



IQ (19)

جمهورية العراق
وزارة التخطيط

الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية

(13) براءة اختراع

(12) اللغة العربية

C02F101/10 (51) التصنيف الدولي
C02F1/28

(11) رقم البراءة : 7997

(21) رقم الطلب : IQ / 00230143

(22) تاريخ تقديم الطلب: 2023/3/1

(52) التصنيف العراقي 3

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

(45) تاريخ منح البراءة: 2023/5/15

(72) اسم المخترع وعنوانه م.د. احمد يوسف حمود الشمري
جامعة البصرة /مركز علوم البحار / قسم الكيمياء
وتلوث البيئة البحرية

(73) اسم صاحب البراءة : م.د. احمد يوسف حمود الشمري

(74) اسم الوكيل:

(54) تسمية الاختراع:

تحضير مركب نانوي مغناطيسي جديد باستخدام طريقة صديقة
للبيئة واستخدامه في ازالة ايونات الرصاص والكاديوم 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.

م.د. علي داود
مدير المسجل
رئيس الجهاز

تحضير مركب نانوي مغناطيسي جديد باستخدام طريقة صديقة للبيئة واستخدامه في ازالة ايونات الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية

Preparation of a new nanocomposite using an environmentally friendly method and its use in removing lead and cadmium ions from their aqueous solutions

م.د. احمد يوسف حمود الشمري

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

البريد الالكتروني: ahmed_yh79@yahoo.com

Mobile 07802807385

الخلاصة

تم تحضير مركب فرايتي مغزلي نانوي مغناطيسي جديد ذات الصيغة $Co_{0.33}Cr_{0.33}Ni_{0.33}Fe_2O_4$ 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). حيث اثبتت نتائج القياس بأن حجم الدقائق للمركب المحضر تقع ضمن المدى النانوي لكل من حيود الاشعة السينية (21.24nm) والمجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (25.11nm). قيست جهد زيتا للمركب النانوي المحضر، وكانت قيمة (-38.1) مما يؤكد إمكانية تحضير هذا المركب بشكل مستقر لفترة زمنية طويلة. وكذلك استخدام المركب النانوي المحضر كسطح ماز في عملية امتزاز ايوني الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية. كما تم قياس بعض العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز وهي زمن الاتزان حيث كان الزمن لعنصر الرصاص (30min) اما زمن الاتزان لعنصر الكاديوم (45min)، اما الدالة الحامضية فوجد انها تزداد بزيادة الدالة الحامضية ، كذلك درس تأثير اختلاف التركيز الابتدائي لايونات الرصاص والكاديوم على النسبة المئوية للامتزاز حيث بينت الدراسة انه بزيادة تركيز المادة الممتزة تقل النسبة المئوية للازالة. كما أجريت دراسة لإمكانية اعادة استخدام السطح الماز المحضر في هذه الدراسة مرة اخرى، حيث اظهرت نتائج عملية التنشيط ان النسبة المئوية للاسترجاع تكون عالية جداً اذ كانت لأيونات Pb(II) (98.08%) اما ايونات Cd(II) فكانت (99.07%) في عملية التنشيط الاول لعينات الاختبار ، اما في عملية التنشيط الثانية انخفضت النسبة المئوية للاسترجاع قليلاً حيث كانت لأيونات Pb(II) (97.12%) اما ايونات Cd(II) فكانت (97.16%) وهذا يدل على ان السطح الماز المحضرة يمكن اعادة استخدامه عدة مرات مع الاحتفاظ بقدرته على امتزاز الملوثات المدروسة، وتم ايضاً إجراء التطبيق العملي وذلك باستخدام السطح المحضر في إزالة ايوني الرصاص والكاديوم من عينات المياه البحرية من موقعين: الموقع الاول ميناء الفاو الكبير (الكاسر الشرقي) والموقع الثاني ميناء خور الزبير النفطي (رصيف 13) حيث كانت النسبة المئوية لإزالة ايون الرصاص (83.45%) للموقع الاول اما الموقع الثاني فكانت (89.56%)، اما عنصر الكاديوم فكانت النسبة المئوية للازالة (88.15%) للموقع الاول اما الموقع الثاني فكانت (86.84%) مما يدل على إمكانية استخدام هذا السطح لإزالة ايونات الرصاص والكاديوم من المحاليل الملوثة بها.

Abstract

The prepared of a new Ferrite Spinal Magnetic nanocomposite of formula $\text{Co}_{0.33}\text{Cr}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 . The measurement results proved that the particle size of the prepared compound is within the nanoscale range of XRD (21.24 nm) and FE-SEM (25.11 nm).

The zeta potential of the prepared nanocomposite was measured, and the value was (-38.1), which confirms the possibility of preparing this compound in a stable manner for a long period of time. As well as using the prepared nanocomposite as an adsorbent surface in the process of adsorption of lead and cadmium ions from their aqueous solutions. Some of the factors affecting the adsorption process were also measured, which is the equilibrium time, where the lead time was (30min), while the equilibrium time for cadmium was (45min), and the pH was found to increase with the increase of the pH. The effect of the difference in the initial concentration of lead, cadmium, and petroleum hydrocarbons was also studied. On the percentage of adsorption, as the study showed that by increasing the concentration of the adsorbent, the percentage of removal decreases. A study was also conducted for the possibility of reusing the adsorbent surface prepared in this study again, as the results showed that the recovery percentage is very high, as the Pb(II) ions were (98.08%), while the Cd(II) ions were (99.07%) in the activation process. The first for the test samples, while in the second activation process, the recovery percentage decreased slightly, as it was for Pb (II) ions (97.12%), while for Cd (II) ions it was (97.16%), and this indicates that the prepared adsorbent surface can be reused several times while retaining With its ability to adsorb the studied pollutants, the practical application was also carried out, using the prepared surface, to remove lead and cadmium ions from marine water samples from two sites: the first site, Faw (Al-Kasir Al-Sharqi) and the second site, Khor Al-Zubair Oil Port (berth 13), where the percentage To remove the lead ion (83.45%) for the first site, while for the second site it was (89.56%). As for the cadmium element, the percentage of removal was (88.15%) for the first site, while for the second site it was (86.84%), which indicates the possibility of using this surface to remove lead and cadmium ions of contaminated solutions.

الوصف الكامل

مجال الاختراع

يمكن الاستفادة من البراءة من قبل عدة جهات هي وزارة البيئة ، وزارة الموارد المائية، وزارة النفط. ان الفرايت النانوي الجديد المحضر يمكن استخدامه في فصل ايوني الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية حيث تم ازالته هذه العناصر 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.

خلفية الاختراع

يعد التلوث بالعناصر الثقيلة من أخطر أنواع التلوث وذلك لكونها من العناصر الانتقالية (Transition Elements) التي لها القدرة على تكوين مركبات معقدة ثابتة مع اغلب المركبات العضوية واللاعضوية الموجودة في أجسام الكائنات الحية (1-3)، إن وجود ايونات العناصر الثقيلة في البيئة المائية يدعو الى القلق الشديد لان العديد منها ذو سمية عالية اذا تجاوزت الحدود المسموح بها كما تمتاز بثباتها وعدم تحللها وهذا يؤدي إلى تراكمها في الكائنات الحية المجهرية والنباتات والأحياء المائية التي بدورها تنتقل إلى الإنسان عن طريق السلسلة الغذائية ومن ثم تؤدي إلى مشاكل صحية متعددة للإنسان (4).

إن زيادة مشكلة التلوث في العقود الأخيرة جعل العديد من الباحثين للتفكير في إيجاد السبل الملائمة لإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من الوسط المائي. ومن أهم التقنيات التي استخدمت في معالجة مشكلة تلوث المياه هي الترسيب والأكسدة الكيميائية والتخثر والتناضح العكسي والتبادل الأيوني والتحفيز الضوئي وغيرها من التقنيات. وتعد تقنية الامتزاز من التقنيات الفعالة المستخدمة في عمليات التنقية والفصل حيث يستخدم في إزالة المكونات غير المرغوب فيها من المياه الملوثة مثل المعادن الثقيلة والمركبات الفينولية والمشتقات النفطية والأصباغ وغيرها من الملوثات (5,6).

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) (7).

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⁽⁸⁾. 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^(10,9).

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^(12,11). 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^(14,13).

ان الطريقة المتبعة لتحضير الفرايت النانوي في هذه الدراسة هي طريقة صديقة للبيئة التي تعد احدى طرائق الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص نبات الليمون (Citrus limon) اذ ان هذا النبات غني بحامض الستريك $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 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.⁽¹⁵⁾

أجريت العديد من البحوث لازالة العناصر الثقيلة من محاليلها المائية باستخدام الفرايتات المغزلية النانوية المغناطيسية (MFe_2O_4) ، إذ قام (Jain) وآخرون⁽¹⁶⁾ بتحضير جسيمات الفرايتات النانوية ($\text{M} = \text{Mg/Co}$) وتشخيصها بتقنيات فيزيائية وكيميائية مختلفة واستخدمت لامتراز أيونات الرصاص وقد دلت النتائج ان امتزاز هذه الايونات يخضع الى ايزوثيرم لانكماير. حضر (Khoshkerdar & Esmaili)⁽¹⁷⁾ مركب الفرايت النانوي CoFe_2O_4 بطريقة الترسيب واستخدم هذا المركب في أمتزاز أيونات Cr(III) و Cd(II) من مياه الصرف الصحي حيث درس تأثير كل من الدالة الحامضية وكمية المادة المازة ودرجة الحرارة على عملية الامتزاز. اظهرت الدراسة أن عملية الامتزاز أتبعتم ايزوثيرم لانكماير، وكذلك درست الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔS , ΔH) حيث كانت عملية الامتزاز تلقائية تحت الظروف الاعتيادية وإنها ماصه للحرارة وكانت قيمة الانتروبي موجبة.

في دراسة قام بها (Noori)⁽¹⁸⁾ بتحضير جسيمات الفرايت النانوي $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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). قام (Gamal) وآخرون⁽¹⁹⁾ بتحضير جسيمات الفرايت النانوية CrFe_2O_4 واستخدمت لامتزاز ايونات Mo(VI) وتم دراسة الظروف المثلى لعملية الامتزاز وكذلك درست حركية عملية الامتزاز .

اما في هذه الدراسة تم التركيز على ازالة ايوني الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية باستخدام طريقة الامتزاز وتم ايضاً إجراء التطبيق العملي وذلك باستخدام السطح المحضر في إزالة ايوني الرصاص والكاديوم من عينات المياه البحرية من الموقعين : 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.

الوصف العام للاختراع

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

تم تحضير دقائق الفرايت النانوية بطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي، وذلك بأخذ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.75g) نترات النيكل المائية و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (14.54g) نترات الحديد الثلاثي المائية و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.46g) نترات الكروم المائية و $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.75g) نترات الكوبلت المائية و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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°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 كلسته (Calcinations) عند درجة حرارة (600°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 ايونات الرصاص والكاديوم 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°C) وحجم وتركيز ابتدائي لايون Pb(II) (100mg/L, 25ml) وايون Cd(II) (20mg/L, 25ml) 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 قياس الامتصاصية للراشح باستخدام جهاز الامتصاص الذري اللهبى (FAAS) لمعرفة تراكيز الأيونات Pb(II), Cd(II)، ومن قيم الامتصاصية حُددت قيم التركيز عند الاتزان (C_e) لكل محلول. كذلك تم دراسة العوامل الأخرى المؤثرة على عملية الامتزاز منها الدالة الحامضية ضمن المدى (3-9) والتركيز الابتدائي لايون Pb(II) ضمن المدى (60-120 mg/L) وايون Cd(II) ضمن المدى (5-30 mg/L). بعد تعيين قيم C_e تم حساب النسبة المئوية للامتزاز (R%) وقيم السعة الوزنية للامتزاز (Q_e)

$$Q_e = \frac{V_{sol} \cdot (C_o - C_e)}{m} \dots\dots (1) \quad \text{باستخدام المعادلتين (1) و(2) (20):-}$$

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

حيث:

$$R\% = \text{النسبة المئوية للامتزاز}$$

$$Q_e = \text{السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg/g).}$$

$$C_e = \text{التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدات (mg/l).}$$

$$C_o = \text{التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (mg/l).}$$

$$V_{sol} = \text{الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (l).}$$

$$m = \text{وزن المادة المازة بوحدات (g).}$$

طريقة تنشيط السطوح المازة

لغرض دراسة عملية استرجاع أيونات Pb(II) و Cd(II) من السطح الماز، أخذ حجم و تركيز لايون Pb(II) (100mg/L, 25 ml) وايون Cd(II) (20 mg/L, 25ml) واضيفت إلى الدوارق المخروطية التي تحتوي على وزن (0.05g) من المادة المازة ثم وضعت الدوارق المخروطية في الحاضنة الهزازة بسرعة (120 rpm) وبدرجة حرارة (25°C) وبأزمان الاتزان المناسبة لكل عنصر، بعدها فصلت المادة المازة باستخدام مغناطيس، ثم اضيف (25ml) من محلول (0.5N) حامض الهيدروكلوريك الى السطح الماز المحملة بأيون Pb(II) و Cd(II) واجريت لها عملية الرج

بأزمان الاتزان لكل عنصر وبعدها فصلت المادة المازة عن الراشح وقيس تركيز العنصر في الراشح بجهاز الامتصاص الذري وبالتالي معرفة تركيز عنصر Pb(II) و Cd(II) المسترجع من السطح الماز (21).
حُسبت النسبة المئوية للاسترجاع (S%) باستخدام المعادلة (3)(22):-

$$S\% = \frac{C_d V_d}{Q_e m} \times 100 \dots\dots (3)$$

حيث:-

S% = النسبة المئوية للاسترجاع

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

C_d = تركيز المحلول بعد عملية الابتزاز بوحدات (mg/l).

V_d = حجم محلول الغسل بوحدات (l).

m = وزن المادة المازة بوحدات (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 3444.87cm^{-1} التي تعود الى ماء الرطوبة الممتص من قبل المركب إضافة الى ذلك ظهور حزمة التذبذب الانحنائي للأصرة (H-O-H) عند 1631.78cm^{-1} التي تعود ايضاً الى ماء الرطوبة الممتص من قبل المركب وكذلك ظهور حزمة عن 592.15cm^{-1} التي تعزى الى التذبذب الأتساعي للأصرة (Fe-O) إضافة الى ذلك ظهور حزم التذبذب الأتساعي للأصرة (M-O) (Metal - oxygen) التي ظهرت ضمن المدى $600-400\text{cm}^{-1}$ (25-23).

حيود الاشعة السينية (XRD)

يوضح الشكل (3) نمط حيود الاشعة السينية للمركب ($\text{Co}_{0.33}\text{Cr}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$) حيث اظهرت النتائج وجود قمة واضحة ضمن المدى الزاوي ($2\theta = 5-80$) عند المواقع : $20^\circ = (18.33)$ ، (30.13) ، (35.68) ، (43.23) ، (53.72) ، (57.20) ، (62.93) ، (74.46) . والذروة الاعلى شدة عند $20^\circ = 35.68$.

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:00-001-1121) كما يدل طيف الحيود على تشكيل الطور المغزلي للفرايت وهذه النتائج تتطابق مع عمل الباحث (Kolekar) وجماعته⁽²⁶⁾. كما تم حساب حجوم البلورات باستخدام معادلة ديبياي - شرر (Debye-sherrer)⁽²⁷⁾ المبينة بالمعادلة رقم (4)، ومن خلال عرض القمة عند منتصف الشدة (FWHM) للقمة ذات الشدة الاكبر وجد ان المركب الناتج يمتلك حجم بالمدى النانوي حيث كان الحجم البلوري (21.24nm).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \dots \dots \dots (4)$$

حيث :

D : حجم البلورات (nm).

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

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

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

θ : زاوية سقوط الاشعة السينية بوحدات الزاوية النصف قطرية.

المجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FE-SEM)

يوضح الشكل (4) صور المجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FE-SEM) للمركب المحضر، حيث اظهرت الصورة للمركب اشكال شبه كروية كذلك اظهرت 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 ايونات الرصاص والكاديوم 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 (25.11nm)⁽²⁸⁾.

أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)

سجل طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للمركب ($\text{Co}_{0.33}\text{Cr}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$) الموضح بالشكل (5) ظهور قمتين للطاقة عند (0.7keV) و (6.4keV) والتي تعود الى عنصر الحديد أحدهما قوية ومميزة والآخرى أقل حدة وكذلك ظهور قمتين للطاقة عند (0.83keV) و (7.5keV) والتي تعزى الى عنصر النيكل أحدهما قوية ومميزة والآخرى ضعيفة، وكذلك ظهور قمتين للطاقة عند (0.79keV) و (6.9keV) والتي تعزى الى عنصر الكوبلت فضلاً عن ظهور ثلاث قمم للطاقة عند (0.59keV) و (5.22keV) و (5.98keV) والتي تعزى الى عنصر الكروم وظهور قمم للطاقة عند (0.59keV) تعود الى عنصر الاوكسجين. أما النسب الوزنية لهذه العناصر والموضحة في الجدول (1) فأنها مقارنة للنسب الوزنية المحسوبة نظرياً للمركب.

الجدول (1) النسب المئوية الوزنية للعناصر المكونة للمركب المحضر

Element	Weight %
Fe	44.6
Cr	8.3
Ni	9.7
Co	10.3
O	27.1
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 تلميحاً حول استقرار المحلول الغروي ، إذا كانت الجسيمات في العالق تمتلك قيمة سالبة أو موجبة عالية هذا يؤدي الى زيادة قوة التنافر بين الجزيئات ولن يكون هنالك تجمع للجسيمات النانوية بالتالي بقائها فترة زمنية طويلة ، ومن ناحية أخرى إذا كانت للجسيمات قيم زيتا صغيرة فلا توجد قوة تمنع تجمع هذه الجسيمات مع بعضها البعض، اما عندما تكون قيمة جهد زيتا تساوي صفر فهذا يعني ان الجسيمات غير مشحونة ولا يوجد تنافر كهربائي بين الجسيمات وتكون غير مستقرة^(29, 30). تشير الاديبيات الى ان قيم جهد زيتا للأنظمة الغروية عندما تكون اكبر من +30 ملي فولت أو أصغر من -30 ملي فولت فان المستحضرات المحضرة يمكنها البقاء لفترة زمنية طويلة⁽³¹⁾. تم تحديد قيمة جهد زيتا للمركب المحضر حيث كانت قيمة جهد زيتا للمركب المحضر تساوي (-38.1) وهو يعبر عن استقرارية العالق المحضر لهذا المركب كما موضح بالشكل (6).

امتزاز ايونات الرصاص والكاديوم

تحديد زمن الاتزان

دُرُس الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان على سطح المركب النانوي المحضر عند فترات زمنية مختلفة وبالمدى (180-5min) عند درجة حرارة (25°C) وحجم وتركيز ابتدائي لايون Pb(II) (100mg/L,25ml) وايون Cd(II) (20mg/L,25ml) 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 (30min) لعنصر الرصاص اما زمن الاتزان لعنصر الكاديوم (45min)، كما نلاحظ أيضاً بأن النسب المئوية للامتزاز تتزايد بشكل كبير في الدقائق الاولى لحدوث عملية الامتزاز ، وبعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول الى التشبع وهذا دليل على اشغال أو مَلء الجزيئات الممتازة لأكثر المواقع الفعالة للامتزاز والموجودة على سطح المركب المحضر ، وان اختلاف زمن الاتزان للعناصر يعزى إلى الطبيعة الفيزيائية والكيميائية للمادة الممتازة والسطح الماز⁽³²⁾.

الجدول (2) تأثير الزمن على النسبة المئوية لإزالة ايونات الرصاص والكاديوم

العنصر	الزمن (min)	تركيز الاتزان C_e (mg/L)	سعة الامتزاز Q_e (mg/g)	النسبة المئوية لإزالة	زمن الاتزان (min)
Pb(II)	5	56.02	21.99	43.98	30
	15	54.13	22.93	45.87	
	30	53.40	23.30	46.60	
	45	53.40	23.30	46.60	
	60	53.40	23.30	46.60	
	90	53.40	23.30	46.60	
	120	53.40	23.30	46.60	
	180	53.40	23.30	46.60	
Cd(II)	5	7.70	6.15	61.50	45
	15	7.66	6.17	61.70	
	30	7.55	6.22	62.25	
	45	7.38	6.31	63.10	
	60	7.38	6.31	63.10	
	90	7.38	6.31	63.10	
	120	7.38	6.31	63.10	
	180	7.38	6.31	63.10	

دراسة العوامل المؤثرة على عملية إزالة ايونات الرصاص والكاديوم

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 الممتزة من خلال تأثير الدالة الحامضية وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح والدقائق الممتزة شحنة متشابهة⁽³³⁾.

دُرست تأثير الدالة الحامضية على عملية امتزاز ايونات Pb(II) و Cd(II) على سطوح المركبات المحضرة عند دوال حامضية مختلفة عند تراكيز ثابتة ودرجة حرارة (25°C) وضبطت الدالة الحامضية للمحاليل ضمن المدى (3-9)، كما مبين نتائجها 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 ايونات Pb(II) و Cd(II) على المواقع الموجودة على سطح المركب المحضر ومن ثم تقل النسبة المئوية لإزالة ايونات Pb(II) و Cd(II) وعلى العكس من ذلك إذا كانت

قيم pH عالية سوف تقل تراكيز ايونات الهيدروجين (H^+) في المحلول فتقل المنافسة مع ايونات Pb(II) و Cd(II) على مواقع السطح الماز ويفضل امتزاز الكاتيونات على السطوح مما يزيد من قيم النسبة المئوية للإزالة ، ومن جهة أخرى فان نقصان حامضية المحلول ربما تغير من خصائص السطح باتجاه تثبيط فعاليته ومن ثم نقصان في امتزاز الايونات ، كما يمكن ان تؤدي زيادة الدالة الحامضية الى تقليل ذوبانية الايونات وهذا يعمل على زيادة ألفة الايونات نحو السطح الماز (35,34)

الجدول (3) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة ايونات الرصاص والكاديوم

العنصر	الدالة الحامضية pH	تركيز الاتزان C_e (mg/L)	سعة الامتزاز Q_e (mg/g)	النسبة المئوية لإزالة
Pb(II)	3	56.00	22.00	44.00
	5	53.40	23.30	46.60
	7	8.46	45.77	91.54
	9	2.00	49.00	98.00
Cd(II)	3	10.52	4.74	47.40
	5	7.99	6.00	60.05
	7	7.38	6.31	63.10
	9	0.98	9.51	95.10

اختلاف التركيز الابتدائي لايونات الرصاص والكاديوم

دُرِس امتزاز أيونات Pb(II) و Cd(II) على سطح المركب المحضر وذلك بأخذ تراكيز ابتدائية مختلفة من محلول ايونات Pb(II) و Cd(II) وكما مبين نتائجها في الجدول (4) والشكل (9).

تبين من خلال النتائج أن النسبة المئوية للإزالة تقل بزيادة التركيز الابتدائي لأيونات Pb(II) و Cd(II) للسطح قيد الدراسة وان السبب الرئيسي في نقصان النسبة المئوية للامتزاز مع زيادة التركيز يعزى إلى أن القيم العالية للتركيز الابتدائي تحتوي على أعداد كبيرة من ايونات العناصر وبذلك فهي تشغل أكبر عدد من المواقع الفعالة على السطح الماز مما يجعل نسبة الايونات الممتزة أقل من نسبة الايونات الحرة المتبقية في المحلول ، أما في حالة المحاليل الواطئة التركيز فان عدد الايونات المنتشرة في المحلول المائي تكون مكافئة أو مساوية تقريباً للمواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز وبذلك تكون النسبة المئوية للامتزاز أعلى (36).

الجدول (4) تأثير اختلاف التركيز الابتدائي لمحاليل ايونات Pb(II) و Cd(II) في النسبة المئوية للإزالة

العنصر	التركيز الابتدائي C _o (mg/l)	تركيز الاتزان C _e (mg/L)	سعة الامتزاز Q _e (mg/g)	النسبة المئوية لإزالة
Pb(II)	60	24.26	17.87	59.56
	80	40.32	19.84	49.60
	100	53.40	23.30	46.60
	120	70.06	24.79	41.61
Cd(II)	5	1.00	2.00	80.00
	10	3.20	3.40	68.00
	20	7.38	6.31	63.10
	30	11.65	9.17	61.16

التطبيقات العملية

تضمن التطبيق العملي إجراء عملية إزالة ايونات الرصاص والكاديوم 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. حيث جمعت عينات المياه من المواقع وذلك لأجراء فحوصات العناصر الثقيلة باستخدام عبوات من البولي اثيلين بحجم (2L) حيث تم تحميص العينة باستخدام (4ml) من حامض النتريك وحفظت العينات عند درجة حرارة منخفضة لحين الوصول للمختبر لتحفظ في درجة حرارة (4°C) لحين اجراء تحليلات العناصر⁽³⁷⁾. ، قيست العينات باستخدام جهاز الامتصاص الذري اللهبى (FAAS) لتحديد تراكيز أيونات الرصاص والكاديوم في هذه العينات بعد هضمها ، ومن ثم معالجتها بواسطة السطح الماز المحضر وذلك بإضافة (1L) من العينات إلى الدوارق المخروطية التي تحتوي على وزن (0.05g) من المادة المازة ثم وضعت الدوارق المخروطية في الحاضنة الهزازة بسرعة (120rpm) وبدرجة حرارة (25°C) وبأزمان الاتزان المناسبة لكل عنصر وبعدها فصلت المادة المازة عن الراشح، ثم قيست تراكيز ايوني الرصاص والكاديوم لمعرفة قابلية السطح المحضر على إزالة ايونات الرصاص والكاديوم.

ويوضح الجدول (5) نتائج التطبيقات العملية باستخدام السطح الماز المحضر وتبين النتائج القابلية العالية للسطح المحضر لإزالة ايونات الرصاص والكاديوم حيث كانت النسبة المئوية لإزالة ايون الرصاص (83.45%) للموقع الاول اما الموقع الثاني فكانت (89.56%)، اما عنصر الكاديوم فكانت النسبة المئوية للإزالة (88.15%) للموقع الاول اما الموقع الثاني فكانت (86.84%) مما يدل على إمكانية استخدام هذا السطح لإزالة ايونات الرصاص والكاديوم من المحاليل الملوثة بها.

الجدول (5) التطبيقات العملية لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم من عينات المياه البحرية

الموقع	المادة الممتزة	زمن الاتزان (min)	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	pb	30	7.90	0.278	0.046	4.64	83.45
	Cd	45		0.076	0.009	1.34	88.15
St.2	pb	30		0.278	0.029	4.98	89.56
	Cd	45		0.076	0.010	1.32	86.84

تنشيط السطوح الماز

دُرست عملية استرجاع أيونات Pb(II) و Cd(II) من السطح الماز المحضر لما لها من أهمية في إعادة استخدام السطح الماز مرة أخرى، كذلك استرجاع الدقائق الممتزة من السطح الماز اذ اظهرت النتائج الموضحة في الجدول (6) ان النسبة المئوية للاسترجاع تكون عالية جداً اذ كانت لأيونات Pb(II) (98.08%) اما ايونات Cd(II) فكانت (99.07%) في عملية التنشيط الاول لعينات الاختبار ، اما في عملية التنشيط الثانية انخفضت النسبة المئوية للاسترجاع قليلاً حيث كانت لأيونات Pb(II) (97.12%) اما ايونات Cd(II) فكانت (97.16%) وهذا يدل على ان السطح الماز المحضرة يمكن إعادة استخدامه عدة مرات مع الاحتفاظ بقدرته على امتزاز الملوثات المدروسة. ان سبب انفصال أيونات Pb(II) و Cd(II) في الوسط الحامضي يعزى الى انه عندما تكون الدالة الحامضية واطئة فان تركيز ايونات H⁺ تكون عالية في المحلول ويحصل تنافس Competitive بينها وبين أيونات Pb(II) و Cd(II) على المواقع الفعالة للسطح الماز مما يقلل الامتزاز بمعنى تزداد نسبة انفصال الجزيئات الممتزة من السطح الماز، (38,21)

الجدول (6) امتزاز - ابتزاز ايونات الرصاص والكاديوم عملية التنشيط الاول والثاني

التنشيط	المادة الممتزة	التركيز بعد الابتزاز C _d (mg/L)	سعة الامتزاز Q _e (mg/g)	النسبة المئوية للاسترجاع S% للإزالة
الاول	pb	75.80	38.65	98.08
	Cd	14.98	7.56	99.07
الثاني	pb	61.93	31.89	97.12
	Cd	14.07	7.25	97.16

المميزات

- 1- ان المركب المحضر يمتاز باستقرارية عالية وسهولة تحضيره وبكلفة قليلة ومن مواد بسيطة ومتوفرة.
- 2- اظهر المركب النانوي المحضر كفاءة جيدة لامتزاز ايوني الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية وامكانية استخدامه كسطح مازة لمعالجة حالات التلوث بهذه الملوثات.
- 3- ان المركب المحضر ذات تركيب بالاحجام النانوية ويتميز بعدم ذائبيته بالمحاليل المائية مما يسهل استخدامه في ازالة الملوثات اللاعضوية من محاليلها.

الوصف الموجز

- 1- الشكل (1) مراحل تحضير الفرايت بطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي
- 2- الشكل (2) طيف تحت الحمراء
- 3- الشكل (3) طيف الاشعة السينية (XRD)
- 4- الشكل (4) تحليل المجهر الالكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي
- 5- الشكل (5) طيف (EDX)
- 6- الشكل (6) جهد زيتا
- 7- الشكل (7) منحنى زمن الاتزان لإزالة ايونات الرصاص والكاديوم
- 8- الشكل (8) العلاقة بين النسبة المئوية للإزالة والدالة الحامضية لايونات الرصاص والكاديوم
- 9- الشكل (9) العلاقة بين النسبة المئوية للإزالة والتركيز الابتدائي لمحاليل ايونات الرصاص والكاديوم

الادعاءات

- 1- تحضير مركب نانوي مغناطيسي جديد باستخدام طريقة صديقة للبيئة واستخدامه في ازالة ايونات الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية.
- 2- وفقاً للادعاء رقم (1) فقد تم تحضير الفرايت النانوي $Co_{0.33}Cr_{0.33}Ni_{0.33}Fe_2O_4$ من نترات العناصر وذلك بأخذ (14.54g) نترات الحديد الثلاثي المائية $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و (1.75g) نترات النيكل المائية $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و (2.46g) نترات الكروم المائية $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ و (1.75g) نترات الكوبلت المائية $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و (45ml) من مستخلص عصير الليمون كمادة صديقة للبيئة.
- 3- وفقاً للادعاء رقم (1) تم استخدام المركب النانوي المحضر في ازالة ايونات الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية عن طريق اضافة (0.05g) من المركب المحضر الى المحاليل المائية .
- 4- وفقاً للادعاء رقم (1) كانت نسبة ازالة عنصر الكاديوم (46.60%) بزمن اتران (30min) اما عنصر الكاديوم فكانت نسبة الازالة (63.10%) بزمن اتران (45min)، وبينت النتائج أن النسبة المئوية للإزالة تزداد بزيادة pH المحلول، وتم ازاله هذه العناصر من عينات مياه بحرية.



2-الهلام



1-الخط

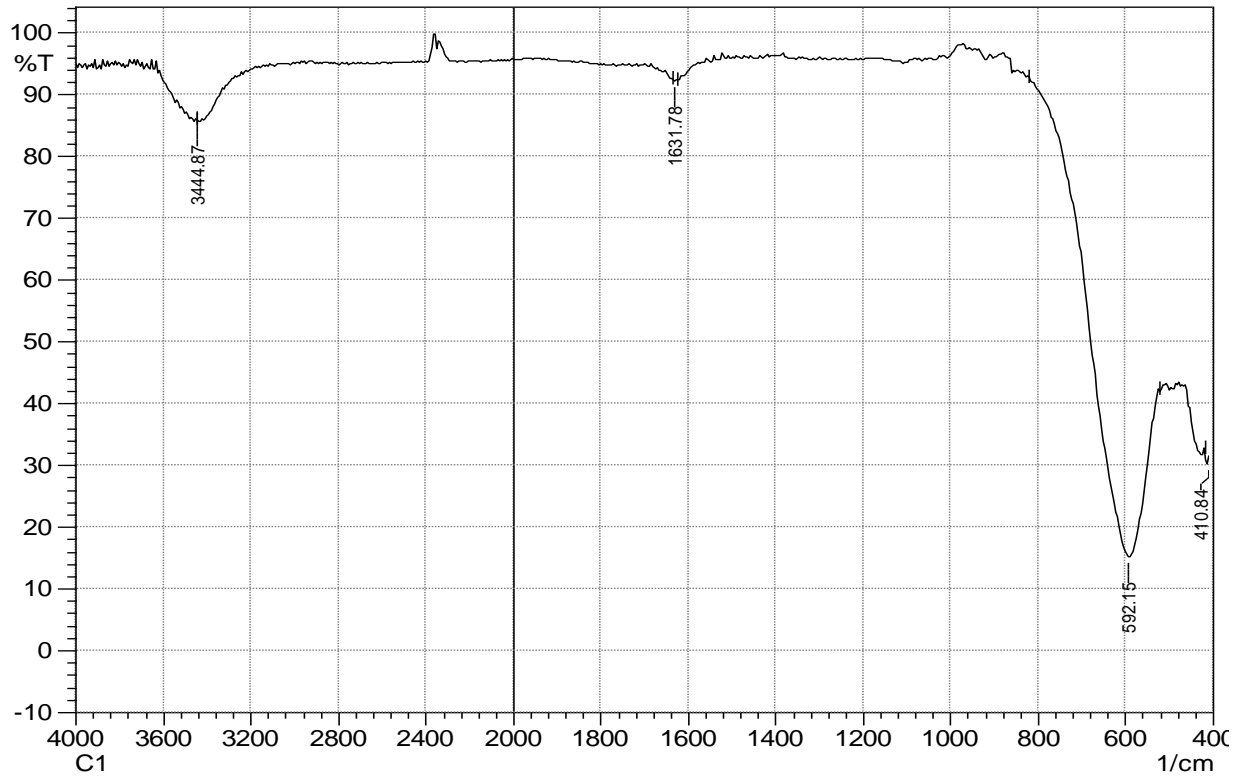


4-الهلام الجاف

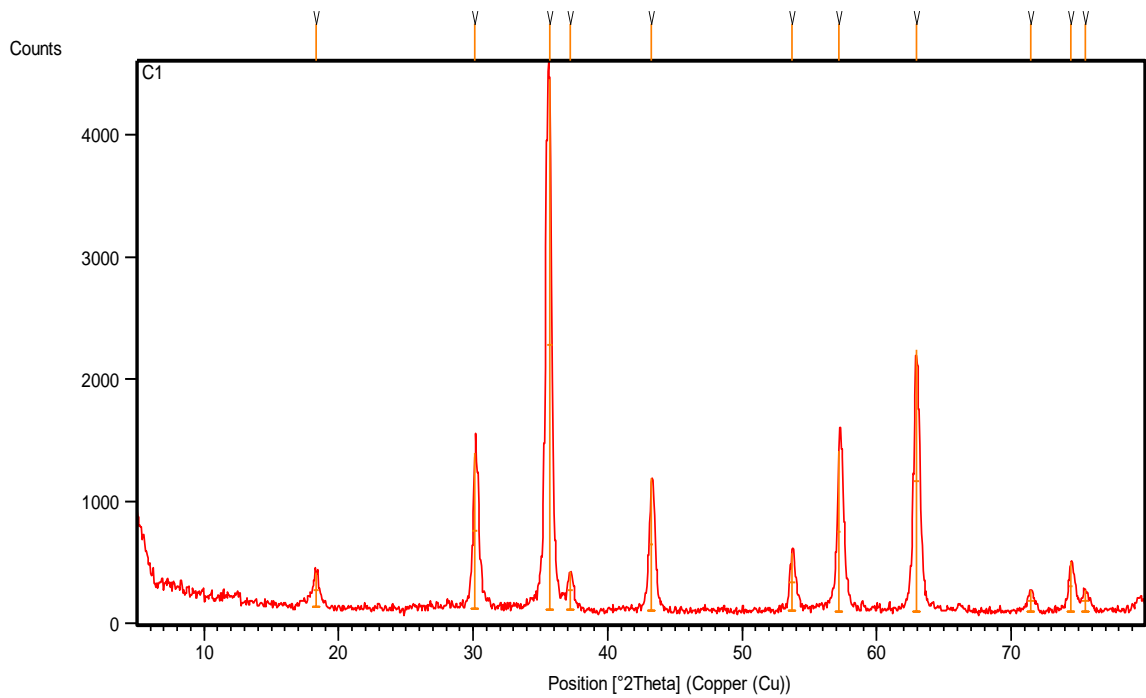


3-الاحتراق

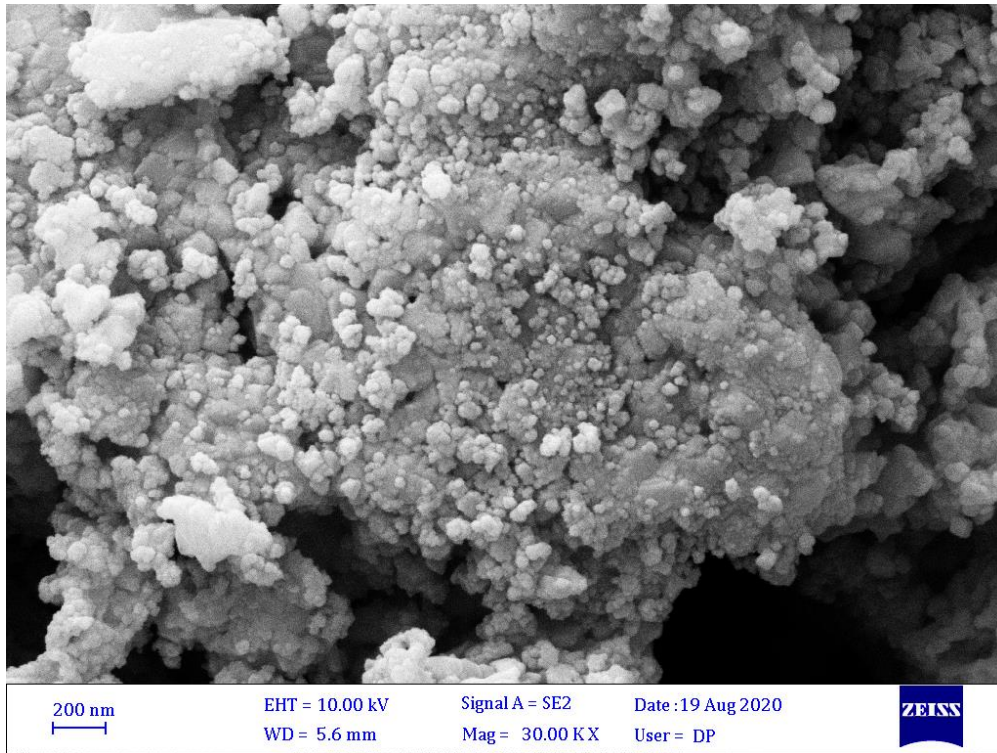
الشكل (1)



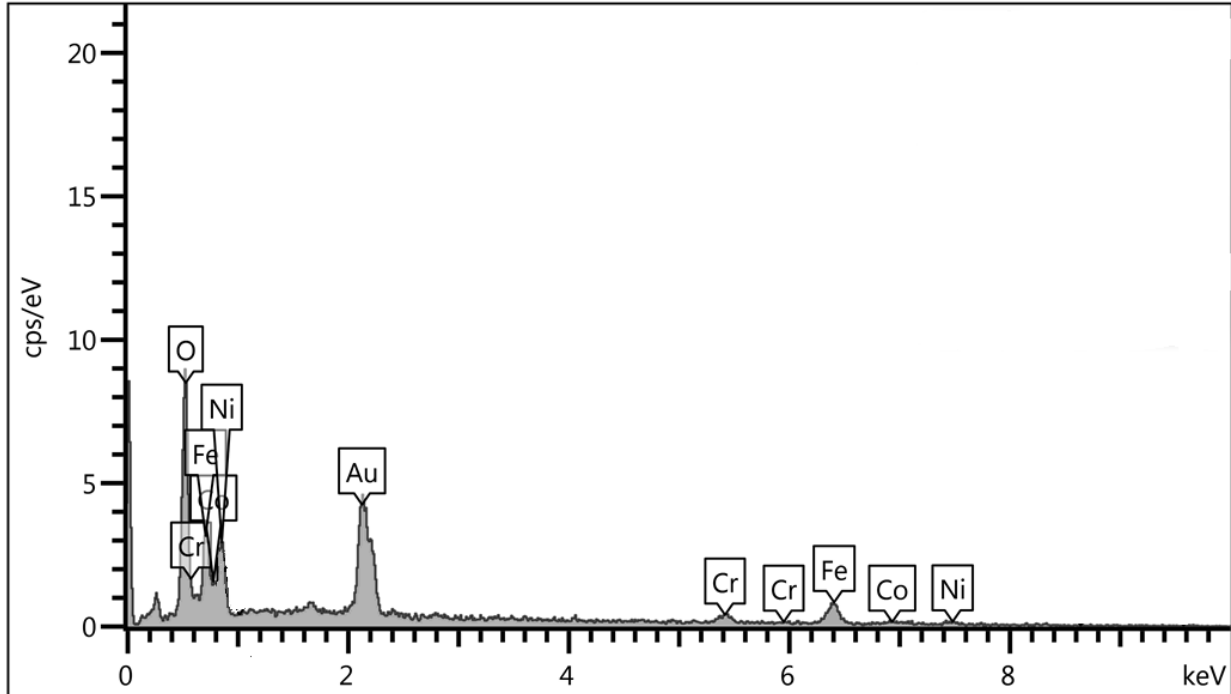
الشكل (2)



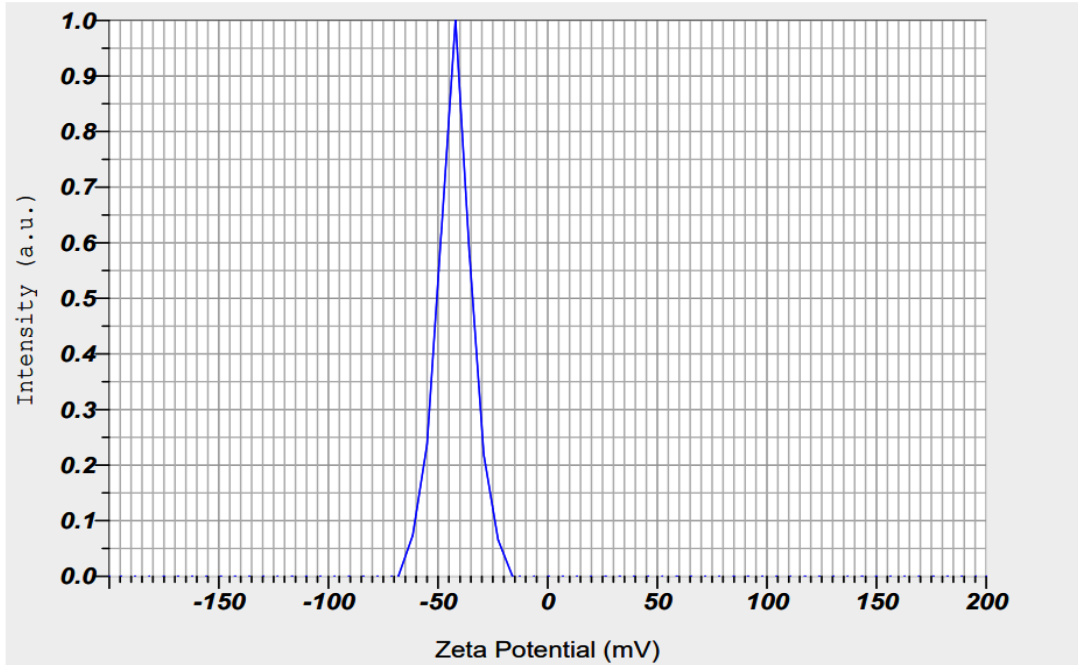
الشكل (3)



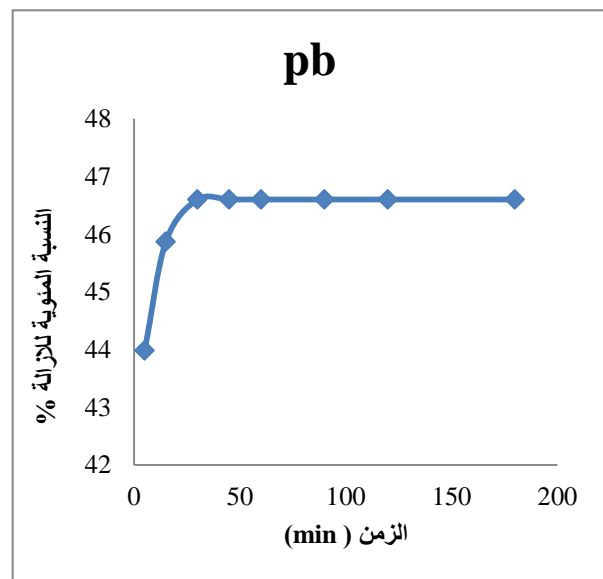
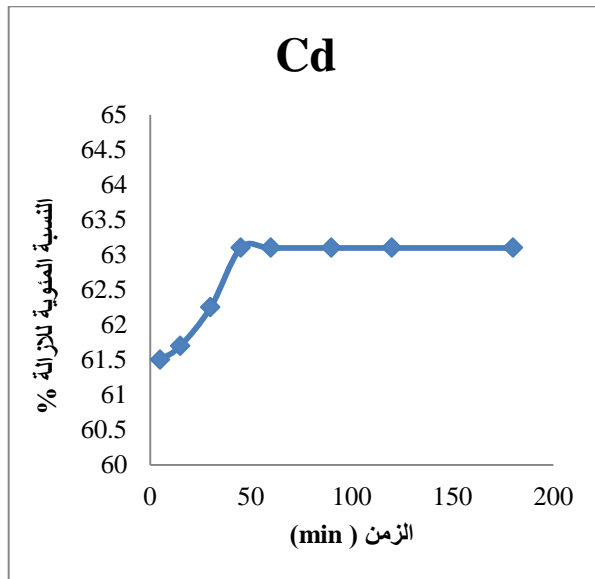
الشكل (4)



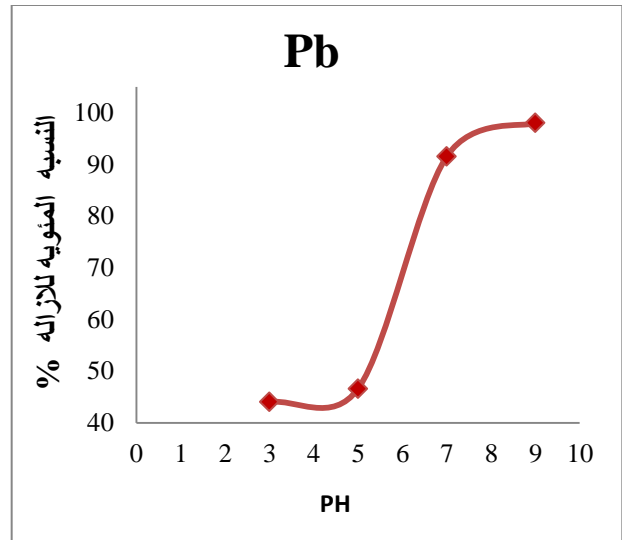
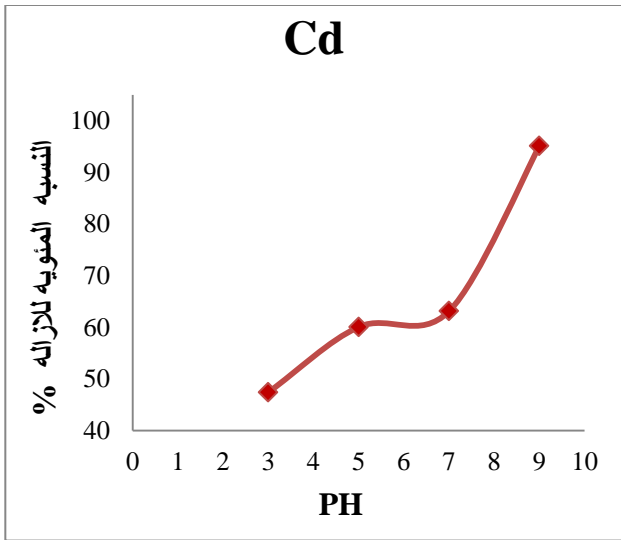
الشكل (5)



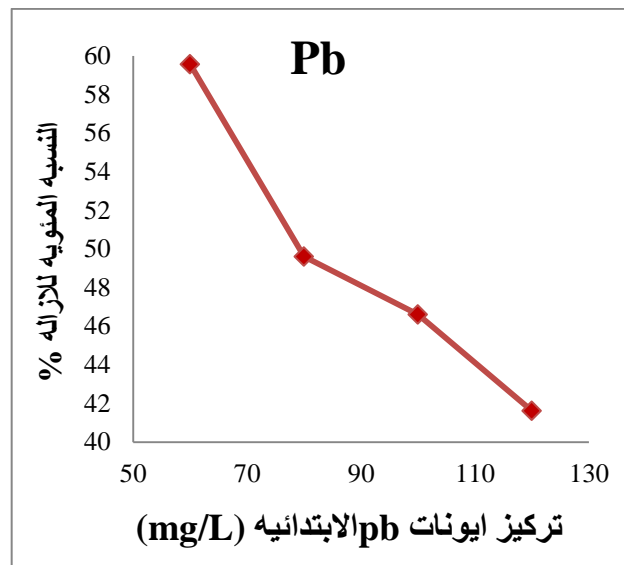
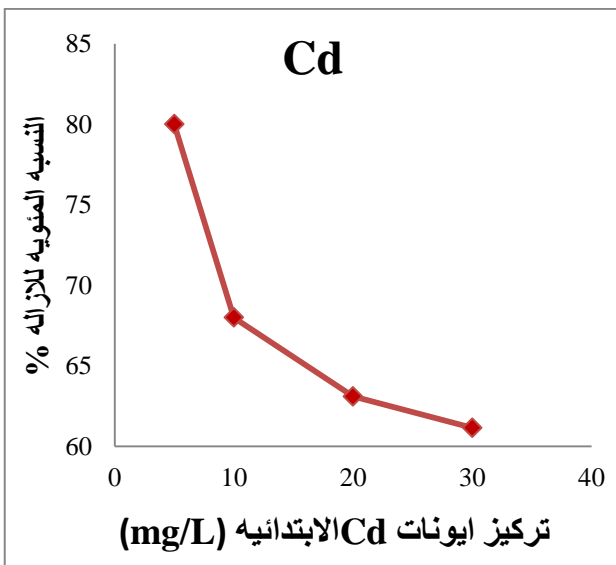
الشكل (6)



الشكل (7)



الشكل (8)



الشكل (9)

References

- 1- R. R. Appannagari : *North Asian Intern. Res. J. Social Sci. & Humanities* , Vol. 3, No. 8, pp.151-161, (2017).
- 2- X. Wen and H. E. Allen : *Sci. Total Envi.*, Vol. 227, pp.101-108 , (1999).
- 3- F. M. Alkam and D. B. Jadan : *J. univ. thi-Qar*, Vol. 2, No.3 , pp. 11-31, (2010).
- 4- M. Varol and B. Sen : *Catena*, Vol.92, pp.1-10,(2012).
- 5- F. Wang, X. Yu, M. Ge, S. Wu, J. Guan, J. Tang, X. Wu and R. O. Ritchie : *Envir. Pollu.*, Vol. 248, pp. 229-237, (2019).
- 6- N. B. Goodman, R. J. Taylor, Z. Xie, Y. Gozukara and A. Clements : *Desalination*, Vol. 317, pp. 77-83, (2013).
- 7-R. Gupta and H. Xie : *J. Environ Pathol Toxicol Oncol*, Vol. 37, No. 3, pp. 209-230, (2018).
- 8-H. John " **M.Sc. thesis**" University of Wasit, College of Science,(2014).
- 9-M. Kurian and D. S. Nair : *J. Saudi Chem. Society*, Vol.20, pp. 517-522, (2016).
- 10-A. Hassanjani-Roshan, M. R. Vaezi, A. Shokuhfar and Z. Rajabali : *Particuology*, Vol.9, No. 1, pp. 95-99, (2011).
- 11-S. K. Moorthy, C. Ashok, K. V. Rao and C. Viswanathan : *Proceedings*, Vol. 2, pp. 4360-4368, (2015).
- 12- S. A. Khorrami, R. Islampour, H. Bakhtiari and Q. S. M. Naeini : *Int. J. Nano Dimens.*, Vol.3,No. 3, pp.191- 197, (2013) .
- 13-M. M. Ling and T. S. Chung : *Desalination*, Vol.278, No.(1-3), pp. 194-202,(2011).
- 14-R. M. Kadhima, E. E. Al-Abodib and A. F. Al-Alawy : *Desalination and Water Treatment*, Vol. 115, pp. 45-52, (2018).
- 15- O. A. Salman, K. K .Ahmed and A. Shatti: *J. of the college of basic education*, , Vol. 24 pp. 59-66, (2018).
- 16-P. Jain, M. Kaur, M. Kaur and J. K. Grewal : *Bull. Mater. Sci.*,Vol. 42, pp.1-7,(2019).
- 17- I. Khoshkerdar and H. Esmaili : *Acta Chim. Slov.*, Vol. 66, pp. 208-216,(2019).

- 18- F. T. M. Noori : *Diyala j. for pure sciences*, Vol: 11, No. 3 , pp.43-59,(2015).
- 19- R. Gamal , S.E. Rizk , N.E. El-Hefny: *J. of Alloys and Compounds* ,Vol: 853, , pp.43-59,(2021).
- 20- R. Labied, O. Benturki, A. E. Hamitouche and A. Donnot : *Adsorption Sci.& Techn.*, Vol. 36, No. (3-4), pp. 1066-1099, (2018).
- 21- J. Theurer " M.Sc. thesis" Oklahoma university - USA , (2019).
- 22- L. Soldatkina and M. Zavrishko : *Colloids Interfaces*, Vol.3, No.4, pp.4-16, (2019).
- 23- 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).
- 24- E. Perez, G. Marquez and V. Sagredo : *Iraqi J. Applied Phys.*, Vol. 15, No. 1, pp.13-17,(2019).
- 25- S. J. Kareem and A. A. H. Rajeh : *J. Unive. Babylon, Engi. Sci.*, Vol 26, No. 4, pp. 282- 291, (2018).
- 26-R. Kolekar , S. B. Kapatkar and S. N. Mathad : *Acta Chem. Iasi*, Vol. 27, No.1, pp.73-86,(2019).
- 27-B. D. Cullity and S. R. Stock "**Elements of X-Ray Diffraction**" 3rded., Prentice Hall, New York,(2001).
- 28- P. Gnanamoorthy, V. Karthikeyan and V. A. Prabu : *J. Porous Mater*, Vol. 21, No.1, pp. 225-233, (2014).
- 29- A. Tripathi, R. Gupta and S.A. Saraf :*Inter. J. PharmTech Res.*, Vol. 2, No. 3, pp. 2116-2123, (2010).
- 30-S. Honary and F. Zahir : *Trop. J. Pharm. Res.* , Vol. 12 , No.2, pp. 255- 246 , (2013).
- 31- I. Mohammed, D. Al-Shehri, M. Mahmoud, M. S. Kamal and O. S. Alade : *ACS Omega* , Vol. 6, pp. 4022-4033, (2021).
- 32- A. Fenti, S. Chianese, P. Iovino, D. Musmarra and S. Salvestrini : *Appl. Sci.*, Vol.10, No. 18, pp. 64-77, (2020).

- 33- V. Bernal, L. Giraldo and J. C. Moreno-Pirajan : *ACS Omega*, Vol.6, No.13, pp. 8797-8807 (2021).
- 34- O. M. N. Al-Gohary : *Pharm. Acta. Helvetiae*, Vol. 72, pp. 11-21, (1997).
- 35- L. P. Cruz-Lopes, M. Macena, B. Esteves and R. P. F. Guine: *Open Agriculture* , Vol. 6, pp. 115-123, (2021).
- 36- W.H. Johns and T. R.Bates : *J. Pharmaceutical Sci.*, Vol. 61, No. 5, pp.730-734 , (1972).
- 37- B. A. Witton " *Ecology of European rivers Blackwell*" Scientific publications Oxford, pp. 664, (1984).
- 38- C. Cheng, Z. Liu, X. Li, B. Su, T. Zhou and C. Zhao : *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 42346-42357, (2014).