



IQ (19)

جمهورية العراق  
وزارة التخطيط

الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية

(13) براءة اختراع

(12) اللغة العربية

(51) التصنيف الدولي C02F101/32  
C02F1/28

(11) رقم البراءة : 7335

(21) رقم الطلب : 2022/86

(22) تاريخ تقديم الطلب: 2022/ 2/ 16

(52) التصنيف العراقي 4

(30) تاريخ طلب الأسبقية (33) بلد الأسبقية (31) رقم طلب الأسبقية

(45) تاريخ منح البراءة: 2022/5/19

(72) اسم المخترع وعنوانه :

1-م.د. احمد يوسف حمود / جامعة البصرة/ مركز علوم البحار / قسم الكيمياء وتلوث البيئة البحرية  
2- أ.د. طارق زباري جاسم / جامعة البصرة / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء  
3- أ.د. مهند جواد كاظم / جامعة البصرة / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

(73) اسم صاحب البراءة : الذوات اعلاه

(74) اسم الوكيل:

(54) تسمية الاختراع:

طريقة مبتكرة لانتاج دقانق فرايت نانوي جديد باستخدام  
مستخلص نبات الليمون واستخدامه كسطح ماز لازالة  
التلوث بالهيدروكاربونات النفطية من محاليلها المائية .

منحت هذه البراءة استناداً لأحكام المادة (21) من قانون  
براءة الاختراع والنماذج الصناعية والمعلومات غير المفصح  
عنها والدوائر المتكاملة والاصناف النباتية رقم (65) لسنة  
1970 المعدل وعلى مسؤولية المخترع.

بن علي داود  
رئيس المسجل  
رئيس الجهاز



طريقة مبتكرة لإنتاج دقائق فرايت نانوي جديد باستخدام مستخلص نبات الليمون واستخدامه كسطح ماز لإزالة التلوث بالهيدروكربونات النفطية من محاليلها المائية

**An innovative Method For Producing New Ferrite Nanoparticles by Using Lemongrass Extract and Using It as An Adsorbent to Remove Pollution with Petroleum Hydrocarbons From Its Aqueous Solutions**

م.د. احمد يوسف حمود الشمري

قسم الكيمياء وتلوث البيئة البحرية- مركز علوم البحار- جامعة البصرة

البريد الالكتروني: [ahmed\\_yh79@yahoo.com](mailto:ahmed_yh79@yahoo.com)

Mobile 07802807385

أ.د. طارق زباري جاسم العيداني

قسم الكيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة البصرة

البريد الالكتروني: [Tarik Jassim2020@gmail.Com](mailto:Tarik Jassim2020@gmail.Com)

Mobile 077029220034

أ.د. مهند جواد كاظم الاسدي

قسم الكيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة البصرة

البريد الالكتروني: [dr.muhammed75@yahoo.com](mailto:dr.muhammed75@yahoo.com)

Mobile 07709008573

## الخلاصة

تم تحضير مركب فرايتي مغزلي نانوي مغناطيسي جديد ذات الصيغة  $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$  بطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي باستخدام املاح العناصر ومستخلص عصير الليمون وتقع هذه الطريقة ضمن الكيمياء الخضراء وهي طريقة صديقة للبيئة وذات كلفة واطئة مقارنة بالطرق الاخرى، وشخص المركب النانوي المحضر باستخدام عدة تقنيات وهي الاشعة تحت الحمراء (FTIR) وحيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FESEM) والاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) و المجهر الالكتروني النافذ (TEM) وقياس جهود زيتا للمركب النانوي. حيث اثبتت نتائج القياس لكل من حيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي والمجهر الالكتروني النافذ بأن حجم الدقائق للمركب المنتج يقع ضمن المدى النانوي. وكذلك استخدام المركب النانوي المحضر كسطح ماز في عملية امتزاز الهيدروكربونات النفطية من محاليلها المائية. كما تم قياس بعض العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز وهي (زمن الاتزان والذالة الحامضية و تأثير اختلاف التركيز الابتدائي للهيدروكربونات النفطية). وتم ايضاً إجراء التطبيق العملي وذلك باستخدام السطح المحضر في إزالة الهيدروكربونات النفطية من عينات المياه البحرية من الموقعين قيد الدراسة: الموقع الاول ميناء الفاو الكبير (الكاسر الشرقي) والموقع الثاني ميناء خور الزبير النفطي (رصيف 13) وكانت كفاءة الازالة بنسبة عالية مما يدل على امكانية استخدام السطوح المحضرة بمدى واسع لإزالة التلوث بهذه الملوثات.

## Abstract

The prepared of a new Ferrite Spinal Magnetic nanocomposite of formula  $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$  by the sol-gel auto-combustion method using elemental salts and lemon juice extract. This method is classified within green chemistry, which is regarded an environmental friendship and inexpensive method than others. The prepared nanocomposite were characterized by using several techniques such as FTIR, XRD, FE-SEM, EDX and TEM. Besides to analysis of surface area and surface porous nature (BET and BJH) and zeta potential measurment of the nanocomposite. The measurement results of XRD, FE-SEM, EDX and TEM proved that the particle size of the produced compound is within the nanoscale. The study also dealt with the use of the prepared nanocomposite as an adsorbent surface in the process of adsorption of petroleum hydrocarbon from their aqueous solutions. Some factors affecting the adsorption process were also studied (equilibrium time, pH and the effect of different initial concentrations of petroleum hydrocarbons). The included a practical applications procedure using the prepared surfaces to remove petroleum hydrocarbons from the two sites under study. The first site is the great port of Faw (Al-Kasir Al-Sharqi) and the second site of Khor Al-Zubair Oil Port (berth 13) was a high rate of removal, which indicates the possibility of using prepared surfaces with a wide range to remove pollution with these pollutants.

## المفصل

### المقدمة

المواد النانوية هي تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن تحضيرها بحيث تتراوح مقاييس أحد أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين (1-100nm)، وقد أدى صغر أحجامها ومقاييسها الى أن تسلك سلوكاً مغايراً مقارنة بالمواد التقليدية الكبيرة الحجم التي تزيد أبعادها على (100nm) (1).

تعد مركبات الفرايتات المغزلية من الاكاسيد المعدنية (النانوية) التي تحتوي على ايونات الحديد الثلاثي وهي غير قابلة للتآكل وتمتلك استقراراً حرارياً عالياً فهي تتحمل درجات حرارة عالية، وهذه الاكاسيد لها الصيغة العام  $M^{+2}Fe_2^{+3}O_4^{-2}$  حيث (M) تمثل إحدى العناصر ثنائية التكافؤ والتي تنتمي للعناصر الانتقالية في الجدول الدوري مثل ( $Cu^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $Co^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  وغيرها) أو خليط بينهما (2). تستخدم الكثير من الطرائق في تحضير الدقائق المغناطيسية النانوية ومنها الفرايتات المغزلية ومن هذه الطرائق استخدام الموجات فوق الصوتية ultrasound irradiation وطريقة السول - جل sol-gel والترسيب المشترك co-precipitation method وطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي sol-gel auto combustion method وغيرها من الطرائق (4,3).

ان طريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي تتميز بعدة مزايا من اهمها كونها طريقة رخيصة الثمن ولا تحتاج الى درجات حرارية عالية عند التحضير ويمكن السيطرة على العناصر المتفاعلة والحجم الحبيبي للمسحوق الناتج الذي يكون نانويًا وخاليًا من الشوائب (5,6). كما تتمتع مركبات الفرايتات المغزلية النانوية المغناطيسية بمواصفات عالية لذا استخدمت في مجالات تطبيقية متعددة منها كمتحسسات للغازات والاجهزة المغناطيسية والتطبيقات الطبية الحيوية وبطاريات الشحن وكذلك استخدمت بشكل كبير في عملية تنقية المياه (7,8).

تعد المركبات الهيدروكاربونية النفطية من أهم الملوثات في البيئة المائية والتي تؤثر بجزأها (الذائب والعالق) على الكائنات الحية والرواسب. هناك العديد من مركبات المطروحات النفطية تؤثر في الكائنات الحية كالأسمك والطيور بطرائق مختلفة يمكن أن تسبب لها الاختناق أو تسممها وينتج خلل في وظائف مختلفه منها التكاثر والهجرة ونسبة إنتاج البيض والنمو نتيجة التعرض للهيدروكاربونات الذائبة بالماء وخاصة بالنسبة للأفراد الأكثر تحسناً تجاه تلك المركبات ومن ثم تؤدي الى هلاك التجمعات السكانية لتلك الأحياء (9). قد يتعرض الإنسان إلى خطر الإصابة بالمركبات المسرطنة وامراض الجهاز التنفسي والهضمي وامراض القلب والكلى عند تناول الأطعمة البحرية الملوثة بالهيدروكاربونات النفطية ، فهناك العديد من الكائنات البحرية التي تتراكم بها المركبات الهيدروكاربونية النفطية التي تصل اليها عن طريق المياه الملوثة أو التغذية على أحياء ملوثة، كما تؤثر المطروحات النفطية على مياه الشرب عند حصول انسكاب قرب محطات تصفية مياه الشرب في الأنهار أو قرب محطات التحلية لمياه البحر (10).

ان الطريقة المتبعة لتحضير الفرايت النانوي في هذه الدراسة هي طريقة صديقة للبيئة باستخدام مستخلص نبات الليمون (Citrus limon) اذ ان هذا النبات غني بحامض الستريك  $C_6H_8O_7$  وتكون نسبة حوالي 70% وتحتوي أيضاً على زيوت طيار بنسبة 2.5% . بالإضافة إلى بعض المركبات الهامة مثل الفا تيربينين و الفا باينين وبيتا باينين. كما يحتوي على فيتامينات C و A ومجموعة فيتامين B بالإضافة إلى مواد هلامية وحوامض عضوية، وحديد وكالسيوم وفوسفور وبوتاسيوم.<sup>(11)</sup>

تعد تقنية الامتزاز من التقنيات الفعالة المستخدمة في عمليات التنقية والفصل حيث استخدمت في إزالة المكونات غير المرغوب فيها من المياه الملوثة مثل المعادن الثقيلة والمركبات الفيوليوية والمشتقات النفطية والأصباغ وغيرها من الملوثات<sup>(12,13)</sup>. أجريت العديد من البحوث لازالة العناصر الثقيلة والهيدروكربونات النفطية والملوثات الاخرى باستخدام الفرايتات المغزلية النانوية المغناطيسية ( $MFe_2O_4$ ) وسطوح مازة اخرى ، إذ قام (Jain) وآخرون<sup>(14)</sup> بتحضير جسيمات الفرايتات النانوية  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg/Co$ ) وتشخيصها بتقنيات فيزيائية وكيميائية مختلفة واستخدمت لامتزاز أيونات الرصاص وقد دلت النتائج ان امتزاز هذه الايونات يخضع الى ايزوثيرم لانكماير. درس (Okiel) وآخرون<sup>(15)</sup> قابلية سطح البنتونايت والكربون المنشط على امتزاز النفط من مستحلبات النفط بالماء ودُرس تأثير كل من كمية المادة المازة وتركيز المادة الممتزة. واطهرت الدراسة زيادة نسبة ازالة النفط مع زيادة وزن المادة المازة. حضر (Najim & Hussien) مركب الفرايت النانوي  $ZnFe_2O_4$  بطريقة (Co-) (Precipitation method) وبينت الدراسة تشكيل نمط احادي الطور للجسيمات المحضرة من خلال دراسة حيود الاشعة السينية (XRD)<sup>(16)</sup>. وفي دراسة قام بها (Noori) بتحضير جسيمات الفرايت النانوي  $NiCuFe_2O_4$  بطريقة (sol- gel) وشخصت باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) حيث اشارت نتائج دراسة حيود الاشعة السينية الى بنيت الفرايت المكعب كذلك اظهرت نتائج الدراسة ان متوسط حجم الجسيمات (52.3nm)<sup>(17)</sup>. أستخدم كل من (Sulaymon & Kshash) الطين العضوي المصنع عن طريق مزج خام البنتونايت العراقي (Iraqi bentonite) مع الامين الرباعي المسمى هكساديسايل تراي ميثايل امونيوم كلورايد لإزالة الملوثات النفطية من المياه الصناعية . ودرست حركية عملية الامتزاز ودراسة سعة عملية الامتزاز باستخدام ايزوثيرم ( لانكماير , فريندلش , BET )<sup>(18)</sup>.

## الفن السابق

استخدم سابقاً العديد من الطرق الكيميائية والفيزيائية لتحضير مركبات الفرايتات المغزلية النانوية المغناطيسية منها طريقة الموجات فوق الصوتية ultrasound irradiation وطريقة السول - جل sol-gel والترسيب المشترك co-precipitation method وغيرها من الطرق التي تتضمن استخدام مواد كيميائية سامة وقد تشكل ضرراً كبيراً على البيئة وقد تكون ذات كلفة عالية وتحتاج الى وقت طويل وطاقة عالية وكذلك يكون الفرايت المحضر غير مستقر ويتكتل بسرعة ما لم يضاف لها عوامل مثبتة وقد تؤدي الى تكوين نواتج ثانوية ضارة بالبيئة لذلك كان الطلب متزايداً باتجاه البحث عن طرائق تكون أقل ضرراً بالبيئة وغير مكلفة وتحتاج الى وقت قليل لإنتاج المادة المطلوبة دون تحرير نواتج ثانوية سامة وهذه المتطلبات توفرها طرائق التحضير الخضراء (Green Synthesis)، ومنها الطريقة المستخدمة التي تتضمن استخدام مستخلص ثمار نبات الليمون التي تعد احدى طرائق الكيمياء الخضراء باعتبارها طريقة صديقة للبيئة وذات كلفة واطئة مقارنة بالطرائق الاخرى. لذا اجريت العديد من البحوث باستخدام الفرايتات المغزلية النانوية المغناطيسية ( $MFe_2O_4$ ) ومواد اخرى لإزالة الهيدروكربونات النفطية من مياه المصانع والمصافي النفطية ومياه الصرف الصحي باستخدام طريقة الترسيب والأكسدة الكيميائية والتخثر والتناضح العكسي والتحفيز الضوئي وغيرها من التقنيات، اما في هذا العمل تم التركيز على ازالة الهيدروكربونات النفطية من محاليلها المائية باستخدام طريقة الامتزاز وهي طريقة بسيطة وغير مكلفة.

## تفاصيل الاختراع

### تحضير الفرايت المغزلي النانوي $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$

تم تحضير دقائق الفرايت النانوية بطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي، وذلك بأخذ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (14.54g) نترات الحديد الثلاثي المائية  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و (1.58g) نترات الخارصين المائية  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و (1.75g) نترات النيكل المائية  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و (1.75g) نترات الكوبلت المائية  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  وتم وضعها في دورق مقاوم للحرارة (Pyrex) واذابتها باستخدام (45ml) مستخلص عصير الليمون، ثم خلطت المكونات باستخدام المحرك المغناطيسي، كذلك تم تعديل الدالة الحامضية (pH) للوصول الى (7) وذلك بإضافة هيدروكسيد الامونيوم السائلة الى المحلول على شكل قطرات أثناء عملية الخلط، بعدها تم خلط المكونات لمدة (30min) وذلك لضمان تجانس المحلول، يتم رفع درجة الحرارة لغاية ( $150^\circ\text{C}$ ) لحين الحصول على محلول بشكل هلامي (gel) بعد مدة قصيرة يبدأ الهلام بالاشتعال لتكوين هلامه جافة، ثم يتم طحنها باستعمال هاون من الخزف ثم يوضع المسحوق الفرايتي في فرن الحرق لغرض كلستته (Calcinations) عند درجة حرارة ( $600^\circ\text{C}$ ) لمدة (3) ساعات وذلك من اجل التخلص من بقايا المواد الناتجة من التفاعل مثل اكاسيد الكربون والماء الناشئة من الاحتراق والحصول على الطور المغزلي المطلوب وكما وضح في الشكل (1).

### دراسة ازالة الهيدروكربونات بطريقة الامتزاز

تم تحديد زمن الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة وذلك من خلال اختيار أزمان مختلفة (5، 15، 30، 45، 60، 90، 120، 180 min) في درجة حرارة ثابتة ( $25^\circ\text{C}$ ) وحجم وتركيز ابتدائي للهيدروكربونات النفطية (50ml ، 150mg/L) مع استخدام وزن ثابت من المادة المازة (0.05g) عند دالة حامضية (pH=7) ثم وضعت الدوارق المخروطية في الحاضنة الهزازة بسرعة (120rpm). بعد انتهاء الزمن المحدد تم فصل الراسب باستخدام مغناطيس وتم استخدام جهاز الفلورة Spectrofluorometer لمعرفة تراكيز الهيدروكربونات النفطية الكلية، ومن قيم شدة الانبعاث حُددت قيم التركيز عند الاتزان ( $C_e$ ) لكل محلول. كذلك تم دراسة العوامل الاخرى المؤثرة على عملية الامتزاز منها الدالة الحامضية ضمن المدى (3-9) والتركيز الابتدائي للمحاليل المخفف ضمن المدى (200-50mg/l). بعد تعيين قيم  $C_e$  تم حساب النسبة المئوية للامتزاز (R%) وقيم السعة الوزنية للامتزاز ( $Q_e$ ) باستخدام المعادلتين (1) و(2) <sup>(19)</sup>:-

$$Q_e = \frac{V_{sol} \cdot (C_o - C_e)}{m} \dots\dots (1)$$

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

حيث:

$R\%$  = النسبة المئوية للامتزاز

$Q_e$  = السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg/g).

$C_e$  = التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدة (mg/l).

$C_o$  = التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدة (mg/l).

$V_{sol}$  = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدة (l).

$m$  = وزن المادة المازة بوحدة (g).

## النتائج

### أطياف تحت الحمراء

يشير طيف تحت الحمراء (FTIR) في الشكل (2) للمركب المحضر الى ظهور حزمة قوية تعود الى التذبذب الأتساعي للأصرة (O-H) عند  $3444.87\text{cm}^{-1}$  التي تعود الى ماء الرطوبة الممتص من قبل المركب إضافة الى ذلك ظهور حزمة التذبذب الانحنائي للأصرة (H-O-H) عند  $1633.71\text{cm}^{-1}$  التي تعود أيضاً الى ماء الرطوبة الممتص من قبل المركب وكذلك ظهور حزمة عن  $578.64\text{cm}^{-1}$  التي تعزى الى التذبذب الأتساعي للأصرة (Fe-O) إضافة الى ذلك ظهور حزم التذبذب الأتساعي للأصرة (Metal - oxygen) (M-O) التي ظهرت ضمن المدى  $600-400\text{cm}^{-1}$  (22-20).

### حيود الأشعة السينية (XRD)

يوضح الشكل (3) نمط حيود الأشعة السينية للمركب  $(\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  حيث اظهرت النتائج وجود قمة واضحة ضمن المدى الزاوي  $(2\theta = 5-80)$  عند المواقع :  $2\theta = (18.42)$  ،  $(30.08)$  ،  $(35.47)$  ،  $(43.21)$  ،  $(53.48)$  ،  $(57.05)$  ،  $(62.51)$  ،  $(73.99)$ . والذروة الاعلى شدة عند  $2\theta = 35.47$ .

تشير هذه القمم الى التركيب البلوري لمسحوق الفرايت والذي يمتلك نظام بلوري مكعب الشكل متمركز الوجوه (FCC)، حيث وجد بأنه مطابق للبطاقة القياسية (JCPDS file No: 01-1121) كما يدل طيف الحيود على تشكيل الطور المغزلي للفرايت وهذه النتائج تتطابق مع عمل الباحث (Kolekar) وجماعته (23).

كما تم حساب حجوم البلورات باستخدام معادلة ديبيي - شرر (Debye-sherrer) (24) المبينة بالرقم (3)، ومن خلال عرض القمة عند منتصف الشدة (FWHM) للقمة ذات الشدة الاكبر وجد ان المركبات الناتجة تمتلك حجم بالمدى النانوي حيث كان الحجم البلوري (18.87nm).



$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \dots \dots \dots (3)$$

حيث :

D : حجم البلورات (nm).

K : عامل الهيئة أو الشكل (Shape Factor) وقيمته بحدود (0.90 - 0.94) .

$\lambda$ : الطول الموجي لـ (K- alpha) ويساوي (1.5406 Å) للنحاس يحول الى nm ويساوي 0.154 .

$\beta_{hkl}$  : أقصى عرض عند منتصف الشدة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) بوحدات الزاوية النصف قطرية .

$\theta$ : زاوية سقوط الأشعة السينية بوحدات الزاوية النصف قطرية.

### المجهر الإلكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FE-SEM)

تعد تقنية المجهر الإلكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FE-SEM) من التقنيات المهمة في فحص السطوح المدروسة حيث تعطي تفاصيل حول شكل الجسيمات وطبيعة التجمع فيما بينها فضلاً عن طبيعة الأسطح من حيث كونها مسامية أو ملساء وكذلك معرفة مقدار التجانس بين المكونات وتوزيعها على السطح (25) .

يمثل الشكل (4) صور المجهر الإلكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FE-SEM) للمركب المحضرة، حيث أظهرت الصورة للمركب اشكال شبه كروية كذلك أظهرت ان هنالك تكتل في المركب المحضر وان سطح المركب يحتوي على العديد من المسامات أو الثقوب، وبما ان هذه المسامات سوف تزيد من المساحة السطحية للمركب، لذا فانه من المتوقع ان تلعب هذه الثقوب دوراً مهماً في التعزيز من عملية امتزاز الهيدروكربونات النفطية على سطح المادة المازة. يتضح أيضاً من خلال الشكل ان المركب المحضر له حجم بلوري ضمن المدى النانوي حيث أعتد برنامج (Image-J) الذي يعمل على تحديد الحبيبات وحساب حجمها من خلال تحليل الصورة. وبعد إجراء عملية تحديد شكل الحبيبات من خلال الملخص الذي تم الحصول عليه من البرنامج حسب معدل حجم الحبيبات حيث كانت قيمته (18.51nm).

### أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)

يعد مطياف تشتت الطاقة احد الاجهزة الملحقة بجهاز (FESEM) الذي يستعمل من اجل معرفة نوع العناصر الكيميائية الموجودة في العينة حتى وان كانت نسبتها قليلة جداً، سجل طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للمركب (Co<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Zn<sub>0.33</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) الموضح بالشكل (5) ظهور قمتين للطاقة عند (0.7keV) و (6.4keV) والتي تعود الى عنصر الحديد أحدهما قوية ومميزة والاخرى أقل حدة وكذلك ظهور قمتين للطاقة عند (0.82keV) و

(7.5keV) والتي تعزى الى عنصر النيكل أحدهما قوية ومميزة والاخرى ضعيفة، وكذلك ظهور قمتين للطاقة عند (0.79keV) و (6.9keV) والتي تعزى الى عنصر الكوبلت فضلاً عن ظهور ثلاث قمم للطاقة عند (1.2keV) و (8.63keV) و(9.58keV) والتي تعزى الى عنصر الخارصين وظهور قمم للطاقة عند (0.52keV) تعود الى عنصر الاوكسجين. أما النسب الوزنية لهذه العناصر والموضحة في الجدول (1) فأنها مقاربة للنسب الوزنية المحسوبة نظرياً للمركب.

**الجدول (1) النسب المئوية الوزنية للعناصر المكونة للمركب المحضر**

Element	Weight %
Fe	41.5
Zn	11.1
Ni	8.9
Co	9.9
O	28.6
Total %	100

### جهد زيتا

يعد جهد زيتا من العوامل الفيزيائية المهمة للكشف عن الشحنات السطحية للجسيمات النانوية المحضرة والتي يمكن من خلالها اخذ فكرة حول ثبات الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها. أن الجهد المغناطيسي لقياس فرق جهد زيتا يعطي تلميحات حول استقرار المحلول الغروي، حيث كانت قيمة جهد زيتا للمركب المحضر تساوي (-42.2) وهو يعبر عن استقرارية العالق المحضر لهذا المركب كما موضح بالشكل (6) .

### امتزاز الهيدروكربونات النفطية

#### تحديد زمن الاتزان

دُرُس الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان للهيدروكربونات النفطية على سطوح المركبات المحضرة عند فترات زمنية مختلفة وبالمدى (5-180 min) وبدرجة حرارة (25 °C) وحجم وتركيز ابتدائي (150mg/L, 50 ml) مع استخدام وزن ثابت من المادة المازة (0.05g).

اظهرت نتائج هذه الدراسة والموضحة في الجدول (2) والشكل (7) ان عملية الامتزاز تصل الى حالة الاتزان في زمن (90min)، كما نلاحظ أيضاً بأن النسب المئوية لامتزاز تتزايد بشكل كبير في الدقائق الاولى لحدوث عملية

الامتزاز، وبعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول الى التشبع وهذا دليل على اشغال أو ملء الجزيئات الممتازة لأكثر المواقع الفعالة للامتزاز والموجودة على سطوح المركب المحضر<sup>(26)</sup>.

### الجدول (2) تأثير الزمن على النسبة المئوية لإزالة الهيدروكاربونات النفطية

الزمن (min)	تركيز الاتزان $C_e$ (mg/l)	سعة الامتزاز $Q_e$ (mg/g)	النسبة المئوية لإزالة	زمن الاتزان (min)
5	63.83	86.17	57.44	90
15	59.14	90.86	60.57	
30	54.67	95.33	63.55	
45	50.71	99.29	66.19	
60	46.13	103.87	69.24	
90	42.91	107.09	71.39	
120	42.89	107.11	71.40	
180	42.92	107.08	71.38	

### دراسة العوامل المؤثرة على عملية إزالة الهيدروكاربونات النفطية

#### pH الدالة الحامضية

إن لتغير الدالة الحامضية تأثيراً مهماً في عملية الامتزاز من المحلول وذلك بسبب تأثيرها في كل من السطح الماز والممتز والمذيب، ففي حالة السطوح الحاوية على مواقع مستقطبة أو مشحونة فإن كمية الامتزاز تزداد إذا اكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتازة من خلال تأثير الدالة الحامضية وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح والدقائق الممتازة شحنة متشابهة<sup>(27)</sup>.

دُرُس تأثير الدالة الحامضية على عملية امتزاز الهيدروكاربونات النفطية على سطح المركب المحضر في دوال حامضية مختلفة عند تراكيز ثابتة ودرجة حرارة (25°C) كما مبين نتائجه في الجدول (3) والشكل (8).

تبين من خلال النتائج أن النسبة المئوية للإزالة وسعة الامتزاز تزداد بزيادة pH المحلول. فعند قيم pH الواطئة تكون هنالك وفرة من ايونات الهيدروجين ( $H^+$ ) التي تنافس الهيدروكاربونات على المواقع الموجودة على سطح المركب النانوي المحضر ومن ثم تقل النسبة المئوية لإزالة الهيدروكاربونات وعلى العكس من ذلك إذا كانت قيم pH عالية سوف تقل تراكيز ايونات الهيدروجين ( $H^+$ ) في المحلول فتقل المنافسة مع الهيدروكاربونات على مواقع السطح الماز مما يزيد من قيم النسبة المئوية للإزالة، ومن جهة أخرى فإن زيادة pH المحلول يعطي فرصة للتداخل الالكتروستاتيكي بين المادة الممتازة ومواقع السطح الماز نظراً لما تحتويه جزيئات المادة الممتازة من مجاميع ذات قطبية ناتجة عن اختلاف السالبية الكهربائية بين ( $CH_3$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ) وغيرها من المجاميع وهذا يؤدي الى زيادة نسبة الامتزاز<sup>(28,29)</sup>.

### الجدول (3) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة الهيدروكاربونات النفطية

الدالة الحامضية pH	تركيز الاتزان $C_e$ (mg/l)	سعة الامتزاز $Q_e$ (mg/g)	النسبة المئوية لإزالة
3	57.13	92.87	61.91
5	50.01	99.99	66.66
7	42.90	107.10	71.40
9	39.34	110.66	73.77

### اختلاف التركيز الابتدائي للهيدروكاربونات النفطية

تم دراسة امتزاز الهيدروكاربونات النفطية على سطح المركب المحضر وذلك بأخذ تراكيز ابتدائية مختلفة من محلول الهيدروكاربونات النفطية عند درجة حرارة (25°C) كما مبين نتائجها في الجدول (4) والشكل (9). تبين من خلال النتائج أن النسبة المئوية للإزالة تقل بزيادة التركيز الابتدائي للهيدروكاربونات النفطية وإن السبب الرئيسي في نقصان النسبة المئوية للامتزاز مع زيادة التركيز يعزى إلى أن القيم العالية للتركيز الابتدائي تحتوي على أعداد كبيرة من الهيدروكاربونات النفطية وبذلك فهي تشغل أكبر عدد من المواقع الفعالة على السطح الماز مما يجعل نسبة الهيدروكاربونات النفطية الممتزة أقل من نسبة الهيدروكاربونات النفطية الحرة المتبقية في المحلول، أما في حالة المحاليل الواطئة التركيز فان عدد الهيدروكاربونات النفطية المنتشرة في المحلول المائي تكون مكافئة أو مساوية تقريباً للمواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز وبذلك تكون النسبة المئوية للامتزاز أعلى<sup>(30)</sup>.

### الجدول (4) تأثير اختلاف التركيز الابتدائي لمحاليل الهيدروكاربونات في النسبة المئوية للإزالة

التركيز الابتدائي $C_o$ (mg/l)	تركيز الاتزان $C_e$ (mg/l)	سعة الامتزاز $Q_e$ (mg/g)	النسبة المئوية لإزالة
50	8.86	41.14	82.28
100	22.44	77.56	77.56
150	42.89	107.11	71.40
200	66.31	133.69	66.84

## التطبيقات العملية

تضمن التطبيق العملي إجراء عملية إزالة الهيدروكربونات النفطية من عينات مياه بحرية من موقعين الموقع الاول ميناء الفاو الكبير (الكاسر الشرقي) والموقع الثاني ميناء خور الزبير النفطي (رصيف 13) بواسطة السطح الماز المحضر.

ويوضح الجدول (5) نتائج التطبيقات العملية باستخدام السطح الماز المحضر وتبين النتائج القابلة العالية للسطح المحضر لإزالة الهيدروكربونات النفطية حيث كانت النسبة المئوية للإزالة (91.66%) للموقع الاول اما الموقع الثاني فكانت (95.16%)، مما يدل على إمكانية استخدام هذه السطح لإزالة الهيدروكربونات النفطية من المحاليل الملوثة بها.

الجدول (5) التطبيقات العملية لإزالة الهيدروكربونات النفطية من عينات المياه البحرية

الموقع	pH	التركيز قبل المعالجة $C_o$ (mg/L)	التركيز بعد المعالجة $C_e$ (mg/L)	سعة الامتزاز $Q_e$ (mg/g)	النسبة المئوية للإزالة
St. 1	7.90	0.012	0.001	0.22	91.66
St.2		0.062	0.003	1.18	95.16

## التطبيقات

- 1- الجهات المستفيد في مجالات التطبيق هي وزارة النفط , ووزارة البيئة , ووزارة الموارد المائية.
- 2- ان الفرايت النانوي المحضر يمكن استخدامه في فصل الهيدروكربونات النفطية من محاليلها المائية بتكاليف بسيطة وجهد قليل .
- 3- الفرايت النانوي المحضر يمكن ان يستخدم في ازالة ملوثات اخرى (عضوية ولاعضوية واصباغ وعناصر ثقيلة) من محاليلها المائية .
- 4- يمكن استخدام الفرايت المحضر في تطبيقات اخرى عديدة منها كمضاد للميكروبات وخلايا السرطان ويمكن استخدامه في صناعة الادوية فضلا عن الاستخدامات الكهربائية والالكترونية والمحفزات وذلك لما يحتويه من خصائص مميزة .

## المميزات

- 1- في الدراسات السابقة لم يتم تحضير المركب الفرايتي المغزلي النانوي المغناطيسي ذات الصيغة  $Co_{0.33}Ni_{0.33}Zn_{0.33}Fe_2O_4$  وانما حضر بنسب مختلفة وبطرق كيميائية وفيزيائية مكلفة ومعقدة وان اهم ما يميز الطريقة المستخدمة في التحضير هو استخدام مواد اولية يمكن الحصول عليها بسهولة والتمثلة بـ (نترات العناصر ومستخلص عصير الليمون المتوفر محلياً).
- 2- طريقة التحضير في العمل الحالي تعتبر من الطرق الصديقة للبيئة وتقع ضمن الكيمياء الخضراء بسبب عدم طرح نواتج عرضية اي انها تقتصر فقط على الناتج المطلوب.
- 3- اظهر المركب النانوي المحضر كفاءة جيدة لامتزاز الهيدروكربونات النفطية من محاليلها المائية وامكانية استخدامه كسطح مازة لمعالجة حالات التلوث بهذا الملوثات .

## الادعاءات

- 1- ان عنصر الحماية الاول هي طريقة مبتكرة لإنتاج دقائق فرايت نانوي جديد باستخدام مستخلص نبات الليمون واستخدامه كسطح ماز لإزالة التلوث بالهيدروكربونات النفطية من محاليلها.
- 2- اشارة الى عنصر الحماية الاول فقد تم تحضير الفرايت النانوي من نترات العناصر وذلك بأخذ (14.54g) نترات الحديد الثلاثي المائية  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  و (1.58g) نترات الخارصين المائية  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و (1.75g) نترات النيكل المائية  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و (1.75g) نترات الكوبلت المائية  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ومستخلص عصير الليمون كمادة صديقة للبيئة حيث ان اغلب طرق التحضير تكون غير صديقة للبيئة مسببة العديد من الاضرار.
- 3- اشارة الى عنصر الحماية الاول تم تشخيص المركب النانوي المحضر باستخدام طيف تحت الحمراء (FTIR) و حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FE-SEM) و المجهر الالكتروني النافذ (TEM).





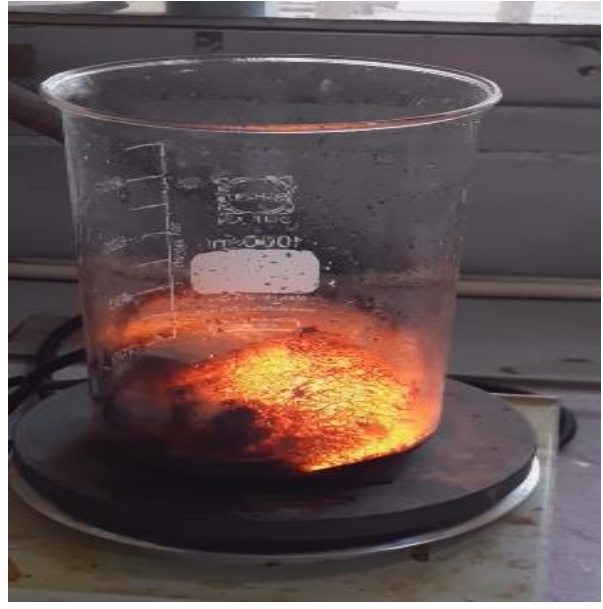
2-الهلام



1-الخط

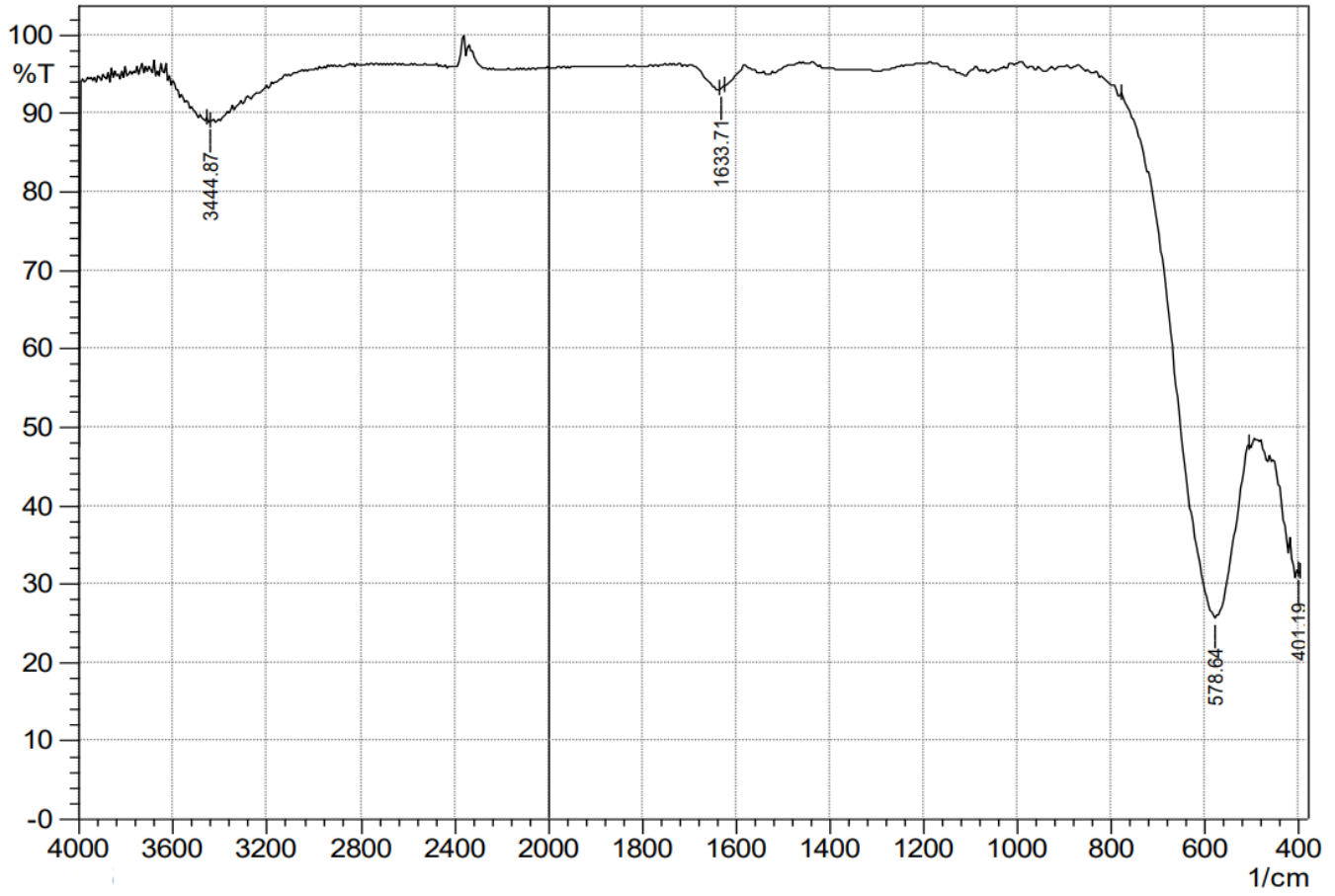


4-الهلام الجاف

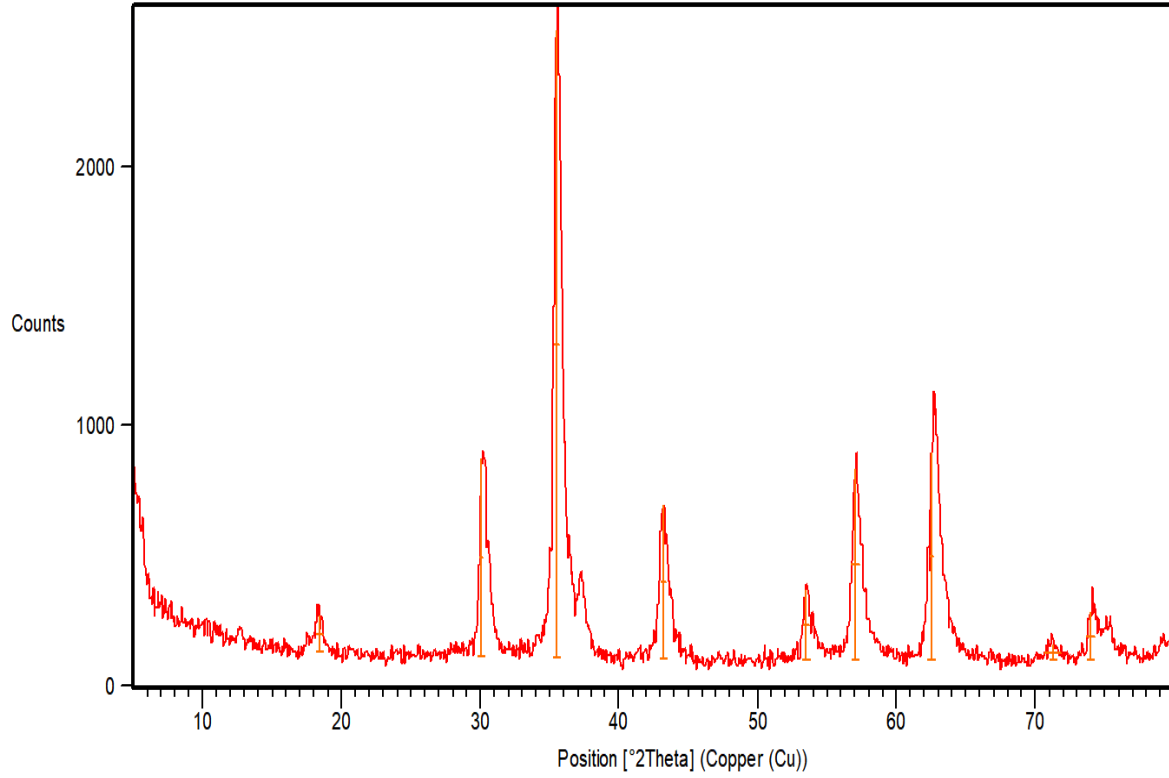


3-الاحتراق

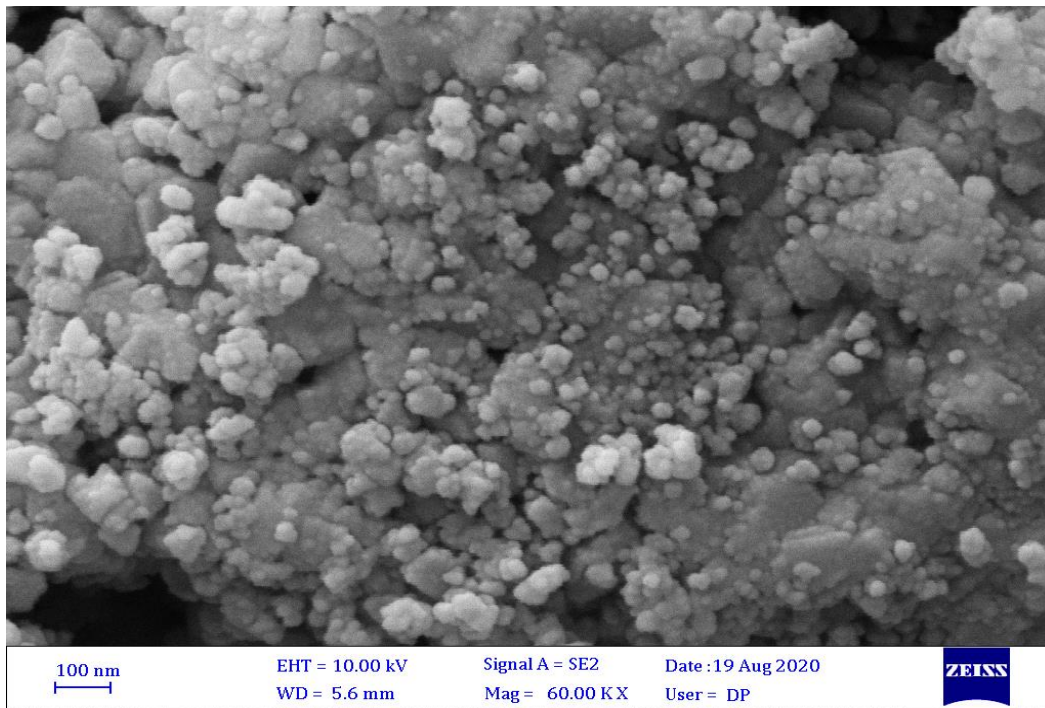
الشكل (1) مراحل تحضير الفرايت بطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي



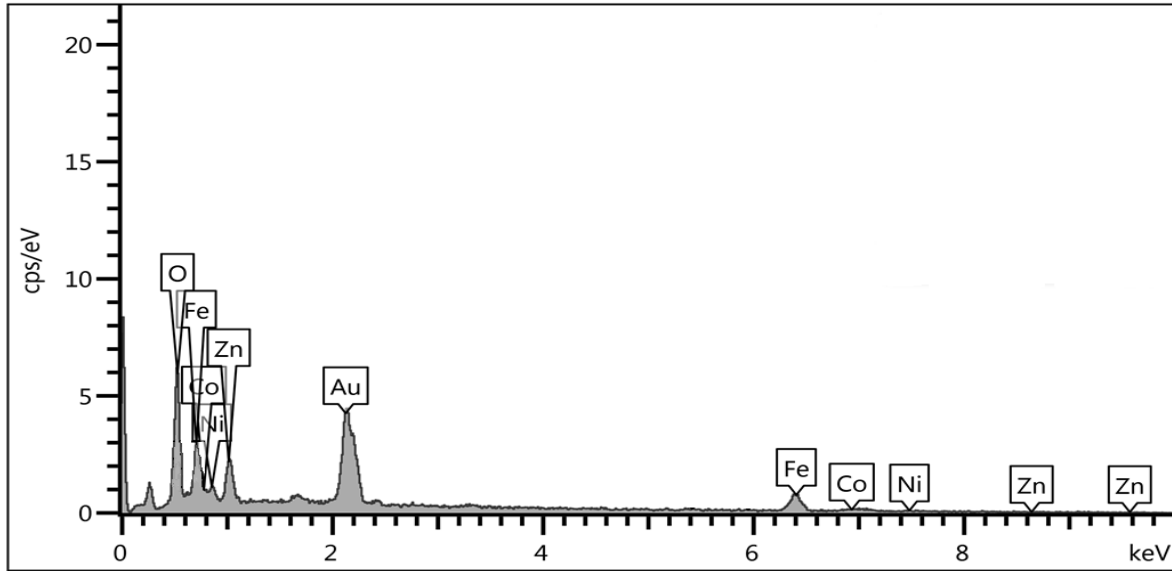
الشكل (2) طيف تحت الحمراء



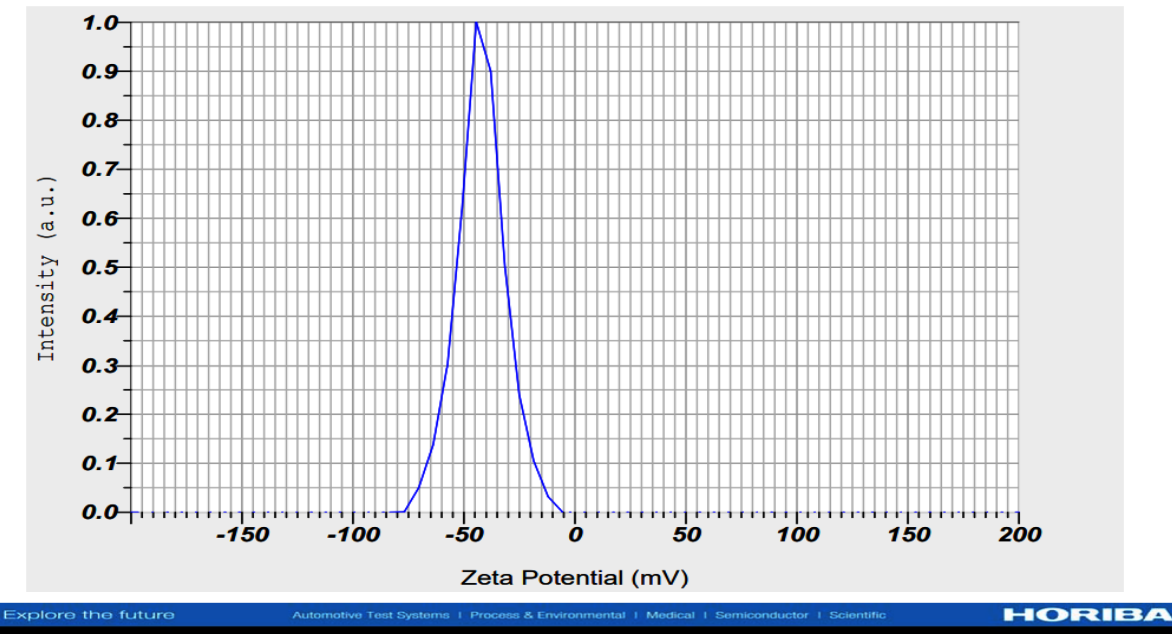
الشكل (3) طيف الاشعة السينية (XRD)



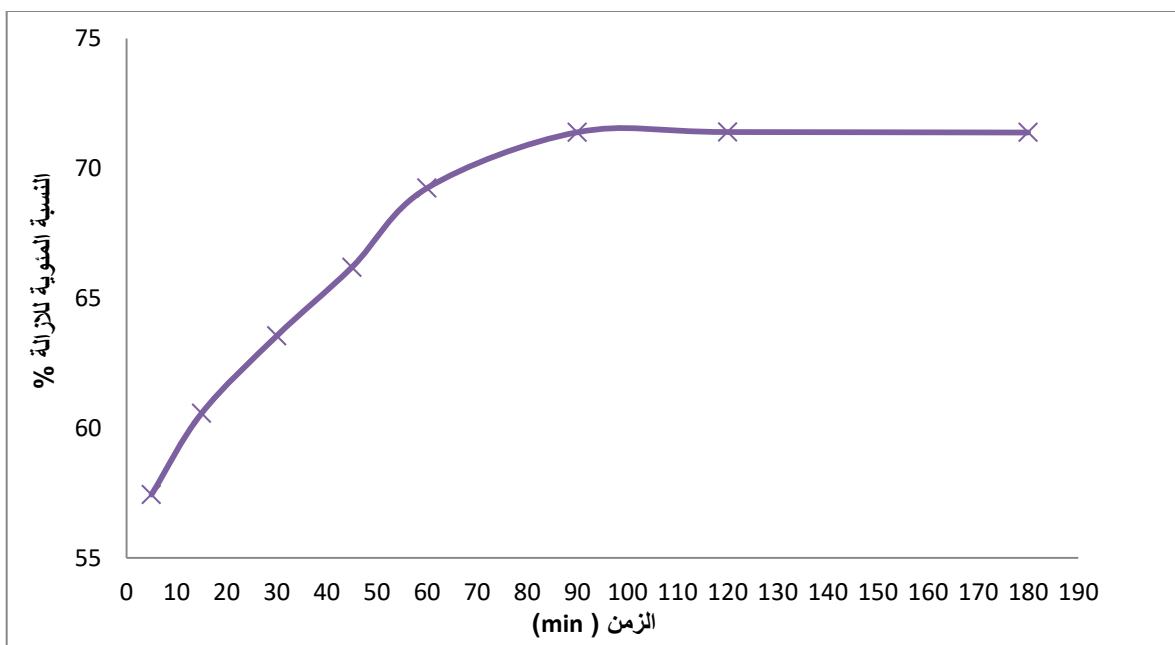
الشكل (4) تحليل المجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي



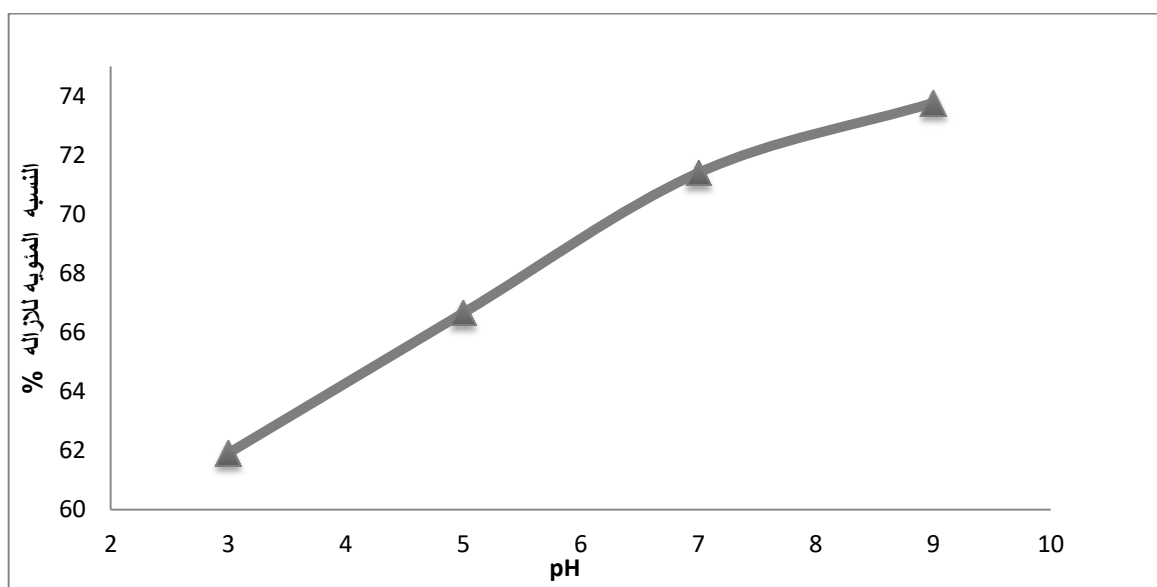
الشكل (5) طيف (EDX)



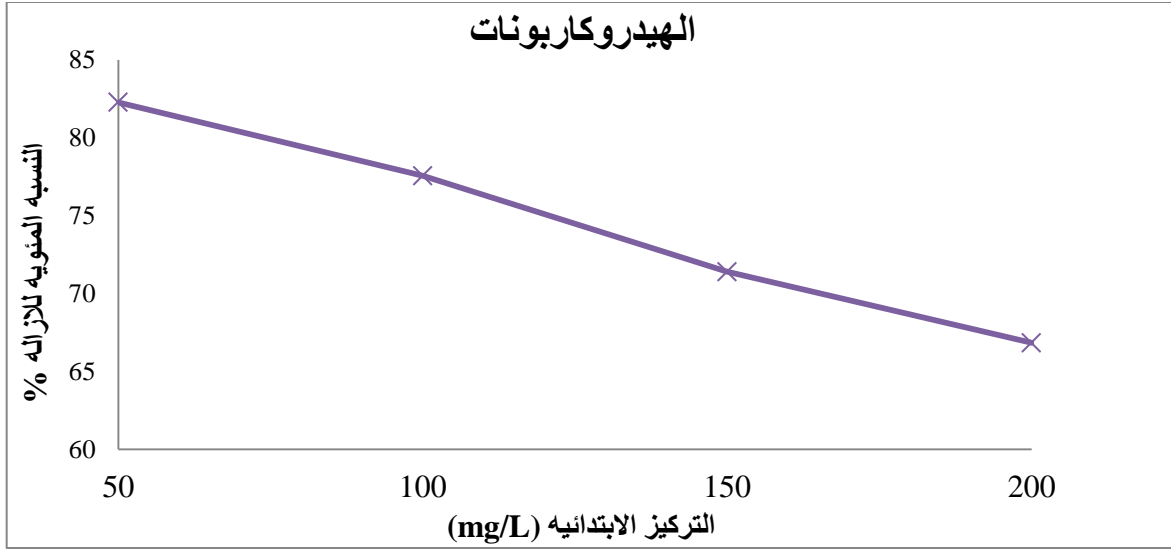
الشكل (6) جهد زيتا



الشكل (7) منحنى زمن الاتزان لإزالة الهيدروكربونات النفطية



الشكل (8) العلاقة بين النسبة المئوية للإزالة والذالة الحامضية للهيدروكربونات النفطية



الشكل (9) العلاقة بين النسبة المئوية للإزالة والتركيز الابتدائي لمحاليل الهيدروكاربونات النفطية

## **References**

- 1- R. Gupta and H. Xie : *J. Environ Pathol Toxicol Oncol*, Vol. 37, No. 3, pp. 209-230, (2018).
- 2- H. John " **M.Sc. thesis**" University of Wasit, College of Science,( 2014).
- 3- M. Kurian and D. S. Nair : *J. Saudi Chem. Society*, Vol.20, pp. 517-522, (2016).
- 4- A. Hassanjani-Roshan, M. R. Vaezi, A. Shokuhfar and Z. Rajabali : *Particuology*, Vol.9, No. 1, pp. 95-99, (2011).
- 5- S. K. Moorthy, C. Ashok, K. V. Rao and C. Viswanathan : *Proceedings*, Vol. 2, pp. 4360-4368, ( 2015).
- 6- S. A. Khorrami, R. Islampour, H. Bakhtiari and Q. S. M. Naeini : *Int. J. Nano Dimens.*, Vol.3,No. 3, pp.191- 197, (2013) .
- 7- M. M. Ling and T. S. Chung : *Desalination*, Vol.278, No.(1-3), pp. 194-202,(2011).
- 8- R. M. Kadhima, E. E. Al-Abodib and A. F. Al-Alawy : *Desalination and Water Treatment*, Vol. 115, pp. 45-52, (2018).
- 9- S. Bay, B. H. Jones, K. Schiff and L. Washburn : *Mar. Envi. Res .* ,Vol. 56, No. 1, pp. 205-223 ,(2003).
- 10- G. C. Cripps and J. Priddle : *Antar. Sci.*, Vol. 7, No. 2, pp. 127-136, (1995).
- 11- O. A. Salman, K. K .Ahmed and A. Shatti: *J. of the college of basic education* , , Vol. 24 pp. 59-66, (2018).
- 12- D. H. K. Reddy and Y.-S. Yun : *Coordination Chem. Reviews*, Vol. 315 pp. 90-111, (2016).
- 13- J. Gomez-Pastora, E. Bringas and I. Ortiz : *Chem. Engi. J.*, Vol. 256, pp.187-204, (2014).
- 14- P. Jain, M. Kaur, M. Kaur and J. K. Grewal : *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 42, pp.1-7,(2019).
- 15- K. Okiel , M. El-Sayed and M. Y. El-Kady : *Egyptian J. Petro.*, Vol.20 , pp. 9-15, (2011).
- 16- F. A. Najim, W. A. Hussien : *J. Kufa–Physics* , Vol. 11, No. 1, pp. 120-127, (2019).

- 17- F. T. M. Noori : *Diyala j. for pure sciences*, Vol: 11, No. 3 , pp.43-59,( 2015).
- 18- A. H. Sulaymon and J. M. Kshash : *J. Engi.*, Vol.16, No.4, pp 5778-5798, (2010).
- 19- R. Labied, O. Benturki, A. E. Hamitouche and A. Donnot : *Adsorption Sci.& Techn.*, Vol. 36, No. (3-4), pp. 1066-1099, (2018).
- 20- P. A. Sheena, K. P. Priyanka, N. A. Sabu , B. Sabu and T. Varghese : *Nanosystems Phys. Chem. Math.*, Vol. 5, No. 3, pp. 441-449, (2014).
- 21- E. Perez, G. Marquez and V. Sagredo : *Iraqi J. Applied Phys.*, Vol. 15, No. 1, pp.13-17,(2019).
- 22- S. J. Kareem and A. A. H. Rajeh : *J. Unive. Babylon, Engi. Sci.*, Vol 26, No. 4, pp. 282- 291, (2018).
- 23- R. Kolekar , S. B. Kapatkar and S. N. Mathad : *Acta Chem. Iasi*, Vol. 27, No.1, pp.73-86,(2019).
- 24- B. D. Cullity and S. R. Stock "**Elements of X-Ray Diffraction**" 3<sup>rd</sup>ed., Prentice Hall, New York,( 2001).
- 25- P. Gnanamoorthy, V. Karthikeyan and V. A. Prabu : *J. Porous Mater*, Vol. 21, No.1, pp. 225-233, (2014).
- 26- A. Fenti, S. Chianese, P. Iovino, D. Musmarra and S. Salvestrini : *Appl. Sci.*, Vol.10, No. 18, pp. 64-77, (2020).
- 27- V. Bernal, L. Giraldo and J. C. Moreno-Pirajan : *ACS Omega*, Vol.6, No.13, pp. 8797-8807 (2021).
- 28- L. P. Cruz-Lopes, M. Macena, B. Esteves and R. P. F. Guine: *Open Agriculture* , Vol. 6, pp. 115-123, (2021).
- 29- X. Hu, X. Zhanga, H. H. Ngo, W. Guo, H. Wen, C. Li, Y. Zhang and C. Ma : *Sci. of the Total Envi.*, Vol.707, pp.135-144, (2020).
- 30- W.H. Johns and T. R.Bates : *J. Pharmaceutical Sci.*, Vol. 61, No. 5, pp.730-734 , (1972).