



ISSN 2075-2954 (Print)

Journal of Yarmouk available online at
<https://www.iasj.net/iasj/journal/239/issues>

مجلة اليرموك تصدرها كلية اليرموك الجامعة



تحضير جسيمات البلاتين النانوي بالبلازما الباردة لمعالجة الكروم والكاديوم المذابين في الماء

عبدالكريم حمودي عساف^١، أحمد سلمان عبيد^٢، عماد عبدالرحمن محمد صالح^٣، مصطفى

محمد فهد^٤

١. م. د. مركز دراسات الصحراء، جامعة الانبار، الانبار، العراق

٢. م. د. قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الانبار، الانبار، العراق

٣. م. د. قسم الجيولوجيا، كلية العلوم، جامعة الانبار، الانبار، العراق

٤. م. د. مركز دراسات الصحراء، جامعة الانبار، الانبار، العراق

cds.kareem.assaf@uoanbar.edu.iq

mustafa.moh@uoanbar.edu.iq

خلاصة

تم تحضير جسيمات البلاتين النانوية بحجم جسيمات نانوية أقل من (٣٠) نانومتر في الطور السائل عن طريق تعريضها للبلازما الباردة ضمن نظام مصنع محلياً. وتم استخدام جزيئات البلاتين النانوية المحضرة في تنقية المياه من ملوثاتها غير العضوية (الكاديوم والكروم) بطريقة الامتزاز. ووجدت الدراسة أن هناك كفاءة وفعالية واعدة لمادة البلاتين النانوية المستخدمة، حيث تمت تنقية الكاديوم بنسبة ٧٩.٥٧٤٪ خلال الـ ١٠ دقائق الأولى، وتخفض إلى ٧٢.٥٥٪ بعد فترة ٩٠ دقيقة. كما بلغت نسبة تنقية الكروم حوالي ٧١.٩١٢٪ خلال الـ ١٠ دقائق الأولى، ثم انخفضت إلى ٦٨.٠٧٦٪ بعد فترة ٩٠ دقيقة. كما بينت الدراسة أن معدلات التنقية لا تتخفف إلا بشكل طفيف مع ارتفاع درجات الحرارة، إذ انخفضت تنقية الكاديوم إلى مستوى ٧١.٥٦٣٪ عند ارتفاع درجة الحرارة إلى ٥٠ درجة مئوية، وانخفضت تنقية الكروم إلى مستوى ٦٦.٨٨٨٪. وعندما ترتفع درجة الحرارة إلى ٥٠ درجة مئوية، يؤكد ذلك فعالية جزيئات البلاتين النانوية المحضرة بالبلازما الباردة لاستخدامها لمعالجة الملوثات غير العضوية المذابة في محاليلها المائية. الكلمات المفتاحية: البلاتين النانوي، البلازما الباردة، الامتزاز، الملوثات، الوظائف الديناميكية الحرارية.

Abstract

Platinum nanoparticles were prepared with a nanoparticle size of less than (30) nanometers in the liquid phase by exposure to cold plasma within a locally manufactured system. The prepared platinum nanoparticles were used to purify water from its inorganic pollutants (cadmium and chromium) by the adsorption method. The study found that there is a promising efficiency and effectiveness of the platinum nanomaterial used, with a purification of cadmium of 79.574% during the first 10 minutes, which decreases to 72.55% after a period of 90 minutes. The purification of chromium was also approximately 71.912% during the first 10 minutes, which decreased to 68.076% after a period of 90 minutes. The study also demonstrated that the purification rates decrease only slightly with increasing temperatures, as the purification of cadmium decreased to the level of 71.563% when the temperature increased to 50 degrees Celsius, and the purification of chromium decreased to the level of 66.888%. When the temperature rises to 50 degrees Celsius, This confirms the effectiveness of platinum nanoparticles prepared with cold plasma for use as a treatment for inorganic pollutants dissolved in their aqueous solutions.

Keywords: Nano platinum, cold plasma, adsorption, Pollutants, thermodynamic functions

يمكن القول أن البلازما عبارة عن غاز شبه متعادل يتكون من جسيمات مشحونة ومحايدة تظهر سلوكاً جماعياً [١]. فتعتبر البلازما الباردة آمنة ورخيصة الثمن، ومن أجل الخصائص المذكورة، يمكن استخدام البلازما لإنتاج جسيمات النانوية. ومن خلال هذه الورقة البحثية، سيتم إنتاج جسيمات البلاتين النانوي. حيث يمكن استخدام هذه الجسيمات النانوية (جسيمات البلاتين النانوية) في عدة مجالات، مثل الصحة حيث يمكن لجزيئات البلاتين النانوية أن تعمل كمضاد للسرطان لأنها تبطئ نمو الأورام السرطانية ولها تأثير مضاد للأكسدة في البيئة، كذلك تكون مضادة للميكروبات، كما تدخل في مجالات مثل البترول والكهرباء والصناعة الكيميائية وغيرها [٢][٣][٤]. قد تكون الهياكل المجهرية والتركيبات الكيميائية المختلفة للبلاتين هي السبب الرئيسي لمجموعة واسعة من الخصائص. فبالعموم إن صغر الحجم والكثافات الكبيرة لمواقع سطح الزوايا أو الحواف تجعل جسيمات أكسيد المعادن النانوية بالعموم ذات خصائص فريدة [٥]. نظراً لخصائصها التحفيزية والكهربائية والمغناطيسية الواسعة [٦] إن تسارع النمو السكاني، وما يرتبط به من زيادة في عدد الصناعات والمصانع، وما يترتب على ذلك من زيادة حتمية في مياه الصرف الصحي وما تحتويه من ملوثات عضوية وغير عضوية خطيرة، يؤدي إلى زيادة التلوث البيئي [٧]، وظهور المشكلة التخلص من هذه المياه وما تحتويه من ملوثات بطرق آمنة وفعالة وغير مكلفة فيواجه بلدنا العراق تحديات كبيرة فيما يتعلق بالمياه العذبة نتيجة أراضيها القاحلة وشبه القاحلة، مما يحتم أن ن فكر في حلول فعالة لإعادة تدوير المياه للاستفادة منها في عدة مجالات مثل ري المحاصيل الزراعية أو للاستخدامات الصناعية المختلفة [٨]. فهناك احتمال كبير لوجود العناصر النزرة (المعادن الثقيلة)، وهي عناصر غير عضوية ذائبة في الماء، مثل الكروم والكاميوم، والتي لها آثار خطيرة على الصحة [٩]. ولإزالة هذه الملوثات يتم استخدام عدة طرق أبرزها عمليات التبادل الأيوني، وعملية الترسيب [١٠]، والمحفزات الضوئية [١١]، والترشيح الغشائي [١٢]، والامتزاز، وعند مقارنة عمليات الامتزاز بالطرق الأخرى فإن للامتزاز مميزات، ولعل أبرزها سهولة التنفيذ والتشغيل والكفاءة العالية والتكلفة المنخفضة [١٣] فأفضل الخيارات هي المواد النانوية كمادة ممتزة كجسيمات البلاتين النانوية التي تم تحضيرها بطريقة البلازما الباردة. فجسيمات البلاتين النانوية لها خصائص مهمة، لعل من أهمها الثبات والفعالية العالية ضد الممترات (المواد الملوثة المذابة في الماء) سواء كانت عضوية أو غير عضوية.

المواد وطرائق العمل

أ- تحضير محلول مائي $H_2PtCl_6.6H_2O$ يتم تحضير المحاليل المائية من $(H_2PtCl_6.6H_2O)$ بتركيز (١٠) جزء في المليون، وهي تساوي (٠.٠٠٠٠٠٥١٣) مولارية بماء منزوع الأيونات، والمعادلة (١،٢) [١٤] تستخدم لحساب الوزن والتركيز المطلوب بوزن جزئي قدره (٣٧٦.٤٥) مل. التركيز (المول) = الكتلة (جم) / (الوزن الجزيئي (جم/مول) × الحجم (لتر)) = التركيز (١) $(N_1) \times$ الحجم (١) $(V_1) =$ التركيز (٢) $(N_2) \times$ الحجم (٢) $(V_2) \dots \dots (٢)$

ب- استخدام منظومة البلازما الباردة: (صناعة محلية: صنعت داخل مختبرات كلية العلوم - جامعة الانبار) وتتكون منظومة البلازما المستخدم في دراستنا من الأجزاء الرئيسية التالية:

- مصدر طاقة تيار مستمر عالي الجهد ٦ كيلو فولت
- تقنية تحتوي على غاز الأرجون ومخرج غاز مع منظم للتحكم في معدل إطلاق الغاز.
- تم تصميم مقياس التدفق بمعايرة تتراوح من ١ إلى ٥ لتر في الدقيقة، وفي دراستنا استخدمنا معياراً قدره ٢ لتر في الدقيقة للتحكم في مدخلات الأرجون المتصل بالأنبوب المجوف.
- الخلية في هذا التصميم مصنوعة من كوب بيركس غير مغطى (٣٥ × ٣٠) ملم، (٢٥ مل)، يحتوي على (١١ مل) فقط من المحلول المراد تحضيره، ويحتوي على رقائق الفولاذ المقاوم للصدأ مغمورة في المحلول بعمق حوالي ٢.٢ سم. يتم توصيل إبرة والتي يبلغ قطرها ١ مم، ليتدفق الغاز من خلالها، بطرف الأنود لمصدر الطاقة وتوضع على ارتفاع ١.٢ سم فوق السائل.
- يبلغ طول الشريط الموصل من الفولاذ المقاوم للصدأ حوالي (٧ سم) وعرضه (٦ مم) وينتهي بنهاية مسطحة (١.١ × ١.٣) سم متصلة بالكاثود داخل المحلول المائي.

• وكذلك يمكن نقل حامل العينة (الحامل المتحرك) إلى مستويات مختلفة. للحصول على أفضل مدى لتدفق الغاز

ج- حساب الدوال الديناميكية الحرارية تم حساب قيم ثابت التوازن (K_{eq}) للامتزاز للمادة المازة (كمية إزالة الملوث) عند درجات حرارة مختلفة (١٠، ٢٠، ٣٠، ٤٠، ٥٠) درجة مئوية، لذلك عندما تحدث حالة التوازن بين كل من المادة الممتزة والمادة المتبقية (أي غير الممتزة) في المحلول. يمكن الحصول على قيمة ثابت التوازن للامتزاز في المعادلة (٣) [١٥]: $(3) K_{eq} = \chi_{eq} / (\alpha - \chi_{eq})$ حيث ان: $K_{eq} =$ ثابت التوازن. $\alpha - \chi_{eq} =$ تركيز المادة الحرة (غير الممتزة) عند التوازن. $\chi_{eq} =$ كمية المادة الممتزة عند التوازن. $\alpha =$ التركيز الأولي. ومن معرفة قيم وكميات الدوال الديناميكية

الحرارية سنتعرف على طبيعة ونوع عملية الامتزاز (فيزيائية أو كيميائية)، وبالتالي سيقودنا ذلك من خلال قيمه الحسابية إلى معرفة كيفية وطبيعة سلوك الامتزاز الجسيمات نانوية في المحلول المائي. وأهم هذه الوظائف هي:

١- طاقة جيبس (الطاقة النشطة أو الحرة) ويقصد بها أقصى قدر من الشغل يمكن الحصول عليه من النظام ويرمز لها بالرمز ΔG ويتم حسابه بالعلاقة (٤) أدناه: وحسبت قيم ΔG من المعادلة (٤): [١٦]: (4) $\Delta G = -RT \ln K_{eq}$ حيث ان: R = ثابت الغاز العام. T = درجة

الحرارة المطلقة. تمثل دالة الإنثالبي والتي يرمز لها بالرمز (ΔH) إنثالبي النظام، ويتم حساب قيمة (ΔH) من معادلة (vant-Hoff) (٥,٦) [17]

$$K_{eq} = K_o e^{-\Delta H/RT} \quad (5) \quad \ln K_{eq} = \ln K_o - \Delta H/RT \quad (6)$$

وبرسم العلاقة بين $\ln K_{eq}$ كدالة $(1/T)$ ، يتم الحصول على خط مستقيم ميله يساوي $(-\Delta H/R)$

الإنتروبيا، ويرمز لها بـ (ΔS) ، وقيمتها تساوي مقدار الشغل المبذول على النظام، أي أكبر عشوائية للنظام، ويتم حساب قيمة (ΔS) من المعادلات التالية (٧,٨) [١٨]: (8) $(7) \Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$ ومن قيم هذه الدوال الديناميكية

الحرارية سيكون من الممكن معرفة ما إذا كان التفاعل ماصاً أم باعثاً للحرارة (كيميائياً أو فيزيائياً)، بمعنى آخر هل هناك منتجات ومركبات جديدة تم الحصول عليها أثناء عملية الامتزاز (إذا كانت كيميائية) أو لم تكن هناك منتجات ومركبات جديدة بمعنى (تفاعل فيزيائي)، أي أنه تفاعل من [١٧][١٨].

النتائج والمناقشة

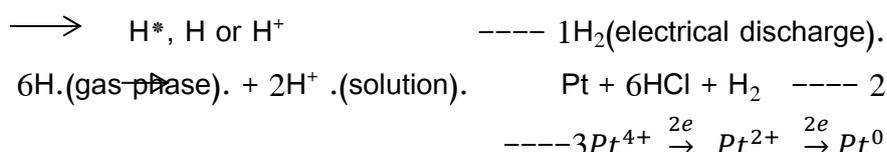
نختار زمن التعرض للبلازما عند (١٥) دقيقة. لإجراء الاختبارات أدناه:

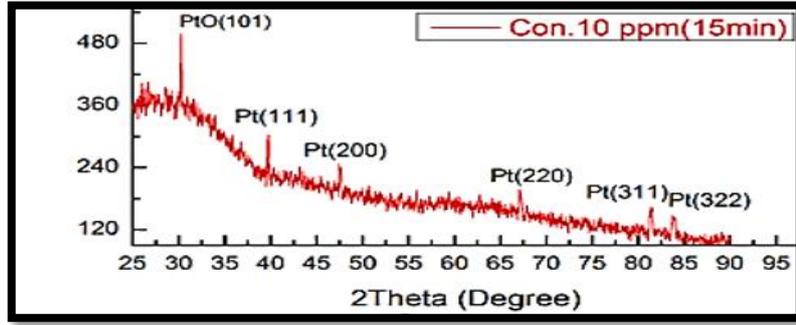
١- تحليل حيود الأشعة السينية (XRD): أظهر اختبار XRD أن الجسيمات التي تم الحصول عليها هي جسيمات نانوية ذات بنية سداسية والتي حضرت من املاح البلاتين $(H_2PtCl_6.6H_2O)$ في الطور السائل عند تركيز اولي يساوي (١٠) جزء في المليون. هي جسيمات البلاتين النانوي (PtNPs) بطورها السائل . وذلك بعد تعريضها للبلازما الباردة ولمدة ١٥ دقيقة. علماً أنه تم الحصول على تراكيب نانوية ذات نوع مكعب مركزي الوجه (FCC) كانت المادة نانوية PtNPs المتحصل عليها. توافق خمس قيم حيود بزوايا مختلفة مختلفة لـ Pt (111,200,220,311 and $39.6^\circ, 47.4^\circ, 67.1^\circ, 81.2^\circ, 83.6^\circ$) وللمستويات تناظر على التوالي، مع قمة حيود واحدة لـ PtO عند زاوية (30.88°) (101) لمستوي تناظر وبحسب بطاقة رقم (JCPDS رقم ٠٠٤-٠٧٨٤-٢٠) [١٩][٢٠] علماً ان الطور السائد كان (١١١). كما تم حساب الأحجام البلورية للجسيمات النانوية المتحصل عليها بالمعادلة (٩) (صيغة شيرر) [٢٠]، والجدول (١) يوضح ذلك، والتي كانت في المدى (٢٠-٦٠) نانومتر الشكل (١) والجدول (١) $D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta$ (9).....

حيث: β = العرض الكامل بنصف الحد الأقصى (FWHM) بالراديين وفي المتوسط الأقصى.

θ = زاوية اعلى قمة حيود ، $K =$ ثابت الحيود، λ = الطول الموجي للأشعة السينية.

يمكن الكشف عن وجود قمم الحيود في $(2\theta = 39.81^\circ, 47.56^\circ, 67.14^\circ, 81.52^\circ, \text{ and } 84.01^\circ)$ تابعة PtNPs وكذلك $2\theta = 30.88^\circ$ تابعة PtONPs تتوافق هذه الانحرافات مع طور جسيمات البلاتين النانوية وله نفس قيم قمم الحيود (نفس الزوايا) مع حركة طفيفة فيها، وهذا ممكن جداً و طبيعي بسبب تأثير الإجهاد والانفعال، والاتجاه المفضل لميل البلورة ومستوياتها، وكذلك حجم الجزيئات [٢١] أظهرت النتائج أن كفاءة الاختزال لـ $(H_2PtCl_6.6H_2O)$ بنفث البلازما ترجع إلى أنه في منطقة التفريغ يمكن تكوين عدة جذور للهيدروجين (H^\bullet) والهيدروكسيل (OH^\bullet) . (OH^\bullet) هو عامل مؤكسد، في حين أن (H^\bullet) هو عامل اختزال قوي. مع العلم أن كلا مما سبق لهما دور مهم في عملية التفريغ [٢٢]. علماً ان المصدر الرئيسي لـ (OH^\bullet) (H^\bullet) هو الماء الذي [٢٣]. وهناك كمية صغيرة من الطاقة مفقودة في تفكك H_2O المستحث بالإلكترون بسبب انخفاض تركيز H_2O [٢٤] ويمكن توصيف العملية الكيميائية لعملية فصل وتخليق جسيمات البلاتين النانوي كما مبين ادناه:

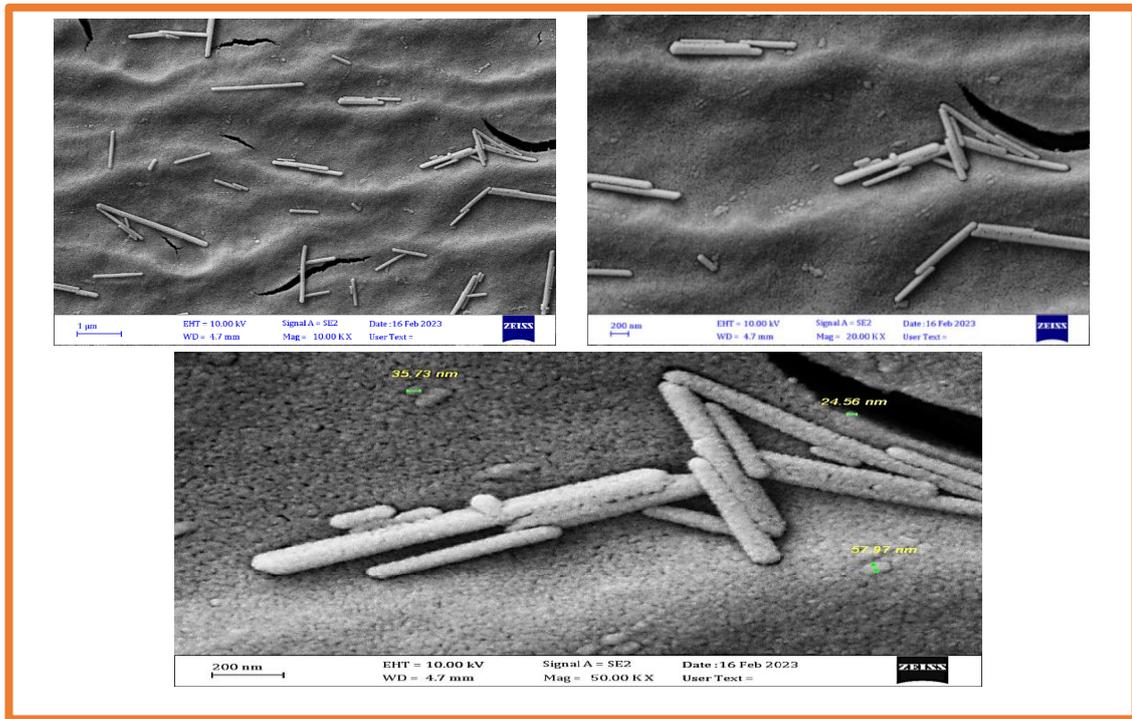




الشكل (١): أنماط XRD لجسيمات البلاتين (Pt) النانوية التي حضرت من أملاح البلاتين المائية بتركيز (١٠) جزء في المليون من ، في وقت ١٥ دقيقة. الجدول ١: يبين قيم θ ، FWHM وحجم الجسيمات النانوية التي حضرت من أملاح البلاتين المائية بتركيز (١٠) جزء في المليون في وقت ١٥ دقيقة.

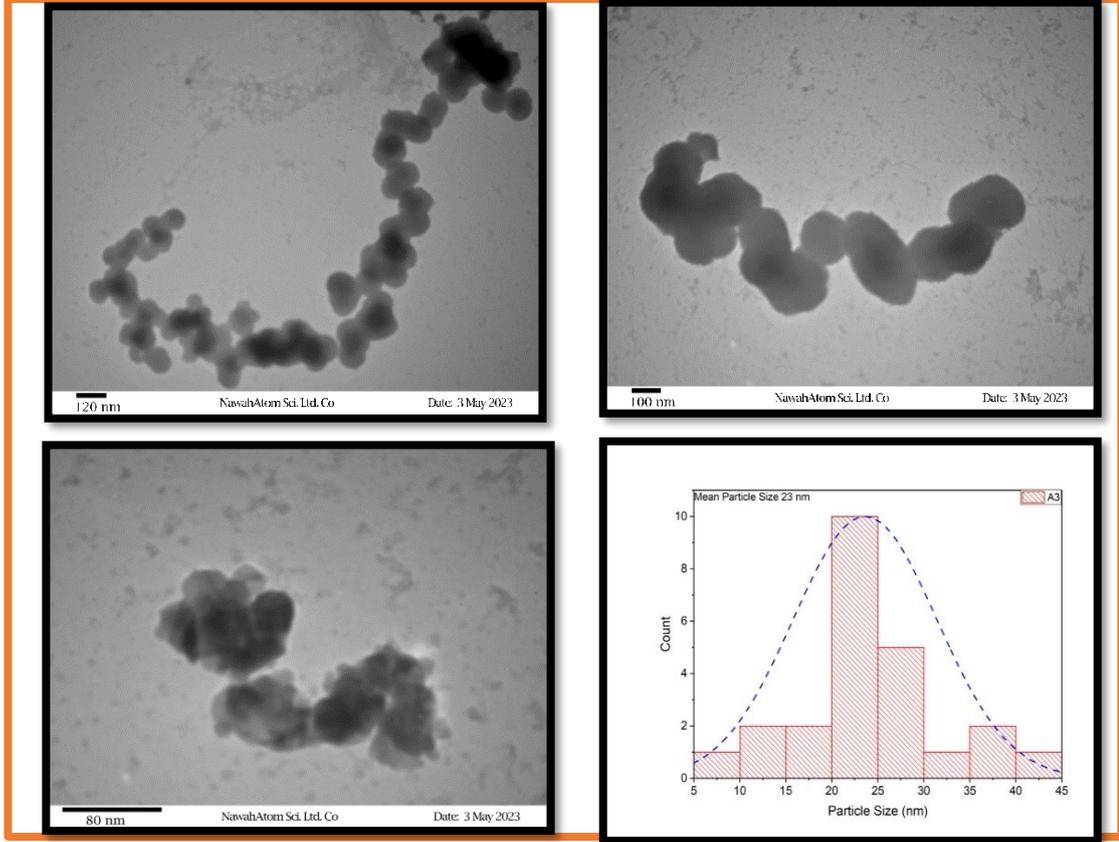
Concentration Bulk (ppm)	2Theta(Deg.)	FWHM(Deg.)	Crystal size (nm)
10	30.88	0.127	64.81
	39.81	0.17	37.72
	47.56	0.23	23.48
	67.14	0.406	24.56
	81.52	0.426	22.29
	84.01	0.478	37.72

٢- فحص المجهر الإلكتروني الماسح للانبعاث الميداني (FE-SEM) لقياس الجسيمات النانوية أظهرت نتائج فحص (FE-SEM) بعد التعريض لمدة (١٥) دقيقة. لنظام نفث البلازما الباردة، أظهرت التراكيز الأولية لمادة $(H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O)$ عند تركيز (١٠) جزء في المليون. الحصول على جسيمات نانوية ذات أشكال سلكية (عنقودية) وأنبوبية بأحجام تتراوح بين (٢٤ - ٨٠) نانومتر. الشكل (٢).



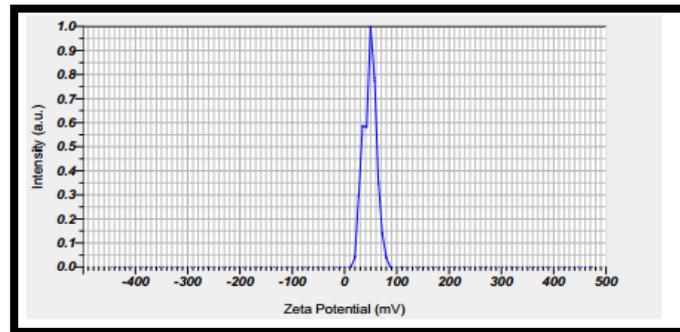
الشكل (٢): يوضح أحجام وأشكال الجسيمات النانوية المتحصل عليها من زمن تعريض للبلازما قدره ١٥ دقيقة. وتركيز ppm (١٠).

تم تحديد شكل وحجم الجسيمات النانوية وتوصيف العوامل الأخرى باستخدام فحص (TEM) فظهرت النتائج بأنه الجسيمات ذات شكل كروي مضغوط وتكون على شكل سلاسل (عناقيد)، وهذا يتوافق مع اختبار (FS-SEM) تم التأكد من أن شكل المستويات الجزيئية هو من النوع المكعب مركزي الوجه (FCC)، وهذا يتوافق مع اختبارات (XRD) ومتوسط حجم الجسيمات النانوية المحضرة هو (٢٣) نانومتر وهذا يؤكد أن طريقة التعرض للبلازما الباردة لتخليق الجسيمات النانوية سهلة وفعالة للغاية الشكل (٣).



الشكل (٣): يوضح أحجام وأشكال الجسيمات النانوية لاختبار TEM، المتحصل عليها من زمن تعريض للبلازما قدره ١٥ دقيقة. وتركيز ppm (١٠).

٤- تحليل جهد زيتا (ZP) تمت دراسة جهد زيتا للجسيمات النانوية (PtNPs) المحضرة بتركيز أولي ppm (١٠) ، و زمن التعرض للبلازما الباردة (١٥) دقيقة. ويبين الشكل (٤) تراكيز الجسيمات النانوية (PtNPs) ذات ثبات أقل (٣١.٤) ملي فولت، وحركية او ناقلية كهربائية cm^2/v (٠.٠٠٠٠٢٤٤) أي أن الجسيمات النانوية المتكونة منها تتمتع بدرجة أعلى من عدم الاستقرار، لذا فهي تبحث بشكل عام عن أيونات ذات أقطاب مختلفة لتتحد معها، وبالتالي تتجذب إليها الملوثات الذائبة في الماء وتتحد معها [١٢٢].



الشكل (٤): قيمة جهد زيتا للجسيمات النانوية المحضرة بكميات تركيز ppm (١٠) ، و زمن تعريض (١٥) دقيقة.

٥- التحليل الطيفي للبلازما المقترنة حثياً (ICP-MS) تم الكشف عن العناصر المعدنية المذابة من PtNPs المعلقة في السائل باستخدام قياس الطيف الكتلي للبلازما المقترنة حثياً ((ICP-MS). لاستكمال دراسة خصائص البلاتين في دراستنا، قمنا بتحليل كمي لأنواع وتركيزات الشوائب المعدنية الموجودة في العينات المحضرة. حيث أن زمن التعريض لنفاثة البلازما الباردة كان فعالاً في ضمان التفكك الكامل لـ (H₂PtCl₆.6H₂O)، وكذلك (H₂O). وأن تركيز المواد النانوية (جسيمات البلاتين النانوية المذابة في محلولها المائي) التي تم الحصول عليها (تخليقها) بلغ حوالي ppm(٨.١)

إزالة ملوثات المياه بواسطة جسيمات البلاتين النانوية (الكاديوم، الكروم) تم قياس نسبة إزالة الملوثات غير العضوية (الكاديوم، الكروم) الذائبة في الماء عند تركيز (١٠) جزء في المليون، عند درجة حرارة (٢٥) درجة مئوية. بعد خلط كل منها بمحلول يحتوي على PtNPs بنسبة خلط (١:١) للحصول على عملية امتزاز للملوث. زمن الامتزاز للمادة الملوثة كان من (١٠-٩٠) دقيقة. ولمدى (١٠) دقائق، وتم حساب كفاءة الامتزاز والتركيز التوازن لـ (Cd)، و (Cr)، كما هو موضح في الجدولين (٢)، (٣) على التوالي. ويعود سبب كفاءة الامتزاز أي كفاءة التنقية أو معالجة المياه يعود للمساحة السطحية الكبيرة نسبياً التي تمتلكها الجسيمات النانوية المحضرة (PtNP)، والتي تعزز قدراتها على الامتزاز. جدول (٢): نسبة الإزالة والتركيز التوازن للملوث (الكاديوم) بتركيز أولي ١٠ جزء في المليون بدلالة الزمن.

Removal Efficiency R%	Equilibrium concentration ppm	initial concentration ppm	adsorption time min
79.574	2.043	10	10
72.17	2.783	10	20
72.79	2.721	10	30
72.45	2.755	10	40
72.37	2.763	10	50
72.57	2.743	10	60
72.91	2.709	10	70
72.62	2.738	10	80
72.55	2.745	10	90

جدول (٣): نسبة الإزالة والتركيز التوازن للملوث (الكروم) بتركيز أولي ١٠ جزء في المليون بدلالة الزمن.

Removal Efficiency R%	Equilibrium concentration ppm	initial concentration ppm	adsorption time min
71.912	2.809	10	10
65.862	3.414	10	20
64.055	3.595	10	30
61.043	3.896	10	40
67.201	3.280	10	50
71.419	2.858	10	60
71.633	2.837	10	70
71.218	2.878	10	80
68.076	3.192	10	90

تأثير درجة الحرارة على إزالة الملوثات غير العضوية تم استخدام الطور السائل من جسيمات البلاتين النانوية المحضرة بواسطة طائرة بلازما باردة لدراسة تأثير درجات الحرارة عند (١٠، ٢٠، ٣٠، ٤٠، ٥٠) درجة مئوية على كمية المادة المازة وفترة الامتزاز (١٠) دقائق. (أفضل وقت تم الحصول عليه). وقد تم إدراج معدل إزالة الملوثات عند درجات الحرارة المختلفة في الجدولين (٤، ٥) لكل من (Cd)، و (Cr) على التوالي، حيث يوضحان معدلات الإزالة كدالة لدرجة الحرارة. لذلك نلاحظ أنه عند درجات الحرارة المنخفضة (٢٠ و ٣٠) درجة مئوية تكون إزالة المادة أفضل، أما عند درجات الحرارة المرتفعة فنرى معدلات إزالة أقل، مما يعني أن كفاءة الامتزاز أقل فعالية. وهذا يتوافق مع شروط الامتزاز [٢٦] [٢٧]. عند درجة حرارة (١٠) درجة مئوية حدث انحراف أو شذوذ عن شروط وشروط الامتزاز حيث يكون الامتزاز عند درجة الحرارة هذه أقل بقليل من الامتزاز عند درجة حرارة (٢٠، ٣٠) درجة وذلك بسبب طاقة حركية منخفضة وإنتروريا منخفضة [٢٨] [٢٩] حيث أن أفضل امتزاز لـ (Cd) و (Cr) عند (٢٠)°م كان ppm(٢٠٤٣) و ppm(٢٠٨٠٩) على التوالي. تتفق هذه النتيجة مع مبدأ الامتزاز الذي ينص على أن الامتزاز يكون أفضل عند درجات الحرارة المنخفضة وأن كفاءة الامتزاز تقل مع زيادة درجة الحرارة [٣٠]. بمعنى آخر فإن كفاءة الامتزاز لكل من (Cr، Cd) تساوي (٧٩.٥٧٪، ٧١.٩١٪) على التوالي جدول (٤): نسبة إزالة التلوث وتركيزه التوازن (Cd) بتركيز أولي ١٠ ppm بدلالة درجة الحرارة

Removal Efficiency R%	Equilibrium concentration ppm	initial concentration ppm	Temperature at adsorption °C
71.335	2.866	10	10

79.574	2.043	10	20
76.449	2.355	10	30
73.892	2.611	10	40
71.563	2.844	10	50

جدول (٥): نسبة إزالة التلوث وتركيزه التوازن (Cr) بتركيز أولي ١٠ ppm بدلالة درجة الحرارة.

Removal Efficiency R%	Equilibrium concentration ppm	initial concentration ppm	Temperature at adsorption °C
70.850	2.915	10	10
71.912	2.809	10	20
68.955	3.105	10	30
67.016	3.298	10	40
66.888	3.311	10	50

حساب الوظائف الديناميكية الحرارية للامتزاز

تم حساب قيم الدوال الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز التي تمت بواسطة جزيئات المركبات النانوية الممتزة عند أعلى امتزاز وأفضل إزالة للملوث لأفضل وقت وهو ١٠ دقائق في مدى درجات حرارة تتراوح بين (١٠-٥٠) درجة مئوية إلى ١٠ درجة مئوية. ومن خلال حساب الدوال الديناميكية الحرارية: الإنثالبي (ΔH)، والإنتروبيا (ΔS)، والطاقة الحرة لجيبس (ΔG)، وكذلك ثابت التوازن (K_{eq})، يمكن معرفة ما إذا كان الامتزاز بواسطة المركبات النانوية المحضرة بطريقة البلازما الباردة للمواد غير العضوية الملوثة للماء (الكاديوم والكروم) عبارة عن امتزاز فيزيائي أو كيميائي [٢٩]، كما هو موضح أدناه:

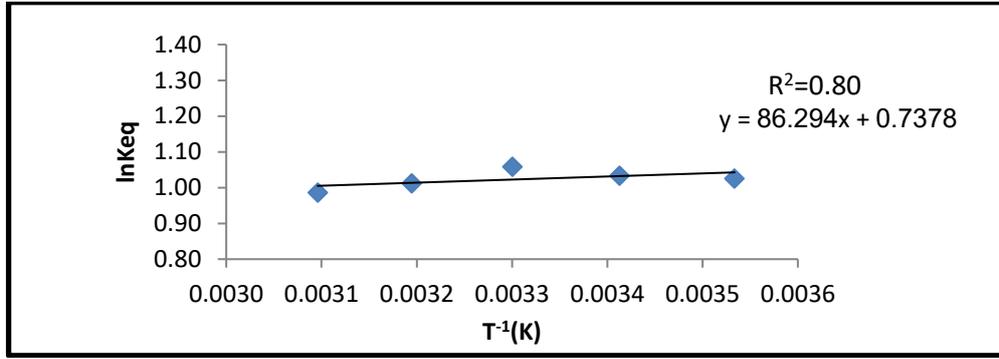
١- حساب ثابت التوازن (K_{eq}) وثابت التفاعل (k): المعادلة رقم. (٤،٥)، تشير القيم العالية (k) لسرعة التفاعل وإلى أن كفاءة الامتزاز عالية، كما هو موضح في الجدولين (٦،٧). وبالنسبة للملوثات الكاديوم والكروم على التوالي وبملاحظة هذه الجداول نجد أن قيم سرعة التفاعل (k) تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. لأن ارتفاع درجة الحرارة يعمل على إرجاع المادة الممتزة من سطح الممتز إلى محلول الامتزاز، وهذا يتوافق مع الطبيعة الفيزيائية للامتزاز الباعث للحرارة [٣١].

٢- طاقة جيبس (ΔG) أو تسمى بـ قيم الطاقة الحرة التنشيطية. وعند حسابها من المعادلة (٤)، فإن القيم السالبة تبين أن التفاعل يسير تلقائياً نحو تكوين النواتج أثناء عمليات الامتزاز، بمعنى التفاعل الفيزيائي، كما هو مبين في الجدول (٦، ٧) بالنسبة للملوثات الكاديوم، والكروم. على التوالي [١٥].

٣- الإنثالبي (ΔH) من خلال عمليات الامتزاز باستخدام معادلة (5.6) (Vant-Hoff) ورسم العلاقة بين ($\ln K_{eq}$) كدالة متبادلة لدرجة الحرارة ($1/T$) K^{-1} من قيمة الميل التي تمثل $-\Delta H / R$ كما هو مبين في الشكل (٥، و ٦) بالنسبة للملوثات الكاديوم والكروم على التوالي كانت القيمة المحسوبة (ΔH) سالبة وأقل من $40 (KJ/mol)$ مما يدل على أن التفاعل هو طارد للحرارة (فيزيائي) أثناء عمليات الامتزاز كما هو موضح في الجدول (٦،٧) بالنسبة لملوثات الكاديوم والكروم على التوالي [٣٢].

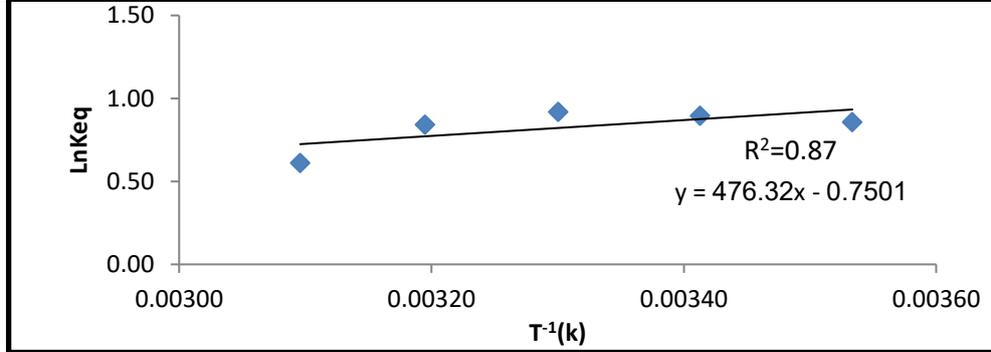
٤- قيم الإنتروبيا (ΔS) ويلاحظ من خلال معادلة (7)، (8) قيم التغير (ΔS)، وتشير الحالة العشوائية أو الاضطراب في نظام الامتزاز إلى القيم (ΔS) في الجدول (٦، ٧). أما بالنسبة للملوثات، فإن الكاديوم، والكروم على التوالي لا تتغير تقريباً (لا يوجد تغير كبير) لأن حالة الاضطراب للمركب الواحد لا تتغير ضمن نطاق درجات الحرارة المنخفضة [٣٣] ومن البيانات السابقة يظهر أن امتصاص المركبين العمليات المذكورة أعلاه هي الامتزاز فيزيائي أي آمن. الجدول (٦): القيم الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز (Cd) على سطح (PtNPs)

$\Delta S J.K^{-1}$	$\Delta H J$	$\Delta G J.mol^{-1}$	slope	lnK	K	1/T
6.0	-717.4	-2412.3	86.294	1.03	2.8	0.0035
6.1	-717.4	-2517.7		1.03	2.8	0.0034
6.4	-717.4	-2667.8		1.06	2.9	0.0033
6.1	-717.4	-2633.4		1.01	2.8	0.0032
6.0	-717.4	-2649.2		0.99	2.7	0.0031



الشكل (٥): العلاقة الخطية لمعادلة فان ت هوف لامتصاص (Cd) بواسطة (PtNPs) الجدول (٧): القيم الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز (Cr) على سطح (PtNPs)

$\Delta S \text{ J.K}^{-1}$	$\Delta H \text{ J}$	$\Delta G \text{ J.mol}^{-1}$	slope	lnK	K	1/T
6.870	-7162.17	-2016.03	476.32	0.86	2.36	0.0035
7.44	-7162.17	-2181.16		0.90	2.45	0.0034
7.65	-7162.17	-2317.09		0.92	2.51	0.0033
7.00	-7162.17	-2192.53		0.84	2.32	0.0032
5.09	-7162.17	-1643.51		0.61	1.84	0.0031



الشكل (٦): العلاقة الخطية لمعادلة فان ت هوف لامتصاص (Cr) بواسطة (PtNPs) الاستنتاجات:

تم تحضير جسيمات البلاتين النانوية في طورها السائلة وبتركيز منخفض نسبيًا عن طريق تعريضها للبلازما الباردة. ثم استخدمت هذه الجسيمات النانوية لتنقية الملوثات غير العضوية (الكاديوم والكروم) الذائبة في محلولها المائي عند درجات حرارة مختلفة. وكانت معدلات تنقية الملوثات ضمن مستويات جيدة ومبشرة. وتبقى كفاءة تنقية هذه الملوثات الذائبة في محاليلها المائية عند مستويات عالية، مع انخفاض طفيف جداً في كفاءة التنقية عند ارتفاع درجات حرارة المحاليل المائية المحتوية على هذه الملوثات، مما يدل على فعالية جزيئات البلاتين النانوية في عملية التنقية. وكما تمت تنقية هذه الملوثات بطريقة آمنة وسهلة وغير مكلفة للغاية لأنها تمت بطريقة الامتزاز الفيزيائي. وقد تجلّى ذلك من خلال حساب قيم الدوال الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها أثناء عملية التنقية.

المصادر:

- [1] P. Gibbon, "Introduction to plasma physics," CAS-CERN Accel. Sch. Plasma Wake Accel. 2014, Proc., vol. 001, no. November 2014, pp. 51–65, 2014, doi: 10.5170/CERN-2016-001.51.
- [2] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, "Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene," Polym. Polym. Compos., vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008, doi: 10.1002/pc.
- [3] A. J. Kora and L. Rastogi, "Peroxidase activity of biogenic platinum nanoparticles: A colorimetric probe towards selective detection of mercuric ions in water samples," Sensors Actuators, B Chem., vol. 254, pp. 690–700, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.07.108.
- [4] H. E. M. Hussein, H. Amari, and J. V. Macpherson, "Electrochemical synthesis of nanoporous platinum nanoparticles using laser pulse heating: Application to methanol oxidation," ACS Catal., vol. 7, no. 10, pp. 7388–7398, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02701.
- [5] T. Tsoncheva, J. Roggenbuck, D. Paneva, M. Dimitrov, I. Mitov, and M. Fröba, "Nanosized iron and

- chromium oxides supported on mesoporous CeO₂ and SBA-15 silica: Physicochemical and catalytic study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 2, pp. 523–530, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.027.
- [6] X. Yang, X. Peng, C. Xu, and F. Wang, “Electrochemical Assembly of Ni–xCr–yAl Nanocomposites with Excellent High-Temperature Oxidation Resistance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 5, p. C167, 2009, doi: 10.1149/1.3082378.
- [7] WHO, “Wastewater is an untapped resource.,” UNESCO, 2018.
- [8] A. Mohsen, “Nested filters: a low-cost environmental technology for decentralized wastewater treatment and reuse,” *Arab. J. Sci. Res.*, vol. 210, 2022.
- [9] M. F. Ahmed and M. Bin Mokhtar, “Assessing cadmium and chromium concentrations in drinking water to predict health risk in Malaysia,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 8, 2020, doi: 10.3390/ijerph17082966.
- [10] M. A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E. L. Foletto, G. C. Collazzo, and G. L. Dotto, “New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions,” *J. Clean. Prod.*, vol. 171, pp. 57–65, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.007.
- [11] Y. M. Zhao, S. Ojha, C. M. Burgess, D. W. Sun, and B. K. Tiwari, “Inactivation efficacy and mechanisms of plasma activated water on bacteria in planktonic state,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 129, no. 5, pp. 1248–1260, 2020, doi: 10.1111/jam.14677.
- [12] H. Liu, H. Yu, X. Yuan, W. Ding, Y. Li, and J. Wang, “Amino-functionalized mesoporous PVA/SiO₂ hybrids coated membrane for simultaneous removal of oils and water-soluble contaminants from emulsion,” *Chem. Eng. J.*, vol. 374, no. April, pp. 1394–1402, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.05.161.
- [13] L. k. Wang, J. P. Chen, Y.-T. Hung, and N. k. Shamma, “Heavy metals in water presence, removal and safety by Sanjay K. Sharma (z-lib.org)1,” Taylor Fr. Group, LLC, p. 489, 2009.
- [14] H. A. Ali, “Characterizations of physical properties synthesized silver nanoparticles and studying their effect on the levels of some criteria in the blood of rats,” Submitted to the College of Science, University of Anbar, 2022.
- [15] D. M. Y. Gorges, “Study of The Factors Affecting on The Adsorption of Some Substituted Phenol and Aniline Using Different Adsorbents,” A Thesis Submitted to The Council of the College of Education University of Tikrit, 2008.
- [16] I. A. Jado, “Study of Using Granular Activated Carbon For Removing Phenol, Parachlorophenol, and Benzene From Wastewater of Baiji Refinery,” University of Tikrit, 2007.
- [17] S. H. K. L. S. H. K. Abdul Amir Khalaf Art, “An investigation of the effect of temperature and pH on the adsorption of some dyes from their aqueous solutions on the surface of polystyrene,” *J. Coll. Basic Educ. / Univ. Babylon*, vol. 2/A specia, 2010.
- [18] W. N. M. Saeed, “Thermodynamic and Kinetic Study Of Adsorption From Ions) +2 Ni , +2 Co , +3 Fe , +3 Cr (Aqueous Solutions On Titanium Wafaa Nasser Mohammad Saeed,” College of Science, Department of Chemistry, University of Karbala, 2009.
- [19] J. Liu, J. Yin, B. Feng, T. Xu, and F. Wang, “Enhanced Electrocatalytic Activity and Stability toward the Oxygen Reduction Reaction with Unprotected Pt Nanoclusters,” 2018, doi: 10.3390/nano8110955.
- [20] V. M. Tran, T. T. Huynh, H. Chi, M. City, and V. T. T. Ho, “electrocatalysts for fuel cell applications . PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH-DISPERSED Pt / C NANO-ELECTROCATALYSTS FOR FUEL CELL APPLICATIONS,” no. February 2018, 2016, doi: 10.15625/0866-708X/54/4/7308.
- [21] J. Shim, K. Y. Joung, J. H. Ahn, and W. M. Lee, “Carbon-Supported Platinum Nanoparticles Synthesized by Plasma-Chemical Reduction Method for Fuel Cell Applications,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. B165, 2007, doi: 10.1149/1.2401032.
- [22] X. Wang, X. Jin, M. Zhou, Z. Chen, and K. Deng, “Reduction of Cr(VI) in aqueous solution with DC diaphragm glow discharge,” *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 692–697, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.184.
- [23] B. Liu, “Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma Interacting with Water for Biological Applications,” *tel.archives-ouvertes.fr/tel-02326552*, p. 248, 2019.
- [24] M. J. K. and Yuchen Luo, Amanda M. Lietz, Shurik Yatom, and P. J. Bruggeman1, “Plasma kinetics in a nanosecond pulsed filamentary discharge sustained in Ar-H₂O and H₂O,” *J. Phys. D Appl. Phys. Accept.*, no. December 2016, pp. 11–14, 2018.

- [25] K. S. Siddiqi and A. Husen, "Green Synthesis, Characterization and Uses of Palladium/Platinum Nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1695-z.
- [26] J. P. Kearns, L. S. Wellborn, R. S. Summers, and D. R. U. Knappe, "2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data," *Water Res.*, vol. 62, pp. 20–28, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.05.023.
- [27] T. F. T. Rexer, M. J. Benham, A. C. Aplin, and K. M. Thomas, "Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 6, pp. 3099–3109, 2013, doi: 10.1021/ef400381v.
- [28] M. D. & H. Z. Jiace Hao, Zechao Zhuang, Kecheng Cao, Guohua Gao, Chan Wang, Feili Lai, Shuanglong Lu, Piming Ma, Weifu Dong, Tianxi Liu, "Unraveling the electronegativity-dominated intermediate adsorption on high-entropy alloy electrocatalysts," *Nat. Commun.*, vol. 13–1, no. 2662, 2022.
- [29] H. W. MengCheng Huang 1, HengYu Xu 1, Hao Yu, HouLin Zhang, Marembo Micheal, XinHeng Yuan, "Fast prediction of methane adsorption in shale nanopores using kinetic theory and machine learning algorithm," *Chem. Eng. J.*, vol. 446–3, no. 137221, 2022.
- [30] W. J. Thomas and B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, no. April. 1998. [Online]. Available: <http://books.google.com/books?id=tXOqBBn8m-sC&pgis=1>
- [31] and M. J. C. Lucas, S., "Study and modeling of furfural adsorption on activated Carbon under supercritical conditions," *journal*, Available E-Mail Susana 19, 2003.
- [32] A. F. Aseal M. Kadhum, K. Gani, and A. F. Al-Kaim, "Kinetic Study for Adsorption of Chromium tri-Oxide on Kaolinite Surface," *Natl. J. Chem.*, vol. 31, pp. 415–427, 2008.
- [33] L. H. and A. J. Al-Sammrae, "Study of The Factors Affecting The Adsorption of Some Azo Dyes By Using Different Adsorbents," *University of Tikrit, Physical Chemistry*, 2006.