

استخدام أشعة UV في تصنيع ريزين و استخدامه في إزالة الكاديوم و النحاس من المياه الصناعية

* د. علي علي *

** د. عادل عوض **

*** لنا الوعري ***

تاريخ الإيداع 2019/ 3/24. قُبِلَ للنشر في 2019/ 10 / 17

□ ملخص □

جرى في هذه الدراسة العمل على تحضير ستة أنواع من الريزينات باستخدام تراكيز متنوعة من فينيل بيريدين وأكريليك أسيد، مع إضافة الماء والماء الأكسجيني بهدف إزالة الكاديوم والنحاس من محاليلهما المائية. إذ جرى الحصول في نهاية تجربة التشيع على ثلاثة أنواع قابلة للتصلب. درست خصائص الانتباج للأنواع الثلاثة، كما درس امتزاز الكاديوم والنحاس على الريزينات المحضرة؛ وذلك بطريقة الخلط التوازني والدراسة الحركية. وقد بينت نتائج الامتزاز أن امتزاز الكاديوم والنحاس يتوافق مع نموذجي لانغموير وفريندليتش، وأن السعة الامتزازية العظمى المحسوبة من نموذج لانغموير بالنسبة إلى النحاس 23.09mg/g، وذلك للريزين الذي أنتج باستخدام 10% Vinyl pyridine و 80% Acrylic acid و 5% ماء و 5% ماء أكسجيني. وكانت هذه القيمة بالنسبة إلى الكاديوم 30.77mg/g إلى الريزين الذي أنتج باستخدام 15% Vinyl pyridine و 75% Acrylic acid و 5% ماء و 5% ماء أكسجيني. وافقت بيانات امتزاز الكاديوم الحركية نموذج بسيدو من المرتبة الأولى الظاهرية، أما بيانات امتزاز النحاس الحركية فقد وافقت نموذج بسيدو من المرتبة الثانية الظاهرية وذلك بالنسبة إلى الريزينات الثلاثة.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، ريزين، معادن ثقيلة، نحاس، كاديوم.

*أستاذ، قسم تقانة الأغذية، كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس.

** أستاذ، قسم الهندسة البيئية، كلية الهندسة المدنية، جامعة تشرين.

*** طالبة دكتوراه، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين .

Preparation of hydrogel by using UV rays for cadmium and copper removal from industrial water

Dr. Ali Ali*
Dr. Adel Awad**
Alwary Lina***

(Received 24 /3 /2019 Accepted 17/ 10 /2019)

□ ABSTRACT □

In this study, six different types of resins were prepared by using different concentrations of vinyl pyridine and acrylic acid in addition to water and peroxide.

At the end of radiation experiment, three solidifying hydrogels were obtained, to remove cadmium and copper from their solutions. Swelling behaviour was investigated for the three resins. The adsorption of cadmium and copper on the prepared resins was studied in batch and kinetic method. The adsorption data fitted well Langmuir and Freundlich models and the maximum adsorption capacity for copper calculated from Langmuir model was 23.09mg/g on the resin 10% Vinyl pyridine,80% Acrylic acid, 5% water, and 5% oxygen peroxide and this value was 30.77mg/g for the adsorption of cadmium on resin 15% Vinyl pyridine,75% Acrylic acid, 5% water, 5% oxygen peroxide. The kinetic data of the adsorption of cadmium on the three hydrogels fitted Pseudo-first-order and These kinetic data of the adsorption of copper fitted Pseudo-second-order.

Key words: Adsorption, resin, Heavy metals, Copper, Cadmium.

*Prof. Dr., Food Technology Department, Faculty of Technology Engineering, Tartus University.

**Prof. Dr., Environment Engineering Department, Civil Engineering Faculty, Tishreen University.

***Ph.D. Student, Environment Chemistry Department, Higher institute for Environment Research, Tishreen University. Email: linayaseenwary@gmail.com

1. مقدمة

يشكل التلوث البيئي بالمعادن الثقيلة تهديداً حقيقياً لصحة الإنسان نظراً لسميتها العالية، فهي غير قابلة للتحلل الحيوي على خلاف الملوثات العضوية، كما أنها تتراكم في الأعضاء الحية كسموم أو كعوامل مسرطنة. لقد بين العلماء أن المعادن الثقيلة من أكثر الملوثات المسببة لأمراض الكائنات الحية شيوعاً، وقد تزايد الاهتمام لتحديد هذه الملوثات وإزالتها من مياه الصرف وتخفيض الحدود المسموحة منها في المياه، والطعام والمواد الأخرى التي تبقى على تلامس مع الكائنات الحية (Babel and Kurniawan, 2003).

يؤدي النحاس وظيفة مهمة في عملية التمثيل الغذائي للأنظمة الحية، وهو من العناصر النزرة الأساسية الضرورية لنمو الجسم، وهو من العناصر الغذائية المعروفة في النباتات والحيوانات. يتراكم النحاس في جسم الإنسان بشكل أساسي في الكبد، والعظام والعضلات، وتؤدي زيادة تركيزه إلى مشكلات سميّة خطيرة، مثل الغثيان والقيء، وتشنح المعدة والأمعاء، والإسهال، واليرقان، وبالتالي فمن الضروري مراقبة تركيز النحاس في النظام الغذائي للنبات والحيوان (Krstić et al., 2018).

يشكل وجود الكاديوم (II) في الماء، ولو بتركيز منخفضة، خطراً على صحة الإنسان، فهو يسبب تشنح العضلات، والتهابات رئوية مزمنة، وفشل الكلى، وتشوه الهيكل العظمي، وتقلصات عضلية، وضمور الخصية (Zaini et al. 2009)، وقد حددت منظمة الصحة العالمية حداً أقصى قدره 0.003mg/l للكاديوم في مياه الشرب (Hydari et al., 2012).

من بين الطرائق المستخدمة لإزالة المعادن الثقيلة: الاستخلاص (سائل - سائل)، والترسيب، والتركيز الكهربائي، والفلتر العشائنية، والتبادل الشاردي، والامتزاز والتي تعدّ في كثير من الأحيان مكلفة عندما تكون تراكيز المعادن في المياه منخفضة، وبعدّ الامتزاز الطريقة الأفضل نظراً لكفاءته العالية وسهولة التطبيق وتنوع المواد المازة. (Demey et al., 2018)

لا تكتمل عملية إزالة شوارد المعادن عند استخدام طرائق مثل الترسيب الكيميائي والتناضح العكسي، كما تتطلب العملية الكثير من مصادر الطاقة والكواشف، إضافة إلى أن الحمأة السامة الناتجة تحتاج إلى الكثير من الحذر في التخلص منها. إن أكثر الطرائق الواعدة في إزالة المعادن الثقيلة هي الامتزاز على مواد مازة عضوية تحتوي مجموعات متمخلبة (Swayampakula et al., 2009).

تعتبر كلمة الريزين عن طائفة من المواد البوليميرية الصديقة للبيئة ذات المحتوى المرتفع من المياه، وقد حازت هذه المواد على كثير من الاهتمام لمواظمتها للكثير من التطبيقات مثل الأعضاء والأنسجة الاصطناعية، وهندسة النسيج والبيولوجيا الجزيئية. يسبب المحتوى العالي من الماء في الريزين التقليدي انخفاضاً في خواصه الميكانيكية، ولذلك يتم حديثاً استخدام تفاعلات عديدة في تحضير ريزين يتمتع بالقساوة وقابلية الامتطاط مثل الترابط الهيدروجيني، أو الشاردي، أو التساهمي، والتفاعلات الهيدروفيلية وذلك عبر آلية تشتت الطاقة (Morovati and Dargazany, 2019). (Lin et al., 2015)(Mredha et al., 2018).

تحتوي الريزينات مجموعاتٍ وظيفية مختلفة فيها ذرات مانحة مثل (P, O, N, S) والتي تتساوى مع مختلف شوارد المعادن. وقد تناولت العديد من الأبحاث دراسة ربط مجموعات متمخلبة على أساس بوليميري بهدف إزالة شوارد

المعادن أو فصلها مثل أمين ودي أسيتك أسيد، وأمينو أسيتات، ودي ثيو كاربومات، ودي إيثلين تري أمين نترات أسيتك أسيد (Baraka et al., 2007; Shaaban et al., 2013).

استخدمت العديد من البوليميرات الهيدروفيلية لتصنيع أنواع مختلفة من الريزينات منها البوليميرات الطبيعية مثل البولي سكاريدات والبروتينات، والبوليميرات الصناعية الحاوية على مجموعات وظيفية محبة للماء مثل COOH , $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, SO_3H والأمينات والإيثر (Dragan, 2014).

وقد استخدمت العديد من التقنيات لتحقيق تشابك البوليميرات ومنها إضافة عامل تشابك، وهو عادة ماد كيميائية تتفاعل مع المجموعات الوظيفية في الريزينات، لكن هذه الطريقة لا تضمن النقاوة المطلوبة للمنتج النهائي، ولذلك كان التشجيع المؤين بديلاً مقبولاً للحصول على الريزين وخصوصاً في التطبيقات الحيوية عندما تكون نقاوة المنتج عاملاً حاسماً ومهماً، وهذه الطريقة لا تتطلب إضافات كيميائية. وتستخدم عادةً أشعة غاما لتصنيع الريزين نظراً لنفاذيتها العالية، وسهولة التحكم بمقدار الجرعة الإشعاعية وبالتالي بكثافة تشابك جزيئات الريزين (Mayeli et al., 2018).

وقد ركزت الأبحاث في السنوات الأخيرة باتجاه إجراء التطعيم بالأشعة مثل الأشعة فوق البنفسجية UV، والحزمة الإلكترونية، وأشعة غاما وذلك بهدف ربط المجموعات الوظيفية إلى سطح البوليمير بحيث تفي بالموصفات المطلوبة في التطبيقات الصناعية، ومجال الأدوية الحيوية، والاستخدامات البيئية. ويعدّ التطعيم بالأشعة أكثر بساطة من الطرائق الكيميائية، كما يمكن التحكم بسهولة بدرجة التطعيم (Hong et al., 2018).

قام باحثون في بريطانيا بتصنيع ريزين جديد Melamine formaldehyde diethylene triamine (MF-DTPA) penta acetic acid بهدف إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف، وذلك بتثبيت عامل خلابي (DTPA) diethylene triamine penta acetic acid إلى الميلامين، وقد درست العديد من العوامل المؤثرة على التفاعل مثل درجة الحرارة، ودرجة الحموضة ومحتوى الماء، ثم درس امتزاز ثلاث معادن على الريزين المحضر وهي Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) ، وأجريت التحاليل الكمية بالامتصاص الذري لدراسة حركية وإيزوثرمات الامتزاز، والتي خلصت إلى أن الريزين المحضر يشكل مادة مازة يمكن اعتمادها في التطبيقات العملية لمعالجة مياه الصرف (Baraka et al., 2007).

قام العديد من الدراسات باستخدام الكيتوزان وهو البوليمير الحيوي كعامل تغليف لمواد مسامية معروفة كالفحم الفعال والبيرلايت بهدف إزالة المعادن الثقيلة مثل Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) من المياه نظراً لاحتوائه على مجموعة الأمين الخالبية، وخلصت هذه الأبحاث إلى ارتفاع كفاءة المواد المازة التقليدية وفعاليتها بعد تغليفها بالكيتوزان (Hydari et al., 2012; Kalyani et al., 2007; Swayampakula et al., 2009).

تم التوصل إلى خيوط نانوية محسنة بطريقة الغزل الكهربائي لـ (بولي فينيل الكحولي أو أكسيد التيتانيوم) المحسنة بمجموعات SH الوظيفية (TMPTMS) و mercaptopropyltrimethoxysilane - بهدف إزالة اليورانيوم U(VI) والثوريوم Th(IV) من المياه. ودرس تأثير العديد من العوامل على الامتزاز مثل درجة الحرارة، وزمن التلامس والتركيز الابتدائي للملوثات. وقدرت سعة المادة النانوية الامتزازية لليورانيوم U(VI) المحسوبة من معادلة لانغموير بـ 196.1mg/g ولـ Th(IV) بـ 238.1mg/g (Abbasizadeh et al., 2013).

وفي الصين تمكن الباحثون من تصنيع هيدروجلاً وظيفي (وظيفة سلفوهيدريل)، وذلك بطريقة البلمرة المشتركة باستخدام أشعة غاما للتنشيط 60Co ، ثم حمل الريزين بحبيبات أكسيد الحديد المغناطيسية Fe_3O_4 بطريقة الترسيب في الموقع. ودرست كفاءة الريزين المحضر في إزالة شوارد المعادن الثقيلة من محاليلها المائية، وهذه الشوارد هي: Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Ni^{2+} ، ومن خلال دراسة تأثير العوامل المختلفة على الامتزاز تبين أن العملية تتأثر بتغير pH ولا تتأثر بدرجة الحرارة، وخلص البحث إلى أن آلية الامتزاز هي مزيج من القبط الخلّابي والتبادل الشاردي ما بين المجموعات الوظيفية للريزین وشوارد المعادن (Hua and Li, 2014).

كما درس باحثون في الهند إمكانية الاستفادة من صمغ المورينغا في تحويله إلى ريزين عبر تحقيق تشابك جزيئاته بأشعة غاما ليتم استخدامه في توصيل الدواء، وخلصت الدراسة إلى التوصل إلى بوليمير متشابك البنية قادر على تلبية الغرض المطلوب في مجال الأدوية المعوية نظراً لكونه مضاداً للأكسدة (Singh and Kumar, 2018).

2. أهمية البحث وأهدافه

يهدف البحث إلى إنتاج ريزينات انتقائية قادرة على امتزاز المعادن الثقيلة من المياه بكفاءة عالية، وذلك عبر بلمرة المونوميرات باستخدام الأشعة فوق البنفسجية UV، ودراسة خصائص الانتاج للريزينات المحضرة وتوصيف خصائص امتزاز معدني الكاديوم والنحاس على الريزينات المحضرة بدراسة بيانات الامتزاز بالطرائق الرياضية التي تأخذ بالاعتبار الفرضيات المختلفة للامتزاز.

3. طرائق البحث ومواده

3.1. المواد

استخدم في تحضير الهيدوجيل، أكريليك أسيد $M=72.06\text{g/mol}$ 99% من Panreac (Spain)، وفينيل بيريدين 97% $M=105.14\text{g/mol}$ من SIGMA ALDRICH (USA)، والبولي فينيل الكحولي 99% SIGMA، والماء الأوكسجيني، والماء منزوع الشوارد، ومحلول شاردة الكاديوم $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0.5mol/l Merck (Germany)، ومحلول شاردة النحاس $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، ومحلول الصوديوم NaOH 0.01N in HNO_3 0.5mol/l.

3.2. تحضير الريزين

حُضرت ست معاملات مختلفة من المونوميرات وفق النسب المبينة في الجدول (1). ثم عرّضت لأشعة UV بجرعة مقدارها $3.1\text{J/cm}^2 \cdot \text{h}$ لمدة 18 ساعة فتصلبت العينات 2 و3 و6، وأخذت لإجراء تجارب الانتاج وامتزاز شوارد المعادن من محاليلها المائية.

رقم العينة	Vinyl pyridin%	Acrylic acid%	H ₂ O%	H ₂ O ₂ %
1	20	70	5	5
2	15	75	5	5
3	10	80	5	5

5	5(PVA+H ₂ O)	70	20	4
5	5(PVA+H ₂ O)	75	15	5
5	5(PVA+H ₂ O)	80	10	6

الجدول 1: النسب المئوية للمركبات الداخلة في تفاعل البلمرة

4. المناقشة

4.1 تجربة الانتاج وحساب (Gel fraction)

4.1.1 سلوك الانتاج

وزن الريزين الجاف وغمر في الماء المقطر لمدة 72h عند درجة الحرارة 25°C. وأخذ وزن الريزين في فترات زمنية دورية. وتحسب نسبة الانتاج لكل عينة من المعادلة: (1)

$$\text{swelling Ratio}\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

حيث يمثل M_t وزن الجلّ المنتج خلال الزمن t ، ويمثل M_0 الوزن الابتدائي للجلّ الجاف. تعكس قيمة محتوى الماء التوازني (EWC) كمية المياه العظمى التي يمتصها الجلّ وتحسب من المعادلة الآتية:

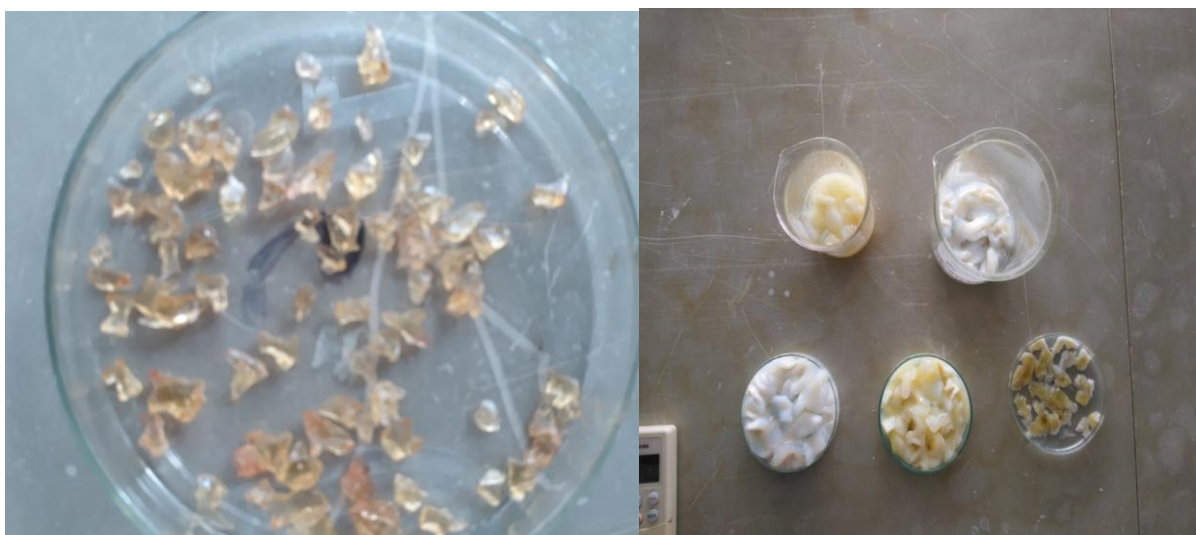
$$\text{EMW}\% = \frac{M_s - M_0}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

يمثل M_s وزن الجل عند التوازن، تجفف العينات في فرن فراغي حتى ثبات الوزن وتوزن من جديد، ويحسب محتوى الجلّ gel fraction من المعادلة:

$$\text{Gel Fraction}\% = \frac{M'}{M_0} \times 100 \quad (3)$$

يمثل M' وزن الجلّ الجاف بعد استخلاص المياه (Shet et al. 2015).

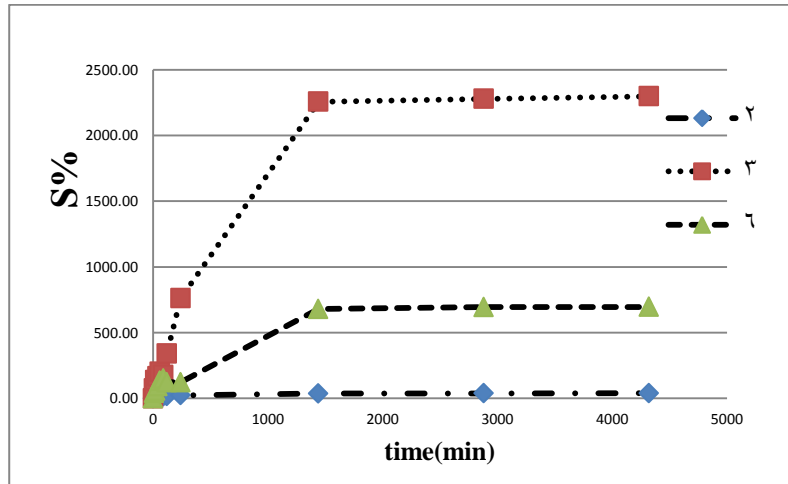
يوضح الشكل (1) انتاج الريزينات المحضرة؛ حيث تدل الصورة a على الريزينات المنتجة والصورة b لأحد الريزينات بعد تجفيفها.



الشكل 1: انتاج الريزينات بالماء بعد 72 ساعة خلط

S%	W(g)resin6	S%	W(g)resin3	S%	W(g)resin2	Time(min)
0.00	0.10	0.00	0.07	0.00	0.09	0
41.65	0.14	75.18	0.12	5.05	0.09	10
58.25	0.16	137.52	0.16	8.60	0.09	20
91.35	0.19	167.06	0.18	9.06	0.10	40
132.50	0.23	202.66	0.20	10.09	0.10	60
151.79	0.25	177.25	0.19	13.53	0.10	90
122.07	0.22	340.77	0.30	16.63	0.10	120
122.07	0.22	761.15	0.58	23.28	0.11	240
680.12	0.78	2256.43	1.60	37.27	0.12	1440
693.94	0.80	2278.29	1.61	37.73	0.12	2880
695.33	0.80	2297.49	1.62	39.79	0.12	4320

الجدول 2: النسب المئوية S% لانتاج الرزينات الثلاثة المدروسة مع الزمن



الشكل 2: النسبة المئوية لانتاج الرزينات المدروسة مع الزمن

يبين الشكل 2 والجدول 2 أن الرزتين 2 أقل الرزينات انتاجاً؛ أي أن الماء لم يستطع التغلغل في الشبكة البوليميرية لهذا الرزتين؛ حيث بلغت النسبة المئوية الأعظمية لانتاج هذا الرزتين 9.79%، بينما أبدى الرزتين 3 انتاجاً كبيراً فوصلت النسبة المئوية لانتاج إلى 2297.49%، وبلغت هذه النسبة 695.33% للرزين 6. حسب كسر الجيل للرزينات الثلاثة وفق المعادلة (3)، وكانت قيمته للرزينات 2 و3 و6 هي (99.77، 93.06، 99.7) على الترتيب.

تتأثر درجة الانتاج في الرزينات بتركيب الرزتين، وشحنة المونومير، ودرجة التشرد وتركيز المونومير المتشرد في الشبكة البوليميرية، وكذلك بدرجة الـpH، كما تتأثر درجة الانتاج بدرجة التشابك وهيدروفيلية الرزتين (Singh and Bala, 2014).

4.2 تجربة الامتزاز

بعد معالجة الريزينات الثلاثة بماءات الصوديوم 0.01N لمدة 24 ساعة غسلت بالماء منزوع الشوارد، وجففت ثم أخذ 0.05g من كل ريزين في 50ml من محلول الشاردة المعدنية بعد ضبط الـ pH ليصل حتى 5.5. استخدمت خمسة تراكيز مختلفة لكل شاردة (5,10,20,50,100) ppm بالنسبة إلى الكاديوم و (10,20,30,40,50)ppm لشاردة النحاس، وقيست التراكيز التوازنية بعد 24 ساعة. أجريت تجارب لمراقبة تغير التركيز مع الزمن على امتداد 24 ساعة لدراسة حركية الامتزاز.

تحسب نسبة الإزالة والتركيز في الطور الصلب وفق المعادلتين 4 و 5:

$$removal(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\% \quad (4)$$

$$qt = \frac{(C_o - C_t)v}{w} \quad (5)$$

حيث:

CO التركيز الابتدائي للملوث في المحلول (ppm)

Ct تركيز الملوث في المحلول في الزمن t (ppm)

v حجم المحلول (l)

w وزن المادة المازة (g)

تعدّ نماذج لانغموير Langmuir و فريندليتش Freundlich من أكثر النماذج المستخدمة لتوصيف الامتزاز، تمثل المعادلة (6) نموذج لانغموير:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (6)$$

q_e التركيز التوازني في الطور الصلب mg/g

q_{max} التركيز الأعظمي في الطور الصلب mg/g

C_e التركيز التوازني في الطور السائل ppm(mg/l)

k_L ثابت لانغموير يتعلق بطاقة الامتزاز (L/mg)

يحسب معامل الفصل RL من المعادلة (7) وهو يعطي مؤشراً فيما إذا كان الامتزاز مفضلاً أو لا فإذا كانت قيمته بين 0 و 1 كان الامتزاز مفضلاً.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (7)$$

يكتب الشكل الخطي لنموذج فريندليتش بالشكل:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (8)$$

حيث:

K_F ثابت فريندليتش يتعلق بالسعة الامتزازية للمادة المازة

$\frac{1}{n}$ دليل فريندليتش يتعلق بشدة الامتزاز.

4.3. حركية الامتزاز

إن من أكثر النماذج المستخدمة لدراسة تقدم تفاعل الامتزاز مع الزمن نموذجي المرتبة الأولى الظاهرية Pseduo-first-order والمرتبة الثانية الظاهرية Pseduo-second-order. يكتب قانون المرتبة الأولى الظاهرية بالشكل:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

حيث:

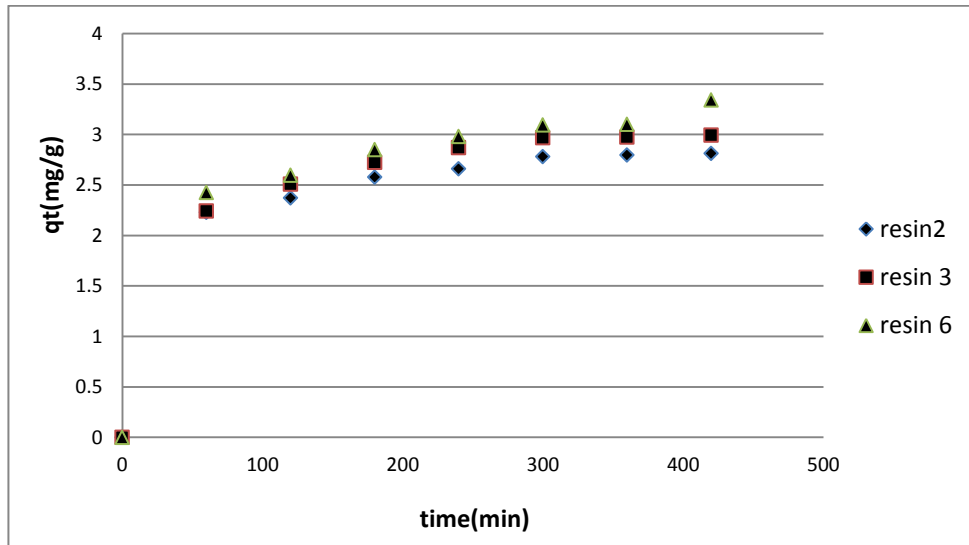
k_1 : ثابت المرتبة الأولى (معدل) (min^{-1})

يكتب قانون المرتبة الثانية الظاهرية بالشكل:

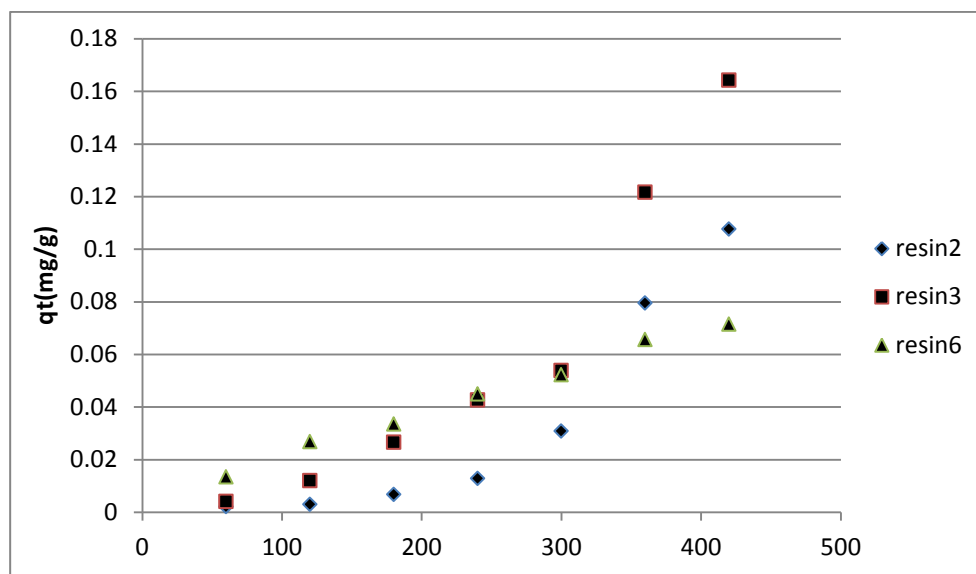
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{\vartheta_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

90 ثابت قانون المرتبة الثانية الظاهرية (g/mg min) (Acharya et al., 2009).

يوضح المخططان 2 و 3 تغير تركيزي كل من النحاس والكاميوم في طور الصلب للريزينات الثلاثة المدروسة مع الزمن؛ حيث سجل التركيز الأعظمي للنحاس في الريزين 6 أما بالنسبة إلى الكادميوم فقد كان أكبر تركيز للطور الصلب هو للريزين 3. كما أن قيم q_t بالنسبة إلى النحاس كانت متقاربة بعد الدقيقة 200، وهذا ما يؤكد الجدول 3 باتباع امتزاز النحاس على الريزينات الثلاثة نموذج بسيدو الثاني، وذلك من خلال قيم معاملات الارتباط المرتفعة والتشابه ما بين q_t المحسوبة من القانون و q_t التجريبية، والذي يدل على أن الامتزاز كيميائي لذلك وصل إلى التوازن واستقر في زمن قصير. أما بالنسبة إلى امتزاز الكادميوم فاستمرت قيم q_t بالتزايد مع الزمن الشكل (3)، وبالنظر إلى الجدول 4 فإن بيانات الامتزاز بالنسبة إلى الكادميوم تتوافق مع نموذج بسيدو الأول، من خلال قيم R^2 المرتفعة والتشابه بين قيم q_t المحسوبة وفق القانون الأول و q_t التجريبية، بالتالي فإن الامتزاز فيزيائي ومنعد الطبقات لذلك استمرت قيم q_t بالارتفاع مع الزمن.



الشكل 3: تغير تركيز النحاس في طور الصلب q_t مع الزمن للريزينات المدروسة



الشكل 4: تغير تركيز الكاديوم في الطور الصلب qt مع الزمن للريزينات المدروسة

Cu							
resin	q exp	pse-first-orde			pse-second-order		
		k1	qe(mg/g)	R ²	k2	qe	R ²
2	3.3	1.16	0.00	0.94	0.01	2.99	1.00
3	3.3	1.16	0.00	0.93	0.11	3.22	1.00
6	3.53	1.19	0.00	0.92	0.09	3.53	0.99

الجدول 3: معاملات الارتباط وثوابت نموذجي بسيدو الأول والثاني وتركيز النحاس في الطور الصلب تجريبياً وحسابياً.

Cd							
resin	q exp	pse-first-orde			pse-second-order		
		k1	qe(mg/g)	R ²	k2	qe	R ²
2	0.42	0.00	0.49	0.86	0.00	0.00	0.93
3	0.37	0.00	0.44	0.85	0.00	0.00	0.92
6	0.47	0.00	0.47	0.99	0.00	0.30	0.81

الجدول 4: معاملات الارتباط وثوابت نموذجي بسيدو الأول والثاني وتركيز الكاديوم في الطور الصلب تجريبياً وحسابياً.

4.4. النماذج التوازنية

يبين الجدولان 5 و6 أن امتزاز الكاديوم والنحاس على الريزينات الثلاثة 2 و3 و6 يتبع نموذجي لانغموير وفريندليتش، وسجلت القيمة العظمى لتركيز النحاس في الطور الصلب q_{max} هو للريزین 6 23.09mg/g ، كما أن ثابت لانغموير k_1 هو الأكبر للريزین 2، وبالتالي فإن قدرة السطح في هذا الريزين على الامتزاز أكبر منها للريزینين 3 و6. وبالنسبة إلى الكاديوم كانت q_{max} للريزین 2 وهي 30.77mg/g ، كما أن قيمة ثابت لانغموير k_1 هي الأكبر للريزین 3، وهذا يدل على قابليته لامتزاز الكاديوم أكثر من الريزینين 2 و6.

Cu						
resin	Langmuir			Freundlich		
	kl	q _{max}	R ²	kf	N	R ²
2	1.11	3.91	0.87	9.29	-3.90	0.97
3	0.63	2.85	0.91	6.76	0.49	1.00
6	0.46	23.09	0.99	8.98	3.54	0.86

الجدول 5: ثوابت لانغموير وفريندليتش لامتماز النحاس على الريزينات المدروسة.

Cd						
resin	Langmuir			Freundlich		
	kl	q _{e,max}	R ²	kf	N	R ²
2	0.12	30.77	0.92	3.97	1.82	0.93
3	0.21	22.94	0.92	3.65	1.58	0.97
6	0.12	28.09	0.97	3.14	1.55	0.95

الجدول 6: ثوابت لانغموير وفريندليتش لامتماز الكاديوم على الريزينات المدروسة.

5. الاستنتاجات والتوصيات

5.1. الاستنتاجات

- إن استخدام الأشعة فوق البنفسجية UV كان فعالاً في تحضير ريزين قادر على إزالة النحاس والكاديوم من المحاليل المائية بكفاءة عالية.
- وافقت بيانات الامتماز التوازنية نموذجي لانغموير وفريندليتش وكانت السعة الامتمازية العظمى المحسوبة من نموذج لانغموير بالنسبة إلى النحاس 23.09mg/g وذلك للريزيم رقم 6 وكانت هذه القيمة بالنسبة إلى الكاديوم 30.77mg/g للريزيم رقم 2.
- وافقت بيانات امتماز الكاديوم الحركية نموذج بسيدو من المرتبة الأولى الظاهرية؛ أما بيانات امتماز النحاس الحركية فقد وافقت نموذج بسيدو من المرتبة الثانية الظاهرية، وذلك بالنسبة إلى الريزينات الثلاثة 2، 3، 6..

- يمكن استخدام أشعة UV كطريقة فعالة وسهلة في تحضير ريزينات انتقائية قادرة على إزالة المعادن الثقيلة من المياه بطريقة فعالة.

5.2. التوصيات

- دراسة إزالة عناصر معدنية ثقيلة أخرى شديدة الخطورة كالزئبق والرصاص أو أنواع أخرى من مياه الصرف الصناعي كالأصبغة وغيرها.
- دراسة استخدام أنواع أخرى من البوليميرات في تصنيع الريزينات مثل البولي إيثيلين غليكول، و poly(acrylamide) و sodium alginate وغيرها.

.6 المراجع

- ZAINI, A.M.A.; OKAYAMA, R.; and MACHIDA, M. 2009, *Adsorption of Aqueous Metal Ions on Cattle-Manure-Compost Based Activated Carbons*. J Hazard Mater, Vol. 170, No 2,3, 1119–1124.
- ABBASIZADEH, S.; KESHTKAR, A.R.; and MOUSAVIAN, M.A. 2013, *Preparation of a Novel Electrospun Polyvinyl Alcohol / Titanium Oxide Nanofiber Adsorbent Modified with Mercapto Groups for Uranium (VI) and Thorium (IV) Removal from Aqueous Solution*. Chemical Engineering Journal, Vol. 220, 161–171.
- ACHARYA, J.; SAHU, J. N.; SAHOO, B.K.; MOHANTY, C. R. and MEIKAP, B. C. 2009, *Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood Activated with Zinc Chloride*. Chemical Engineering Journal, Vol.150, 25–39.
- BABEL, S., and KURNIAWAN, T.A. 2003, *Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 97, No 2,3, 219–43.
- BARAKA, A.; HALL, P.J. and HESLOP, M.J. 2007, *Preparation and Characterization of Melamine – Formaldehyde – DTPA Chelating Resin and Its Use as an Adsorbent for Heavy Metals Removal from Wastewater*. Reactive & Functional Polymers, Vol. 67: 585–600.
- DEMEY, H.; VINCENT, T. and GUIBAL, E. 2018, *A Novel Algal - Based Sorbent for Heavy Metal Removal*. Chemical Engineering Journal, Vol.332, 582–95.
- DRAGAN, E.S. 2014, *Design and Applications of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels. A Review*. Chemical Engineering Journal, Vol. 243, 572–90.
- TORRES, M.G.; GÓMEZ, G.L.; RIVERA, M.; KRÖTZSCH, E.; TALAVERA, R.R.; RIVERA, A.L. and WROOMAN, A.C. 2018, *Biological Activity of Radiation-Induced Collagen – Polyvinylpyrrolidone – PEG Hydrogels*. Materials Letters, Vol. 214, 224–27.
- HONG, T.T.; HIROTAKA O.; HIDAKA, Y. and HARA, K. 2018, *Radiation Synthesis and Characterization of Super-Absorbing Hydrogel from Natural Polymers and Vinyl Monomer*. Environmental Pollution, Vol. 242, 1458-1466
- HUA, R., and LI, Z. 2014, *Sulphydryl Functionalized Hydrogel with Magnetism: Synthesis, Characterization, and Adsorption Behaviour Study for Heavy Metal Removal*. Chemical Engineering Journal, Vol. 249, 189–200.
- HYDARI, S.; SHARIFIFARD, H.; NABAVINIA, M. and PARVIZI, M.R. 2012, *A Comparative Investigation on Removal Performances of Commercial Activated Carbon, Chitosan Biosorbent and Chitosan / Activated Carbon Composite for Cadmium*. Chemical Engineering Journal, Vol.193–194, 276–82.
- KALYANI, S.; KRISHNAIAH, A. and BODDU, V.M. 2007, *Adsorption of Divalent Cobalt from Aqueous Solution onto Chitosan – Coated Perlite Beads as Biosorbent*. Separation Science and Technology, Vol. 42, 2767–86.
- KRSTIĆ, V.; UROŠEVOĆ, T. and PEŠOVSKI, B. 2018, *A Review on Adsorbents for Treatment of Water and Wastewaters Containing Copper Ions*. Chemical Engineering Science, Vol. 192, 273-287.

KONAGANTI, V.K.; KOTA, R.; PATIL, S. and MADRAS, G. 2010, *Adsorption of Anionic Dyes on Chitosan Grafted Poly (Alkyl Methacrylate)*. Chemical Engineering Journal, Vol.158, No 3, 393–401.

LIN, P.; MA, S.; WANG, X. and ZHOU, F. 2015, *Molecularly Engineered Dual-Crosslinked Hydrogel with Ultrahigh Mechanical Strength, Toughness, and Good*. Advanced Science, Vol. 27, No, 12, 2054-2059.

VILLEGAS, G.M.E.; MORSELLI, G.R.; PÉREZ, G.G. and Lugão, A.B. 2018, *Enhancement Swelling Properties of PVGA Hydrogel by Alternative Radiation Crosslinking Route*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 153, 44-50.

MOROVATI, V. and DARGAZANY, R. 2019, *Micro-Mechanical Modelling of The Stress Softening in Double-Network Hydrogels*. International Journal of Solids and Structures, Vol. xx, xx-xx.

MREDHA, M.T.I.; PATHAK, S.K.; TRAN, V.T.; CUI, J. and JEON, I. 2018, *Hydrogels with Superior Mechanical Properties from the Synergistic Effect in Hydrophobic – Hydrophilic Copolymers*. Chemical Engineering Journal, Vol. 362, 325-338.

SHAABAN, A F; FADEL, D. A.; MAHMOUD, A. A.; ELKOMY, M. A. and ELBAHY, S. M. 2013, *Synthesis and characterization of dithiocarbonate chelating resin and its adsorption performance toward Hg (II), Cd (II) and Pb (II) by batch and fixed-bed column methods*. Biochemical Pharmacology, Vol. 1, No 3, 208–217.

WONG, R.S.H; ASHTON, M. and DODOU, K. 2015, *Effect of Crosslinking Agent Concentration on the Properties of Unmedicated Hydrogels*. Pharmaceutics, Vol. 7, No 3, 305–319.

SINGH, B. and KUMAR, A. 2018, *Hydrogel Formation by Radiation Induced Crosslinked Copolymerization of Acrylamide onto Moringa Gum for Use in Drug Delivery Applications Authors*. Carbohydrate Polymers, Vol. 200, 262-270.

SINGH, B.; and BALA, R. 2014, *Development of Hydrogels by Radiation Induced Polymerization for Use in Slow Drug Delivery*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 31, No 1, 9-19.

SWAYAMPKULA, K.; BODDU, V.M.; NADAVALA, S.K. and ABBURI, K. 2009, *Competitive Adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from Their Binary and Tertiary Aqueous Solutions Using Chitosan-Coated Perlite Beads as Biosorbent*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, 680–89.