55.....1.2.3.1 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثانية.
- 2.2.3.1 حساب نسب التجلتن العُظمى Gelation% والانتباج الأعظمى Maximum
- 56.....swelling% لعينات السلسلة الثانية.
- 57.....3.3.1. مُثابِتات السلسلة الثالثة.
- 57.....1.3.3.1 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثالثة.
- 2.3.3.1 حساب نسب التجلتن العُظمى Gelation % والانتباج الأعظمى Maximum
- 58.....swelling% لعينات السلسلة الثالثة.
- 59.....4.3.1. مُثابِتات السلسلة الرابعة.
- 60.....1.4.3.1 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الرابعة.
- 2.4.3.1 حساب نسب التجلتن العُظمى Gelation % والانتباج الأعظمى swelling%
- 61.....Maximum لعينات السلسلة الرابعة.
- 61.....5.3.1. مُثابِتات السلسلة الخامسة.
- 62.....1.5.3.1 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الخامسة.
- 2.5.3.1 حساب نسب التجلتن العُظمى Gelation % والانتباج الأعظمى swelling%
- 63.....Maximum لعينات السلسلة الخامسة.
- 64.....2. التوصيف البنيوي والمورفولوجي.
- 64.....1.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier-transform infrared spectroscopy
- 67.....2.2. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning electron microscopy
- 68.....3. التوصيف الوظيفي.
- 69.....1.3. دراسة فعالية البوليمير المطعّم لإزالة الأيونات المعدنية الثقيلة بآلية الامتزاز.
- 69.....1.1.3. دراسة فعالية البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة.

69	1.1.1.3	دراسة انتقائية البوليمير (SAG-g-PAAM) _{Fenton(1)} للأيونات بالنسبة لبعضها
70	2.1.1.3	دراسة حد إشباع البوليمير (SAG-g-PAAM) _{Fenton(1)} بالنسبة لأيون الرصاص
71	3.1.1.3	دراسة نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش).....
72	2.1.3	دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة صباغ أزرق الميتيلين بآلية الامتزاز.....
	2.3	دراسة فعالية البوليميرين (SAG-g-PAAM) _{Fenton(1)-pH=12} و (SAG-g-PAAM) _{Fenton(2)-pH=7} لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تحترق - تندف.....
73		صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تحترق - تندف.....
75		الفصل الرابع: الخاتمة وآفاق العمل.....
76		الخاتمة.....
78		آفاق العمل.....
80		المراجع.....

فهرس الأشكال

- الشكل 1: البنية الكيميائية لأزرق الميتيلين.....3
- الشكل 2: الشكلان المؤكسد والمرجع لأزرق الميتيلين.....3
- الشكل 3: (a) الشبكات الناتجة عن التداخل والتراكب، (b) الشبكات الفيزيائية، (c) الشبكات الكيميائية.....6
- الشكل 4 : آلية التخرُّب.....7
- الشكل 5: التندُّف وفق آلية تعديل الشحنة.....8
- الشكل 6: آلية التندُّف بتشكيل الجسور.....8
- الشكل 7: البنى الكيميائية للألجينات.....10
- الشكل 8: الارتباط بين كاتيونات الكالسيوم وأنيونات الكربوكسيل في ألجينات الصوديوم.....11
- الشكل 9: ارتباط الألجينات مع الأيونات المعدنية.....12
- الشكل 10: الأكسدة الجزئية للألجينات الصوديوم.....13
- الشكل 11: الصيغة الكيميائية للأكريل أميد.....13
- الشكل 12: ارتباط البوليميرات الخطية والمطعّمة مع الملوّثات المشار إليها بدوائر.....14
- الشكل 13: الجذر البوليميري الثالثي (I) والجذر البوليميري الثانوي (II) للأكريل أميد.....17
- الشكل 14: الطول الموجي الأعظم لامتصاص صباغ أزرق الميتيلين.....33
- الشكل 15: الطول الموجي الأعظم لامتصاص صباغ أزرق الميتيلين عند قيم مختلفة لـ pH.....34
- الشكل 16: منحنى بييرلامبرت عند pH=2.....35
- الشكل 17: منحنى بييرلامبرت عند pH=5.....35
- الشكل 18: منحنى بييرلامبرت عند pH=7.....36
- الشكل 19: منحنى بييرلامبرت عند pH=9.....36
- الشكل 20: منحنى بييرلامبرت عند pH=12.....41
- الشكل 21: تأثير كتلة كلور الحديد على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.....42
- الشكل 22: تأثير سرعة المزج على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.....43

- الشكل 23: تأثير زمن المزج على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين..... 44
- الشكل 24: تأثير درجة الحرارة على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين..... 45
- الشكل 25: تأثير كتلة البوليمير على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين..... 46
- الشكل 26: منحني نسب تجلتن عينات السلسلة الأولى بدلالة التركيز المولي للمبادر..... 54
- الشكل 27: منحني نسب تجلتن عينات السلسلة الثانية بدلالة التركيز المولي للمبادر..... 56
- الشكل 28: منحني نسب تجلتن عينات السلسلة الثالثة بدلالة التركيز المولي للمبادر..... 59
- الشكل 29: منحني نسب تجلتن عينات السلسلة الرابعة بدلالة التركيز المولي للمبادر..... 61
- الشكل 30: منحني نسب تجلتن عينات السلسلة الخامسة بدلالة التركيز المولي للمبادر..... 64
- الشكل 31: طيف الأشعة تحت الحمراء لألجينات الصوديوم SAG..... 65
- الشكل 32: طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي الأكريل أميد PAAM..... 66
- الشكل 33: طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المطعم SAG-g-PAAM..... 67
- الشكل 34: طيف الأشعة تحت الحمراء لمزيج فيزيائي من الأكريل أميد وألجينات الصوديوم..... 67
- الشكل 35: البنية المسامية في البوليمير المطعم $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ 68
- الشكل 36: البنية المسامية في البوليمير المطعم $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$ 68
- الشكل 37: سعة امتزاز أيون الرصاص بدلالة تركيزه البدائي..... 70
- الشكل 38: منحني لانغومير لأيون الرصاص..... 71
- الشكل 39: منحني فريندليش لأيون الرصاص..... 71
- الشكل 40: فعالية إزالة تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين باستخدام البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$ 73
- الشكل 41: فعالية إزالة تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تحتر-تندف..... 74
- الشكل 42: الندف الناتجة عن آلية تحتر-تندف..... 74

فهرس الجداول

- الجدول 1: حدود سمية صبغ أزرق الميتيلن للكائنات الحية.....4
- الجدول 2: التراكيب الكيميائية لألجينات الصوديوم.....11
- الجدول 3: المواد المستخدمة في البحث.....25
- الجدول 4: الأدوات والأجهزة المستخدمة في البحث.....26
- الجدول 5: المثاببات المثلى لتحضير البوليمير المتجلتن باستخدام كاشف فينتون.....27
- الجدول 6: المثاببات المثلى لتحضير البوليمير المتجلتن باستخدام المبادر KPS.....27
- الجدول 7: مقارنة بين نسب تجلتن وانتباج البوليميرين المحضرين بمبادرين مختلفين.....28
- الجدول 8: المثاببات المثلى لتحضير البوليمير المطعم المنحل عند $pH=7$29
- الجدول 9: أسماء البوليميرات المحضرة.....29
- الجدول 10: نسب تجلتن وانتباج البوليمير المطعم $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ باختلاف ال pH34
- الجدول 11: قيم مُثاببات السلسلة العيارية مع تغيير pH الوسط.....37
- الجدول 12: نتائج تأثير ال pH على نسبة إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....37
- الجدول 13: قيم مُثاببات السلسلة العيارية مع تغيير سرعة المزج.....38
- الجدول 14: نتائج تأثير سرعة المزج على نسبة إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....38
- الجدول 15: قيم مُثاببات السلسلة العيارية مع تغيير زمن المزج.....39
- الجدول 16: نتائج تأثير زمن المزج على نسبة إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....39
- الجدول 17: قيم مُثاببات السلسلة العيارية مع تغيير درجة الحرارة.....40
- الجدول 18: نتائج تأثير درجة الحرارة على نسبة إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....40
- الجدول 19: المثاببات المثلى لإزالة صبغ أزرق الميتيلين.....41
- الجدول 20: المثاببات الموافقة لأُمثلة كتلة كلور الحديد.....42
- الجدول 21: المثاببات الموافقة لأُمثلة سرعة المزج.....43
- الجدول 22: تأثير زمن المزج على فعالية إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....44
- الجدول 23: تأثير درجة الحرارة على فعالية إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....45
- الجدول 24: تأثير كتلة البوليمير على فعالية إزالة صبغ أزرق الميتيلين.....46
- الجدول 25: المثاببات المثلى لإزالة صبغ أزرق الميتيلين وفق آلية تحترُ-تندُف.....47

الجدول 26:	التراكيز الغرامية والمولية لملح مور.....	50.....
الجدول 27:	التراكيز المولية للماء الأوكسجيني في عينات السلسلة الواحدة.....	50.....
الجدول 28:	كميات الماء الأوكسجيني وملح مور الموافقة لنسب تراكيزهما المولية.....	50.....
الجدول 29:	مُثابِتات عينات السلسلة الأولى.....	52
الجدول 30:	التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الأولى.....	52.....
الجدول 31:	نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الأولى.....	53.....
الجدول 32:	مُثابِتات عينات السلسلة الثانية.....	54.....
الجدول 33:	التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثانية.....	55
الجدول 34:	نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الثانية.....	56.....
الجدول 35:	مُثابِتات عينات السلسلة الثالثة.....	57.....
الجدول 36:	التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثالثة.....	57.....
الجدول 37:	نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الثالثة.....	58.....
الجدول 38:	مُثابِتات عينات السلسلة الرابعة.....	59.....
الجدول 39:	التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الرابعة.....	60.....
الجدول 40:	نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الرابعة.....	61.....
الجدول 41:	مُثابِتات عينات السلسلة الخامسة.....	62.....
الجدول 42:	التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الخامسة.....	62.....
الجدول 43:	نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الخامسة.....	63.....
الجدول 44:	نتائج التحليل بواسطة جهاز الامتصاص الذري للأيونات المعدنية الثقيلة.....	69.....
الجدول 45:	نتائج التحليل بواسطة جهاز الامتصاص الذري لمزيج الأيونات المعدنية الثقيلة.....	69.....
الجدول 46:	نتائج التحليل بواسطة جهاز الامتصاص الذري لسلسلة أيون الرصاص.....	70.....
الجدول 47:	قيم مُعامِلات معادلتى لانغومير وفريندليش.....	72.....
الجدول 48:	نتائج إزالة صباغ أزرق الميتيلين باستخدام البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$	72.....

الفصل الأول: الجزء النظري

1. المقدمة النظرية

تُستخدم المياه في العديد من الصناعات مثل الصناعات النسيجية والتجميلية والدوائية والغذائية وغيرها [1,2]، وتحتوي مياه الصرف الناتجة عن هذه المصانع نسبة عالية من المواد الكيميائية التي تشكل خطراً كبيراً على البيئة والكائنات الحية [3,4]. وتصنّف الملوثات الكيميائية إلى مواد لاعضوية مثل الأيونات المعدنية الثقيلة (زئبق، رصاص، كاديوم وغيرها) ومواد عضوية مثل الأصبغة سواء كاتيونية أو أنيونية (أزرق الميتيلن، برتقالي الميتيل) [5].

وتعد هذه الملوثات مسرطنة وسامة وغير متحللة حيوياً ومقاومة للضوء والحرارة وعوامل الأكسدة [1,5,6]، إضافةً إلى أن بعضها يسبب الحساسية والتهاب وتهيج الجلد [7]. لذا تم البحث عن طرائق فعالة واقتصادية لتنقية المياه قبل تصريفها.

1.1. أنواع الملوثات

1.1.1. الملوثات غير العضوية

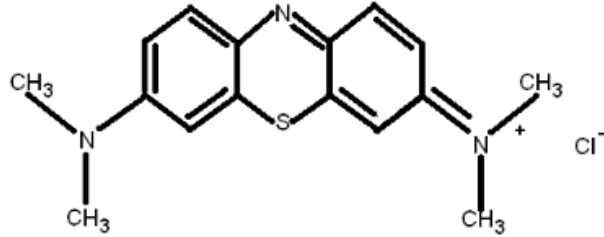
تشمل الملوثات غير العضوية الأيونات المعدنية الثقيلة التي يُعتبر بعضها ضرورياً بكميات صغيرة في جسم الإنسان من أجل عمليات كيميائية حيوية متنوعة مثل الحديد والزنك، في حين أن بعضها الآخر له مخاطر كثيرة مثل الرصاص والكاديوم والزرنيخ والزئبق، ونذكر أهمها [3]:

- تمتصها النباتات مؤديةً إلى تعطيل التمثيل الغذائي في النبات وتلف غشاء الخلية، كما تؤثر على الأنتيم المشارك في إنتاج الكلوروفيل ومن ثم تقلل معدل التركيب الضوئي، وكذلك تؤثر على تكاثر النبات عن طريق انخفاض التلقيح والبدار.
- تتراكم في الخضار وتدخل جسم الإنسان والحيوان مسببةً تهيجات خفيفة للجلد والأنف والعين وخلل وظيفي للأعضاء (الكبد، الجهاز الهضمي...).
- يسبب الزرنيخ سرطان الرئة والكبد والمثانة.
- يسبب الكاديوم تلف الكلى والرئتين وهشاشة العظام.
- يسبب الرصاص تلف الدماغ والكلى.
- يصنّف الزئبق ضمن الملوثات العالمية ويعد الشكل العضوي للزئبق مثل ميتيل الزئبق (MeHg) وديميتيل الزئبق (DMeHg) بأنه أكثر سمية من الزئبق غير العضوي. ويؤدي استنشاق الزئبق إلى دخوله مجرى الدم كما يمكن تواجده في البول مدة طويلة مسبباً فشلاً كلوياً.

2.1.1. الملوثات العضوية

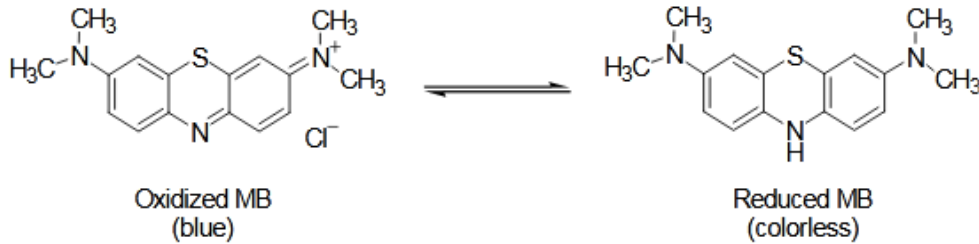
تُعد الأصبغة من الملوثات العضوية التي تشكل خطراً كبيراً على البيئة والكائنات الحية كونها مسرطنة، كما أن وجودها في المياه يعيق اختراق ضوء الشمس ويقلل الأوكسجين المنحل مسبباً موت الكائنات المائية [3]. وتُقدَّر نسبة الأصبغة في مياه الصرف بـ 10-15% [6,7]، لذا ينبغي إزالة الأصبغة من مياه الصرف قبل طرحها إلى البيئة.

ويعد صبغ أزرق الميتيلين (كلوريد ميتيل تيونين) أحد الملوثات العضوية وهو مركب كيميائي عطري ذو الصيغة الجزيئية (C₁₆H₁₈ClN₃S, 3H₂O) والاسم الكيميائي [3، 7- بيس (دي ميتيل أمينو) - كلوريد فينازاتيونوم كلوريد تيراميتيل تيونين]. ويبيّن الشكل 1 البنية الكيميائية لأزرق الميتيلين.



الشكل 1: البنية الكيميائية لأزرق الميتيلين.

أزرق الميتيلين (MB) صبغ تيازين كاتيوني لونه أزرق غامق عندما يكون مؤكسداً، وعند إرجاعه يصبح عديم اللون ويسمى ليوكو الميتيلين الأزرق. حيث يكون أزرق الميتيلين وليوكو الميتيلين الأزرق زوج أكسدة-إرجاع في حالة توازن أو مانح-مستقبل لزوج إلكتروني [8] كما في الشكل 2 [9].



الشكل 2: الشكلان المؤكسد والمرجع لأزرق الميتيلين.

تكون حدود سمية أزرق الميتيلين للكائنات الحية وفق الكميات الموضحة في الجدول 1 [8]:

الجدول 1: حدود سمية صباغ أزرق الميتيلن للكائنات الحية.

Animal studies	Toxic doses	Manifestation
Rat	5-50 mg.kg ⁻¹ 1250 mg.kg ⁻¹ (LD50)	Neuronal apoptosis, reduced MAC isoflurane
Mouse	3500 mg.kg ⁻¹	
sheep	40 mg.kg ⁻¹	
Dog	10-20 mg.kg ⁻¹	Hypotension, decreased SVR, renal blood flow, pulmonary hypertension
Human studies	Dose (mg/kg)	Toxic manifestations
	2-4	Hemolytic anemia, skin desquamation in infants
	7	Nausea, vomiting, abdominal pain, chest pain, fever, hemolysis
	7.5	Hyperpyrexia, confusion
	20	Hypotension
	80	Bluish discoloration of skin (similar to cyanosis)

2.1. طرائق تنقية المياه

توجد طرائق عديدة لتنقية المياه وتصنّف إلى كيميائية وفيزيائية وحيوية [7,10].

■ الطرائق الكيميائية

تتميّز الطرائق الكيميائية بفعاليتها العالية في تنقية المياه، وأهم هذه الطرائق الأكسدة باستخدام كاشف فينتون (H_2O_2 , Fe^{+2}) والحفز الضوئي والمعالجة بالأوزون [10].

■ الطرائق الفيزيائية

توجد العديد من الطرائق الفيزيائية التي أثبتت فعاليتها في إزالة الملوثات من المياه أهمها التناضح العكسي والترشيح والتبادل الأيوني [10].

■ الطرائق الحيوية

يتم فيها تفكيك الملوثات المائية بالعضويات المجهرية (الفضول والجراثيم).

لكن يختلف أداء الطرائق السابقة تبعاً لطبيعة الملوث والمادة المستخدمة للتنقية، إضافة إلى مُثابِتات العملية التي تتضمن تركيز الملوث وتركيز المادة المستخدمة للتنقية ودرجة الحرارة وغيرها [4]. ورغم تنوع طرائق تنقية المياه إلا أن معظمها عالي الكلفة وغير فعّال لجميع الملوثات [10]، لذا توجّهت الأنظار ولا سيّما في بلدان العالم الثالث التي تعاني من ندرة المياه والموارد المادية إلى البحث عن مواد رخيصة نسبياً لتنقية مياه الصرف فكانت البوليميرات الحل الأمثل كونها فعالة وصديقة للبيئة [11-15]. تتنوع البوليميرات بين كاتيونية وأنيونية كما تحوي العديد من الزمر الوظيفية التي تزيد فعاليتها في الارتباط مع الملوثات من خلال التجاذب الكهربائي مع الملوثات المعاكسة لها بالشحنة [13,16,17]، إضافة إلى سهولة ترسيبها بسبب وزنها الجزيئي المرتفع ثم إزالتها بالترشيح [16]. تُستخدم البوليميرات وفق آليتي الامتزاز (Adsorption) أو تحثّر-تندف

(coagulation-flocculation)؛ حيث تُستخدم البوليميرات غير المنحلة في المياه وفق آلية الامتزاز بينما تُستخدم البوليميرات المنحلة في المياه وفق آلية تَحْتُر-تندُّف.

3.1. آلية الامتزاز Adsorption

تُستخدم البوليميرات لامتزاز الملوّثات المنحلة في المياه كونها غنية بالزمر الوظيفية؛ والتي تشكل روابط كيميائية مع الملوّثات المعاكسة لها بالشحنة إضافةً إلى سهولة إزالتها بالترشيح [18]. كما تتميز البوليميرات الحاوية على زمر طرفية محبّة للماء بقابليتها للانتباج واحتجاز الملوّثات ضمن بنيتها وتُعرف بأنها بوليميرات فائقة الامتصاص. صنّفت وزارة الزراعة الأميركية المواد البوليميرية فائقة الامتصاص بأنها فئة جديدة من مواد الهيدروجل [19] ، إذ أن كل مادة فائقة الامتصاص هي هيدروجل ولكن بالمقابل العكس غير صحيح، فمواد الهيدروجل تشمل المواد الماصّة وتلك فائقة الامتصاص. وقد صنّفت الفترة اللاحقة للعام 2010 بحقبة مواد الهيدروجل الذكيّة (Smart Hydrogels)، حيث تم تطوير أشكال مختلفة من الهيدروجل منذ ذلك الحين اعتماداً على بوليميرات مختلفة، وقد تركّزت معظم الدراسات في الفترة الأخيرة حول تصنيع الهيدروجل من بوليميرات مشتركة (Copolymer) أو بوليميرات مطعّمة (Grafted Polymer).

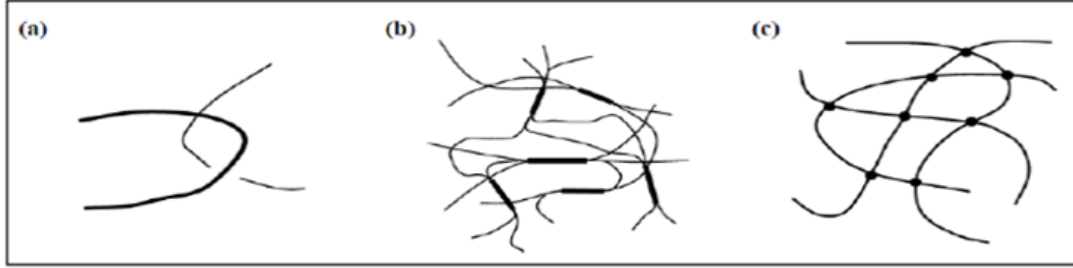
1.3.1. الهيدروجل

يُعرّف الهيدروجل على أنه شبكات بوليميرية محبّة للماء ثلاثية الأبعاد متصالبة شبكياً على نحو خفيف وقابلة للانتباج في الماء، تحصل بتفاعل بسيط لمونومير واحد أو عدة مونوميرات [20]. تتألف مواد الهيدروجل بشكل عام من سلاسل بوليميرية طبيعية أو صناعية متصالبة شبكياً بعوامل تصالب شبكي كيميائية أو بتقانات تشبيك إشعاعية. تعود قدرة المادة فائقة الامتصاص على امتصاص الماء واحتجازه ضمن بنيتها إلى الزمر الطرفية المحبة للماء في سلاسلها البوليميرية الجانبية كزمر الهيدروكسيل -OH، الكريوكسيل -COOH، الأמיד -CONH₂، والسلفون -SO₃H، في حين يمنع التشابك الحاصل بين السلاسل البوليميرية إضافةً للوزن الجزيئي المرتفع نسبياً انحلال المادة فائقة الامتصاص. يمكن تقسيم المواد البوليميرية فائقة الامتصاص إلى ثلاث عائلات رئيسية وذلك تبعاً لطبيعة المونومير المشكّل لها:

- البوليميرات الحاوية على زمرة الكريوكسيل مثل بولي أكريلات الصوديوم.
- البوليميرات الحاوية على زمرة الأמיד مثل بولي الأكريل أמיד.
- البوليميرات التشاركية لبلا ماء حمض المالكثيك [21].

2.3.1. تشكُّل الجِل

يتشكل الجِل نتيجة تشابك السلاسل البوليميرية إذ تتشكل في البداية بوليميرات متفرعة لكن حلولة وباستمرار عملية التشابك يزداد حجم البوليمير المتفرَّع ويزداد الوزن الجزيئي الوسطي وتتناقص الانحلالية ويدعى البوليمير المتشابك عندها بالبوليمير غير المحدود أو الجِل أو الشبكة. يسمى الانتقال من حالة البوليمير محدود التفرُّع إلى ذلك غير المحدود بالانتقال (Sol-gel) أو تشكُّل الجِل، وتدعى النقطة الحديّة الموافقة للظهور الأول لقوام الجِل بـ "نقطة الجِل". تجدر الإشارة إلى أن عملية التشابك لا تحدث بعد تشكل السلاسل البوليميرية فقط (أي بعد انتهاء تفاعلات الانتشار)، وإنما يمكن أن تحدث أيضاً بالتزامن مع نمو السلاسل [22]. ويمكن تمييز ثلاثة أنواع من الشبكات المشكّلة للجِل، والتي تختلف عن بعضها البعض تبعاً لطبيعة الارتباط الشبكي وهي: الشبكات الناتجة عن التداخل والتراكب، الشبكات الفيزيائية، الشبكات الكيميائية [23]. ويبيّن الشكل 3 أنواع الشبكات الرئيسية المشكّلة للجِل.



الشكل 3: (a) الشبكات الناتجة عن التداخل والتراكب، (b) الشبكات الفيزيائية، (c) الشبكات الكيميائية.

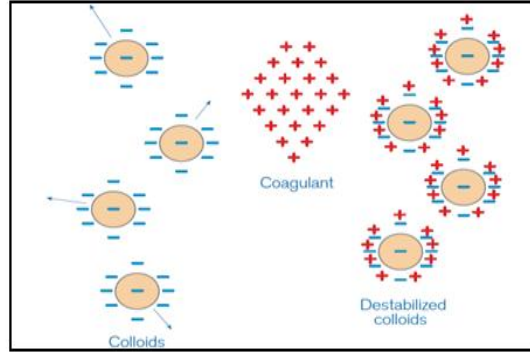
4.1. آلية تخثُر - تَنُدُّف (coagulation-flocculation)

أُستخدِمت آلية تخثُر - تَنُدُّف لتنقية المياه من العديد من الملوّثات نظراً لانخفاض كلفتها وسهولة تطبيقها [24]؛ حيث تعمل تقنية التخثُر بدايةً على تحويل المياه الملوّثة الموجودة بحالة محلول حقيقي إلى محلول غروي إذ يُلاحَظ هذا التحول عن طريق تعكر المحلول، ثم تعمل عوامل التَنُدُّف المضافة لاحقاً على تحويل المحلول الغروي إلى معلّق يمكن ملاحظة دقائقه التي تترسب بعد مدة محددة بشكل ندف تُزال بالترشيح [25].

1.4.1. آلية التخثُر

تبقى الملوّثات في حالة تشتت ضمن المياه، لذلك تُهدَف عملية التخثُر إلى خفض هذا التشتت عن طريق إلغاء أحد أهم العوامل المسبّبة له وهو تأثير الشحنة السطحية لهذه الملوّثات، ويتم ذلك عن طريق إضافة مواد ذات شحنة معاكسة لشحنة الملوّثات [25].

تؤدي إضافة عوامل التخثر للمياه الملوثة إلى تعديل شحنة الملوّثات مما يؤدي لإلغاء تأثير الشحن السطحية ومن ثم يتم الانتقال لحالة نظام غير مستقر (destabilized system) فتصبح الملوّثات أكثر قابلية للحركة والاقتراب من بعضها بحيث يمكنها التجمع تحت تأثير قوى فاندرفالس [25]. ويوضّح الشكل 4 آلية التخثر.



الشكل 4: آلية التخثر.

2.4.1. آلية التندف

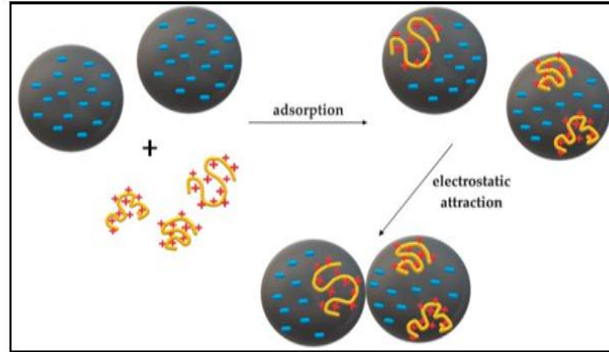
يساهم تطبيق آلية التندف بترسيب الملوّثات على هيئة نُدف (Flocs) ذات حجم أكبر من التجمعات الجزيئية التي تتشكل خلال عملية التخثر، ومن ثمّ تساهم في عملية التنقية بشكل أكثر فعالية. يمكن الاستغناء عن عملية التخثر عندما تحمل مواد التندف شحنة معينة (بوليميرات أيونية)، حيث تقوم عوامل التندف بدور مضاعف في هذه الحالة. تتم عملية التندف باليتين وتشارك الآليتان بالمبدأ ذاته، حيث يتم ادمصاص عوامل التندف المضافة على سطح الملوّثات التي تعرضت لعملية التخثر في حال تم تطبيق عملية التخثر أولاً، أو أن يتم ادمصاص على سطح الملوّثات مباشرةً دون حدوث تخثر لها [26].

• آلية تعديل الشحنة (Charge Neutralization)

تتم عملية التندف بهذه الآلية عندما يحمل عامل التندف شحنة معاكسة لشحنة الملوّثات، حيث ينشأ تجاذب كهربائي ساكن (electrostatic attraction) قوي بين البوليمير المضاف والشحنات السطحية للملوّثات مما يحفز حدوث ادمصاص للبوليمير على سطح الملوّثات.

يمكن أن يحدث ادمصاص كامل تقريباً للبوليمير على سطح الملوّثات (The electrostatic patch mechanism) ضمن آلية تعديل الشحنة، وعندما تصبح سطوح الملوّثات مشحونة جزئياً بشحنات سالبة وموجبة (incomplete neutralization)، ومن ثم يحدث تجاذب قوي بين الملوّثات التي تم ادمصاص على سطوحها والمختلفة بالشحن كما يوضح الشكل (5). يؤدي حدوث التجاذبات السابقة إلى إلغاء حالة

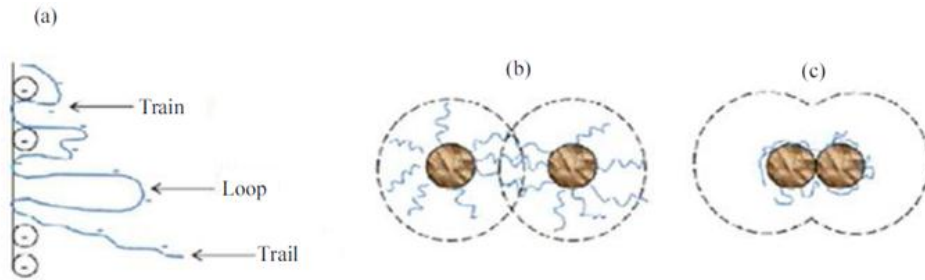
الاستقرار والتحول لنظام غير مستقر (destabilized system) كما يساهم في نمو التُّدْف التي سيزداد حجمها تدريجياً وترسب [26].



الشكل 5: التندُّف وفق آلية تعديل الشحنة.

• آلية تشكُّل الجسور (The bridging mechanism)

يتم التندُّف وفق هذه الآلية عندما يحمل البوليمير شحنة الملوِّثات نفسها أو عندما يكون متعادل الشحنة. يتم ادمصاص البوليمير على الملوِّثات إما عن طريق تشكُّل قوى فاندرفالس و/أو روابط هيدروجينية، أو من خلال تفاعل كيميائي بين المجموعات الوظيفية للبوليمير والموِّثات. تتوضع سلاسل البوليمير على سطح الملوِّثات المتشكلة كنتيجة لعملية ادمصاص أنفة الذكر، وذلك بشكل متعرج وبنقاط تماس متباعدة على طول السلسلة كما هو موضَّح في الشكل (6)، حيث تسمح بتشكُّل تجمعات بأشكال محددة: حلقات وذيول (loops and tails) تكون معلَّقة في المحلول وتعد بمثابة مواقع قد يتم ادمصاصها من قِبل جسيمات أخرى، وهو ما يؤدي بدوره لنشوء ما يشبه الجسور بين الملوِّثات ويساهم بدوره في تكوُّن التُّدْف الكبيرة التي ترسب عندما تصبح كبيرة كفاية [13].



الشكل 6: آلية التندُّف بتشكُّل الجسور.

تُعد درجة تفرع البوليمير (the degree of branching) من العوامل المؤثرة على فعاليته كمندف، حيث كلما ازدادت التفرعات الجانبية ازدادت المواقع البوليميرية التي يمكن أن يحدث لها ادمصاص، ومن ثم يتم الحصول على نُدْف أكثر كفاءة من حالة البوليميرات قليلة التفرعات أو البوليميرات الخطية، كما أن الوقت اللازم للترسب ينخفض إذ تتم عملية التندف بشكل سريع [25-27].

5.1. المواد المُستخدمة في كل من عمليتي التخرُّ والتندف

1.5.1. عوامل التخرُّ (Coagulants)

يوجد تصنيفان أساسيان للمواد التي تُستعمل كعوامل تخرُّ وهما: عوامل التخرُّ المعدنية والبوليميرات. لكن عوامل التخرُّ المعدنية هي الأكثر شيوعاً حيث تُستخدم أملاح الأيونات المعدنية متعددة التكافؤ (ثنائية وثلاثية التكافؤ) لتنقية المياه، وتعد أملاح الألمنيوم والحديد أكثر الأيونات المعدنية استخداماً [7] مثل سلفات الألمنيوم (alum) وكلور الألمنيوم وألومينات الصوديوم وكلور الحديد وسلفات الحديد التي تعدل شحنة الملوّث في المحلول [28-32][13,16]. حيث تتميز الأيونات المعدنية بكلفتها المنخفضة وتوافرها وإمكانية تخزينها وسهولة استخدامها، إضافةً إلى فعاليتها [13,28,29]. ويمكن تفسير فعالية هذه المواد كعوامل تخرُّ من قدرتها على تشكيل معقدات متعددة الشحنة مما يُحسن من جودة عملية التخرُّ [26].

2.5.1. عوامل التندف (Flocculants)

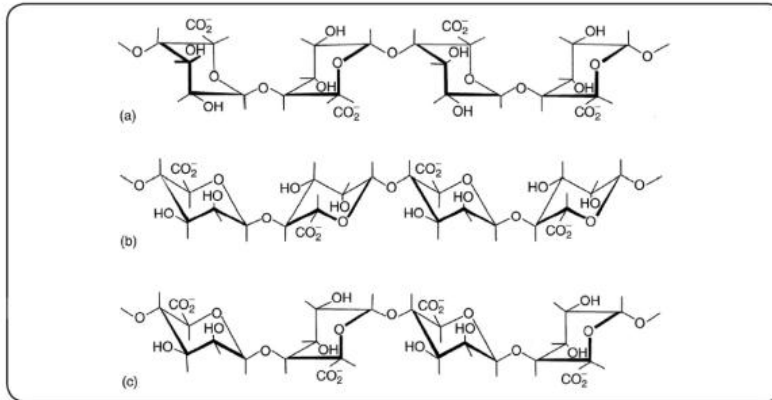
تتمثل وظيفة عوامل التندف في زيادة سرعة بجمع جسيمات المحلول الغروي وتشكل النُدْف (Flocs) التي تترسب تحت تأثير الجاذبية وذلك عندما يزداد وزنها عن حد معين مما يزيد من فعالية التخلص من الملوّثات. يتم تقييم المندفات على أساس التركيز اللازم منها لتكوين النُدْف بالإضافة للوقت الذي تستغرقه لتترسب، فكلما صغرت قيمتا العاملين المذكورين سابقاً كان المندف أكثر فعالية. لا تتم إضافة عوامل التندف بكميات عشوائية وإنما يوجد تركيز مثالي تتكون عنده الكتل القابلة للترسيب ومن ثم تكون سهلة الإزالة من المحلول.

كما ذكر سابقاً تُستخدم المندفات البوليميرية لتعدد زمرها الوظيفية التي تمنحها كثافة عالية للشحنة تجعلها فعالة في الارتباط مع الملوّثات، وارتفاع وزنها الجزيئي وتفرع سلاسلها التي تشكل جسور بوليميرية مع الملوّثات [5,33]. من أهم البوليميرات المستخدمة النشاء والسيليلوز والألجينات والكيوتوزان وغيرها [31] كونها بوليميرات طبيعية صديقة للبيئة وذات مصادر متجددة واقتصادية وسهلة الاستخدام ومنخفضة الكلفة مقارنةً مع البوليميرات الصناعية [34-38][5,11,13,16].

لكن التحلل الحيوي للبوليميرات الطبيعية يُخفِّض فترة صلاحيتها ومن ثمَّ يُخفِّض فعاليتها في إزالة الملوِّثات. لذا كان تطعيم البوليمير الطبيعي ببوليمير صناعي حلاً جذاباً إذ يفيد التطعيم بدمج الخواص المميّزة لكل من البوليميرين الطبيعي والصناعي ومن ثمَّ يحسِّن خواص البوليميرين [5,35,37,39]؛ وذلك بزيادة الاستقرار بفعل القص للبوليمير الصناعي وخفض كمية المتطلب الأوكسجيني الحيوي أو ما يُعرف بالـ BOD اللازم لوصول المادة إلى شكلها المتكادم [35] كما أن التطعيم يزيد فترة صلاحية البوليمير الطبيعي ومن ثمَّ يعزِّز دوره في التنقية [15,30]. تتنوع البوليميرات الصناعية المستخدمة للتطعيم وتكون إما لأيونية مثل بولي أكريل أميد وبولي أكسيد الإيتلن أو كاتيونية مثل بولي دي أليل دي ميتيل كلور الأمونيوم أو أيونية مثل بولي حمض سلفونيك الستايرين [13,35].

1.2.5.1. الألجينات

الألجينات (SAG) هي بولي سكاريدات أنيونية، تُستخلص من جدران خلايا الطحالب البنية مثل *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* وتتضمن الألجينات حمض الألجينيك وأملاحه $[Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+}, K^{+}]$ [40-45]. تعد الألجينات بوليميرات حيوية خطية تتألف من مونوميرات α -L-guluronic acid (1→4)-GG (الشكل 7a) [40]، ومونوميرات β -D-mannuronic acid (1→4)-MM (الشكل 7b) إضافةً إلى متتاليات غير متجانسة من M و G (مونوميرات MG) (الشكل 7c)، حيث ترتبط المونوميرات مع بعضها بواسطة الجسور الغليكوزيدية (1-4) [40-48] وتنظم هذه المونوميرات بشكل قالي على طول السلسلة البوليميرية.



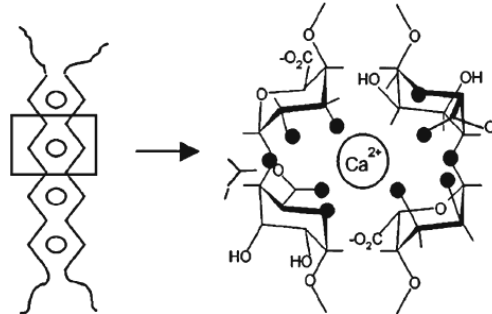
الشكل 7: البنى الكيميائية للألجينات.

حيث يعتمد التركيب الكيميائي وتوالي وحدات M و G في ألجينات الصوديوم على أنواع الطحالب البحرية المستخلصة منها [44,45,47] كما هو موضَّح في الجدول 2 [47]. ومن ثمَّ تتحدد الخواص الفيزيائية للألجينات من خلال توزيع وحدات المونوميرين M,G على طول السلسلة ونسبة M/G والوزن الجزيئي الوسطي [40,42,43,46]؛ على سبيل المثال الألجينات الغنية بـ L-guluronate تشكّل جل كثيف لكن هش [45,48] بينما تلك الغنية بـ D-mannuronate تكون أقل كثافة لكن أكثر مرونة [48].

الجدول 2: التراكيب الكيميائية لألجينات الصوديوم.

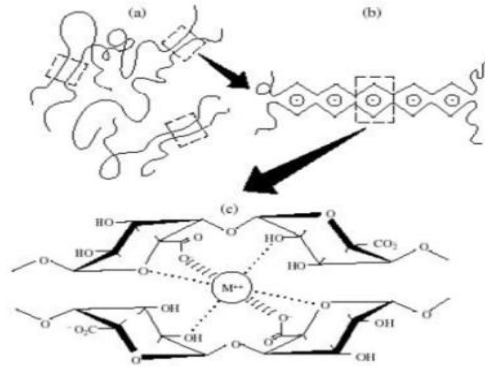
Source	G	M
Ascophyllum nodosum (old tissue)	0.36	0.64
Ascophyllum nodosum (fruiting bodies)	0.10	0.90
Durvillea antarctica	0.29	0.71
Laminaria digitata	0.46	0.54
Laminaria hyperborea (Stipe)	0.68	0.32
Laminaria hyperborea (Leaf)	0.55	0.45
Laminaria hyperborea (outer cortex)	0.75	0.25
Laminaria japonica	0.31	0.69
Macrocystis pyrifera	0.39	0.61

تتميز الألجينات بأنها متوافرة بشكل كبير وسعرها منخفض وتتصف بأنها قابلة للتحلل الحيوي ومحاليلها عالية اللزوجة [41,48]. كما تتميز الألجينات بقابلية ارتباطها مع الأيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ مشكّلةً جل منتظم وشفاف وغير قابل للذوبان في المياه ولا يتخرب بدرجة الحرارة الغرفة [41,48]؛ ويُذكر كمثال على ذلك ارتباط الألجينات بأيون الكالسيوم [44,47] حيث تُحاط كاتيونات الكالسيوم بالمونوميرات المكوّنة للألجينات كما في الشكل 8 [47].



الشكل 8: الارتباط بين كاتيونات الكالسيوم وأنيونات الكربوكسيل في ألجينات الصوديوم.

إذ تحوي ألجينات الصوديوم زمر وظيفية أنيونية وهي أيونات الكربوكسيل التي تجذب أيونات المعدن [42] ويبيّن الشكل 9 كيفية إزالة الأيونات المعدنية بالألجينات؛ حيث تمثّل (a,b) مناطق الارتباط بين الألجينات بينما تبيّن (c) الروابط التساندية بين زمر الكربوكسيل وأيون المعدن [42].



الشكل 9: ارتباط الألجينات مع الأيونات المعدنية.

تتميز الألجينات بخواص عديدة أهمها:

- الانحلالية

لا ينحل حمض الألجينيك في الماء والمحالل العضوية بينما تنحل أملاح واسترات الألجينات في الماء وتشكّل محاليل لزجة مستقرة [45]. حيث تنحل ألجينات الصوديوم ببطء في الماء البارد مشكّلةً محلول لزج لكنها لا تنحل في الكحول والكلوروفورم والإيثير والحموض [42,46].

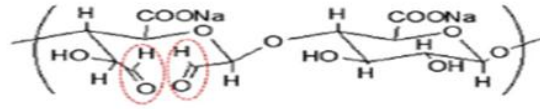
- الوزن الجزيئي واللزوجة

يتراوح الوزن الجزيئي الوسطي لألجينات الصوديوم بين 32000 و 400,000 g/mol [44,45]. وتزداد لزوجة محاليل الألجينات بتناقص pH الوسط حيث تبلغ القيمة العظمى للزوجة عند pH 3-3.5 بسبب تهرّن زمر الكربوكسيل في الألجينات وتشكيل روابط هيدروجينية [44].

- التحلّل الحيوي

تؤدي أكسدة الألجينات إلى انفصام الرابطة كربون-كربون لزمرتي الهيدروكسيل وتغيير الشكل الفراغي للسلسلة البوليميرية إلى سلسلة مفتوحة، حيث تتشكل زمر الألدheid على طرفي السلسلة نتيجة الأكسدة

الجزئية (الشكل 10) وينخفض الوزن الجزيئي للألجينات ما يؤدي إلى تحللها [44]. لكن الأكسدة الجزئية للألجينات لاتتداخل بشكل كبير مع قابلية تشكيلها للحل بوجود الكاتيونات ثنائية التكافؤ، حيث يعتمد تحلل الجل على درجة الأكسدة إضافةً إلى pH ودرجة حرارة الوسط [44].

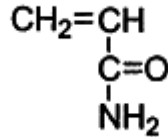


الشكل 10: الأكسدة الجزئية لألجينات الصوديوم.

تُستخدم الألجينات في العديد من المجالات، إذ تُضاف إلى المواد الغذائية كعامل مجلتن حيث تزيد لزوجة واستقرار واستحلاب المحاليل مثل المربي والجيليه [40,45]. وتُستخدم الألجينات في ضمادات الجروح إذ تساهم في التئام الجروح كونها مضادة للميكروبات وغير سامة وذات امتصاصية عالية وتُخثر الدم ومتوافقة حيويًا ولا تسبب حساسية [40,44]، كما تُستخدم في مجال طب الأسنان لتشكيل دعائم أربطة وأنسجة [40]. إضافةً إلى أن تغليف المواد الغذائية بطبقة رقيقة من الألجينات تحمي من الميكروبات خلال مدة تخزينها، وتُضاف الألجينات إلى طلاء الورق إذ تحسّن انسيابية الطلاء والحصول على طلاء متناسق [40].

2.2.5.1. أكريل أميد

أكريل أميد مادة صلبة بلورية بيضاء لا رائحة له ودرجة انصهاره 84.5°C ، وينحل في العديد من المحلات القطبية منها الأسيتون، أسيتونتريل، الماء [49]. ويبيّن الشكل 11 الزمر الوظيفية للأكريل أميد إذ يحوي على زميرتين وظيفيتين وهي رابطة مزدوجة كربون-كربون فينيلية $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ وزمرة أميدية $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$.



الشكل 11: الصيغة الكيميائية للأكريل أميد.

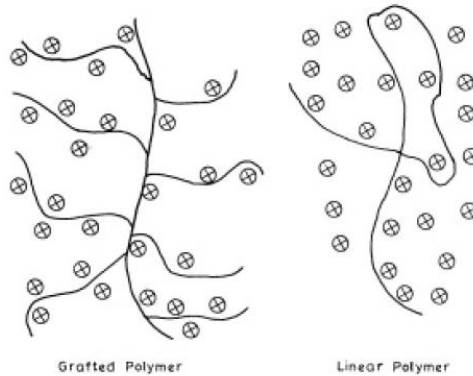
يعد الأكريل أميد مادة مسرطنة ويُسبب تهيج الجهاز التنفسي والعين والجلد إلا أن بولي الأكريل أميد له خواص كيميائية وبيولوجية مختلفة تماماً عن المونومير؛ حيث أن الأكريل أميد فعال كيميائياً نتيجة الكترولونات

الرابعة مزدوجة لكن بولي الأكريل أميد حامل كيميائياً لعدم احتوائه رابطة مزدوجة وهذا ما يجعل بولي الأكريل أميد غير سام للكائنات الحية [49].

6.1. التطعيم Grafting

يفيد التطعيم في زيادة عدد الزمر الوظيفية والوزن الجزيئي للبوليمير، فتزداد سهولة ارتباط البوليمير بالملوثات [30,31,35,36,50,51]. أجرى العديد من الباحثين تطعيم مونوميرات ثينيلية على بولي سكاريدات مختلفة باستخدام أنواع مختلفة من المبادرات وتقنيات التشعيع [39]؛ ويتم التطعيم بارتباط المونوميرات الثينيلية مع زمر الهيدروكسيل الموجودة على الركييزة السكرية [52]. حيث أستخدمت البولي سكاريدات المطعّمة في مختلف المجالات العلمية مثل مجال الأدوية وصناعة البلاستيك وتنقية المياه وغيرها [39]، ويعرّف البوليمير التشاركي المطعّم بأنه سلسلة جزيئية ضخمة ترتبط مع واحد أو أكثر من البوليميرات التشاركية القالبية التي تشكل سلاسل جانبية على طول السلسلة البوليميرية [39].

كما أشارت الدراسات أن البوليميرات المطعّمة أكثر فعالية من البوليميرات الخطية بسبب سهولة وصول السلاسل المطعّمة إلى الملوثات [31,36]، وبازدياد التطعيم تزداد عدد الزمر الوظيفية على البوليمير فتزداد عدد الجسور البوليميرية بين الملوثات وهذا النوع من التحسير المتراص ليس ممكناً في حال البوليميرات الخطية كما هو مبين في الشكل 12 [30].



الشكل 12: ارتباط البوليميرات الخطية والمطعّمة مع الملوثات المشار إليها بدوائر.

أجريت العديد من الدراسات لتطعيم بولي الأكريل أميد على أنواع مختلفة من البولي سكاريد مثل النشاء وكربوكسي ميتيل السليلوز وأميلوبكتين وألجينات الصوديوم [30,51]؛ حيث دُرُس تأثير زيادة الوزن الجزيئي

نتيجة تطعيم سلاسل بولي الأكريل أميد على الركيزة السكرية وأكتشف أن ازدياد الوزن الجزيئي يزيد فعالية البوليمير في إزالة الملوّثات [30,31]، كما يزيد لزوجة البوليمير ومن ثمّ حجمه الهيدروديناميكي [31,35]، ونتيجةً لذلك يكون البوليمير المطعّم أكثر فعالية بسبب سهولة ارتباطه مع الملوّثات [35,53].
يوجد نوعان أساسيان للتطعيم إما التطعيم بمونومير واحد أو التطعيم بمزيج من المونوميرات الذي يتم بإضافة المونوميرات بمرحلة واحدة أو بمراحل متتالية [50].

7.1 آليات التطعيم

يتم التطعيم بآليات عديدة أهمها استخدام المبادرات والتشعيع الميكروي [50].

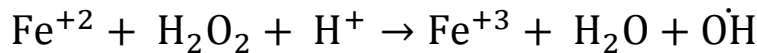
1.7.1.1 التطعيم باستخدام المبادرات

تُعرّف المبادرات بأنها مواد كيميائية غير مستقرة نسبياً، تتفكك لتعطي جذوراً، تسبب بدورها انطلاق تفاعل البلمرة الجذريّة، حيث تبادر المونوميرات الابتدائية لتحويلها لمونوميرات فعّالة ومن ثمّ مباشرتها لتفاعلات النمو.

يتم تطعيم المونومير الصناعي على ركيزة سكرية باستخدام مبادرات مختلفة [10,37,50] مثل آزوبيس إيزو بوتيرو نتريل (ABIN) وبيرسلفات الأمونيوم وبيرسلفات البوتاسيوم (KPS) ونترات أمونيوم السيريوم (CAN) وبيروكسيد البنزويل والماء الأوكسجيني H₂O₂ مع كبريتات الأمونيوم والحديد الثنائي (ملح مور) وغيرها [39]. حيث ينزع المبادر جذور الهيدروجين من الزمر الهيدروكسيلية في الركيزة السكرية، فتنشأ مواقع الجذور الحرة على الركيزة السكرية ليرتبط المونومير الصناعي بها ثم تبدأ تفاعلات نمو سلاسل البوليمير الصناعي على الركيزة السكرية مشكّلةً البوليمير التشاركي المطعّم [50].

1.1.7.1.1 كاشف فينتون Fenton reagent

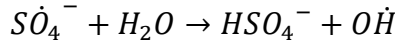
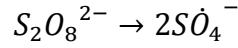
يُستخدم الماء الأوكسجيني مع كبريتات الأمونيوم والحديد الثنائي (ملح مور) لمبادرة تفاعل التطعيم ويسمى كاشف فينتون، إذ يؤكسد الماء الأوكسجيني أيون الحديد الثنائي في ملح مور وينتج عن تفاعل الأكسدة جذر OH[•] الفعال الذي يبادر تفاعل التطعيم كما في المعادلة التالية [54]:



وهذا يفسر استخدام ملح مور مع الماء الأوكسجيني إذ أن وجود أيون الحديد الثنائي في ملح مور يؤدي إلى توليد الجذور الحرة من خلال التحكُّم بحركية التفاعل بينما تتناسب كتلة الماء الأوكسجيني مع عدد الجذور المتولدة (OH) [55].

2.1.7.1. بيرسلفات البوتاسيوم

يعد بيرسلفات البوتاسيوم من أكثر المبادرات استخداماً إذ يتفكك حرارياً وينتج عن ذلك فصم متجانس لرابطة فوق الأكاسيد -O-O- في بيرسلفات البوتاسيوم معطيةً جذر أيون الكبريتات، الذي بدوره إما يقوم بالمبادرة فوراً أو يتفكك في وسط مائي ليعطي جذر الهيدروكسيل عالي الفعالية كمبادر وذلك وفق التفاعلين التاليين [56]:



2.7.1. التشعيع الميكروي Micro irradiation

يُستخدم التشعيع الميكروي لمبادرة تفاعلات التطعيم كونه صديق للبيئة ويؤدي إلى تطعيم عالي خلال زمن قصير [39,57]، كما أنه يولّد الجذور الحرة دون استخدام مبادر جذري [58]. إذ تحوي الركييزة السكرية على زمر هيدروكسيلية -OH وهي زمر قطبية تمتص الأشعة الميكروية، ما يؤدي إلى دورانها موضعياً وفصم الرابطة القطبية O-H وتوليد العديد من المواقع الجذرية الحرة على الركييزة السكرية [52]. كما تنتقل الطاقة بسرعة من هذه الزمر إلى الجزيئات المجاورة (المونومير الصناعي والمذيب) بسبب عدم إمكانية تخزين الطاقة في جزء محدد من الجزيء، ومن ثمّ تنكسر الرابطة المزدوجة في المونومير الصناعي مولدةً مواقع أخرى للجذور الحرة ومؤديةً إلى اتحاد الجذور الحرة المتولدة على الركييزة السكرية مع تلك المتولدة على المونومير لتبدأ بذلك تفاعلات المبادرة والنمو والإنهاء لإنتاج البوليمير التشاركي المطعم [39,58].

8.1. مُثابنات التطعيم

تؤثر مُثابنات عديدة على تفاعل التطعيم أهمها: الركييزة السكرية والمونومير والمبادر وطاقة وزمن التشعيع [37]. حيث أن زيادة أي مثابن من مُثابنات التطعيم مع ثبات بقية المُثابنات الأخرى يزيد نسبة التطعيم حتى القيمة العظمى التي تقابل القيمة المثلى من المثابن المدروس، لكن بعد تجاوز هذه القيمة تنخفض

نسبة التطعيم وهذا يعكس أهمية أمثلة كل متثابت لتحقيق النسبة العظمى للتطعيم، وفيما يلي تأثير كل متثابت على نسبة التطعيم:

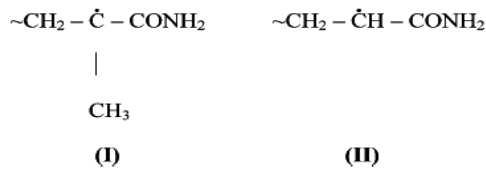
1.8.1. تأثير الركيزة السكرية

يؤدي زيادة تركيز الركيزة السكرية إلى زيادة نسبة التطعيم حتى القيمة العظمى بسبب توافر مواقع شاغرة للتطعيم على الركيزة السكرية، وبعدها تتناقص نسبة التطعيم بزيادة تركيز الركيزة السكرية عن قيمة معينة بسبب زيادة لزوجة المحلول وإعاقة انتقال المبادر والمونومير إلى الركيزة ومن جهة أخرى استنفاد المبادر أو المونومير [59,60].

2.8.1. تأثير المونومير

بزيادة تركيز المونومير تزداد نسبة التطعيم إلى أن تصل إلى القيمة العظمى ويفسر ذلك بزيادة ارتباط المونومير مع الركيزة السكرية. ولكن زيادة تركيز المونومير عن قيمة معينة يؤدي إلى تناقص نسبة التطعيم، ويفسر ذلك بتفاعل المبادر مع المونومير بدلاً من الركيزة السكرية وزيادة نسبة البلمرة المتجانسة للمونومير التي تعد منافسة للبلمرة بالتطعيم ما يؤدي إلى تناقص نسبة التطعيم [59-61].

كما تعتمد فعالية المونومير على مُثاببات متعددة مثل الطبيعة الفراغية والقطبية [62]. على سبيل المثال درس Bhattacharya et al. التطعيم باستخدام الأكريل أميد ومشتقاته فوجد أن نسبة التطعيم على أسيتات السيليلوز باستخدام الأكريل أميد أكبر من حالة استخدام ميتيل الأكريل أميد وأكبر من حالة استخدام N,N دي ميتيل الأكريل أميد. ويفسر ذلك بأن زمر الميتيل في ميتيل ودي ميتيل الأكريل أميد تُعيق فراغياً حركة المونومير إلى الركيزة السكرية ومن ثم تتناقص نسبة التطعيم. كما يُفسر تناقص نسبة التطعيم باستخدام ميتيل الأكريل أميد بدلاً من الأكريل أميد بأن الجذر البوليميري الثالثي في ميتيل الأكريل أميد أكثر استقراراً من الجذر البوليميري الثانوي في الأكريل أميد (الشكل 13) أي الجذور الثانوية أكثر فعالية من الثالثية [50].



الشكل 13: الجذر البوليميري الثالثي (I) والجذر البوليميري الثانوي (II) للأكريل أميد.

3.8.1. تأثير تركيز المبادر

تؤدي زيادة تركيز المبادر إلى زيادة نسبة التطعيم حتى القيمة العظمى ويفسر ذلك بتشكّل العديد من مواقع الجذور الحرة على سلسلة الركيزة السكرية التي تسرّع التطعيم، لكن زيادة تركيز المبادر عن قيمة معيّنة يؤدي إلى تناقص نسبة التطعيم بسبب توليد عدد كبير من الجذور الحرة مما يسرّع تفاعلات إنهاء نمو السلاسل المطعّمة إضافةً إلى زيادة نسبة البلمرة المتجانسة للمونومير ما يؤدي إلى تناقص نسبة التطعيم [58,59,63,64].

4.8.1. تأثير طاقة التشعيع

يؤثر التشعيع على حركية تفاعل التطعيم حيث تزداد نسبة التطعيم حتى القيمة العظمى مع زيادة التشعيع، وهذا يُعزى إلى انتشار المونومير والمبادر بشكل أسرع إلى جوار سلسلة الركيزة السكرية ومن ثمّ زيادة حركية جزئيات المونومير وقابلية تصادمها بشكل أعلى مع الجذور الماكروية لسلسلة الركيزة السكرية [37,50,62,65]. كما فسّر Sun et al. هذا السلوك أن زيادة التشعيع يزيد التفكك الحراري للمبادر فتزداد عدد الجذور الحرة على الركيزة السكرية ومن ثمّ تزداد نسبة التطعيم [50,59,62,64,65]. لكن زيادة طاقة التشعيع عن قيمة معيّنة يؤدي إلى تناقص نسبة التطعيم، وفسّر Maldas ذلك بتزايد عالي لعدد الجذور الحرة المتولّدة وزيادة الحركة الجزئية ما يؤدي إلى نهاية مبكّرة لنمو السلاسل المطعّمة [60,65] ومن ثمّ تناقص نسبة التطعيم [50,62]، إضافةً إلى ازدياد نسبة البلمرة المتجانسة للمونومير وتفكك البوليمير المطعّم [59,61,64].

5.8.1. تأثير زمن التشعيع

يؤدي زيادة زمن التشعيع إلى زيادة نسبة التطعيم حتى القيمة العظمى، ويفسر ذلك بزيادة التفكك الحراري للمبادر ومن ثمّ زيادة توليد مواقع الجذور الحرة على الركيزة السكرية والمونومير. لكن زيادة زمن التشعيع عن قيمة معيّنة يؤدي إلى تناقص نسبة التطعيم، ويُعزى ذلك إلى تزايد عالي في توليد الجذور الحرة ما يسبّب نهاية مبكّرة لنمو السلاسل المطعّمة كما تزداد نسبة البلمرة المتجانسة للمونومير إضافةً إلى تفكك البوليمير المطعّم [59,64].

9.1. المُتثابِتات المؤثرة على جودة تنقية المياه

تؤثر مُتثابِتات عديدة على جودة التنقية سواءً في آلية الامتزاز أو تحُثُر-تندُف أهمها زمن وسرعة المزج والخواص الفيزيائية والكيميائية للملوثات مثل القطبية إضافةً إلى درجة الحرارة و pH المحلول وتركيز الملوثات [5,13,17]، حيث تُزال أعلى نسبة من الملوثات وفق المُتثابِتات المثلى لعملية التنقية [7,16].

1.9.1. سرعة وزمن المزج

تعد سرعة المزج عاملاً مهماً في عملية تنقية المياه؛ إذ أنها تتيح فرصة ارتباط البوليمير مع الملوثات من خلال تعزيز التصادمات بينها وتكثُفها بحجم وكثافة ومثانة كبيرة لتترسب بسرعة ويسهل إزالتها بالترشيح [6,13, 28,34].

لذا من المهم أمثلة سرعة المزج ليكون الارتباط متين بين الملوث والبوليمير؛ إذ أن المزج البطيء جداً يؤدي لعدم حدوث تصادمات كافية بين المواد المتفاعلة، في حين يؤدي المزج العنيف إلى عدم تشكل روابط متينة بين البوليمير والملوث [29]، إضافةً إلى تأثير زمن المزج على فعالة التنقية إذ ينبغي تحديد الزمن الكافي لتشكيل روابط متينة بين البوليمير والملوث والذي ينتج عنه إزالة الملوث بأعلى نسبة [34].

2.9.1. pH الوسط

تعتمد إزالة الملوث على التجاذب بين الزمر الوظيفية الأنيونية والكاتيونية بين الملوث والبوليمير، لذا فإن وجود أيونات أنيونية أو كاتيونية في الوسط تُنافس الملوث على الارتباط مع البوليمير وتؤدي إلى انخفاض نسبة إزالة الملوث، ومن هنا تأتي أهمية أمثلة pH الوسط لإزالة أعلى نسبة من الملوث [17,66].

2. الدراسة المرجعية

ورد في الأدبيات العلمية استخدام البوليميرات المطعّمة لتنقية المياه، حيث أُستخدمت مبادرات مختلفة للتطعيم وأبدت البوليميرات المطعّمة فعالية عالية في إزالة ملوثات مختلفة، وفيمايلي أهم ما ورد في الأدبيات فيما يتعلق بطرائق التطعيم وفعالية البوليميرات المطعّمة لإزالة الملوثات:

- عام 1999 حضرَ T. Tripathy et al. بوليميرات مطعّمة مكوّنة من ألبينات الصوديوم وبولي الأكريل أميد باستخدام المبادر نترات أمونيوم السيريوم، حيث أظهر البوليمير المطعّم (ألبينات صوديوم -أكريل أميد) أداءً أفضل في تنقية المياه مقارنةً مع استخدام بولي الأكريل أميد لوحده؛ إذ تكون سلاسل بولي الأكريل أميد في البوليمير المطعّم متفرعةً على طول سلسلة الألبينات مما يسهّل ارتباطها مع الملوثات مقارنةً مع استخدام

بولي الأكريل أميد لوحده والذي يكون على شكل سلاسل خطية. واكتشف العالم أن زيادة طول سلاسل بولي الأكريل أميد في البوليمير المطعم تجعله أكثر فعالية في الارتباط مع الملوّثات بسبب زيادة قدرته على تشكيل جسور بوليميرية [67].

● عام 2000 حضر R.P. Singh et al. بوليميرات مطعّمة من الأكريل أميد مع البولي سكاريدات xanthangum و guar gum والأميلوبكتين والأميلوز والنشاء وكربوكسي ميثيل السيليلوز، إذ اكتشف أن البولي سكاريدات المطعّمة ببولي الأكريل أميد فعالة في تنقية المياه، وهي أكثر فعالية من استخدام بولي الأكريل أميد أو البولي سكاريد لوحده لأن تطعيم سلاسل بولي الأكريل أميد على الركيزة السكرية يسهّل الارتباط مع الملوّثات [68].

● عام 2006 استخدم J-W Lee et al. الكربون النشط وكلور الألمنيوم لإزالة صباغِي Orange 16 و Black 5 حيث بيّنت النتائج امتزاز الكربون النشط لصبغ Orange 16 بنسبة أعلى من امتزاز صبغ Black 5، إذ تعتمد سعة الامتزاز على عدد الزمر الوظيفية بين المادة المازة والصبغ. بينما أزال كلور الألمنيوم صبغ Black 5 بنسبة أعلى من صبغ Orange 16 حيث كانت فعالية إزالة الصبغ لأجل 100 mg/L من Black 5 و Orange 16 باستخدام كلور الألمنيوم هي 99% و 80% على الترتيب، وذلك في الشروط المثلى التي كانت لأجل Black 5 250 mg/L من كلور الألمنيوم في وسط pH=6 وكانت لأجل Orange 16 350 mg/L من كلور الألمنيوم في وسط pH=6 [4]. في حين أن استخدام كل من الكربون النشط وكلور الألمنيوم أزال كل من الصباغين بنسبة (99.9%) [4].

● عام 2009 استخدم M.A.Aboulhassan et al. كلور الحديد $FeCl_3$ في مجال pH بين 7 و 9 لتنقية مياه الصرف الصناعية الحاوية 900 mg/L مواد فعالة سطحياً و 5.800 mg/L ملوّثات عضوية، مما أدى إلى انخفاض المواد الفعالة سطحياً بنسبة 99% والملوّثات العضوية بنسبة 88% [2] وذلك باستخدام 900 mg/L من كلور الحديد [69].

● عام 2009 استخدم A.L.Ahmad et al. 0.5 mg/L من الكيتوزان لإزالة بقايا الزيت والمعلقات الصلبة الناتجة عن مخلفات معمل زيت النخيل بدلاً من استخدام سلفات الألمنيوم (alum) وبولي كلور الألمنيوم (PAC)، حيث أثبتت النتائج أن الكيتوزان أكثر فعالية واقتصادية مقارنةً مع alum و PAC في تنقية مياه الصرف الحاوية 10 000 mg/L من المعلقات الصلبة و 2000 mg/L بقايا زيت حيث أزال الكيتوزان 95% من المعلقات الصلبة وبقايا الزيت [2].

- عام 2011 درس Y. H. Gad et al. تطعيم ألبينات الصوديوم بالأكريل أميد بواسطة التشعيع بأشعة غاما واستخدام البوليمير المطعم لإزالة 700 mg/L من الصباغ القلوي violet 7 حيث كانت سعة الامتزاز العظمى للصبغ 78.1 mg/g عند pH=9 [70].
- عام 2016 أجرى A. Ginos et al. تجربتين، التجربة الأولى باستخدام سلفات الحديد مع بولي الكتروليتات كاتيونية والثانية باستخدام الجير مع بولي الكتروليتات كاتيونية لتنقية مياه الصرف لمعمل زيت الزيتون، وأدى ذلك إلى تخفيض الفينولات بنسبة 30-80% في التجريبتين [33]. حيث استخدم في التجربة الأولى 5000 mg/L سلفات حديد مع 287 mg/L بولي الكتروليت واستخدم في التجربة الثانية 30,000 mg/L جير مع 287 mg/L بولي الكتروليت، كما أزيلت المعلقات الصلبة TSS بنسبة 80% في التجريبتين علماً بأن المحتوى البدائي لـ TSS والفينولات للتجريبتين 1 و 2 هي على الترتيب 36.7g/L و 3.5، 52.7 g/L، بينما قيم pH هي 5.3، 5.1 على الترتيب [71].
- عام 2016 استخدم O.S. Amuda et al. كلور الحديد مع بولي الكتروليت (بولي الأكريل أميد اللاأيوني) لتنقية المياه الناتجة عن مصانع المشروبات وتم أمثلة المثاببات مثل كتلة كلور الحديد وبولي الكتروليت و pH المحلول. وكانت نسب الإزالة المئوية 73، 97% للفوسفور الكلي TP والمعلقات الصلبة TSS على التوالي التي تحققت بإضافة 300 mg/L من كلور الحديد المائي $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ عند pH=9. بينما تحققت نسب الإزالة 97،99% لكل من TP و TSS على التوالي وذلك بإضافة 25 mg/L بولي الكتروليت إلى 100 mg/L كلور حديد عند pH=9. علماً بأن النسب الابتدائية للملوثات في مياه الصرف والناتجة عن مصانع المشروبات هي 1620 mg/L، 89.5 mg/L لـ TSS و TP على الترتيب [72]. وتدل النتائج السابقة على الفعالية الأعلى لاستخدام بولي الكتروليت مع كلور الحديد مقارنةً مع استخدام كلور الحديد لوحده نتيجة تشكيل روابط أكثر متانة مع الملوثات [33].
- عام 2016 استخدم A. Szygula et al. الكيتوزان لإزالة الصباغ الأنثوني السلفوني Acid Blue 92 ذو التركيز 100 mg/L [73] حيث بلغت فعالية إزالة الصباغ 99% في حال استخدام التركيز الأمثل للكيتوزان [33].
- عام 2018 درس J. M.C. Feira et al. تطعيم ألبينات الصوديوم ببولي الأكريل أميد بطريقة الأمواج فوق الصوتية والمبادر بيرسلفات الأمونيوم ووصف البوليمير المطعم باستخدام مطيافيات FTIR و $^{13}CNMR$ إضافةً إلى التحليل الوزني الحراري لتحديد فعالية التطعيم (%GE) ودراسة لزوجة البوليمير المطعم، إلى جانب دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة $2.2 \cdot 10^{-6}$ mmol/g/L من صباغ أزرق الميتيلن إذ توصل إلى سعة

الامتزاز العظمى 69.13 mg/g عند pH=10 وبلغت فعالية إزالة الصباغ 99%، وكانت فعالية التطعيم GE=75% وذلك باستخدام أخفض تركيز من الأكريل أميد لتحضير البوليمير المطعم [74].

• عام 2019 استخدم G. Craciun et al. طريقة التشعيع بحزمة إلكترونية لتحضير بولي الكتروليت من أجنات الصوديوم المطعمة بولي الأكريل أميد واستخدمه لإزالة 500 mg/L من أيونات النحاس Cu^{2+} والكرام Cr^{6+} حيث تراوحت نسبة الإزالة بين 98% و100%، وأظهرت البوليميرات الحاوية على 1% أجنات صوديوم فعالية عالية في إزالة أيون Cr^{6+} بينما البوليميرات الحاوية على 2% أجنات صوديوم أزلت أيون Cu^{2+} بفعالية عالية [75].

➤ الأعمال المحلية

حُضرت في مخبر المواد في المعهد العالي أنواع مختلفة من الهيدروجلات والأغشية ذات الألياف النانوية وأُستخدمت لامتزاز ملوثات متنوعة سواءً أكانت أيونات معنية أم ملوثات عضوية سالبة أو موجبة الشحنة [76-87]. كما حُضر بوليمير مطعم (كيتوزان-أكريل أميد) لإزالة الملوثات المشحونة سلباً وفق آلية تخرّب-تندّف وباستخدام كلور الكالسيوم كمندّف [88].

3. الهدف من المشروع

أُستخدمت البوليميرات الصناعية المطعمة على بوليميرات طبيعية في العديد من الأبحاث بغرض تنقية المياه كونها تصبح صديقة أكثر للبيئة مع احتفاظها بخواصها في تنقية المياه؛ حيث أُجريت دراسات عديدة حول التطعيم باستخدام مبادرات وتقانات تشعيع مختلفة، وأبدت البوليميرات المطعمة فعالية عالية في إزالة الأصبغة والأيونات المعدنية الثقيلة. لذا يتضمن هذا البحث تحضير الجملة (أجنات الصوديوم المطعمة بالأكريل أميد) واستثمار هذه الجملة إما كهيدروجل (عندما لا تكون منحلة بالماء) أو كجملة مخترّب-مندّف بوجود أيونات الحديد وذلك لإزالة صباغ أزرق الميتيلين والأيونات المعدنية الثقيلة، وفيما يلي المراحل المتبّعة في هذا البحث:

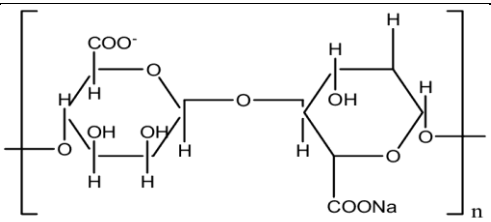
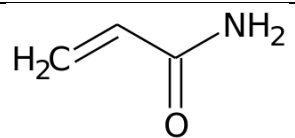
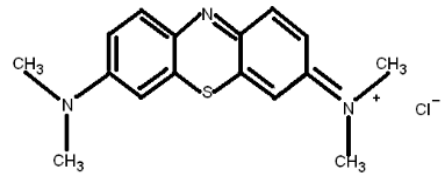
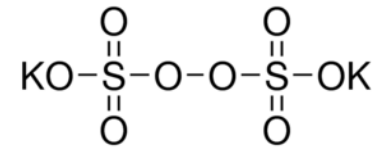
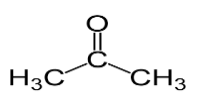
1. تحضير البوليمير التشاركي المطعم (أجنات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) باستخدام المبادر كاشف فينتون (الماء الأوكسجيني وملح مور) وبطريقة التشعيع الميكروي وذلك وفق المتثابتات المثلى للتطعيم، حيث تتضمن الأمثلة المتثابتات التالية: تركيز أجنات الصوديوم والأكريل أميد والماء الأوكسجيني وملح مور إضافةً إلى طاقة وزمن التشعيع الميكروي. كما حُضر البوليمير التشاركي المطعم (أجنات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) باستخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم وبطريقة التشعيع الميكروي عند المتثابتات المثلى نفسها. حيث كانت المتثابتات المثلى للتطعيم تبعاً لنسبة التحلتن العظمى للبوليمير.

2. التوصيف الوظيفي للبوليميرين المطعمين باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، إضافةً إلى التوصيف المورفولوجي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM.
3. دراسة فعالية البوليمير المطعم والمحصّر بكاشف فينتون لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة (الرصاص Pb^{+2} , الكاديوم Cd^{+2} , الزئبق Hg^{+2} , النيكل Ni^{+2} , الكروم Cr^{+3}) سواءً بوجود كل أيون لوحده أو مع أيونات أخرى، ثم تحديد آلية الامتزاز بدراسة نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش) للبوليمير المطعم.
4. دراسة فعالية البوليميرين المحصّرين كجملعة هيدروجل لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وذلك وفق الميثابئات المثلى والموافقة لإزالة أعلى نسبة من الصباغ، حيث تم أمثلة pH الوسط وسرعة وزمن المزج ودرجة الحرارة ثم مقارنة أداء البوليميرين المطعمين لإزالة الصباغ.
5. دراسة الميثابئات المثلى لانهلال البوليمير المحصّر بكاشف فينتون وذلك لاستخدامه في إزالة صباغ أزرق الميتيلين كجملعة مختر-مندف بوجود أيونات الحديد، إضافةً إلى دراسة الميثابئات المثلى لهذه الآلية والتي تتضمن كتلة المندف (كلور الحديد) و pH الوسط وسرعة وزمن المزج ودرجة الحرارة وكتلة البوليمير.

الفصل الثاني: المواد والطرائق

1. المواد والأجهزة المستخدمة

الجدول 3: المواد المستخدمة في البحث.

المصدر	الصيغة الكيميائية	المادة
Sigma-Aldrich		ألجينات الصوديوم (SAG)
Sigma-Aldrich		أكريل أميد (AAM)
Fluka	H_2O_2	الماء الأوكسجيني
Fluka	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2(H_2O)_6$	ملح مور
Merck		أزرق الميتيلين (MB)
Merck	$FeCl_3$	كلور الحديد
Merck		بيرسلفات البوتاسيوم (KPS)
Sigma-Aldrich	$Cd(NO_3)_2$	نترات الكاديوم II
Merck	$CrCl_3$	كلور الكروم III
Merck	$Ni(NO_3)_2$	نترات النيكل II
Merck	$PbCl_2$	كلور الرصاص II
Riedel-deHaen	HgO	أوكسيد الزئبق II
Chem-Lab	$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم
Panreac	HCl	حمض كلور الماء
Merck		أسيتون

Merck	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	فورم أميد
Merck	CH_3COOH	حمض الخل

الجدول 4: الأدوات والأجهزة المستخدمة في البحث.

المصدر	الأداة/الجهاز
Bruker	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
Jasco	جهاز مطيافية الأشعة المرئية/فوق البنفسجية UV/VIS
(Czech Republic, Brno, TESCAN, VEGA II SEM instrument)	المجهر الإلكتروني الماسح في هيئة الطاقة الذرية
Jeken	جهاز (Ultra-Sonic)
Shimadzu	جهاز الامتصاص الذري
(Sartorius Germany), PB-11	مقياس pH
	منخل بأبعاد 100 mesh (150 μm)
Pyrex	زجاجيات مخبرية مختلفة.
Sartorius	ميزان حساس بدقة 10^{-3} g LS1200
Arec	جهاز تحريك مغناطيسي/تسخين
Wattar	مايكرويف
Memmert	مجفف

2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد)

حُضِرَ البوليمير المطعم المتجلتن (ألجينات الصوديوم - أكريل أميد) بطريقتين إحداهما تتضمن استخدام الماء الأوكسجيني وملح مور (كاشف فينتون) كمبادر بينما تتضمن الطريقة الأخرى استخدام بيرسلفات البوتاسيوم كمبادر، بينما حُضِرَ البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) والمنحل في وسط pH=7 وذلك باستخدام المبادر كاشف فينتون.

1.2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد) المتجلتن باستخدام كاشف

فينتون

حُضِرَ البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) باستخدام كاشف فينتون كمبادر وبطريقة التشعيع الميكروي وذلك وفق المثاببات المثلى الموضحة في الجدول 5:

الجدول 5: المثاببات المثلى لتحضير البوليمير المتجلتن باستخدام كاشف فينتون.

ألجينات الصوديوم (g)	أكريل أميد (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	ملح مور (g)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	زمن التشعيع (s)	الماء المقطر (mL)
0.4	0.3	0.2	0.25	580	60	40

2.2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) المتجلتن باستخدام KPS

حُضِرَ البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد) باستخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم KPS وبطريقة التشعيع الميكروي وذلك بإضافة KPS بنفس التركيز المولي الأمثل للماء الأوكسجيني، مع تثبيت المثاببات الأخرى وفق القيم المثلى والموضحة في الجدول 6:

الجدول 6: المثاببات المثلى لتحضير البوليمير المتجلتن باستخدام المبادر KPS.

ألجينات الصوديوم (g)	أكريل أميد (g)	KPS (g)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	زمن التشعيع (s)	الماء المقطر (mL)
0.4	0.3	0.81	580	60	40

كما دُرست نسب التجلتن والانتباج الأعظمي للبوليميرين المحضرين بكاشف فينتون وبيرسلفات البوتاسيوم وذلك بوزن جزء من كل عينة ونقعه عدة أيام في فائض من الماء المقطر، حيث أن الغاية من النقع الخلال المواد غير المتفاعلة (ألجينات الصوديوم والأكريل أميد) إضافة إلى الخلال بولي الأكريل أميد غير المتفاعل مع ألجينات الصوديوم ولتحقيق الانتباج الأعظمي للعينة. ثم جُحِفَت العينات بدرجة حرارة 50°C وحُسب نسبة التجلتن من العلاقة (1) [89]:

$$\text{Gel\%} = \frac{W_E}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

حيث أن:

W_E : الوزن الجاف من العينة بعد النقع في الماء المقطر.

W_0 : الوزن الجاف المأخوذ من العينة بعد التشعيع الميكروي.

بينما يُحسب الانتاج الأعظمي من العلاقة (2) [89]:

$$S_{\text{Max}} \% = \frac{W_S - W_E}{W_E} \times 100 \quad (2)$$

حيث أن:

W_S : وزن العينة المنتجة بعد النقع في الماء المقطر.

ويبين الجدول 7 نسب تجلتن وانتاج البوليمير المحضّر باستخدام KPS ومقارنتها مع البوليمير المحضّر باستخدام كاشف فينتون:

الجدول 7: مقارنة بين نسب تجلتن وانتاج البوليميرين المحضّرين بمادرتين مختلفتين.

S_{MAX} (%)	Gel (%)	W_E (g)	W_S (g)	W_0 (g)	pH	المبادر	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)	
422	50	0.09	0.47	0.18	9	0.81g KPS	0.3	0.4	
0	80	0.008	0	0.01	9	0.25 g Mohr's salt	0.2 mL H_2O_2	0.3	0.4

بالمقارنة بين نسب انتاج البوليميرين لوحظ أن استخدام المبادر KPS بدلاً من كاشف فينتون، أدى لانتاج البوليمير المطعم بنسبة 422%.

3.2. تحضير البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) المنحل باستخدام كاشف فينتون

حُضّر البوليمير المنحل (ألجينات الصوديوم- بولي الأكريل أميد) باستخدام كاشف فينتون وذلك بتخفيض استطاعة التشعيع الميكروي من 580 W إلى 145 W مع تثبيت المثبتات الأخرى وفق الجدول 8. حيث ينحل هذا البوليمير في الماء عند pH=7؛ حيث أدى تخفيض استطاعة التشعيع الميكروي إلى تخفيض تجلتن البوليمير وانحلاله.

الجدول 8: المثاببات المثلى لتحضير البوليمير المطعم المنحل عند pH=7.

الماء المقطر (mL)	زمن التشيع (s)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	ملح مور (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)
40	60	145	0.25	0.2	0.3	0.4

ولتنقية البوليمير من المواد غير المتفاعلة، نُقع البوليمير في 50 mL أسيتون ولمدة ساعة كي تنحل ألجينات الصوديوم والأكريل أميد غير المتفاعلين كما نُقع البوليمير في مزيج من فورم أميد وحمض الخل بنسبة (1:1) في الدرجة 50 °C ولمدة 3 ساعات كي ينحل بولي الأكريل أميد المتجانس. ويبيّن الجدول 9 أسماء البوليميرات المحضرة:

الجدول 9: أسماء البوليميرات المحضرة.

الاسم	البوليمير المطعم
(SAG-g-PAAM) _{Fenton(1)}	البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) المتجلتن والمحضّر بكاشف فينتون
(SAG-g-PAAM) _{KPS}	البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) المتجلتن والمحضّر بـ KPS
(SAG-g-PAAM) _{Fenton(1)-pH=12}	البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) المحضّر بكاشف فينتون والمنحل في وسط pH=12
(SAG-g-PAAM) _{Fenton(2)-pH=7}	البوليمير المطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) المحضّر بكاشف فينتون والمنحل في وسط pH=7

3. التوصيف البنيوي والمورفولوجي

1.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier-transform infrared spectroscopy

يُفيد طيف الأشعة تحت الحمراء في معرفة الزمر الوظيفية في المركب من خلال القمة الموافقة لكل زمرة ومن ثمّ ستكون دراسة طيف FTIR للبوليمير المطعم SAG-g-PAAM دليلاً على تطعيم بولي الأكريل أميد على ألجينات الصوديوم، من خلال مقارنته مع طيفي كل من ألجينات الصوديوم SAG وبولي الأكريل أميد

PAAM إضافةً إلى طيف لمزيج فيزيائي من ألبينات الصوديوم والأكريل أميد وذلك لتأكيد حدوث التطعيم لذا سُجِّل طيف الأشعة تحت الحمراء لكل منها؛ حيث يُمزج مسحوق المادة مع بروميد البوتاسيوم ثم تُضغَط مزائج المساحيق في قالب أسطواني (5 ton/cm^2) للحصول على أقراص شفافة سماكتها بحدود 1 mm، ثم تُدخَل للجهاز لتسجيل الطيف.

2.3. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning electron microscopy

المجهر الإلكتروني الماسح عبارة عن مدفع إلكتروني يحوي سلك تسخين، وبتطبيق جهد عالي تصدر الإلكترونات وتصدّم العينة وبوجود كاشف تظهر الصورة على الحاسب؛ ولتجنب تصادم وتبعثر الإلكترونات تتم التحلية بدايةً لإتاحة مسار حر وسطي للإلكترونات.

يُفيد التوصيف بالمجهر الإلكتروني الماسح في توضيح البنية المسامية للبوليمير المطعّم، والتي من خلالها يمكن قياس قطر المسام لدراسة إمكانية تشكيل روابط تساندية بين البوليمير والملوّث من خلال ملائمة الحجم المسامي مع حجم الملوّث.

4. التوصيف الوظيفي

1.4. دراسة فعالية البوليمير المطعّم لإزالة الأيونات المعدنية الثقيلة بآلية الامتزاز

أُستخدِم البوليمير المطعّم $(\text{SAG-g-PAAM})_{\text{Fenton}(1)}$ لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة سواءً بوجود كل أيون لوحده أو مع أيونات أخرى، إذ تم دراسة فعالية هذا البوليمير لإزالة أيونات الكروم والزنابق والنيكل والرصاص والكاديوم.

1.1.4. دراسة فعالية البوليمير $(\text{SAG-g-PAAM})_{\text{Fenton}(1)}$ لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة

حُضِرَت محاليل الأيونات المعدنية على شكل أملاح نترات الكاديوم الثنائي وكلور الكروم الثلاثي وكلور النيكل الثنائي وكلور الرصاص الثنائي وأوكسيد الزنابق الثنائي بتركيز 100 ppm وحجم 500 mL لكل محلول. وبعد تحضير محاليل الأملاح المعدنية، يوزن 0.02 g من البوليمير $(\text{SAG-g-PAAM})_{\text{Fenton}(1)}$ ويوضع في عبوة زجاجية ويُضاف 50 mL من محلول أحد الأملاح السابقة ثم يُترك تحت التحريك لمدة 24 ساعة، بعد ذلك يُرَشَّح الراسب ويُتمَّ حجم الرشاحة بالماء المقطر إلى 50 mL. ثم يجري التحري عن تركيز الأيونات بواسطة جهاز الامتصاص الذري لتحديد التركيز المتبقي من الأيون المدروس بالمقارنة مع تركيز هذا الأيون قبل إضافة البوليمير، وتُكرَّر الخطوات السابقة مع باقي محاليل الأملاح المعدنية.

ثم تُحَسَّب سعة الامتزاز q (mg/g) وفق المعادلة (3) [75]:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (3)$$

حيث أن:

C, C_0 : تركيز أيون المعدن قبل وبعد إضافة البوليمير (mg/L) أو (ppm).

V : حجم المحلول الملحي (L) 0.05.

m : كتلة البوليمير (g) 0.02.

2.1.4. دراسة انتقائية البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} للأيونات بالنسبة لبعضها

حُضِرَ مزيج من الأيونات المعدنية الثقيلة وذلك بأخذ 50 مل من محلول كل ملح معدني ومزجه في عبوة زجاجية ثم أخذ 50 مل من المزيج وإضافة 0.02 g من البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} ثم تركه تحت التحريك لمدة 24 ساعة، بعد ذلك يُرَشَّح الراسب ويُثَمَّ حجم الرشاحة إلى 50 mL. بعدها يجري التحري عن تركيز الأيونات بواسطة جهاز الامتصاص الذري لتحديد التركيز المتبقي من كل أيون بالمقارنة مع تركيز كل أيون في المزيج قبل إضافة البوليمير.

3.1.4. دراسة حد إشباع البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} بالنسبة لأيون الرصاص

تم اختبار فعالية البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} لإزالة تراكيز عالية من أيون الرصاص وذلك لمعرفة حد إشباع البوليمير المطعم من هذا الأيون، حيث حُضِرَت سلسلة بتراكيز مختلفة من كلور الرصاص ppm (200-300-400-500-600) بحجم 50 mL لكل محلول. ثم وزن 0.02 g من البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} ووضعه في عبوة زجاجية وإضافة 50 mL من أحد محاليل الرصاص السابقة ثم تركه تحت التحريك لمدة 24 ساعة، بعد ذلك يُرَشَّح الراسب ويُثَمَّ حجم الرشاحة إلى 50 mL. ويجري التحري عن تركيز أيون الرصاص بواسطة جهاز الامتصاص الذري لتحديد التركيز المتبقي من أيون الرصاص بالمقارنة مع تركيز أيون الرصاص قبل إضافة البوليمير؛ وتكرَّر الخطوات السابقة مع باقي محاليل كلور الرصاص.

4.1.4. دراسة نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش)

تُفيد نتائج سلسلة محاليل كلور الرصاص في دراسة منحنى تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش) بالنسبة للبوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}، وذلك لتحديد آلية الامتزاز حيث يكون الامتزاز في نموذج لانغومير في طبقة واحدة متجانسة السماكة ومتكافئة طاقياً، أما في نموذج فريندليش فيكون الامتزاز في عدة طبقات وتكون المادة غير متجانسة سطحياً وغير متكافئة طاقياً، وتوضح المعادلتان (4,5) نموذجي لانغومير وفريندليش على الترتيب [89-90]:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{b \times q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq} \quad (4)$$

حيث أن:

C_{eq} : تركيز أيون الرصاص في المحلول بعد إضافة البوليمير (mg/L).

q_{max} : سعة الامتزاز العظمى لأيون الرصاص (mg/g).

b : ثابت لانغومير.

q : سعة امتزاز أيون الرصاص (mg/g).

$$\log(q) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (5)$$

حيث أن:

K_f : ثابت فريندليش.

n : معامل عدم التجانس.

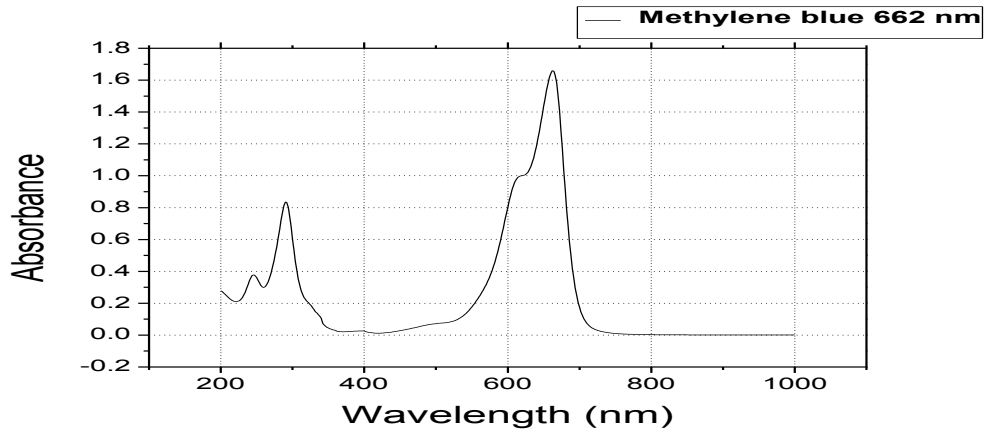
2.4. دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة صباغ أزرق الميتيلين

تُستخدم البوليميرات المطعمة لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آليتي الامتزاز أو تَحْتَر-تندف، حيث يُستخدم البوليمير المتجلت لإزالة الصباغ وفق آلية الامتزاز بينما يُستخدم البوليمير المنحل في الماء لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تَحْتَر-تندف، وبسبب تأثير مُتثاببات عديدة على كل من الآليتين دُرست المُتثاببات المُثلى لكل من آليتي الامتزاز وتَحْتَر-تندف.

1.2.4. أمثلة مُثابِتات إزالة صبِاغ أزرق المِيتيلين وفق آليَة الامتزاز باستخدام البوليمير المطعم

(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}

تؤثر مُثابِتات عديدة على فعالية امتزاز الصبِاغ أهمها pH الوسط وسرعة وزمن المزج ودرجة الحرارة، لذا ينبغي دراسة تأثير كل مُثابِت على نسبة إزالة صبِاغ أزرق المِيتيلين وذلك لتحديد القيم المثلى والموافقة لإزالة أعلى نسبة من الصبِاغ. بدايةً تم مسح طيف أزرق المِيتيلين بجهاز UV-Vis لمعرفة الطول الموجي الأعظم لامتصاصه وتبيّن أنه 662 nm [91] كما في الشكل 14:



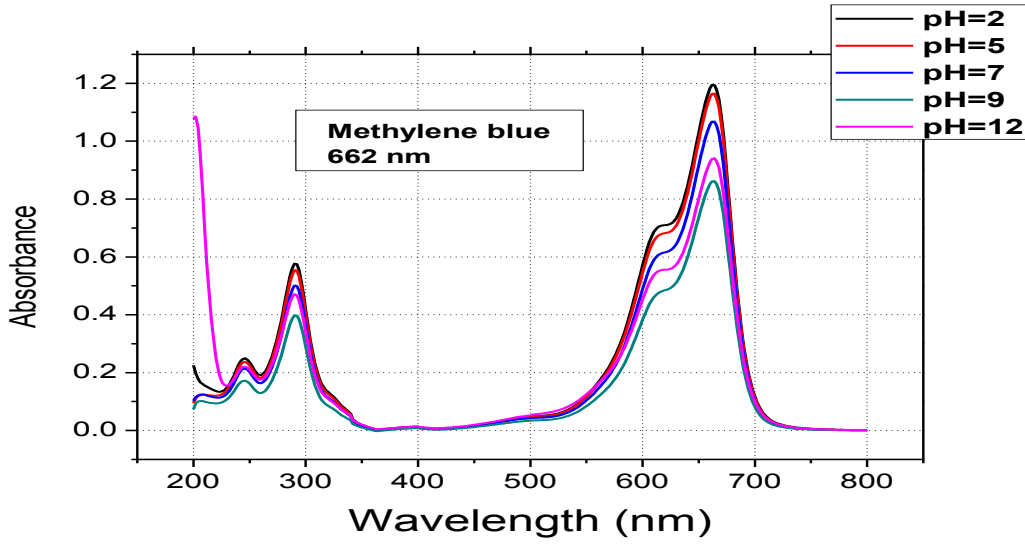
الشكل 14: الطول الموجي الأعظم لامتصاص صبِاغ أزرق المِيتيلين.

1.1.2.4. خطوات العمل

دُرس تأثير كل مُثابِت على نسبة إزالة الصبِاغ وفق الخطوات التالية:

1.1.1.2.4. دراسة تأثير pH الوسط

– تتم الأمثلة بتغيير أحد المُثابِتات وتثبيت المُثابِتات الأخرى وبناءً على ذلك تم اختبار البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} لإزالة صبِاغ أزرق المِيتيلين في أوساط مختلفة الـ pH، حيث ضُبط pH الوسط باستخدام محاليل هيدروكسيد الصوديوم المركز (1M) والممدّد (0.1M) ومحاليل حمض كلور الماء المركز (1M) والممدّد (0.1M). وبما أن إزالة الصبِاغ ستكون في أوساط مختلفة الـ pH، ينبغي مسح طيف أزرق المِيتيلين لكامل مجال pH الوسط (2,5,7,9,12) وذلك لمعرفة الطول الموجي الأعظم لأزرق المِيتيلين عند كل pH؛ حيث تبيّن أن الطول الموجي الأعظم يساوي 662 nm عند جميع قيم الـ pH أي لم يتغير الطول الموجي الأعظم بتغير الـ pH الوسط كما هو موضّح في الشكل 15:



الشكل 15: الطول الموجي الأعظم لامتصاص صبغ أزرق الميتيلين عند قيم مختلفة لـ pH.

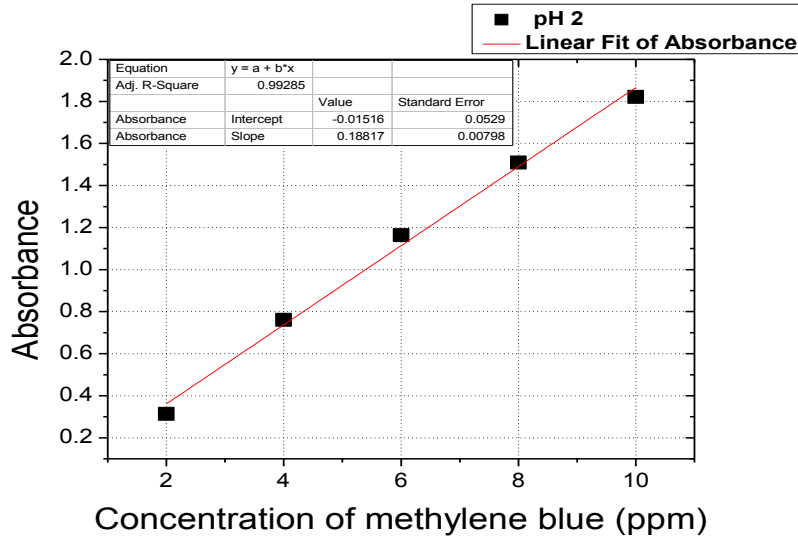
كما دُرست نسب تجلتن وانتباج البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} بأوساط مختلفة الـ pH؛ وذلك لدراسة آلية الامتزاز في أوساط pH التي لا ينحل فيها البوليمير المطعم وذلك بنقع البوليمير المطعم في فائض من الماء المقطر ذي قيم مختلفة لـ pH الوسط وكانت نسب تجلتن وانتباج هذا البوليمير كما في الجدول 10:

الجدول 10: نسب تجلتن وانتباج البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} باختلاف الـ pH.

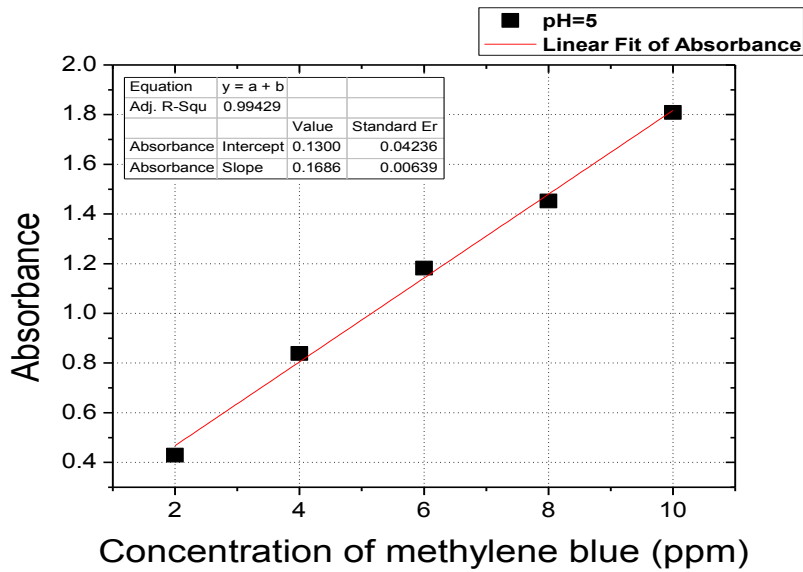
S_{Max} %	Gel %	W_E (g)	W_S (g)	W_0 (g)	pH
0	30	0.003	0	0.01	2 (حمضي قوي)
0	25	0.005	0	0.02	5 (حمضي ضعيف)
0	40	0.004	0	0.01	7 (معتدل)
0	30	0.003	0	0.01	9 (قلوي ضعيف)
0	0	0	0	0.01	12 (قلوي قوي)

لكن لوحظ انحلال البوليمير عند pH=12 كما هو موضَّح في الجدول 10، لذا سيتم أمثلة الـ pH من 2 حتى 9 فقط. ويتطلب ذلك رسم منحنيات الامتصاصية بدلالة تركيز الصباغ لكل pH (منحنيات بييرلامبرت)؛ وذلك للحصول على معادلات المستقيم التي سيتم منها لاحقاً حساب تراكيز محاليل الصباغ بعد إضافة

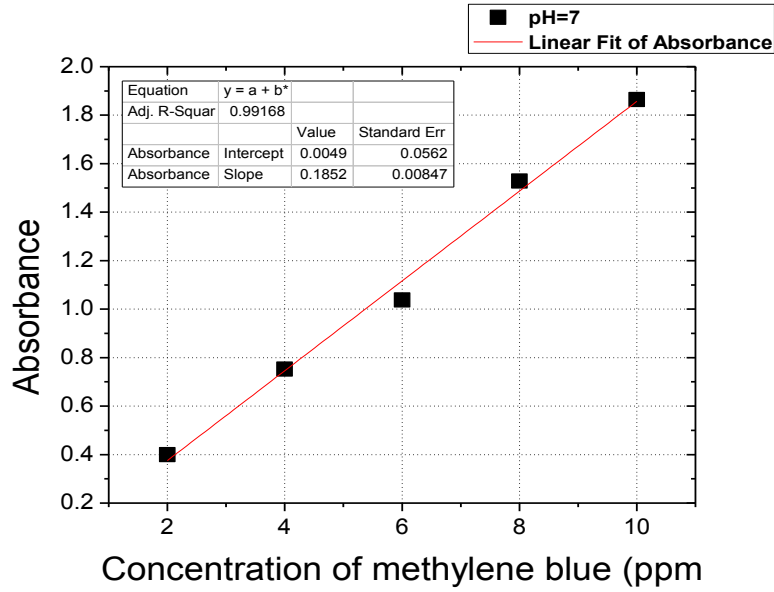
البوليمير المطعم لكل pH. ولرسم المنحنيات حُضرت أربع سلاسل عيارية لصبغ أزرق الميتيلين، حيث يختلف تركيز الصبغ في كل سلسلة وفق القيم ppm (2-4-6-8-10) مع ثبات pH الوسط لكل سلسلة؛ ثم قيست امتصاصية محاليل الصبغ بجهاز UV-Vis عند الطول الموجي الأعظم 662 nm لكل سلسلة. وكانت منحنيات بييرلامبرت للسلاسل الأربعة وفق الأشكال (16,17,18,19).



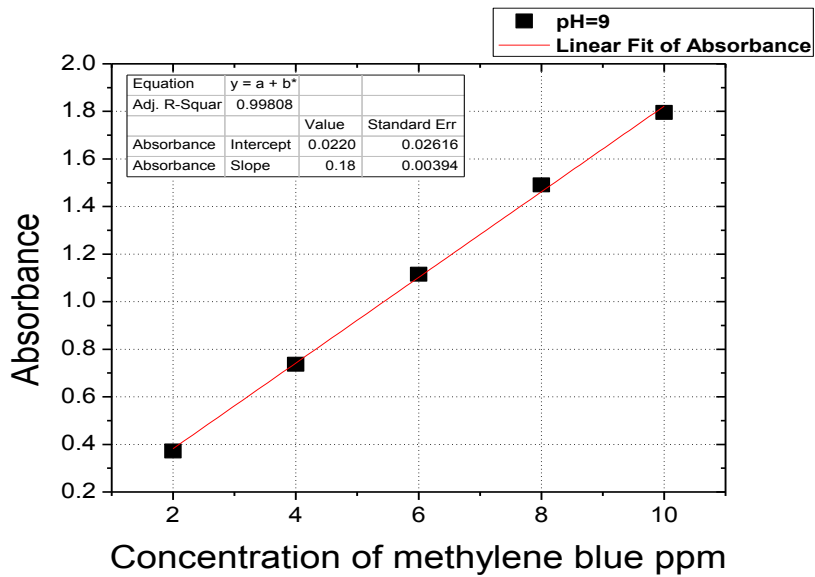
الشكل 16: منحنى بييرلامبرت عند pH=2.



الشكل 17: منحنى بييرلامبرت عند pH=5.



الشكل 18: منحنى بييرلامبرت عند pH=7.



الشكل 19: منحنى بييرلامبرت عند pH=9.

- بعد ذلك دُرس تأثير pH الوسط على إزالة صبغ أزرق الميثيلين وذلك بتحضير سلسلة عيارية من أربع عينات من الصبغ مختلفة pH الوسط مع تثبيت بقية المتغيرات وأضيف (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} إلى كل عينة وذلك وفق القيم الموضحة في الجدول 11:

الجدول 11: قيم مُثابِتات السلسلة العيارية مع تغيير pH الوسط.

درجة الحرارة (°C)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	كتلة البوليمير (g)	حجم محلول الصباغ (mL)	pH الوسط	تركيز الصباغ (ppm)
25	120	1000	0.02	50	حمضي قوي 2	6
25	120	1000	0.02	50	حمضي ضعيف 5	6
25	120	1000	0.02	50	معتدل 7	6
25	120	1000	0.02	50	قلوي ضعيف 9	6

ثم رُشّحت العينات وقيست امتصاصيتها عند طول الموجة 662 nm وتم حساب نسبة إزالة الصباغ كما في الجدول 12، إضافةً إلى حساب سعة الامتزاز q (mg/g) وفق المعادلة (3) المذكورة سابقاً [75]:

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

حيث أن:

C, C_0 : تركيز محلول الصباغ قبل وبعد إضافة البوليمير على الترتيب (mg/L) أو (ppm).

V : حجم محلول الصباغ 0.05 (L).

m : كتلة البوليمير 0.02 (g).

الجدول 12: نتائج تأثير الـ pH على نسبة إزالة صباغ أزرق الميثيلين.

q (mg/g) سعة الامتزاز	$((M_1 - M_2)/M_1) \times 100\%$ نسبة الإزالة المئوية	ميلي مولات الصباغ بعد إضافة البوليمير M_2 (mmol/g)	تركيز الصباغ بعد إضافة البوليمير C (ppm)	الإمتصاصية بعد إضافة البوليمير	ميلي مولات الصباغ قبل إضافة البوليمير M_1 (mmol/g)	تركيز الصباغ قبل إضافة البوليمير C_0 (ppm)	pH الوسط
1.125	7.57	8.67 E-04	5.55	1.03	9.38 E-04	6	2
6.525	43.39	5.31 E-04	3.39	0.70	9.38 E-04	6	5
6.575	44.03	5.25 E-04	3.37	0.63	9.38 E-04	6	7
6.925	46.37	5.03 E-04	3.23	0.60	9.38 E-04	6	9

يبين الجدول 12 انخفاض نسبة إزالة الصباغ في الوسط الحمضي القوي (pH=2) وذلك بسبب تبرتّن الزمر الأنيونية في البوليمير المطعم وهي زمر الكربوكسيل في الأجلينات وزمر الأمين في بولي الأكريل أميد؛ إذ أن أيونات الوسط الحمضي H^+ تُنافس صباغ أزرق الميثيلين الكاتيوني على الارتباط مع الزمر الأنيونية في البوليمير المطعم ومن ثمّ تنخفض نسبة الزمر الوظيفية في البوليمير المطعم فتتخفّف نسبة إزالة الصباغ عند

pH=2، بينما كانت النسبة العظمى لإزالة الصباغ عند pH=9 لذا تم تثبيت هذه القيمة ودراسة بقية المثاببات عند pH=9.

2.1.1.2.4. دراسة تأثير سرعة المزج

- حُضِّرت سلسلة عيارية من خمس عينات من الصباغ مختلفة سرعة المزج مع تثبيت المثاببات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 13 إذ تم تخفيض سرعة المزج عن 1000 rpm لتسهيل تشكُّل الروابط بين الصباغ والبوليمير المطعم:

الجدول 13: قيم مُثاببات السلسلة العيارية مع تغيير سرعة المزج.

درجة الحرارة (°C)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	كتلة البوليمير (g)	حجم محلول الصباغ (mL)	pH الوسط	تركيز الصباغ (ppm)
25	120	0	0.02	50	9	6
25	120	200	0.02	50	9	6
25	120	400	0.02	50	9	6
25	120	600	0.02	50	9	6
25	120	800	0.02	50	9	6

- ثم ترشيح العينات وقياس امتصاصيتها عند طول الموجة 662 nm وحساب نسبة إزالة الصباغ ومقارنتها مع النسبة المزالة من الصباغ عند سرعة المزج 1000 rpm لنفس المثاببات كما في الجدول 14:

الجدول 14: نتائج تأثير سرعة المزج على نسبة إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ قبل إضافة البوليمير (ppm) C ₀	ميلي مولات الصباغ قبل إضافة البوليمير (mmol/g) M ₁	الامتصاصية بعد إضافة البوليمير	تركيز الصباغ بعد إضافة البوليمير (ppm) C	ميلي مولات الصباغ بعد إضافة البوليمير (mmol/g)	((M ₁ -M ₂)/M ₁)*100%	نسبة الإزالة المئوية	q (mg/g) سعة الامتزاز
0	6	9.38 E-04	0.80	4.30	6.72 E-04	28.36	4.25	
200	6	9.38 E-04	0.56	2.97	4.63 E-04	50.64	7.57	
400	6	9.38 E-04	0.29	1.52	2.38 E-04	74.63	11.2	
600	6	9.38 E-04	0.55	2.91	4.53 E-04	51.70	7.72	
800	6	9.38 E-04	0.49	2.60	4.06 E-04	56.72	8.5	
1000	6	9.38 E-04	0.60	3.23	5.03 E-04	46.37	6.925	

يبيّن الجدول 14 أنه بتخفيض سرعة المزج إلى 400 rpm زادت فعالية إزالة الصباغ حتى القيمة العظمى 74.63% ويُعزى ذلك إلى سهولة تشكيل الروابط بين البوليمير المطعم والصباغ بتخفيض سرعة المزج مادون 1000 rpm، وبالمقابل فإن تخفيض السرعة مادون 400 rpm يؤدي لانخفاض فعالية إزالة الصباغ بسبب عدم حدوث تصادمات كافية بين الصباغ والبوليمير المطعم؛ لذا تُثبت سرعة المزج المثلى 400 rpm وتُدرس عندها بقية الميثلات.

3.1.1.2.4. دراسة تأثير زمن المزج

- حُضرت سلسلة عيارية من ثلاث عينات من الصباغ مختلفة زمن المزج مع تثبيت الميثلات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 15:

الجدول 15: قيم مُثبتات السلسلة العيارية مع تغيير زمن المزج.

درجة الحرارة (°C)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	كتلة البوليمير (g)	حجم محلول الصباغ (mL)	pH الوسط	تركيز الصباغ (ppm)
25	30	400	0.02	50	9	6
25	60	400	0.02	50	9	6
25	180	400	0.02	50	9	6

- ثم ترشيح العينات وقياس امتصاصيتها عند طول الموجة 662 nm وحساب نسبة إزالة الصباغ ومقارنتها مع النسبة المزالة من الصباغ عند زمن المزج 120 min لنفس الميثلات كما في الجدول 16:

الجدول 16: نتائج تأثير زمن المزج على نسبة إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

زمن المزج (min)	تركيز الصباغ قبل إضافة البوليمير (ppm) C ₀	ميلي مولات الصباغ قبل إضافة البوليمير (mmol/g)	الإمتصاصية بعد إضافة البوليمير	تركيز الصباغ بعد إضافة البوليمير (ppm) C	ميلي مولات الصباغ بعد إضافة البوليمير (mmol/g)	((M ₁ -M ₂)/M ₁)*100%	q (mg/g)
30	6	9.38 E-04	0.71	3.81	5.94 E-04	36.67	5.47
60	6	9.38 E-04	0.47	2.50	3.91 E-04	58.31	8.75
120	6	9.38 E-04	0.29	1.52	2.38 E-04	74.63	11.2
180	6	9.38 E-04	0.31	1.6	2.5 E-04	73.35	11

يبيّن الجدول 16 ازدياد نسبة إزالة الصباغ بزيادة زمن المزج لتبلغ نسبة الإزالة قيمة عظمى عند المزج لمدة 120 min، أي يعد زمناً كافياً لتشكيل الروابط بين البوليمير والصباغ إذ أن زيادة زمن المزج إلى 180 min

يؤدي إلى استقرار فعالية إزالة الصباغ وذلك بسبب انشغال جميع مواقع الامتزاز الفعالة على سطح البوليمير؛ فيكون الزمن الأمثل للمزج 120 min لذا تُثبت هذه القيمة وتُدرس عندها بقية المتثابتات.

4.1.1.2.4. دراسة تأثير درجة الحرارة

– حُضرت عيّتان من الصباغ مختلفتا درجة الحرارة مع تثبيت المتثابتات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 17:

الجدول 17: قيم متثابتات السلسلة العيارية مع تغيير درجة الحرارة.

درجة الحرارة (°C)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	كتلة البوليمير (g)	حجم محلول الصباغ (mL)	pH الوسط	تركيز الصباغ (ppm)
40	120	400	0.02	50	9	6
50	120	400	0.02	50	9	6

– ثم ترشيح العينات وقياس امتصاصيتها عند طول الموجة 662 nm وحساب نسبة إزالة الصباغ ومقارنتها مع النسبة المزالة من الصباغ عند درجة الحرارة 25 °C لنفس المتثابتات كما في الجدول 18:

الجدول 18: نتائج تأثير درجة الحرارة على نسبة إزالة صباغ أزرق الميثيلين.

q (mg/g)	$((M_1 - M_2) / M_1) * 100\%$	ميلي مولات الصباغ بعد إضافة البوليمير (mmol/g)	تركيز الصباغ بعد إضافة البوليمير (ppm) C	الامتصاصية بعد إضافة البوليمير	ميلي مولات الصباغ قبل إضافة البوليمير (mmol/g)	تركيز الصباغ قبل إضافة البوليمير (ppm) C ₀	درجة الحرارة (°C)
11.2	74.63	2.38 E-04	1.52	0.29	9.38 E-04	6	25
10.5	70.04	2.81 E-04	1.80	0.35	9.38 E-04	6	40
9.77	65.35	3.25 E-04	2.09	0.40	9.38 E-04	6	50

يبين الجدول 18 انخفاض النسبة المئوية لإزالة الصباغ بزيادة درجة الحرارة ويُعزى ذلك إلى انخفاض التأثيرات بين الشحنات الموجبة للصبغ والشحنات السالبة للبوليمير بسبب زيادة الطاقة الحركية لجزيئات الصباغ مما يقلل فرص امتزازها على البوليمير، ومن ثم تكون درجة الحرارة المثلى 25 °C. وهكذا تكون المتثابتات المثلى لامتزاز صباغ أزرق الميثيلين كما في الجدول 19.

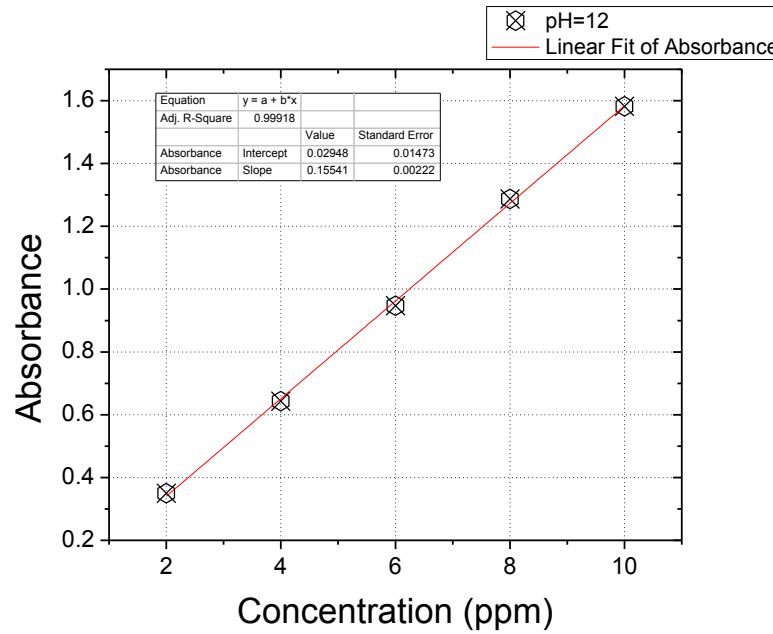
الجدول 19: المثاببات المثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين.

درجة الحرارة (°C)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	كتلة البوليمير (g)	حجم محلول الصباغ (mL)	pH الوسط	تركيز الصباغ (ppm)
25	120	400	0.02	50	9	6

2.2.4. أمثلة مثاببات إزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تخثر-تندف باستخدام البوليمير

(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}-pH=12

بما أن البوليمير المطعم والمخضّر بكاشف فينتون ينحل في الوسط القلوي القوي (pH=12)، لذا درست عند هذا الوسط المثاببات المثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تخثر-تندف. وتم حساب تركيز الصباغ من معادلة المستقيم الناتجة عن منحنى بييرلامبرت عند pH=12 والموضح في الشكل 20.



الشكل 20: منحنى بييرلامبرت عند pH=12.

تؤثر مثاببات عديدة على آلية تخثر-تندف أهمها كتلة المندف حيث أستخدم المندف كلور الحديد إضافة إلى سرعة وزمن المزج ودرجة الحرارة وكتلة البوليمير، لذا درست المثاببات المثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق هذه الآلية.

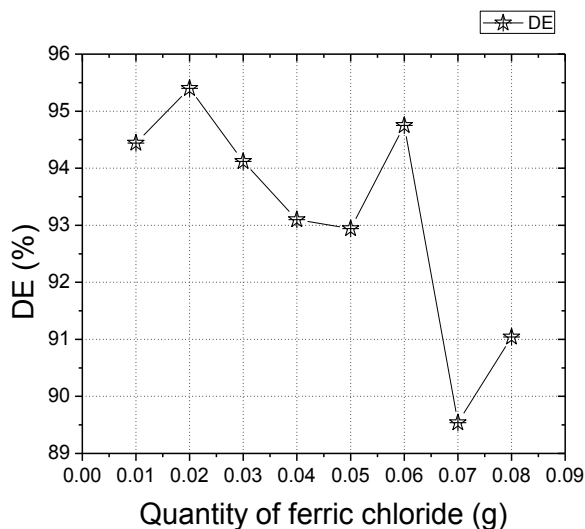
1.2.2.4. أمثلة كتلة كلور الحديد (FeCl_3)

لتحديد الكتلة المثلى من كلور الحديد، دُرِس تأثير كتلة كلور الحديد على فعالية إزالة الصباغ مع تثبيت المتغيرات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 20:

الجدول 20: المتغيرات الموافقة للأمثلة كتلة كلور الحديد.

FeCl_3 (g)	درجة الحرارة (°C)	كتلة البوليمير (g)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ (ppm)
0.01	25	0.06	120	0	6
0.02	25	0.06	120	0	6
0.03	25	0.06	120	0	6
0.04	25	0.06	120	0	6
0.05	25	0.06	120	0	6
0.06	25	0.06	120	0	6
0.07	25	0.06	120	0	6
0.08	25	0.06	120	0	6

وبترشيح العينات وقياس امتصاصيتها عند 662 nm وحساب فعالية إزالة الصباغ، تبين أن الكتلة المثلى من كلور الحديد 0.02 g والتي توافق الفعالية العظمى لإزالة الصباغ 95.4% كما هو موضح في الشكل 21.



الشكل 21: تأثير كتلة كلور الحديد على فعالية إزالة صباغ أزرق الميثيلين.

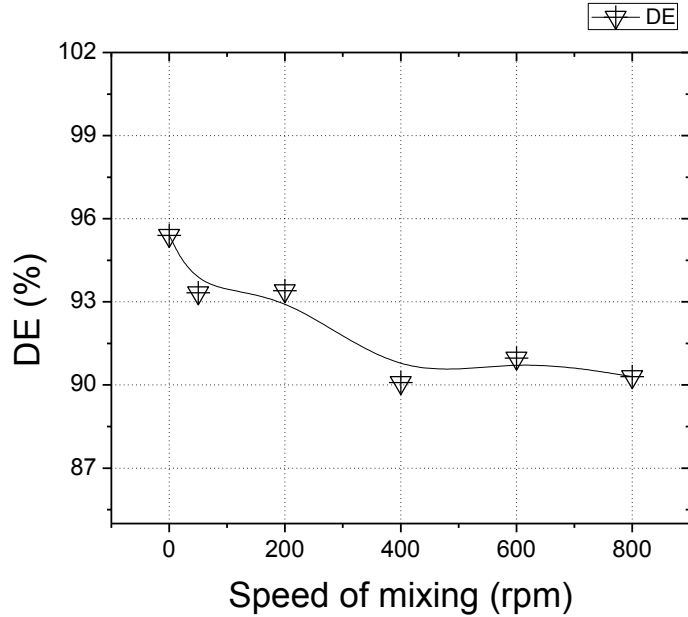
2.2.2.4. أمثلة سرعة المزج

دُرس تأثير سرعة المزج على فعالية إزالة الصباغ وذلك بتغيير سرعة المزج وتثبيت المتغيرات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 21:

الجدول 21: المتغيرات الموافقة للأمثلة سرعة المزج.

FeCl ₃ (g)	درجة الحرارة (°C)	كتلة البوليمير (g)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ (ppm)
0.02	25	0.06	120	200	6
0.02	25	0.06	120	400	6
0.02	25	0.06	120	600	6
0.02	25	0.06	120	800	6

ومقارنة النتائج مع سرعة المزج 0 rpm عند المتغيرات نفسها، يوضح الشكل 22 أن سرعة المزج المثلى 0 rpm والموافقة للإزالة العظمى للصباغ 95.4% حيث تتناقص فعالية إزالة الصباغ بزيادة سرعة المزج بسبب تكسّر الندف.



الشكل 22: تأثير سرعة المزج على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

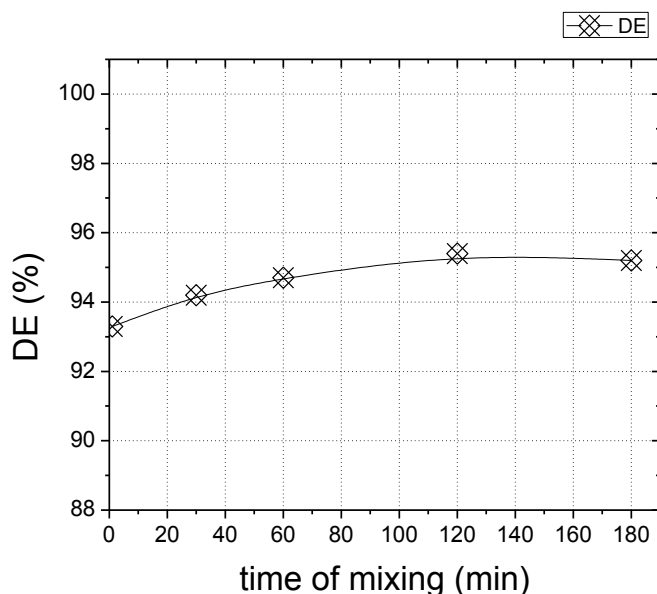
3.2.2.4. أمثلة زمن المزج

دُرس تأثير زمن المزج على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين وذلك بتغيير زمن المزج مع تثبيت المثاببات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 22.

الجدول 22: تأثير زمن المزج على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

FeCl ₃ (g)	درجة الحرارة (°C)	كتلة البوليمير (g)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ (ppm)
0.02	25	0.06	1	0	6
0.02	25	0.06	30	0	6
0.02	25	0.06	60	0	6
0.02	25	0.06	180	0	6

وبالمقارنة مع زمن المزج 120 min عند المثاببات نفسها، تبين أن فعالية إزالة الصباغ تزداد بزيادة زمن المزج حتى 120 min الذي يعد الزمن الأمثل لتحقيق الفعالية العظمى لإزالة الصباغ، حيث تثبت فعالية إزالة الصباغ بزيادة الزمن عن 120 min بسبب انشغال جميع مواقع الامتزاز الفعالة على سطح البوليمير كما هو موضح في الشكل 23.



الشكل 23: تأثير زمن المزج على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

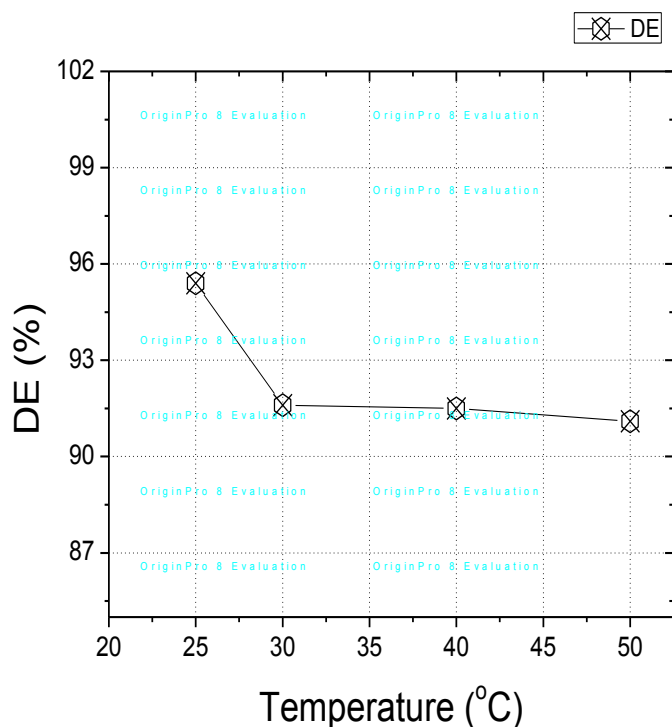
4.2.2.4. أمثلة درجة الحرارة

دُرس تأثير درجة الحرارة على فعالية إزالة الصباغ، وذلك بتغيير درجة الحرارة مع تثبيت المثاببات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 23:

الجدول 23: تأثير درجة الحرارة على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

FeCl ₃ (g)	درجة الحرارة (°C)	كتلة البوليمير (g)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ (ppm)
0.02	30	0.06	120	0	6
0.02	40	0.06	120	0	6
0.02	50	0.06	120	0	6

وبمقارنة النتائج مع درجة الحرارة 25°C عند المثاببات نفسها، لوحظ أنه برفع درجة الحرارة تتناقص فعالية إزالة الصباغ حيث تنكسر الندف بارتفاع درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل 24 لذا تكون درجة الحرارة المثلى 25°C.



الشكل 24: تأثير درجة الحرارة على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

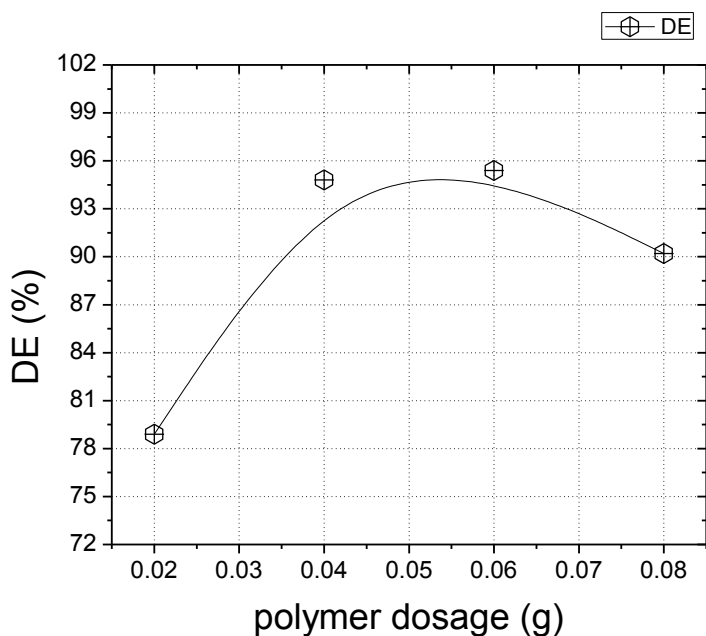
5.2.2.4. أمثلة كتلة البوليمير

لدراسة تأثير كتلة البوليمير على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين، تم تغيير كتلة البوليمير المضاف مع تثبيت المتغيرات الأخرى وفق القيم الموضحة في الجدول 24:

الجدول 24: تأثير كتلة البوليمير على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

FeCl ₃ (g)	درجة الحرارة (°C)	كتلة البوليمير (g)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ (ppm)
0.02	25	0.02	120	0	6
0.02	25	0.04	120	0	6
0.02	25	0.08	120	0	6

وبالمقارنة مع الكتلة 0.06 g عند المتغيرات نفسها، يبيّن الشكل 25 ازدياد فعالية إزالة الصباغ بزيادة كتلة البوليمير حتى القيمة 0.06 g والتي توافقت القيمة العظمى لإزالة الصباغ % 95.4.



الشكل 25: تأثير كتلة البوليمير على فعالية إزالة صباغ أزرق الميتيلين.

فتكون المثاببات المثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تحترُ-تندُف كما في الجدول 25.

الجدول 25: المثاببات المثلى لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تحترُ-تندُف

FeCl ₃ (g)	درجة الحرارة (°C)	كتلة البوليمير (g)	زمن المزج (min)	سرعة المزج (rpm)	تركيز الصباغ (ppm)
0.02	25	0.06	120	0	6

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

1. أمثلة مُثابِتات تحضِير البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}

حُضِر البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} وفق المُثابِتات المُثلى للتطعيم؛ حيث تم أمثلة مُثابِتات التفاعل وفقاً لنسبة التطعيم العُظمى للبوليمير، إذ أن زيادة التطعيم يزيد عدد الزمر الوظيفية للبوليمير ومن ثمّ تزداد فعاليته في إزالة الملوثات.

تؤثر مُثابِتات عديدة في تفاعل التطعيم أهمها كتلة الركيزة السكرية (ألجينات الصوديوم) وكتلة المونومير (أكريل أميد) وكتلة المبادر (الماء الأوكسجيني وملح مور) واستطاعة وزمن التشيع الميكروي وحجم المذيب (الماء المقطر). وفي هذا البحث أُجريت الأمثلة بدراسة تأثير مُثابِتين على نسبة التطعيم وهما كتلة المونومير والتركيز المولي للمبادر مع تثبيت المُثابِتات الأخرى؛ وتم اختيار هذين المُثابِتَيْن كَوْن المبادر ينشُط المواقع الفعالة على الركيزة السكرية ليُتيح للمونومير الارتباط بهذه المواقع ومن ثمّ زيادة الزمر الوظيفية على الركيزة السكرية مما يزيد فعاليتها في إزالة الملوثات.

1.1. خطوات العمل

تتم أمثلة مُثابِتات تفاعل التطعيم بتغيير أحد المُثابِتات وتثبيت المُثابِتات الأخرى وهنا تم اتباع الطريقة التالية للأمثلة:

تحضير خمس سلاسل من العينات إذ تحوي كل سلسلة خمس عينات وتختلف كتلة الأكريل أميد من سلسلة إلى أخرى وفق القيم التالية g (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) ومن ثمّ تكون كتلة الأكريل أميد ثابتة في عينات السلسلة الواحدة، بينما يختلف التركيز المولي للمبادر (الماء الأوكسجيني وملح مور) في السلسلة الواحدة وفق القيم التالية (2.196, 2.719, 3.104, 3.281, 4.687) مع تثبيت باقي المُثابِتات في عينات السلاسل الخمس والتي تتضمن 0.4 g لألجينات الصوديوم و 580 W و 60 s لطاقة وزمن التشيع الميكروي على الترتيب و 40 mL لحجم الماء المقطر. وهكذا تشمل الأمثلة دراسة كتل مختلفة للأكريل أميد وعدة تراكيز مولية للمبادر وبيان تأثيرها على نسبة التطعيم، ثم اختيار المُثابِتات الموافقة لنسبة التطعيم العُظمى لتكون المُثابِتات المُثلى لتحضير البوليمير المطعم.

حيث أن التركيز المولي للمبادر هو نسبة التراكيز المولية للماء الأوكسجيني وملح مور ويبيّن الجدول 26 التراكيز الغرامية والمولية للمح مور في العينات الخمسة لكل سلسلة، وكتلة ملح مور الموافقة لها:

الجدول 26: التراكيز الغرامية والمولية لملح مور.

التركيز المولي (mol.L^{-1})	التركيز الغرامي (g.L^{-1})	كتلة ملح مور (g)
0.051	20	0.8
0.096	37.5	1.5
0.048	18.75	0.75
0.057	22.5	0.9
0.016	6.25	0.25

بينما تكون التراكيز المولية للماء الأوكسجيني والحجوم الموافقة لها كما في الجدول 27:

الجدول 27: التراكيز المولية للماء الأوكسجيني في عينات السلسلة الواحدة.

التركيز المولي (mol.L^{-1})	حجم الماء الأوكسجيني (mL)
0.112	0.3
0.261	0.7
0.149	0.4
0.187	0.5
0.075	0.2

ومن ثمَّ تكون نسب التراكيز المولية للماء الأوكسجيني وملح مور كما في الجدول 28 إضافةً إلى حجوم الماء الأوكسجيني وكتل ملح مور الموافقة لكل نسبة:

الجدول 28: كميات الماء الأوكسجيني وملح مور الموافقة لنسب تراكيزهما المولية.

نسب التراكيز المولية للمبارين $M_{\text{H}_2\text{O}_2} / M_{\text{Mohr's salt}}$	التركيز المولي لملح مور (mol.L^{-1})	كتلة ملح مور (g)	التركيز المولي للماء الأوكسجيني (mol.L^{-1})	حجم الماء الأوكسجيني (mL)
2.196	0.051	0.8	0.112	0.3
2.719	0.096	1.5	0.261	0.7
3.104	0.048	0.75	0.149	0.4
3.281	0.057	0.9	0.187	0.5
4.687	0.016	0.25	0.075	0.2

2.1. مراحل العمل في كل سلسلة

فيما يلي الخطوات المتبعة لتحضير عينات كل سلسلة:

- تحضير محلول ألجينات الصوديوم

حُضِرَ محلول ألجينات الصوديوم بنقع 2 g من الألجينات في فائض من الماء المقطر مدة 12 ساعة ثم وضعها في حمام مائي درجة حرارته 60 °C مع التحريك المغناطيسي لمدة 10 min وفي نهاية العملية يجري إتمام حجم محلول ألجينات الصوديوم إلى 200 mL.

- توزيع محلول ألجينات الصوديوم على خمس عينات ومن ثمَّ يكون حجم محلول ألجينات الصوديوم في كل عينة 40 mL وتكون كتلة ألجينات الصوديوم في كل عينة 0.4 g.

- إضافة أكريل أميد وملح مور والماء الأوكسجيني إلى كل عينة مع التحريك المغناطيسي بعد إضافة كل مادة حتى تمام الإنحلال، حيث تتجلتن العينات بعد إضافة الماء الأوكسجيني.

- وضع العينات في الميكرويف باستطاعة 580 W ولمدة 60 s، حيث يتم خلال هذه الفترة الزمنية وبشكل دوري إيقاف التشعيع الميكروي وتبريد المحلول كي لا تتجاوز درجة حرارته 70 °C وذلك تجنباً لتفكك السلسلة البوليميرية لألجينات الصوديوم ولتخفيض نسبة حدوث البلمرة المتجانسة للأكريل أميد [61].

3.1. مُتثاببات كل سلسلة

يعد الأكريل أميد عامل مجلتن أي بزيادة تطعيم الأكريل أميد على الألجينات تزداد نسبة تجلتن البوليمير، وبناءً على ذلك فإن النسبة العظمى للتطعيم تقابل نسبة التجلتن العظمى. لذا تم حساب نسبة تجلتن كل بوليمير ثم اختيار نسبة التجلتن العظمى والموافقة للمُتثاببات المثلى للتطعيم وذلك وفق الخطوات التالية:

1.3.1. مُتثاببات السلسلة الأولى

كما ذُكر سابقاً تم تغيير التركيز المولي للمبادر من 2.196 إلى 4.687 وتثبيت بقية المُتثاببات، بالمقابل تكون كتلة الأكريل أميد في عينات السلسلة الأولى 0.1 g كما هو موضح في الجدول 29.

الجدول 29: مُتثابِتات عيِنات السلسِلة الأولى.

$M_{H_2O_2}/$ $M_{Mohr's\ salt}$	الماء المقطر (mL)	زمن التشعيع (s)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	التركيز المولي لملح مور $M_{Mohr's\ salt}$ (mol.L ⁻)	ملح مور (g)	التركيز المولي للماء الأوكسجيني $M_{H_2O_2}$ (mol.L ⁻)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)
2.196	40	60	580	0.051	0.8	0.112	0.3	0.1	0.4
2.719	40	60	580	0.096	1.5	0.261	0.7	0.1	0.4
3.104	40	60	580	0.048	0.75	0.149	0.4	0.1	0.4
3.281	40	60	580	0.057	0.9	0.187	0.5	0.1	0.4
4.687	40	60	580	0.016	0.25	0.075	0.2	0.1	0.4

1.1.3.1. مراحل التشعيع الميكروبي لعيِنات السلسِلة الأولى

دُكر سابقاً أهمية التبريد الدوري للمحلول خلال التشعيع الميكروبي، لذا تم تحديد الفترات الزمنية لإيقاف التشعيع الميكروبي وتبريد المحلول وذلك باعتماد الأزمنة الموضَّحة في الجدول 30 لجميع العيِنات.

الجدول 30: التشعيع الميكروبي لعيِنات السلسِلة الأولى.

درجة حرارة المحلول بعد التبريد (°C)	درجة حرارة المحلول بعد التشعيع (°C)	الفترات الزمنية للتشعيع الميكروبي (s)	$M_{H_2O_2}/$ $M_{Mohr's\ salt}$	أكريل أميد (g)
35	39	20	2.196	0.1
45	56	15		
46	54	10		
	65	15		
33	37	20	2.719	0.1
42	50	15		
44	51	10		
	56	15		
40	48	20	3.104	0.1
45	58	15		
43	50	10		
	58	15		

30	37	20	3.281	0.1
37	48	15		
42	51	10		
	58	15		
28	33	20	4.687	0.1
35	47	15		
39	48	10		
	58	15		

بعد المعالجة بالميكرويف نحصل على جل ضمن وسط مائي، لذلك تُنخل العينات للتخلص من الماء الزائد، ومن ثم تُجفّف بدرجة حرارة 50 °C.

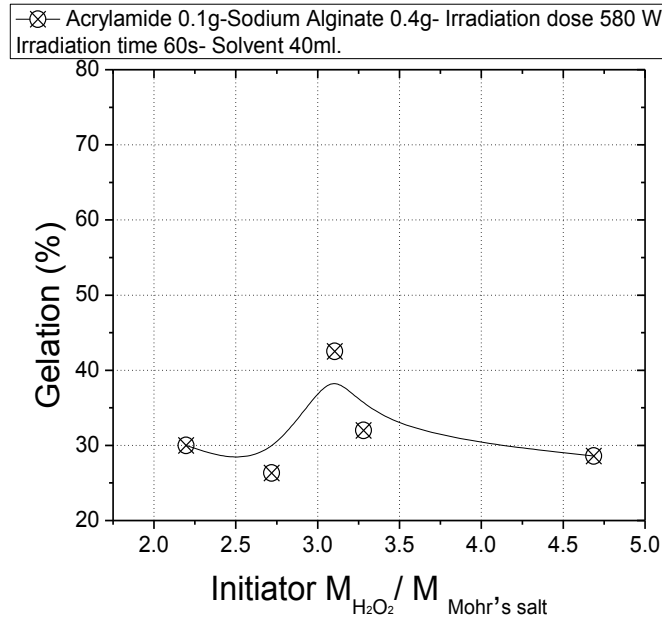
2.1.3.1 حساب نسب التجلتن العظمى % Gelation والانتباج الأعظمى Maximum swelling% لعينات السلسلة الأولى

يوضّح الجدول 31 أن نسبة التجلتن العظمى في السلسلة الأولى تساوي 42.5% وذلك عند إضافة 0.4 mL من الماء الأوكسجيني و 0.75 g من ملح مور لكن لم تنتج العينات؛ وذلك بسبب تطبيق استطاعة عالية للتشعيع الميكروي (580 W) والتي أدت إلى زيادة الروابط الكيميائية في البوليمير المطعم ومن ثمّ منعت دخول الماء إلى البوليمير.

الجدول 31: نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الأولى.

S _{max} (%)	Gel (%)	W _E (g)	W _S (g)	W ₀ (g)	MH ₂ O ₂ / M _{Mohr's salt}	ملح مور (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)
0	30	0.018	0	0.06	2.196	0.8	0.3	0.1
0	26.31	0.01	0	0.038	2.719	1.5	0.7	0.1
0	42.5	0.017	0	0.04	3.104	0.75	0.4	0.1
0	32	0.008	0	0.025	3.281	0.9	0.5	0.1
0	28.57	0.002	0	0.007	4.687	0.25	0.2	0.1

يبين الشكل 26 ازدياد نسبة التجلت بزيادة نسبة التراكيز المولية للماء الأوكسجيني وملح مور، حيث تزداد نسبة التجلت حتى الوصول إلى قيمة عظمى 42.5% عند $M_{H_2O_2}/M_{Mohr's\ salt}=3.104$ وبعد تجاوز هذه القيمة تنخفض نسبة التجلت؛ ويفسر ذلك بأن زيادة المبادر أدت إلى تسريع تفاعلات إنهاء نمو السلاسل المطعمة ومن ثمّ يهاجم المبادر مونوميرات الأكريل أميد ليشكّل بولي الأكريل أميد بنسبة أعلى من البوليمير المطعم.



الشكل 26: منحنى نسب تجلّت عينات السلسلة الأولى بدلالة التركيز المولي للمبادر.

2.3.1. مُتثابتات السلسلة الثانية

تتضمن السلسلة الثانية تغيير التركيز المولي للمبادر من 2.196 إلى 4.687 وتثبيت بقية المتثابتات، بالمقابل تكون كتلة الأكريل أميد في عينات السلسلة الثانية 0.2 g كما هو موضّح في الجدول 32.

الجدول 32: مُتثابتات عينات السلسلة الثانية.

$M_{H_2O_2}/M_{Mohr's\ salt}$	الماء المقطر (mL)	زمن التشعيع (s)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	التركيز المولي لملاح مور $M_{Mohr's\ salt}$ (mol.L ⁻¹)	ملاح مور (g)	التركيز المولي للماء الأوكسجيني $M_{H_2O_2}$ (mol.L ⁻¹)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)
2.196	40	60	580	0.051	0.8	0.112	0.3	0.2	0.4
2.719	40	60	580	0.096	1.5	0.261	0.7	0.2	0.4
3.104	40	60	580	0.048	0.75	0.149	0.4	0.2	0.4
3.281	40	60	580	0.057	0.9	0.187	0.5	0.2	0.4
4.687	40	60	580	0.016	0.25	0.075	0.2	0.2	0.4

1.2.3.1. مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثانية

يبيّن الجدول 33 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثانية.

الجدول 33: التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثانية.

درجة حرارة المحلول بعد التبريد (°C)	درجة حرارة المحلول بعد التشعيع (°C)	الفترة الزمنية للتشعيع الميكروي (s)	MH ₂ O ₂ / M _{Mohr's salt}	أكريل أميد (g)
35	43	20	2.196	0.2
45	54	15		
43	55	10		
	63	15		
39	45	20	2.719	0.2
44	53	15		
41	52	10		
	58	15		
32	37	20	3.104	0.2
47	57	15		
43	52	10		
	61	15		
35	41	20	3.281	0.2
45	57	15		
48	60	10		
	65	15		
34	39	20	4.687	0.2
40	50	15		
44	53	10		
	62	15		

ثم تُنخل العينات للتخلص من الماء الزائد وتُجفّف بدرجة حرارة 50 °C.

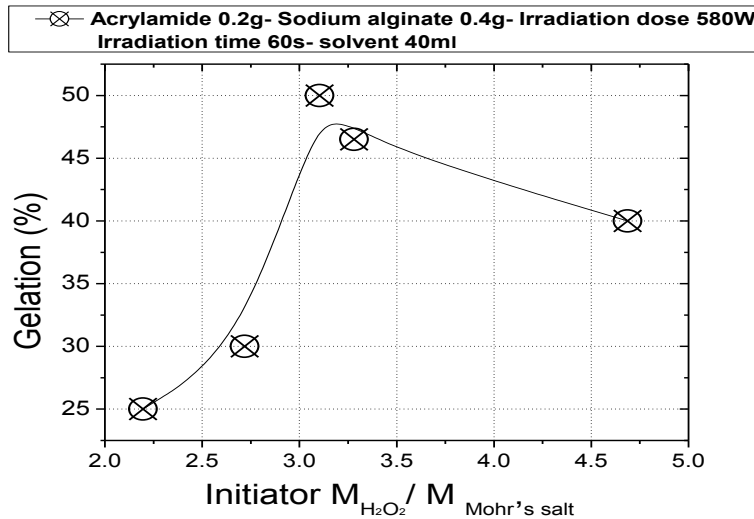
2.2.3.1. حساب نسب التجلتن العظمى $Gelation\%$ والانتاج الأعظمي $Maximum\ swelling\%$ لعينات السلسلة الثانية

يبيّن الجدول 34 أن نسبة التجلتن العظمى في السلسلة الثانية تساوي 50% وذلك عند إضافة 0.4 mL من الماء الأوكسجيني و 0.75 g من ملح مور لكن لم تنتج العينات.

الجدول 34: نسب تجلتن وانتاج عينات السلسلة الثانية.

S_{max} (%)	Gel (%)	W_E (g)	W_S (g)	W_0 (g)	$M_{H_2O_2} / M_{Mohr's\ salt}$	ملح مور (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)
0	25	0.01	0	0.04	2.196	0.8	0.3	0.2
0	30	0.003	0	0.01	2.719	1.5	0.7	0.2
0	50	0.005	0	0.01	3.104	0.75	0.4	0.2
0	46.51	0.02	0	0.043	3.281	0.9	0.5	0.2
0	40	0.004	0	0.01	4.687	0.25	0.2	0.2

يبيّن الشكل 27 ازدياد نسبة التجلتن بزيادة نسبة التراكيز المولية للماء الأوكسجيني وملح مور، وذلك حتى الوصول إلى قيمة عظمى 50% عند $M_{H_2O_2} / M_{Mohr's\ salt} = 3.104$ وبعد تجاوز هذه القيمة تنخفض نسبة التجلتن.



الشكل 27: منحنى نسب تجلتن عينات السلسلة الثانية بدلالة التركيز المولي للمبادر.

3.3.1. مُتثابِتات السلسلة الثالثة

في السلسلة الثالثة تم تغيير التركيز المولي للمبادر من 2.196 إلى 4.687 وتثبيت بقية المتثابِتات، بالمقابل تكون كتلة الأكريل أميد في عينات السلسلة الثالثة 0.3 g كما هو موضَّح في الجدول 35.

الجدول 35: مُتثابِتات عينات السلسلة الثالثة.

$M_{H_2O_2}/$ $M_{Mohr's\ salt}$	الماء المقطر (mL)	زمن التشعيع (s)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	التركيز المولي لملح مور $M_{Mohr's\ salt}$ (mol.L ⁻¹)	ملح مور (g)	التركيز المولي للماء الأوكسجيني $M_{H_2O_2}$ (mol.L ⁻¹)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)
2.196	40	60	580	0.051	0.8	0.112	0.3	0.3	0.4
2.719	40	60	580	0.096	1.5	0.261	0.7	0.3	0.4
3.104	40	60	580	0.048	0.75	0.149	0.4	0.3	0.4
3.281	40	60	580	0.057	0.9	0.187	0.5	0.3	0.4
4.687	40	60	580	0.016	0.25	0.075	0.2	0.3	0.4

1.3.3.1. مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثالثة

يبيِّن الجدول 36 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثالثة:

الجدول 36: التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الثالثة.

درجة حرارة المحلول بعد التبريد (°C)	درجة حرارة المحلول بعد التشعيع (°C)	الفترات الزمنية للتشعيع الميكروي (s)	$M_{H_2O_2}/$ $M_{Mohr's\ salt}$	أكريل أميد (g)
35	43	20	2.196	0.3
50	59	15		
52	58	10		
	67	15		
37	45	20	2.719	0.3
50	59	15		
51	59	10		
	64	15		
33	39	20	3.104	0.3
44	51	15		
45	57	10		
	64	15		

35	41	20	3.281	0.3
41	50	15		
43	53	10		
	58	15		
31	37	20	4.687	0.3
42	53	15		
42	56	10		
	62	15		

ثم تُنخل العينات للتخلص من الماء الزائد وتُجفَّف بدرجة حرارة 50 °C.

2.3.3.1 حساب نسب التجلتن العُظمى % Gelation والانتباج الأعظمى Maximum

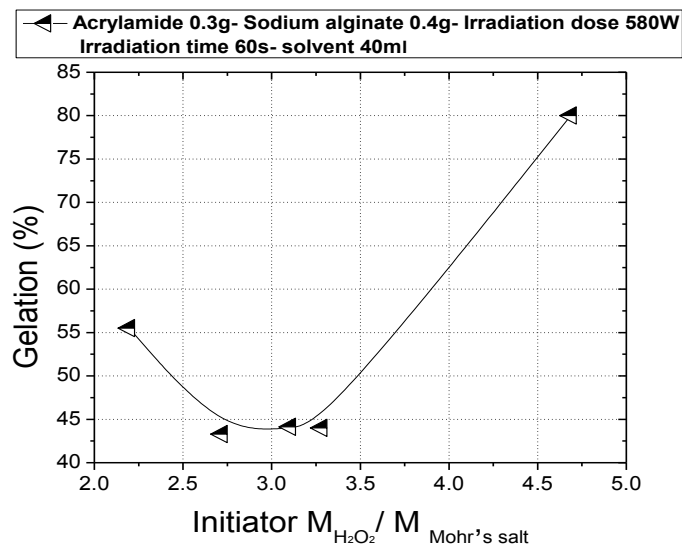
swelling% لعينات السلسلة الثالثة

يوضِّح الجدول 37 أن نسبة التجلتن العُظمى في السلسلة الثالثة تساوي 80% وذلك عند إضافة 0.2 mL من الماء الأوكسجيني و 0.25 g من ملح مور كما يُلاحظ عدم انتباج العينات.

الجدول 37: نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الثالثة.

S _{max} (%)	Gel (%)	W _E (g)	W _s (g)	W ₀ (g)	M _{H₂O₂} / M _{Mohr's salt}	ملح مور (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)
0	55.5	0.015	0	0.027	2.196	0.8	0.3	0.3
0	43.3	0.026	0	0.06	2.719	1.5	0.7	0.3
0	44.12	0.015	0	0.034	3.104	0.75	0.4	0.3
0	44	0.022	0	0.05	3.281	0.9	0.5	0.3
0	80	0.008	0	0.01	4.687	0.25	0.2	0.3

كما يُبيِّن الشكل 28 الوصول إلى قيمة عُظمى 80% عند $M_{H_2O_2}/M_{Mohr's\ salt} = 4.687$.



الشكل 28: منحنى نسب تجلن عينات السلسلة الثالثة بدلالة التركيز المولي للمبادر.

4.3.1. مُتثابِتات السلسلة الرابعة

تم تغيير التركيز المولي للمبادر من 2.196 إلى 4.687 وتثبيت بقية المتثابِتات في عينات السلسلة الرابعة، بالمقابل تكون كتلة الأكريل أميد 0.4 g كما هو موضَّح في الجدول 38.

الجدول 38: مُتثابِتات عينات السلسلة الرابعة.

$M_{H_2O_2} / M_{Mohr's\ salt}$	الماء المقطر (mL)	زمن التشعيع (s)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	التركيز المولي لملح مور $M_{Mohr's\ salt}$	ملح مور (g)	التركيز المولي للماء الأوكسجيني $M_{H_2O_2} (mol.L^{-1})$	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)
2.196	40	60	580	0.051	0.8	0.112	0.3	0.4	0.4
2.719	40	60	580	0.096	1.5	0.261	0.7	0.4	0.4
3.104	40	60	580	0.048	0.75	0.149	0.4	0.4	0.4
3.281	40	60	580	0.057	0.9	0.187	0.5	0.4	0.4
4.687	40	60	580	0.016	0.25	0.075	0.2	0.4	0.4

1.4.3.1. مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الرابعة

يبين الجدول 39 مراحل التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الرابعة.

الجدول 39: التشعيع الميكروي لعينات السلسلة الرابعة.

درجة حرارة المحلول بعد التبريد (°C)	درجة حرارة المحلول بعد التشعيع (°C)	الفترة الزمنية للتشعيع الميكروي (s)	MH ₂ O ₂ / M _{Mohr's salt}	أكريل أميد (g)
36	45	20	2.196	0.4
37	52	15		
43	51	10		
	65	15		
40	47	20	2.719	0.4
42	58	15		
40	52	10		
	56	15		
37	44	20	3.104	0.4
42	54	15		
42	51	10		
	64	15		
35	43	20	3.281	0.4
45	56	15		
40	60	10		
	58	15		
33	43	20	4.687	0.4
42	50	15		
40	56	10		
	60	15		

ثم تُنخل العينات للتخلص من الماء الزائد وتُجفّف بدرجة حرارة 50 °C.

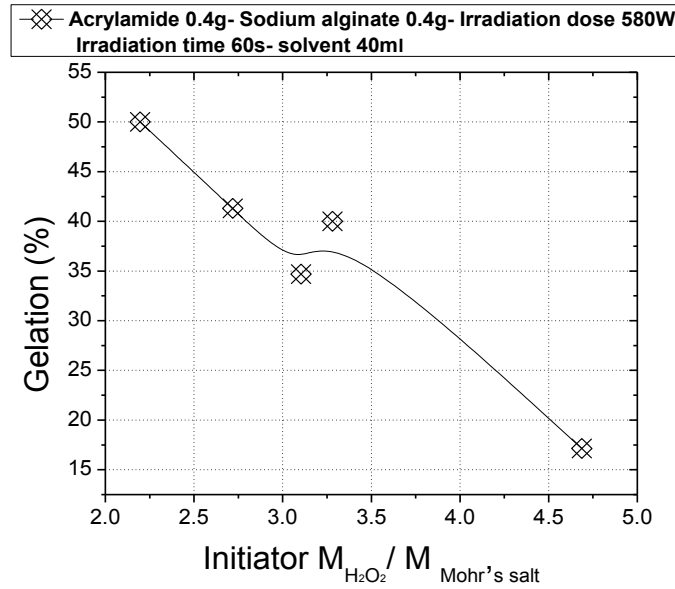
2.4.3.1. حساب نسب التجلتن العظمى % Gelation والانتاج الأعظمي % swelling Maximum لعينات السلسلة الرابعة

بيّن الجدول 40 أن نسبة التجلتن العظمى % 50 وذلك عند إضافة 0.3 mL من الماء الأوكسجيني و 0.8 g من ملح مور كما يُلاحظ عدم انتاج العينات.

الجدول 40: نسب تجلتن وانتاج عينات السلسلة الرابعة.

S _{max} (%)	Gel (%)	W _E (g)	W _S (g)	W ₀ (g)	M _{H₂O₂} / M _{Mohr's salt}	ملح مور (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)
0	50	0.028	0	0.056	2.196	0.8	0.3	0.4
0	41.3	0.019	0	0.046	2.719	1.5	0.7	0.4
0	34.69	0.017	0	0.049	3.104	0.75	0.4	0.4
0	40	0.02	0	0.05	3.281	0.9	0.5	0.4
0	17.14	0.006	0	0.035	4.687	0.25	0.2	0.4

ويبيّن الشكل 29 تناقص نسبة التجلتن بزيادة نسبة التراكيز المولية للماء الأوكسجيني وملح مور.



الشكل 29: منحنى نسب تجلتن عينات السلسلة الرابعة بدلالة التركيز المولي للمبادر.

5.3.1. مُتثابتات السلسلة الخامسة

تم تغيير التركيز المولي للمبادر من 2.196 إلى 4.687 في عينات هذه السلسلة وتثبيت بقية المتثابتات، بالمقابل تكون كتلة الأكريل أميد 0.5 g كما هو موضّح في الجدول 41.

الجدول 41: مُثابِتات عيِنات السلسِلة الخامِسة.

MH ₂ O ₂ / M _{Mohr's salt}	الماء المقطر (mL)	زمن التشعيع (s)	استطاعة الأشعة الميكروية (W)	التركيز المولي لملح مور M _{Mohr,s salt} (mol.L ⁻)	ملح مور (g)	التركيز المولي للماء الأوكسجيني M _{H₂O₂} (mol.L ⁻)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)	ألجينات الصوديوم (g)
2.196	40	60	580	0.051	0.8	0.112	0.3	0.5	0.4
2.719	40	60	580	0.096	1.5	0.261	0.7	0.5	0.4
3.104	40	60	580	0.048	0.75	0.149	0.4	0.5	0.4
3.281	40	60	580	0.057	0.9	0.187	0.5	0.5	0.4
4.687	40	60	580	0.016	0.25	0.075	0.2	0.5	0.4

1.5.3.1. مراحل التشعيع الميكروبي لعيِنات السلسِلة الخامِسة

يبيِّن الجدول 42 مراحل التشعيع الميكروبي لعيِنات السلسِلة الخامِسة.

الجدول 42: التشعيع الميكروبي لعيِنات السلسِلة الخامِسة.

درجة حرارة المحلل بعد التبريد (°C)	درجة حرارة المحلول بعد التشعيع (°C)	الفترة الزمنية للتشعيع الميكروبي (s)	MH ₂ O ₂ / M _{Mohr's salt}	أكريل أميد (g)
37	45	20	2.196	0.5
47	57	15		
43	58	10		
	62	15		
42	60	20	2.719	0.5
45	62	15		
42	54	10		
	58	15		
32	42	20	3.104	0.5
40	51	15		
43	50	10		
	69	15		
40	52	20	3.281	0.5
47	57	15		
40	55	10		

	62	15		
39	45	20	4.687	0.5
45	54	15		
44	56	10		
	61	15		

ثم تُنخل العينات للتخلص من الماء الزائد وتُجفّف بدرجة حرارة 50 °C.

2.5.3.1. حساب نسب التجلتن العظمى % Gelation والانتباج الأعظمى % swelling

Maximum لعينات السلسلة الخامسة

يبيّن الجدول 43 أن نسبة التجلتن العظمى 66.67% وذلك عند إضافة 0.5 mL من الماء الأوكسجيني و 0.9 g ملح مور كما يُلاحظ عدم انتباج العينات.

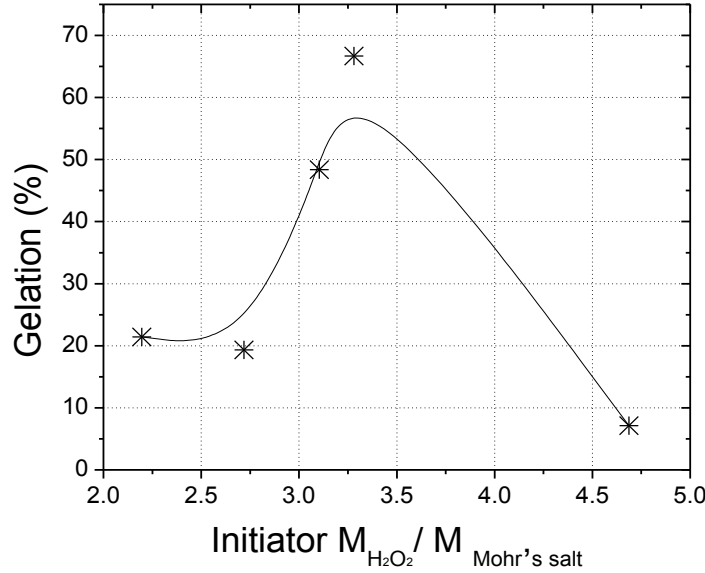
الجدول 43: نسب تجلتن وانتباج عينات السلسلة الخامسة.

S _{max} (%)	Gel (%)	W _E (g)	W _S (g)	W ₀ (g)	M _{H₂O₂} / M _{Mohr's salt}	ملح مور (g)	الماء الأوكسجيني (mL)	أكريل أميد (g)
0	21.43	0.003	0	0.014	2.196	0.8	0.3	0.5
0	19.35	0.006	0	0.031	2.719	1.5	0.7	0.5
0	48.39	0.015	0	0.031	3.104	0.75	0.4	0.5
0	66.67	0.028	0	0.042	3.281	0.9	0.5	0.5
0	7.14	0.002	0	0.028	4.687	0.25	0.2	0.5

يبيّن الشكل 30 تزايد نسبة التجلتن بزيادة نسبة التراكيز المولية للماء الأوكسجيني وملح مور حتى تصل إلى قيمة عظمى 66.67% عند $M_{H_2O_2} / M_{Mohr's\ salt} = 3.281$ وبعد تجاوز هذه القيمة تتناقص نسبة التجلتن.

وهكذا لوحظ تأثير كتلة الأكريل أميد والتركيز المولي للمبادر على نسب تجلتن العينات، وكانت نسبة التجلتن العظمى بين العينات تساوي 80% والتي توافق المتشاببات المثلى لتحضير البوليمير المطعم.

* Acrylamide 0.5g- Sodium alginate 0.4g- Irradiation dose 580W
Irradiation time 60s- solvent 40ml

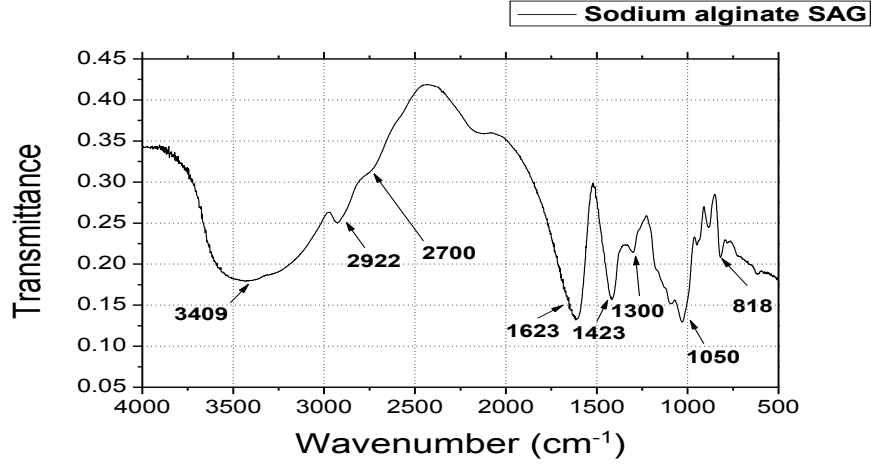


الشكل 30: منحنى نسب تجلتن عينات السلسلة الخامسة بدلالة التركيز المولي للمبادر. وهكذا كانت الممتثابتات المثلى لتحضير البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ موافقة لنسبة التجلتن العظمى 80%.

2. التوصيف البنيوي والمورفولوجي

1.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier-transform infrared spectroscopy

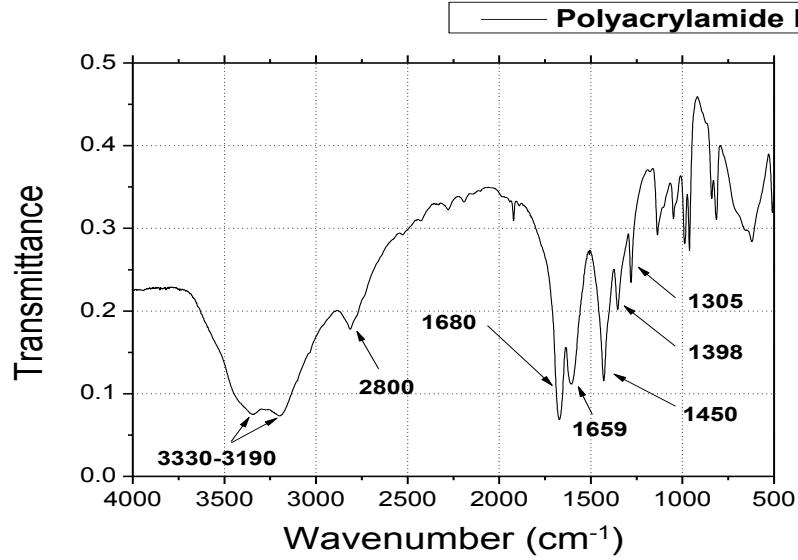
- يبين الشكل 31 طيف الأشعة تحت الحمراء لألجينات الصوديوم SAG الذي يوضح القمم التالية:
- قمة عريضة موافقة لامتطاط الزمرة -OH عند 3409 cm^{-1} وقمة متوسطة عند 1300 cm^{-1} موافقة لإخفاء زمرة O-H.
 - قمتان عند 2700 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} موافقتين للامتطاط المتناظر وغير المتناظر لزمرة -CH₂.
 - قمة متوسطة عند 1423 cm^{-1} ناتجة عن تداخل قمتين، الأولى موافقة لإخفاء زمرة -CH₂ والأخرى توافق الامتطاط غير المتناظر لزمرة C=O في الكربوكسييلات بينما القمة عند 1623 cm^{-1} توافق الامتطاط المتناظر لزمرة C=O في الكربوكسييلات.
 - توافق القمة في المجال 1050 cm^{-1} امتطاط زمرة C-O في البنية الحلقية لجزيئة الغلوكوز أما القمة عند 818 cm^{-1} توافق امتطاط Na-O.



الشكل 31: طيف الأشعة تحت الحمراء لألجينات الصوديوم SAG.

أما في الشكل 32 الممثل لطيف الأشعة تحت الحمراء لبولي الأكريل أميد PAAM، نلاحظ القمم التالية:

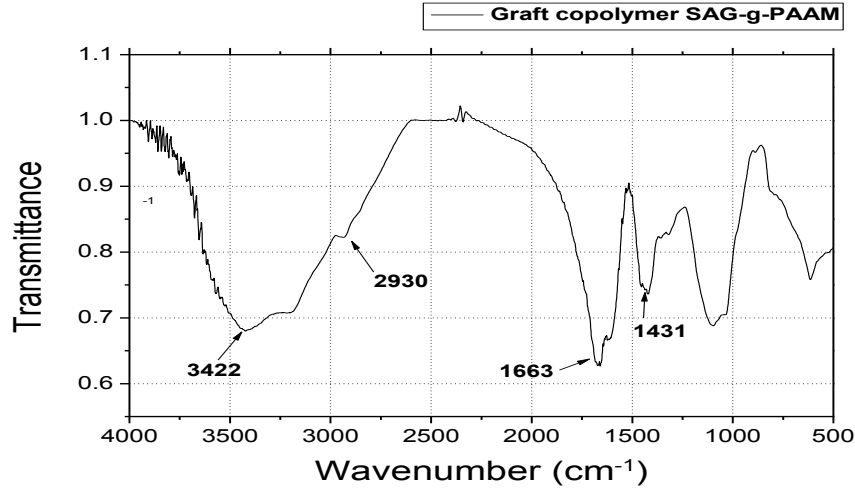
- قمتان عند 3330 و 3190 cm^{-1} توافقان امتطاط N-H في الأميد الأولي.
- ظهور قمتين عند 1680 و 1659 cm^{-1} نتيجة وجود $\text{C}=\text{O}$ لزمرة الأميد وانحناء N-H على الترتيب.
- قمتان عند 2800 و 1398 cm^{-1} توافقان امتطاط C-H و C-N على الترتيب.
- قمتان عند 1450 و 1305 cm^{-1} توافقان اهتزازات CH_2 - داخل وخارج مستوي الرابطتين على الترتيب CH_2 -scissoring و CH_2 -twisting [17].



الشكل 32: طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي الأكريل أميد PAAM.

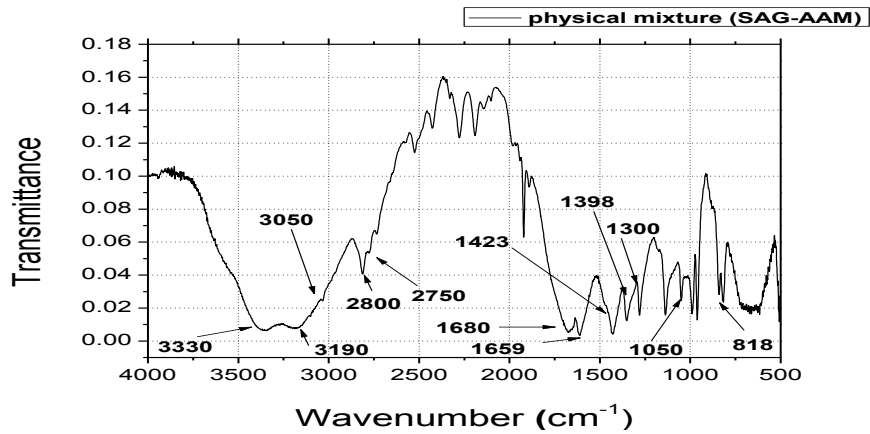
يبين الشكل 33 طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المطعم SAG-g-PAAM حيث نلاحظ انزياح جميع القمم المتعلقة بطيفي SAG و PAAM؛ إذ أن قمتي امتطاط -NH التي كانت عند 3330 cm^{-1} و 3190 cm^{-1} في طيف PAAM قد انحجبت بالقمة العريضة الموافقة لامتطاط -OH في ألجينات الصوديوم مما أدى إلى تداخل القمم عند 3422 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم، كما أن انزياح قمة -OH إلى 3409 cm^{-1} في طيف SAG يدل على مشاركة زمر -OH في تفاعل التطعيم.

كذلك انزاحت قمة الامتطاط غير المتناظر لزمرة COO^- نحو 1431 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم مقارنةً مع موقعها عند 1423 cm^{-1} في طيف SAG ويُعزى ذلك إلى وجود زمرة C-N في -CONH_2 . وبالمقارنة مع قمة الامتطاط المتناظر لزمرة COO^- في SAG عند 1623 cm^{-1} فإن هذه القمة انزاحت إلى 1663 cm^{-1} في طيف البوليمير المطعم، بالإضافة إلى تناقص قمة انحناء -OH عند 1300 cm^{-1} وظهور قمة عند 2930 cm^{-1} الموافقة لامتطاط C-H في PAAM وكل ماسبق يعد مؤشراً على تطعيم PAAM على SAG.



الشكل 33: طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المطعم SAG-g-PAAM.

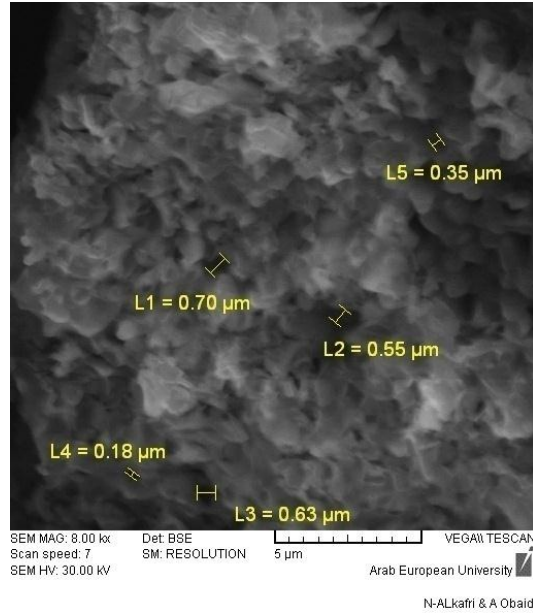
أما في الشكل 34 نلاحظ طيف الأشعة تحت الحمراء لمزيج فيزيائي من الأكريل أميد وأجينات الصوديوم الذي يبيّن عدم حدوث الانزياحات التي حصلت في طيف البوليمير المطعم وهذا مؤشر على تطعيم PAAM على SAG في طيف البوليمير المطعم، وعلى أن إجرائية التطعيم تتضمن تفاعلاً وارتباطاً كيميائياً وليس مجرد عملية مزج أو خلط.



الشكل 34: طيف الأشعة تحت الحمراء لمزيج فيزيائي من الأكريل أميد وأجينات الصوديوم.

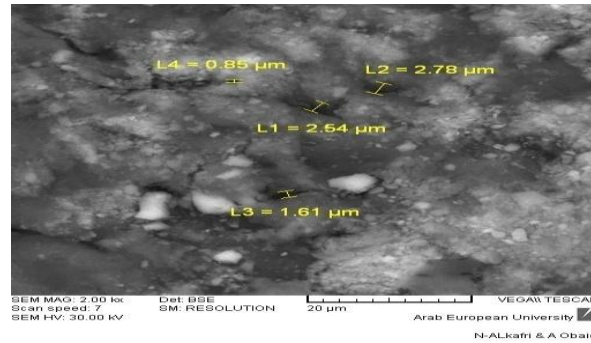
2.2. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning electron microscopy

تم التوصيف المورفولوجي بالمجهر الإلكتروني الماسح للبوليميرين $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ و $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$ وذلك لدراسة أقطار المسام، فبالنسبة للبوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ يبيّن الشكل 35 أقطار المسام وفق تكبير 8000 مرة حيث لوحظ أنها تتراوح بين $0.18-0.70 \mu m$.



الشكل 35: البنية المسامية في البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}.

بينما تزداد أقطار المسامات في البوليمير (SAG-g-PAAM)_{KPS} كما في الشكل 36 إذ تتراوح أقطار المسامات بين 0.85-2.78 μm.



الشكل 36: البنية المسامية في البوليمير المطعم (SAG-g-PAAM)_{KPS}.

3. التوصيف الوظيفي

دُرست فعالية البوليميرات المتحللتنة لإزالة أيونات المعادن الثقيلة وصبغ أزرق الميتيلين وفق آلية الامتزاز بينما دُرست فعالية البوليميرات المنحلة لإزالة صبغ أزرق الميتيلين وفق آلية تَحْتَرُ-تَنْدُف.

1.3. دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة الأيونات المعدنية الثقيلة بآلية الامتزاز

دُرست فعالية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة من محاليل نترات الكادميوم الثنائي وكلور الكروم الثلاثي وكلور النيكل الثنائي وكلور الرصاص الثنائي وأوكسيد الزئبق الثنائي كلاً على حدى، كما دُرست انتقائية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ للأيونات السابقة في مزيج لها.

1.1.3. دراسة فعالية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ لامتزاز الأيونات المعدنية الثقيلة

دُرست فعالية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ لامتزاز كل أيون وتبين أن سعة الامتزاز العظمى هي لأيون الرصاص كما في الجدول 44، ويفسر ذلك بالحجم الكبير لأيون الرصاص الذي يؤدي إلى تشكيل عدد كبير من الروابط التساندية مع البوليمير المطعم ومن ثمَّ زيادة استقرار المعقد المتشكل للبوليمير وأيون الرصاص.

الجدول 44: نتائج التحليل بواسطة جهاز الامتصاص الذري للأيونات المعدنية الثقيلة.

الأيون	تركيز الأيون قبل إضافة البوليمير C_0 (ppm)	تركيز الأيون بعد إضافة البوليمير C (ppm)	الكتلة الجزيئية للأيون M_W (g/mol)	q (mg/g) سعة الامتزاز	q / M_W (mmol/g)
Cd^{+2}	36.3	20.77	112.4	38.82	0.34
Pb^{+2}	70.98	5.06	207.2	164.8	0.79
Hg^{+2}	66	7.2	200.59	147	0.73
Cr^{+3}	19.62	6.55	52	32.67	0.63
Ni^{+2}	22.29	19.45	58.69	7.1	0.12

1.1.1.3. دراسة انتقائية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ للأيونات بالنسبة لبعضها

دُرست انتقائية البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ لكل أيون بوجوده مع الأيونات الأخرى إذ لوحظ أن سعة الامتزاز العظمى هي لأيون الرصاص كما في الجدول 45 .

الجدول 45: نتائج التحليل بواسطة جهاز الامتصاص الذري لمزيج الأيونات المعدنية الثقيلة.

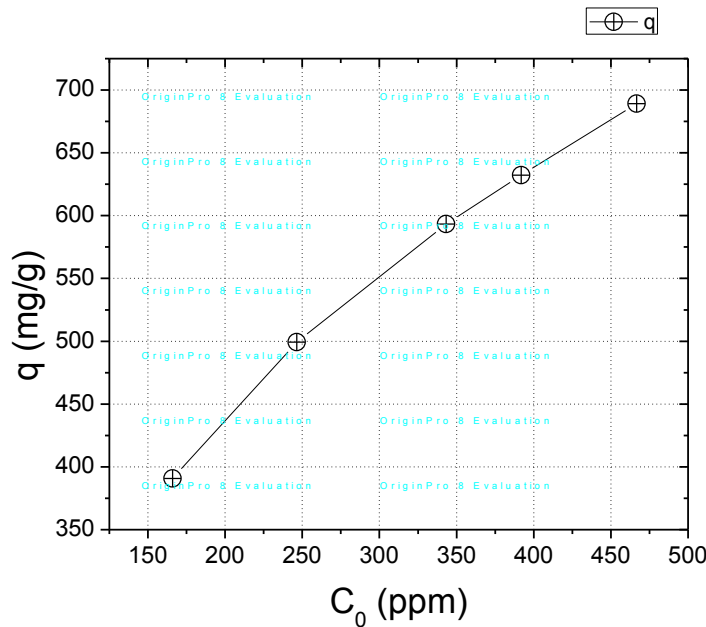
الأيون في المزيج	تركيز الأيون قبل إضافة البوليمير C_0 (ppm)	تركيز الأيون بعد إضافة البوليمير	الكتلة الجزيئية للأيون M_W (g/mol)	q (mg/g) سعة الامتزاز	q / M_W (mmol/g)
Cd^{+2}	6.57	4.70	112.4	4.67	0.04
Pb^{+2}	19.71	0.57	207.2	47.85	0.23
Hg^{+2}	16.4	3	200.59	33.5	0.17
Cr^{+3}	2.56	1.35	52	3.02	0.06
Ni^{+2}	4.92	3.95	58.69	2.42	0.04

2.1.1.3. دراسة حد إشباع البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} بالنسبة لأيون الرصاص

لمعرفة حد إشباع البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)} بالنسبة لأيون الرصاص، دُرست فعالية هذا البوليمير لإزالة تراكيز عالية من أيون الرصاص حتى بلوغ حد الإشباع من هذا الأيون. حيث يبيّن الشكل 37 ازدياد سعة الامتزاز بزيادة التركيز البدائي لأيون الرصاص وذلك حتى الوصول لحد الإشباع بامتزاز 3.33 mmol/g والموافق للتركيز البدائي 466.76 ppm لأيون الرصاص كما في الجدول 46.

الجدول 46: نتائج التحليل بواسطة جهاز الامتصاص الذري لسلسلة أيون الرصاص.

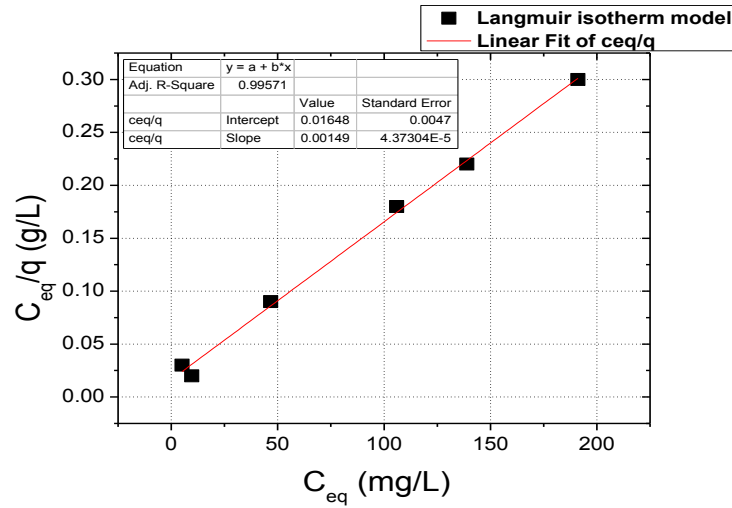
q/ M _w (mmol/g)	q (mg/g) سعة الامتزاز	الكتلة الجزيئية لأيون الرصاص M _w (g/mol)	تركيز أيون الرصاص بعد إضافة البوليمير (ppm) C	تركيز أيون الرصاص قبل إضافة البوليمير (ppm) C ₀	تركيز كلور الرصاص (ppm)
1.89	390.8	207.2	9.68	166	200
2.41	499.4	207.2	46.70	246.46	300
2.86	593.32	207.2	105.98	343.31	400
3.05	632.22	207.2	138.91	391.80	500
3.33	689.2	207.2	191.08	466.76	600



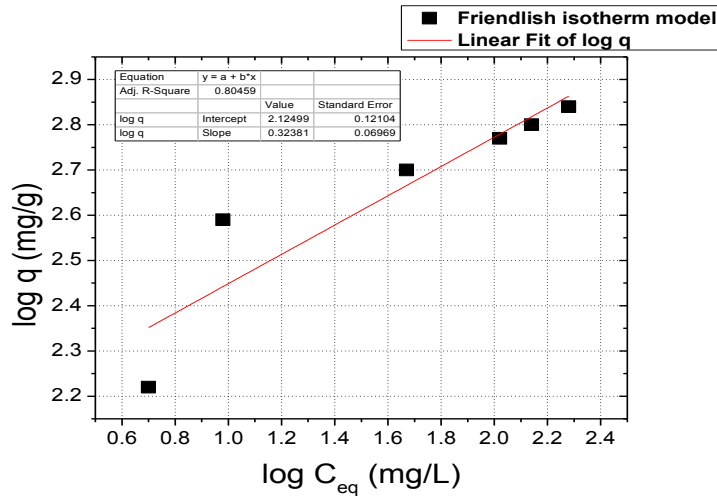
الشكل 37: سعة امتزاز أيون الرصاص بدلالة تركيزه البدائي.

3.1.1.3. دراسة نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش)

بمقارنة معامل الترابط R^2 لمنحنيات لانغومير وفريندليش الواضحة في الأشكال (38,39) على الترتيب، نستنتج أن امتزاز أيون الرصاص يكون وفق نموذج لانغومير لأن معامل الترابط قريب جداً من الواحد $R^2 = 0.99571$ ؛ والذي يعني امتزازاً وحيد الطبقة متجانساً ومتكافئاً طاقياً. كما لوحظ أن قيمة q_{max} النظرية (671.14 mg/g) والواردة في الجدول 47 توافقت تقريباً القيمة التجريبية (689.2 mg/g) كما في الجدول 46.



الشكل 38: منحنى لانغومير لأيون الرصاص.



الشكل 39: منحنى فريندليش لأيون الرصاص.

الجدول 47: قيم مُعاملات معادلتى لانغومير وفريندليش.

معامل عدم التجانس n	ثابت فريندليش K_f	سعة الامتزاز العظمى q_{max} (mg/g)	ثابت لانغومير b	معامل الترابط R²	النموذج
-	-	671.14	0.09	0.99571	لانغومير
3.09	133.35	-	-	0.80459	فريندليش

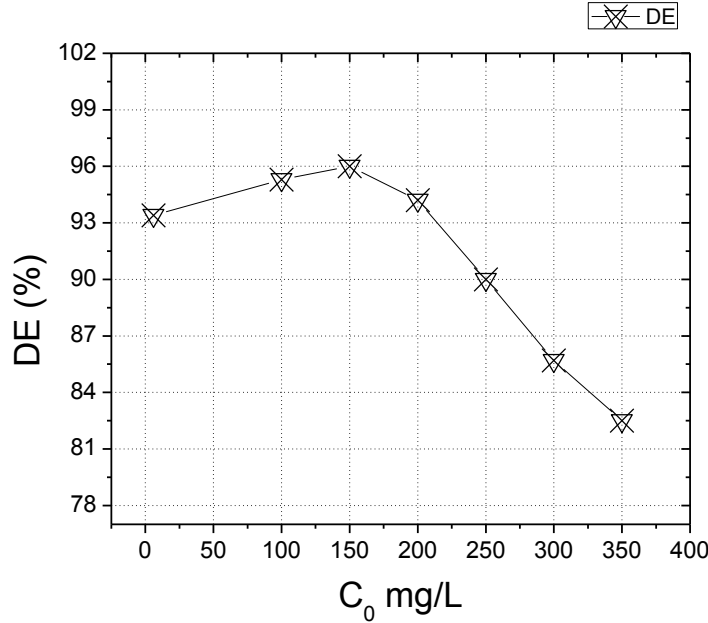
2.1.3. دراسة فعالية البوليمير المطعم لإزالة صباغ أزرق الميتيلين بآلية الامتزاز

أستخدم البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$ لإزالة صباغ أزرق الميتيلين بآلية الامتزاز وذلك وفق المثبتات المثلى، حيث أُزيل صباغ أزرق الميتيلين بنسبة %74.63 لكن تعد هذه النسبة منخفضة جداً لإزالة 6ppm من الصباغ. لذا أستخدم البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$ لإزالة صباغ أزرق الميتيلين بآلية الامتزاز ووفق المثبتات المثلى أيضاً حيث أزال الصباغ بنسبة أعلى %93.4 كما هو موضَّح في الجدول 48؛ وهذا يعكس أهمية انتاج البوليمير لإزالة صباغ أزرق الميتيلين حيث أدى استخدام المبادر KPS إلى انتاج البوليمير بنسبة %422 إضافةً إلى ازدياد أقطار مسامات البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$ مقارنةً مع البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)}$.

الجدول 48: نتائج إزالة صباغ أزرق الميتيلين باستخدام البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$.

q (mg/g)	$((M_1-M_2)/M_1) * 100\%$ نسبة الإزالة المئوية	ميلي مولات الصباغ بعد إضافة البوليمير (mmol/g)	تركيز الصباغ بعد إضافة البوليمير (ppm) C	الإمتصاصية بعد إضافة البوليمير	ميلي مولات الصباغ قبل إضافة البوليمير (mmol/g) M ₁	تركيز الصباغ قبل إضافة البوليمير (ppm) C ₀
14.2	93.4	0.62 E-04	0.32	0.08	9.38 E-04	6

لذا أستخدم البوليمير $(SAG-g-PAAM)_{KPS}$ لامتزاز تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين، إذ لوحظ ازدياد فعالية إزالة الصباغ إلى %96 عند التركيز 150 ppm للصباغ ثم تناقص فعالية الإزالة عند تراكيز أعلى من 150 ppm كما هو موضَّح في الشكل 40.

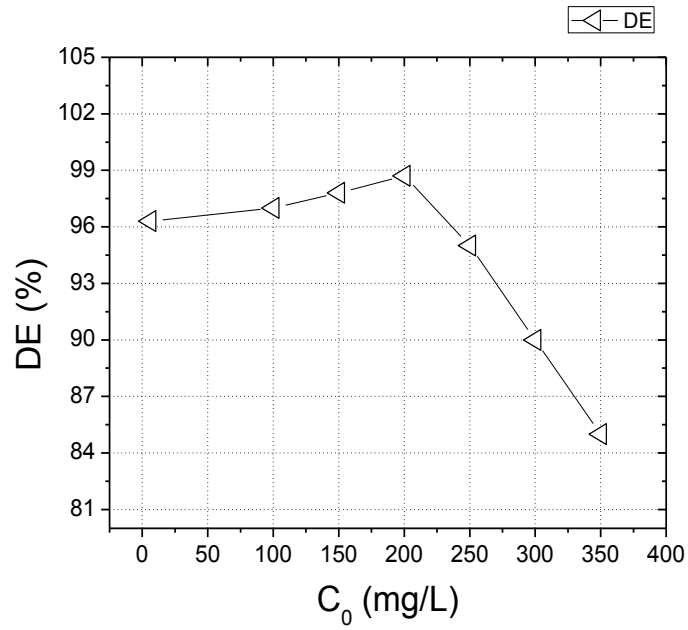


الشكل 40: فعالية إزالة تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين باستخدام البوليمير (SAG-g-PAAM)_{KPS}.

2.3. دراسة فعالية البوليميرين (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)-pH=12} و (SAG-g-PAAM)_{Fenton(2)-pH=7}

لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تَحْتَرُّ - تَنْدُف

أستخدم البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(1)-pH=12} لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وذلك بألية تَحْتَرُّ - تَنْدُف وفق المِثَابَات المِثَالِي؛ حيث أزال الصباغ بنسبة 95.4%. لكن هذا البوليمير ينحل عند pH=12 لذا كان لابد من دراسة آلية تَحْتَرُّ - تَنْدُف باستخدام البوليمير المطعَّم (SAG-g-PAAM)_{Fenton(2)-pH=7} كونه ينحل عند pH=7 الذي يوافق الوسط المعتدل للماء، حيث أزال صباغ أزرق الميتيلين بنسبة 96.3% عند المِثَابَات المِثَالِي لألية تَحْتَرُّ - تَنْدُف. كذلك أستخدم البوليمير (SAG-g-PAAM)_{Fenton(2)-pH=7} لإزالة تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين حيث لوحظ في الشكل 41 ازدياد فعالية إزالة الصباغ بزيادة تركيز الصباغ، حيث توافق الفعالية العُظْمَى لإزالة الصباغ 98.7% عند التركيز 200 ppm ثم تتناقص فعالية إزالة الصباغ بزيادة التركيز عن 200 ppm، ويبيِّن الشكل 42 الندف المتشكِّلة عن آلية تَحْتَرُّ - تَنْدُف. كما جرى التحري عن تركيز الأيونات بواسطة جهاز الامتصاص الذري لتحديد التركيز المتبقي من أيونات الكلور والحديد إذ تبين أن التركيز المتبقي من أيونات الكلور 0.3 ppm والتركيز المتبقي من أيونات الحديد 0.1 ppm وتعد التراكيز المتبقية في الماء ضمن الحدود المسموح بها.



الشكل 41: فعالية إزالة تراكيز عالية من صبغ أزرق الميتيلين وفق آلية تَحْتَر-تندُف.



الشكل 42: الندف الناتجة عن آلية تَحْتَر-تندُف.

الفصل الرابع: الخاتمة وآفاق العمل

الخاتمة

جرى في هذا العمل تحضير بوليمير تشاركي مطعم (ألجينات الصوديوم-بولي الأكريل أميد) باستخدام كاشف فينتون (الماء أوكسجيني وملح مور) كمبادر وبطريقة التشعيع الميكروي، حيث حضر البوليمير وفق الميثاببات المثلى لألجينات الصوديوم والأكريل أميد والماء الأوكسجيني وملح مور إضافة إلى زمن واستطاعة التشعيع الميكروي؛ إذ تمت أمثلة الميثاببات تبعاً لنسبة التحلتن العظمى والتي توافقت نسبة التطعيم العظمى للبوليمير. وكانت نسبة التحلتن العظمى 80% والموافقة لـ 0.4 g ألجينات صوديوم و 0.3 g أكريل أميد و 0.2 mL ماء أوكسجيني و 0.25 g ملح مور حيث أن حجم الماء المقطر 40 mL واستطاعة التشعيع الميكروي 580 W وزمن التشعيع الميكروي 60 s، وهي الميثاببات المثلى لتحضير البوليمير المطعم. كما تم التوصيف الوظيفي للبوليمير المطعم باستخدام مطيافية FTIR والتأكد من التطعيم من خلال ظهور الزمر الوظيفية المميّزة له ومقارنتها مع طيقي كل من ألجينات الصوديوم وبولي الأكريل أميد إضافة إلى طيف مزيج فيزيائي من ألجينات الصوديوم والأكريل أميد لتأكيد حدوث التطعيم. إضافة للتوصيف المورفولوجي للبوليمير المطعم باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM حيث أظهرت دراسة البنية المسامية للبوليمير أن أقطار المسامات تتراوح بين 0.18-0.70 μm . وتم اختبار فعالية البوليمير المطعم لامتناز الأيونات المعدنية الثقيلة (الكاديوم، الكروم، النيكل، الرصاص، الزئبق) حيث كانت الإزالة العظمى لأيون الرصاص 0.79 mmol/g وفُسّر ذلك بكون حجم أيون الرصاص الذي أدى إلى عدد تساندي كبير مع البوليمير ومن ثمّ زيادة استقرار المعقد. كما دُرست انتقائية هذا البوليمير لإزالة كل أيون بالنسبة للأيونات الأخرى؛ حيث كانت أيضاً الإزالة العظمى لأيون الرصاص. ونتيجة لذلك تم دراسة حد إشباع البوليمير بالنسبة لهذا الأيون وذلك بتحضير سلسلة لتراكيز عالية من أيون الرصاص، حيث لوحظ ازدياد امتزاز أيون الرصاص بزيادة تركيزه حتى إشباع البوليمير بامتزاز 3.33 mmol/g من أيون الرصاص. ثم دُرست نماذج تساوي الحرارة (لانغومير وفريندليش) وذلك لتحديد آلية الامتناز، إذ كان معامل الترابط في منحني لانغومير قريباً جداً من الواحد $R^2 = 0.99571$ لذا يكون الامتناز وفق نموذج لانغومير والذي يعني الامتناز في طبقة واحدة متجانسة السماكة ومتكافئة طاقياً. إضافة إلى دراسة فعالية البوليمير السابق لامتناز صبغ أزرق الميتيلين وذلك وفق الميثاببات المثلى (pH الوسط، درجة الحرارة، كتلة البوليمير، سرعة وزمن المزج)، حيث دُرست تأثير كل مُثاببات على نسبة إزالة الصبغ ولوحظ عند دراسة تأثير pH الوسط انخفاض نسبة إزالة الصبغ في الوسط الحمضي القوي (pH=2) بسبب تهرن الزمر الأنيونية في البوليمير المطعم؛ وفُسّر ذلك بأن أيونات الوسط الحمضي H^+ تُنافس صبغ أزرق الميتيلين الكاتيوني على الارتباط مع الزمر الأنيونية للبوليمير المطعم ومن ثمّ تنخفض نسبة

الزمر الوظيفية في البوليمير لذا تنخفض نسبة إزالة الصباغ، إذ أُزيل الصباغ بأعلى نسبة في الوسط pH=9. كما لوحظ تأثير سرعة المزج على نسبة إزالة الصباغ إذ أن سرعة المزج المنخفضة جداً أو المرتفعة جداً تؤثر بشكل سلبي على نسبة إزالة الصباغ لعدم القدرة على تشكيل روابط متينة بين البوليمير والصباغ، وكانت نسبة الإزالة العظمى عند سرعة المزج 400 rpm.

إضافةً إلى تأثير زمن المزج على نسبة إزالة الصباغ إذ لا بدّ من تحديد زمن كافي لتشكيل أكبر عدد من الروابط بين البوليمير والصباغ، حيث لوحظ ازدياد نسبة إزالة الصباغ بزيادة زمن المزج لتبلغ القيمة العظمى بالمزج لمدة 120 min. كما أثّرت درجة الحرارة على نسبة إزالة الصباغ إذ تنخفض نسبة إزالة الصباغ بزيادة درجة الحرارة، وفُسّر ذلك بزيادة الطاقة الحركية لجزيئات الصباغ مما يقلّل فرص امتزازها على البوليمير. وهكذا أُزيل الصباغ بأعلى نسبة 74.63% عند المثاببات المثلى والموافقة لتركيز 6 ppm من الصباغ عند pH=9 حيث أن حجم محلول الصباغ 50 mL وبإضافة 0.02 g من البوليمير المطعم والمزج بسرعة 400 rpm لمدة 120 min عند درجة الحرارة 25 °C.

كما تم تحسين أداء البوليمير المطعم لامتزاز صباغ أزرق الميتيلين وذلك باستخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم في تحضير البوليمير المطعم بدلاً من كاشف فينتون؛ إذ أُضيف بيرسلفات البوتاسيوم بنفس التركيز المولي الأمثل للماء الأوكسجيني مع تثبيت المثاببات الأخرى وفق القيم المثلى لتحضير البوليمير المطعم وهي 0.4g أجلينات صوديوم و 0.3 g أكريل أميد و 0.81 g من بيرسلفات البوتاسيوم حيث أن حجم الماء المقطر 40mL واستطاعة التشعيع الميكروي 580 W وزمن التشعيع الميكروي 60 s. ودُرست فعالية هذا البوليمير لإزالة صباغ أزرق الميتيلين عند المثاببات المثلى لإزالة الصباغ إذ أزاله بنسبة 93.4% وهي أعلى من 74.63% الناتجة عن البوليمير المحضّر بكاشف فينتون؛ ولوحظ أن استخدام المبادر بيرسلفات البوتاسيوم أدى إلى انتاج البوليمير المطعم بنسبة 422% في حين أن البوليمير المحضّر بكاشف فينتون لم ينتج ويدل ذلك على أهمية انتاج البوليمير لإزالة صباغ أزرق الميتيلين.

كما تم توصيف البوليمير السابق بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM وبيّنت الدراسة أن أقطار المسام في هذا البوليمير تتراوح بين 0.85–2.78 μm ، وبالمقارنة مع أقطار المسام في البوليمير المحضّر باستخدام كاشف فينتون والتي تتراوح بين 0.18–0.70 μm تبينّ ازدياد أقطار مسام البوليمير باستخدام المبادر KPS، وهذا أيضاً يفسّر امتزازه لصباغ أزرق الميتيلين بنسبة أعلى مقارنةً مع البوليمير المطعم باستخدام كاشف فينتون. لذا دُرست فعالية البوليمير المحضّر بـ KPS لامتزاز تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين حيث لوحظ في البداية ازدياد فعالية إزالة الصباغ بزيادة التركيز البدائي للصباغ حتى الوصول إلى القيمة العظمى 96% للإزالة عند 150 ppm ثم تتناقص فعالية إزالة الصباغ بعد تجاوز هذا التركيز.

إضافةً إلى دراسة آلية تخرُّب-تندُّف للبوليمير المحضَّر بكاشف فينتون والمنحل عند pH=12 وذلك لإزالة صباغ أزرق الميتيلين، حيث تم تحديد المثاببات المثلى لهذه الآلية والتي تتضمن كتلة المندَّف (كلور الحديد) 0.02 g ودرجة الحرارة 25 °C وسرعة المزج 0 rpm وزمن المزج 120 min وكتلة البوليمير 0.06 g حيث أزال الصباغ بنسبة 95.4%. كما حُضِّر البوليمير بكاشف فينتون مع تخفيض استطاعة التشعيع الميكروي من 580 W إلى 145 W لجعله ينحل في الوسط المعتدل للماء (pH=7) ودُرست فعاليته لإزالة صباغ أزرق الميتيلين وفق آلية تخرُّب-تندُّف حيث أزال الصباغ بنسبة 96.3%. لذا دُرست فعالية البوليمير السابق لإزالة تراكيز عالية من صباغ أزرق الميتيلين ولوحظ ازدياد فعالية إزالة الصباغ مع ازدياد التركيز البدائي للصباغ إلى أن تصل فعالية الإزالة قيمتها العُظمى 98.7% عند التركيز 200 ppm حيث تتناقص فعالية الإزالة بعد تجاوز هذا التركيز. كما حُدِّد التركيز المتبقي في المياه لكل من أيونات الكلور والحديد وتبيَّن أنها ضمن الحدود المسموح بها.

آفاق العمل

يمكن تحسين نتائج هذا العمل والانتقال أيضاً إلى مشاريع وتطبيقات أخرى، وذلك من خلال العمل على:

- تحضير بوليميرات تشاركية مطعَّمة باستخدام ركائز سكرية جديدة مثل الكيتوزان والأميلوبكتين والأميلوز والنشاء وكربوكسي ميتيل السيليلوز.
- استخدام مونوميرات جديدة للتطعيم مثل حمض الأكرليك و 2- أكريل أميدو-2- ميثيل بروبان حمض السلفونيك إضافةً إلى استخدام أكثر من مونومير في التطعيم.
- استخدام مبادرات جديدة للتطعيم مثل أيون السيريوم.
- استخدام آليات تشعيع جديدة مثل التشعيع بأشعة غاما ودراسة أثرها على التطعيم مقارنةً مع التشعيع الميكروي.
- دراسة فعالية البوليميرات المطعَّمة لإزالة أصبغة أنيونية مثل صباغ برتقالي الميتيل إضافةً إلى دراسة انتقائيتها للأيونات المعدنية الثقيلة.
- دراسة فعالية البوليميرات المطعَّمة لإزالة الفينولات.
- تطبيق ميداني للبوليميرات المحضرة في معالجة مياه صرف صحي.

المراجع

1. Mukhlsh. M, Khan. M, Islam. A; Removal of reactive dye from aqueous solution using coagulation/flocculation coupled with adsorption on papaya leaf ; Journal of mechanical engineering and sciences ,Volume 10, Issue 1, 1884-1894, 2016.
2. Torres. L, Belloc. C, Vaca. M; Coagulation/flocculation process applied to wastewaters generated in hydrocarbon-contaminated soil washing: Interactions among coagulant and flocculant concentrations and pH value; Journal of environmental science and health part A ,Volume 44, Issue 13, 1449-56, 2009.
3. Adejumo. A, Babatunde. O, Abimbola. P; Water pollution: Effects, prevention, and climatic impact; Intech open science - open minds, 33-54, 2018.
4. Lee. J-W, Choi. S-P, Thiruvengkatachari. R; Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes; Dyes and pigments, Volume 69, Issue 3, 196-203, 2006.
5. Muruganandam. L, Kumar. M, Jena. A; Treatment of waste water by coagulation and flocculation using biomaterials; Materials science and engineering, Volume 263, Issue 3, 1-11, 2017.
6. Fosso-Kankeu. E, Webster. A , Ntwampe. I; Coagulation/flocculation potential of polyaluminium chloride and bentonite clay tested in the removal of methyl red and crystal violet; Arabian journal for science and engineering, volume 42, 1389-1397, 2017.
7. Butani. S, Mane. S; Coagulation/flocculation process for cationic, anionic dye removal using water treatment residuals- a review; International journal of science technology and management, Volume 6, Issue 4, 1-5, 2017.
8. Miculescu. A, Wiklund. L; Methylene blue, an old drug with new indications; Jurnalul roman de anestezie terapie intensiva, Volume 17, Issue 1, 35-41, 2010.
9. Kadokawa. J, Izawa. H, Ohta. T; Photo-induced reduction reaction of methylene blue in an ionic liquid; International journal of organic chemistry, Volume 1, Issue 4, 158-161, 2011.
10. Mohammed. M, Shitu. A, Ibrahim. A; Removal of methylene blue using low cost adsorbent: A review; Research journal of chemical sciences, Volume 4, Issue 1, 91-102, 2014.
11. Teh. C, Wu. T; The potential use of natural coagulants and flocculants in the treatment of urban waters; Chemical engineering transactions, Volume 39, 1603-1608, 2014.

12. Mousa. K, Hadi. H; Coagulation/flocculation process for produced water treatment; International journal of current engineering and technology, Volume 6, Issue 2, 551-555, 2016.
13. Achak. M, Elayadi. F; Chemical coagulation/flocculation processes for removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: A comprehensive review; American journal of applied sciences, Volume 16, Issue 3, 59-91, 2019.
14. Fosso. E, Kankeu. E, Webster. A; Coagulation/flocculation potential of polyaluminium chloride and bentonite clay tested in the removal of methyl red and crystal violet; Arabian journal for science and engineering ,Volume 42, Issue 4, 1389-1397, 2016.
15. Didar. Z; Synthesis and characterization of acrylic acid grafted gum tragacanth and its effect in Fe²⁺removal; Journal of advances in environmental health research, Volume 4, Issue 3, 161-8, 2016.
16. Wilson. L; An overview of coagulation-flocculation technology; Water conditioning & purification, 13-16, 2014.
17. Borchate. S, Kulkarni. G, Kore. V; A review on applications of coagulation-flocculation and ballast flocculation for water and wastewater; International journal of innovations in engineering and technology, Volume 4, Issue 4, 216-223, 2014.
18. Gawande. S, Belwalkar. N, Mane. Anuja; Adsorption and its Isotherm – Theory; International Journal of Engineering Research, Volume 6, Issue 6, 312-316, 2017.
19. Tally M, Atassi Y; Optimized Synthesis and swelling properties of a pH-sensitive semi-IPN superabsorbent polymer based on sodium alginate-g- poly(acrylic acid-co-acrylamide) and polyvinylpyrrolidone and obtained via microwave irradiation; Polymer Research, Volume 22, Issue 9,1-13, 2015.
20. Ahmed. E. M; Hydrogel: preparation, characterization, and applications; Journal of advanced research, Volume 6, 105-121, 2015.
21. Buchholz. F; Modern Superabsorbent Polymer Technology; Wiley-VCH, Ch 1-7, 1998.
22. Gulrez. S, PHillips. G; Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications; INTECH Open Access Publisher, 2011.
23. Vervoort. S; Behaviour of hydrogels swollen in polymer solutions under mechanical action; École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
24. Liang. C; Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration; Journal of membrane science, Volume 469, 306-315, 2014.

25. Bratby. J;. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment; IWA publishing, 2016.
26. Macczak. P, Kaczmarek. H, Ziegler-Borowska. M; Recent achievements in polymer bio-based flocculants for water treatment; *Materials*, Volume 13, Issue 18, 3951, 2020.
27. Lee. C, Robinson. J, Chong. M; A review on application of flocculants in wastewater treatment; *Process safety and environmental protection*, Volume 92, Issue 6, 489-508, 2014.
28. Prakash. N, Sockan. V, Jayakaran. P; Waste water treatment by coagulation and flocculation; *International journal of engineering science and innovative technology*, Volume 3, Issue 2, 479-484, 2014.
29. Bourke. N, Carty. G, O'Leary. G, Crowe. M, Page. D; *Water treatment manuals coagulation, flocculation and clarification*; Environmental protection agency, 1-85, 1000, ISBN: 1-84095-090-0.
30. Singh. R, Tripathy. T, Karmakar. G; Novel biodegradable flocculants based on polysaccharides; *Current science*, Volume 78, Issue 7, 798-803, 2000.
31. Rath. S, Singh. R; Grafted amylopectin: Applications in flocculation; *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, Volume 139, Issue 2, 129-135, 1998.
32. Choi. J, Shin. W, Lee. S; Application of synthetic polyamine flocculants for dye wastewater treatment; *Separation science and technology*, Volume 36, Issue 13, 2945-2958, 2001.
33. Teh. C, Budiman. P, Shak. K; Recent advancement of coagulation/flocculation and its application in wastewater treatment; *Industrial and engineering chemistry research*, Volume 55, Issue 16, 4363-4389, 2016.
34. Saritha. V, Srinivas. N, Vuppala. N; Analysis and optimization of coagulation and flocculation process; *Applied water science*, Volume 7, Issue 1, 451-460, 2017.
35. Tripathy. T, Singh. R; Characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate: A novel polymeric flocculant; *Journal of applied polymer science*, Volume 81, Issue 13, 3296-3308, 2001.
36. Tripathy. T, Bhagat. R, Singh. R; The flocculation performance of grafted sodium alginate and other polymeric flocculants in relation to iron ore slime suspension; *European polymer journal*, Volume 37, Issue 1, 125-130, 2001.
37. Gandhi. A, Verma. S, Imam. S; A review on techniques for grafting of natural polymers and their applications; *Plant archives*, Volume 19, Issue 2, 972-978, 2019.

38. Marey. A; Composite of chitosan and bentonite as coagulant agents in removing turbidity from ismailia canal as water treatment plant; Latin american journal of biotechnology and life sciences, Volume 4, Issue 3, 897–900, 2019.
39. Kumar. D, Pandey. J, Raj. V; A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications; The open medicinal chemistry journal, Volume 11, 109–126, 2017.
40. Rinaudo. M; Biomaterials based on a natural polysaccharide: Alginate; Tip revista especializada en ciencias químico–biológicas, Volume 17, Issue 1, 92–96, 2014.
41. Comaposada. J, Gou. P, Marcos. B; Physical properties of sodium alginate solutions and edible wet calcium alginate coatings; Food science and technology, Volume 64, Issue 1, 212–219, 2015.
42. Sachan. N, Pushkar. S, Jha. A; Sodium alginate: The wonder polymer for controlled drug delivery; Journal of pharmacy research, Volume 2, Issue 8, 1191–1199, 2009.
43. Helmiyati. H, Aprilliza. M; Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent; Materials science and engineering, Volume 188, Issue 1, 1–5, 2017.
44. Lee. K, Mooney. D; Alginate: Properties and biomedical applications; Progress in polymer Science, Volume 37, Issue 1, 106– 126, 2012.
45. Szekalska. M, Pucilowska. A, Szymanska. E; Alginate: Current use and future perspectives in pharmaceutical and biomedical applications; International journal of polymer science, Volume 2016, 1–18, 2016.
46. Sachan. N, Pushkar. S, Jha. A; Sodium alginate: The wonder polymer for controlled drug delivery; Journal of pharmacy research, Volume 2, Issue 8, 1191–1199, 2009.
47. Fu. S, Thacker. A, Sperger. D; Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties; American association of pharmaceutical scientists, Volume 12, Issue 2, 453– 460, 2011.
48. Kakita. H, Kamishima. H; Some properties of alginate gels derived from algal sodium alginate; Applied phycology, Volume 20, Issue 5, 543–549, 2008.
49. Caulfield. M, Qiao. G, Solomon. D; Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides; Chemical reviews, Volume 102, Issue 9, 3067–3083, 2002.
50. Bhattacharya. A, Misra. B; Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications; Progress in polymer science, Volume 29, Issue 8, 767–814, 2004.

51. Hizam. M, Ngadi. N; Preparation of polyacrylamide grafted onto magnetic cellulose as flocculant in wastewater pre-treatment application; *Industrial engineering and operations management*, 3401–3408, 2019.
52. Singh. V, Tripathi. D; Microwave promoted grafting of acrylonitrile onto cassia siamea seed gum; *Journal of applied polymer science*, Volume 101, Issue 4, 2384–2390, 2006.
53. Pal. P, Pandey. J, Sen. G; Grafted sesbania gum: A novel derivative for sugarcane juice clarification; *Biological macromolecules*, Volume 114, 349–356, 2018.
54. Goldstein. S, Meyerstein. D, Czapski. G; The fenton reagents; *Free radical biology and medicine*, Volume 15, Issue 4, 435–445, 1993.
55. Chamarro. E, Marco. A, Esplugas. S; Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability; *Water research*, Volume 35, Issue 4, 1047–1051, 2001.
56. Odian. G; Principles of polymerization; *Polymer science and technology general*, Volume 4th edition, 1–812, 2007.
57. Singh. V, Tiwari. A, Pandey. S; Microwave-accelerated synthesis and characterization of potatostarch-g-poly(acrylamide); *Starch/Stärke*, Volume 58, Issue 10, 536–543, 2006.
58. Singh. V, Tiwari. A, Tripathi. D; Grafting of polyacrylonitrile onto guar gum under microwave irradiation ; *Journal of applied polymer science*, Volume 92, Issue 3, 1569–1575, 2004.
59. Giri. T, Verma. P, Tripathi. D; Grafting of vinyl monomer onto gellan gum using microwave: Synthesis and characterization of grafted copolymer ; *Advanced composite materials journal*, Volume 24, Issue 6, 1–13 , 2014.
60. Giri. T , Pure. S, Tripathi. D ; Synthesis of graft copolymers of acrylamide for locust bean gum using microwave energy: swelling behavior, flocculation characteristics and acute toxicity study; *Polímeros*, Volume 25, Issue 2, 168–174, 2015.
61. Sen. G, Singh. R, Pal. S ; Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: Synthesis and characterization; *Journal of applied polymer science*, Volume 115, Issue 1, 63–71, 2010.
62. Sah. S, Tiwari. A, Shrivastava. B, Bairwa. R, Bishnoi. N; Natural gums emphasized grafting technique: Applications and perspectives in floating drug delivery system; *Asian journal of pharmaceuticals*, Volume 10, Issue 2, 72– 83, 2016.
63. Singh. V, Tripathi. D, Tiwari. A; Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn²⁺ ion binder; *Carbohydrate polymers*, Volume 65, Issue 1, 35–41, 2006.

64. Wan. Z, Xiong. Z, Ren. H; Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation; Carbohydrate polymers, Volume 83, Issue 1, 264–269, 2011.
65. Sadeghi. M , Mohammadinabasab. E , Shafiei. F; Grafting copolymerization of hydrophilic monomers onto alginate for modification its structure; Oriental journal of chemistry, Volume 30, Issue 1, 247–253 , 2014.
66. Nowicki. W , Nowicka. G; Verification of the schulze–hardy rule; Journal of chemical education, Volume 71, Issue 7, 624–626, 1994.
67. Tripathy. T, Pandey. S, Karmakar. N; Novel flocculating agent based on sodium alginate and acrylamide; European polymer journal, Volume 35, Issue 11, 2057–2072, 1999.
68. Tripathy. T, Singh. R; High performance flocculating agent based on partially hydrolysed sodium alginate–g–polyacrylamide; European polymer journal, Volume 36, Issue 7, 1471–1476 , 2000.
69. Aboulhassan. M, Souabi. S, Yaacoubi. A; Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process; International journal of environment science and technology, Volume 3, Issue 4, 327–332, 2006.
70. Gad. Y, Aly. R, Abdel-Aal. S; Synthesis and characterization of Na–alginate/acrylamide hydrogel and its application in dye removal; Journal of applied polymer science, Volume 120, Issue 4, 1899–1906, 2011.
71. Ginos. A, Manios. T, Mantzavinos. D; Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogenperoxide oxidation and effect on phytotoxicity; Journal of hazardous materials, Volume 133, Issue 1–3, 135–142, 2006.
72. Amuda. O, Amoo. I; Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment; Journal of hazardous materials, Volume 141, Issue 3, 778–783, 2007.
73. Szygula. A, Guibal. E, Palaci´n. M; Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan; Journal of environmental management , Volume 90, Issue 10 , 2979–2986, 2009.
74. Feira. J, Klein. J, Forte. M; Ultrasound–assisted synthesis of polyacrylamide– grafted sodium alginate and its application in dye removal; Polimeros , Volume 28, Issue 2, 139–146, 2018.
75. Craciun. G, Manaila. E, Ighigeanu. D; New type of sodium alginate–g–acrylamide polyelectrolyte obtained by electron beam irradiation: Characterization and study of flocculation efficacy and heavy metal removal capacity; Polymers, Volume 11, Issue 2, 1–19, 2019.

76. Wanous. A (5th year project); Carbohydrates derivatives (dialdehydes and Schiff bases) for detection of heavy metal ions and organic pollutants in water; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2020.
77. Wanous. A (4th year project); Starch derivatives (dialdehydes and Schiff bases) for detection of heavy metal ions in water; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2019.
78. Hassan. H (4th year project); Hydrogels based on sodium alginate-poly(acrylate-co-acrylamide)/bentonite for removal of heavy metals from water; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2018.
79. Al-Khatib. H (4th year project); Preparation of cmc-g-poly(acrylate-co-acrylamide) for water treatment; Higher Institute for Applied Sciences and Technology , 2016.
80. Adal. H (Master's), Atassi. Y (Supervisor); Preparation of multifunctional hydrogel of carrageenan-g-poly(acrylate-co-acrylamide)/Fe₃O₄ for water treatment; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2019.
81. Saeed. M (Master's), Atassi. Y (Supervisor); Preparation of chitosan-g-poly(acrylate-co-acrylamide)/basalt as a clay based superabsorbent polymer for agricultural applications; Higher Institute for Applied Sciences and Technology 2017.
82. Mohamad. N (Master's), Atassi. Y (Supervisor); Preparation and characterization of hydrogel-nanosilver composites based on copolymers from sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate, acrylamide and acrylic acid; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2015.
83. Hamoud. K (Master's), Atassi. Y (Supervisor); Preparation of a superabsorbent polymers: poly(acrylate-co-acrylamide)/carboxymethyl cellulose for removal of heavy metals from aqueous solution; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2015.
84. Kalaleh. H (Master's), Atassi. Y (Supervisor); Preparation of a clay based composite of superabsorbent polymers: poly(acrylate-co-acrylamide)/bentonite by microwave radiation; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2014.
85. Aji. Z; Grafting of poly(vinyl pyrrolidone) with citric acid using gamma irradiation; Nuclear instruments and methods in physics research section b, Volume 265, Issue 1, 179-182, 2007.
86. Mohammad. N (PhD), Atassi. Y (Supervisor); Electrospun nanofiber membranes for water ultrafiltration; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2021.

87. Tally. M (PhD), Atassi. Y (Supervisor); Preparation of alginates based superporous superabsorbent polymer using microwave irradiations for agricultural applications; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2016.
88. Ali. B (4th year project); Efficient water remediation from organic anionic pollutants using chitosan-g-polyacrylamide/calcium ions by coagulation-flocculation mechanism; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2021.
89. Mohammad. N, Atassi. Y, Tally. M; Synthesis and swelling behavior of metal-chelating superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (AMPS-co-AA-co-AM) obtained under microwave irradiation; Polymer bulletin, Volume 74, Issue 11, 4453-4481, 2017.
90. Al-qassar bani al-marjeh. R, Atassi. Y, Mohammad. N, Badour. Y; Adsorption of methyl orange onto electrospun nanofiber membranes of Plla coated with Ptsa-Pani; Environmental science and pollution research international, Volume 26, Issue 36, 37282-37295, 2019.
91. Pal. S, Ghorai. S, Dash. M; Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and microwave assisted method; Journal of hazardous materials, Volume 192, Issue 3, 1580 – 1588, 2011.