ISSN: 1991-8941

تحضير بولي (حامض الهيدروكساميك) من البوليمر المشترك (مثيل ميثا اكريلات – مثيل اكريلات) ودراسة سعة الأمتزاز لأيوني الحديديك (+Fe3) والنحاس (+Cu2).

صداع عبد عبدالله
جامعة الأنبار ـ كلية التربية للبنات

تاريخ الاستلام: ٢٠١١/٥/١٥ تاريخ القبول: ٢٠١١/٩/٢٦

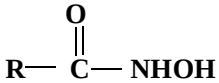
الخلاصة

يتضمن البحث تحضير البوليمر المشترك (مثيل ميثا أكريلات – مثيل اكريلات) وذلك باستخدام ميكانيكية الجذور الحرة للبلمرة المشتركة بين مثيل ميثا اكريلات ومثيل اكريلات وبنسبة خلط مولية (1:1) وبواسطة بيروكسيد البنزويل كبادئ وبدرجة حرارية (70°c) وبنسبة تحول (10%). ثم تم تحويل البوليمر المشترك الناتج الى بولي حامض الهيدروكساميك وذلك بمفاعلة البوليمر المشترك (مثيل ميثا اكريليت – مثيل اكريلات) مع هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد في وسط قاعدي قوي (pH 13) باستخدام هيدروكسيد الصوديوم مع اجراء تصعيد حراري بدرجة (70°c) ولمدة (18) ساعة . تم تشيخص المركب الناتج باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (IR–FT) . تم تعيين سعة الأمتزاز (Adsorption Capacity) لأيوني الحديديك (+Fe3) والنحاس .(+Cu2) بوساطة بولي حامض الهدروكساميك . وكذلك تم دراسة تأثير الدالة الحامضية (pH) ودرجة الحرارة على سعة الأمتزاز(qe) لأيوني الحديديك (+Fe3) والنحاس .(+Cu2) بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك وأستخدمت معادلتي لانكمير وفريندلش لدراسة أيزوثيرم الامتصاص والأمتزاز (Adsorption Isothermal) وذلك باستخدام تراكيز مختلفة من أيونات الحديديك (+Fe3) والنحاس (+Cu2) بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك وبدرجة حرارية 25°C .

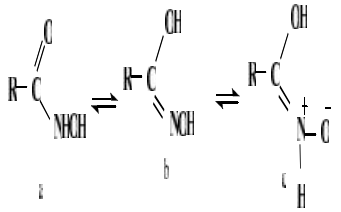
كلمات مفتاحيه : بولي (حامض الهيدروكساميك) ، (مثيل ميثا اكريلات – مثيل اكريلات) ،سعة الأمتزاز ،(+Fe3) ، (+Cu2).

المقدمة

يعتبر حامض الهيدروكساميك ومشتقات النيتروجين المعوضة من المركبات العضوية ، المستخدمه كليكاندات ثنائية السن ، ويمكن أن تناصر مع الحديد الثلاثي+Fe3 والنحاس الثنائي +Cu2 لتعطي معقدات ملونة يمكن استخدامها في التحليل اللوني ،لتقدير ايون الفلز وحامض الهيدروكساميك(1,2). وأن الصيغة الكيماوية العامة لحوامض الهيدروكساميك هي :



حيث أن R مجموعة الكيل مشبعة أو غير مشبعة أو مجموعة أريل معوضة . وتحتفظ المجموعة الفعالة بخواصها مهما كان تركيب بقية الجزيئة(3). وعلى الرغم من الخواص المهمة لحوامض الهيدروكساميك الا انه يعد واحداً من اقل المركبات التي وصفت خواصها والتي تشكل صعوبة في تحديد التركيب الصحيح لحامض الهيدروكساميك وذلك لانها تكون بثلاثة أشكال متماثلة في التراكيب الكيمياوية (tautomeric forms) وكما موضح في الصيغ التركيبية (a,b,c)



R = alkyl or aryl group

وفي أول دراسة أجريت من قبل الباحث (H- Lossen) عام (1869) بينت المفاهيم الأساسية لتكوين وتفاعلات وتركيب حوامض الهيدروكساميك. لقد تم عزل وفصل بعض المركبات الطبيعية التي وجدت بالدرجة الأولى في الفطريات والطحالب ، والتي تعد مضادات حيوية فعالة ضد عوامل نمو اوانقسام الخلايا في الاورام الخبيثة وهذه المركبات تحتوي في تركيبها على حوامض الهيدروكساميك كما يؤدي حامض الهيدروكساميك دوراً مهما في امتصاص الحديد أثناء العمليات الايضية كما أن التراكيب والمواد

المصـنعة لحـوامض الهيدروكسـاميك أظهـرت بأنهـا مـواد مضـادة للفطريات ومضادة لمرض الملاريا والفعاليات البكتيرية (7,8) . كما أنها من الوسائل البديلة لتصنيع كواشف مخلبية ثابتة وتمتاز بانتقائية عالية لاسيما مع بعض الأيونات الفلزية الثقيلة مثل الحديد . لقد تم تصنيع بوليمر خاص لهذا الغرض . وان سلسلة هذا البوليمر تحتوي علـى وحدات مـن حـامض الهيدروكسـاميك وبمسـافات بينيـة مناسـبة بحيث تسمح لحوامض الهيدروكساميك أن تتناسق مع ايون الحديديك لتعطـي معقد ثمـاني السطوح (Octahedral Complex) بنسبة (3:1) وباسـتقرارية عاليـة (9,10,11) وأن سلسـلة هذا النـوع مـن البوليمر تحتوي على وحدات من مجاميع حامض الهيدروكساميك على طـول السلسـلة البوليمريـة وبمسـافات بينيـة مناسـبة بحيـث تسـمح للحوامض الهيدروكسـاميك أن تتناسـق مـع ألأيـون الفليزي بطريقـة مـا لكـي تعطـي معقدات عاليـة الأسـتقرار. يوجـد نوعـان مـن المركبـات المعروفـة التـي تتكون مـن ببتيـد سداسـي حلقـي يمتلـك ثلاثـة سلاسـل جانبية كل واحدة تحمل مجموعة حامض الهيدروكساميك النوع الأول هو(Frrioxamines) والتي تمتاز بأنتقائية عالية للأرتباط بأيون الحديد والذي يجعل منـة عامل مهم في خزن الحديد في الكائنات الحية .أما النوع الثاني فهو (Desferrioxmine B)والذي يستخدم سريريا لعـلاج التسمم بالحديد مـن خـلال أقتنـاص أيـون الحديـد (12,13).

المواد وطرائق العمل :

المواد الكيمياوية :

المـونيمرات مثيـل ميثـا أكـريلآت (BDH 99%) ومثيل أكريلات (BDH 99%) أزيلت منها المواد المثبطة لعملية البلمرة بغسلها عدة مرات بمحلول (10%) هيدروكسيد الصوديوم ثم بالمـاء المقطـر للتخلص مـن القاعدة ثم جففت تحت ضـغط مخلخـل وحفظت مع فلز الصوديوم لحين لأستعمال . المذيبات البنزين (99%) تمـت تنقيتـة بـالتقطير تحـت ضـغط مخلخـل ، بيروكسـيد البنزويـل (Benzoyl Peroxide) تمت تنقيتة بطريقة أعادة التبلور بأستخدام الميثانول . هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد (GPR 97%) ايثانول مطلق (BDH 99%) خلات الصوديوم (BDH 99%) . غاز النيتروجين (14).

الأجهـزة المسـتخدمة : مطيـاف الأشـعة فـوق البنفسـجية والمرئية و مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وجهاز الطرد المركزي Centrifuge .

طريقـــــة تحضـــــير البـــــوليمر المشـــــترك : Poly(methylmethacrylate- Co – methylacrylate)

أستخدمت طريقة البلمرة الجذريه بأستخدام البادئ بيروكسيد البنزويل (B.P) وبدرجة (70°c)حيث تم وضـع (30)مل من مثيل ميثا أكريليت و (32) مل من ميثا أكريلا ت و (0.03) غم من بيروكسيد البنزويل في دورق كروي جاف ذو سدادة مطاطية محكمـة ومهيئـة لهذا الغرض . مرر تيـار مـن غـاز النيتروجين لمـدة (10) دقـائق لطـرد الأوكسـجين المـذاب . غطـس الـدورق فـي حمـام مـائي بدرجـة (70°c) لمدة (15) دقيقة ثم رفع الدورق وبرد بشكل مفـاجئ فـي كـأس يحتـوي علـى الـثلج . ثـم رسـب البـوليمر المتكـون بأستعمال الميثانول المحمض بقليل من حامض الهيدروكلوريك المركز رشح بأستعمال (Glass Contered Filter) جفف في فرن تجفيف ثم وزن لعدة مرات لحين ثبوت الوزن، بعدها شخص بأستخدام جهاز (FT-IR) (15,16) .

تحضير بولي حامض الهيدروكساميك :

تم اذابة (14) غرام من هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد في (70) مل من مزيج الماء والايثانول بنسبة (5:1) ماء :ايثانول و (11) غرام من هيدروكسيد البوتاسيوم المذاب بقليل من الماء المقطر برد المزيج مع مراعاة عدم السماح لدرجة الحرارة ان ترتفع أكثر من (10°c) وذلك بوضـع المزيج في حمام ثلجي .لكي يترسب كلوريد البوتاسيوم الذي يتخلص منة بالترشيح . تم مزج الراشح والذي هو هيدروكسيل أمين مع (20)غرام من البوليمر المشترك المحضر في الخطوة السابقة يضاف محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الى أن تصبح pH تساوي (12-13) يربط الدورق الى مكثف عاكس و تم أجراء التصعيد الحراري لمدة (18)ساعة .جمع النـاتج النهـائي بالترسيب وغسـل بالمـاء المقطـر المحمـض بحـامض الكبريتيـك (0.5) مـولاري والأسيتون (17,18,19) . شخص المركب الناتج بأستخدام جهاز (FT-IR)

دراسة خصائص بولي (حامض الهيدروكساميك)

تعيين سعة الأمتزاز (Adsorption) لأيون الحديديك Fe3+ والنحاس Cu2+ :

تم مزج (50) مل بتركيز (500 ppm) من محلول أيون الحديديك Fe3+ مع واحد غرام من رزن بولي حامض الهيدروكساميك وباستخدام جهاز الرج الكهربائي (Shaker) بدرجة (25° c) لمدة (15) ساعة لزيادة أمتصاص ايون الحديديك من قبل بولي حامض الهيدروكسـاميك بعـد ذالـك فصـل النمـوذج بواسـطة جهـاز الطـرد المركزي (Centrifuge) . ثم جرى بعد ذلك تعيين التركيزالمتبقي لأيـون الحديـديك فـي الراشـح وبأسـتخدام مطيـاف لأشـعةالمرئية وفـوق البنفسجية (UV.Vis) ومن المنحي القياسي لقيم الأمتصاصية تم

تعيين تركيز الأتزان لأيون الحد يديك ثم تم تعيين سعة ا والأمتزاز (Adsorption)باستخدام المعادلة الآتية (20,21,22) :

$$Adsorption\ Capacity \quad (q) = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M}$$

حيث أن C° = التركيز الابتدائي لأيون الحد يديك

Ce = تركيز الاتزان لأيون الحد يديك mg/liter بعد 15 ساعة

V = حجم المحلول

q = سعة الامتزاز mg / g

M = وزن الماده الماصة (بولي حامض الهيدروكساميك) gm

بالطريقة نفسها تم تعيين سعة امتصاص أيون النحاس .

دراسة تأثير pH على سعة الأمتزاز (Adsorption) بولي حامض الهيدروكساميك لايوني الحديديك Fe3+ والنحاس Cu2+

تم تحضير سلسلة من المحاليل وذلك بمزج 50 مل بتركيز 500ppm لأيون الحديديك وبمدى pH (1,2,3,4,5,6,7,8) مع واحد غرام من بولي حامض الهيدروكساميك في قناني محكمة الغلق وحرك المزيج في جهاز الرج الكهربائي (Shaker) لمدة خمسة ساعات . بعد ذلك تم فصل الراشح باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وعين تركيز ايون الحديديك المتبقي في الراشح بالطريقة نفسها في الخطوة السابقة (23,24) .وابالطريقة نفسها تم تعيين تأثير pH على سعة امتصاص ايون النحاس الثنائي بواسطة بولي حامض الهيدروكساميك .

دراسة تأثير درجة الحرارة على سعة الأمتزاز (Adsorption) بولي حامض الهيدروكساميك لايوني الحديديك Fe3+ والنحاس Cu2+ : تم تحضير سلسلة من المحاليل وذلك بمزج 50 مل بتركيز 500ppm لأيون الحد يديك مع واحد غرام من بولي حامض الهيدروكساميك في قناني محكمة الغلق وحرك المزيج في جهاز الرج الكهربائي (Shaker) لمدة خمسة ساعات وبدرجات حرارية (10,20,30,40,50,60,70,) درجة مئوية . بعد ذلك تم فصل الراشح باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وعين تركيز ايون الحد يديك المتبقي في الرشح بالطريقة نفسها في الخطوة السابقة (25,26) .وبالطريقة نفسها تم تعيين تأثير درجة الحرارة على سعة امتصاص ايون النحاس الثنائي بواسطة بولي حامض الهيدروكساميك .

دراسة ايزوثيرمات الامتزاز (Adsorption) لبولي حامض الهيدروكساميك لايوني الحد يديك Fe3+ والنحاس Cu2+ :

تم وضع واحد غرام من بولي حامض الهيدروكساميك في خمسة قناني سعة 100مل واضيف اليها(50) مل المحاليل القياسية المحضرة من ايون الحديديك ضمن مدى (100,200,300,400,500 ppm) .ثم وضعت القناني في جهاز الرج الكهربائي (Shaker) لمدة خمسة ساعات . بعد ذلك تم فصل الراشح باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وعين تركيز ايون الحد يديك المتبقي في الرشح بالطريقة نفسها في الخطوة السابقة ، تم تعيين ايزوثيرمات الامتزاز (Adsorption Isothermal) من خلال استخدام معادلة لاتكماير الاتية (27,28) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K} + \frac{a}{K}(C_e)$$

حيث إن q_e = الكمية الممتزة mg / g

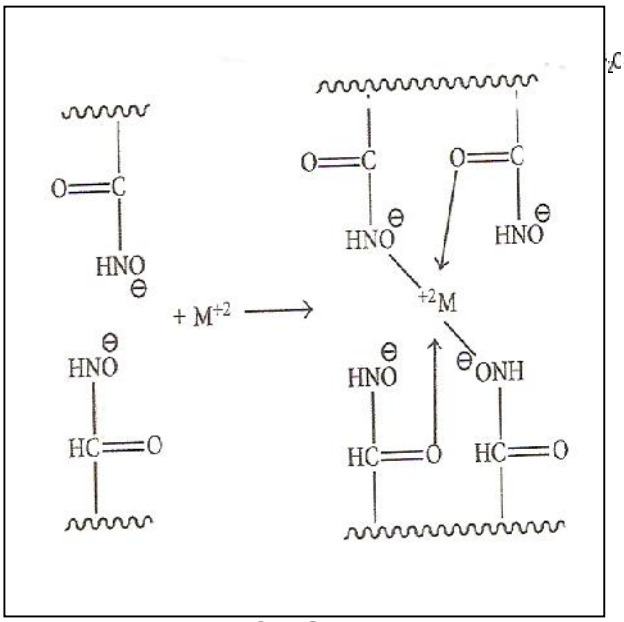
Ce = تركيز الاتزان لأيون الحد يديك mg/liter بعد 5 ساعة و k,a = ثوابت لانكمير التجريبية

وبالطريقة نفسها تم تعيين ايزوثيرمات الامتزاز والامتصاص لأيون النحاس الثنائي .

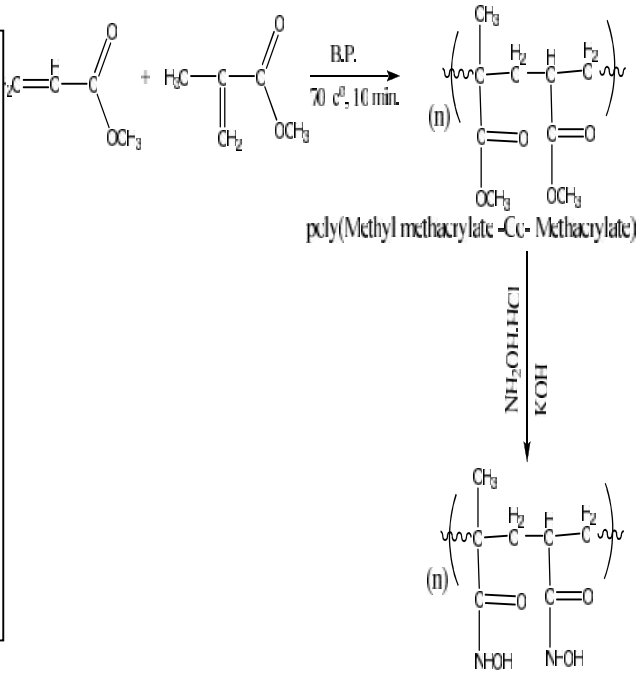
النتائج والمناقشة :

خواص بولي حامض الهيدروكساميك Characterizationof Poly(hydroxamic acid):

شحص البوليمرالمشتك (PMMA-CO-MA)الناتج بأستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) شكل (1) "ملحق 2" وجائت حزم الأمتصاص مطابقة مع الصيغة البنائية المقترحة .حيث اظهرطيف الأشعة تحت الحمراء حزمت امتصاص في المنطقة 1737)Cm-1) تعزى الى اهتزاز مجموعة الكاربونيل (— —) وحزمة امتصاص مميزة للمجموعة (C-H) عند (2954Cm-1)وحزمة امتصاصAsym (C- O) عند(1389)Cm-1) . ثم تم تحويل البوليمر الناتج (CPMMA) الى بولي حامض الهيدروكساميك (PHA) وذلك بمعاملة البوليمر المشترك (CPMMA) مع هيدروكسيل امين هيدروكلورايد وفي وسط قاعدي pH (12-13) باستعمال هيدروكسيد البوتاسيوم او الصوديوم مع اجراء تصعيد حراري لمدة (18)ساعة .ويعتقد ان عملية التحول تتم وفق التقنية الاتية والموضحة بالتفاعلات الكيميائية الاتية (29,30):



M = Fe3+ ,Cu2+



Co-poly(N-Methyl methacrylate -Methacrylate) hydroxamic acid

شخص المركب (PHA) الناتج باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء (F.T.I.R) شكل (2) "ملحق 2 " حيث اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة عريضة في المنطقة Cm-1 (3376-3522) تعزى الى اهتزاز مجموعة (O-H) و حزمة امتصاص في المنطقة Cm-1(3439) و 1 Cm- (3376) تعزى الى مجموعة مجموعة الأمايد (N-H) و حزمت امتصاص في المنطقة Cm-1(1734) تعزى الى مجموعة الكاربونيل (—C—) العائدة لبولي حامض الهيدروكساميك .

دراسة سعة الأمتزاز (AdsorptionCapacities)بولي حامض الهيدروكسامك (CPHA) لأيوني الحد يديك +Fe3 والنحاس +Cu2 :

تعد مركبات حامض الهيدروكساميك ليكاندات ثنائية السن (O,O,Bidenate Ligand) ذات شحنة سالبة واحدة وبفقد الحامض بروتون مجموعة الهيدروكسيل حيث يرتبط كل ليكاند مع الأيون الفلزي (M) عن طريق اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل وكذلك عن طريق اوكسجين مجموعة الكاربونيل العائد لحلمض الهيدروكساميك نتيجة هذا التآصر تتكون حلقة خماسية مستقرة والتي يكون الأيون الفلزي جزء من هذة الحلقة وكماموضح في هذا المخطط : (20,21,27)

تم تعيين سعة أمتزاز (Sorption Capacity) بولي حامض الهيدروكساميك (CPHA) لأيوني الحد يديك +Fe3 والنحاس+Cu2 وذلك من خلال تعيين تركيز الأتزان (Ce) والذي يمثل التركيز المتبقي من الأيون الفلزي في راشح الفصل بعد معاملتة مع بولي حامض الهيدروكساميك . حيث تم تعيين تركيز الأتزان لأيوني الحديديك +Fe3 والنحاس+Cu2 باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V - Vis) عن طريق منحني المعايرة القياسية حيث تم تثبيت قيمة (λ max) لكل المحاليل القياسية ثم قيست الامتصاصية لتلك المحاليل عند (λ max) ، وبرسم المنحني القياسي بين الامتصاصية والتركيز أي تطبيق قانون لامبرت – بير حيث تم الحصول على منحني المعايرة القياسي شكل (3)و (4) "ملحق رقم 2" حيث وجد تركيز الأتزان (Ce) لأيون الحديديك +Fe3 يساوي (411.49 mg /liter) وسعة الأمتزاز (q) تساوي (442.55 mg / liter) وتركيز الأتزان لأيون النحاس +Cu2 يساوي (462.65 mg / liter) وسعة الأمتصاص والأمتزاز (q) تساوي (186.75 mg / g) وكما مبين في الجدول (1) "ملحق رقم 1". (18,22) .

تأثير الدالة الحامضية (pH): .

يبين الجدول (2) "ملحق رقم 1 "والشكل (5)"ملحق رقم (2)" تاثير قيم (PH) على سعة الأمتزاز (q) لأيوني الحديديك +Fe3 والنحاس +Cu2 بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك(CPHA) ومن خلال قيم التراكيز الأولية (C°)

والتراكز عند الأتزان (Ce) وسعة الأمتزاز نجد ان قيم (q) تكون اكبرعند قيم (pH=6) بينما نجد قيم (q) تقل عند أرتفاع أو انخفاض قيم (pH) عن (PH=6) وهذا يعزى الى أن الأيون الفلزي في الوسط القاعدي تتكون مركبات جيلاتينية والتي تترسب على شكل هيدروكسيد الحديديك(Fe(OH)3) وهيدروكسيد النحاس (Cu(OH)2) ,أما عندما تكون(pH) واطئه أي الوسط الحامضب فسوف يحصل منافسه ايونات (+H) لأيونات (+Fe3) و(+Cu2) على مواقع الأرتباط في مجاميع حامض الهيدروكساميك المرتبطه بالبوليمروهذا يؤدي الى أنخفاض سعة الأمتزاز (q)(22)

تأثير درجة الحرارة على سعة الأمتزازالكلية :

يبين الجدول (2) "ملحق رقم 1" تأثير درجة الحرارة على سعة الأمتصاص والأمتزازالكلية (Total Sorption Capacities) لأيوني الحديديك +Fe3 والنحاس +Cu2 بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك ومن خلال قيم (q) والتي تنخفض بأرتفاع درجة الحرارة وأن قيمة سعة الأمتصاص والأمتزاز ترتفع بأنخفاض درجة الحرارة حيث نجد أن قيمة (q) عند (10) درجة مئوية تكون أعلى ما يمكن ثم يحصل أنخفاض في قيم سعة الامتزاز بأرتفاع درجة الحرارة لأن ذلك يؤدي الى أنفصال الأيونات الفلزية من سطح المادة المازة (20,23) .

ايزوثيرمات الأمتصاص والأمتزاز

درست ايزوثيرمات الامتصاص والأمتزاز عند دزجة الحرارة (25°c) للمحاليل القياسية لأيوني الحديديك +Fe3 والنحاس +Cu2 بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك ،حيث تم حساب الكمية الممتزة (qe) المقابلة لكل تركيز من قيم التراكيز عند الأتزان وتم أيضا الحصول على قيم ($\frac{C_e}{q_e}$) المبينة في جدول (3) و (4) " ملحق رقم 1"، حيث تثبت النتائج أن الأمتزاز يزداد بزيادة تراكيز المادة الممتزة لحين الوصول إلى حالة الأتزان ،والتي تتساوى عندها سرعة الأمتزاز مع سرعة الابتزاز (الأنفصال عن السطح) وتكون عندئذ الكمية الممتزة (qe) ثابتة تقريبا ومن خلال تطبيق معادلة لانكمير وذلك بتعويض قيم (Ce) وقيم (qe) في المعادلة الخطية (1-3) (18) .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K} + \frac{a}{K}(C_e) \quad \text{(1 –}$$

تبين النتائج آن الكمية الممتزة (qe) لأيون الحديديك +Fe3 تساوي (102 mg / g 8.9) عندما يكون التركيز الأبتدائي (C°) يساوي (100 mg/liter) بينما تكون الكمية الممتزة (qe) تساوي (102 mg /g 37)

عندما يكون ا لتركيزالأبتدائي (C°) يساوي (500 mg/liter) . وان التراكيز عند الاتزان (Ce) تكون قليلة جدا مقارنة مع الكمية الممتزة . وكما تبين النتائج شكل (٦) و(٧) " ملحق رقم ٢" أن الكمية الممتزة (qe) لأيون النحاس +Cu2 تساوي (102 mg / g 3.75) عندما يكون التركيز الأبتدائي (C°) يساوي (100 mg/liter) بينما تكون الكمية الممتزة (qe) تساوي (102 mg /g 18,7) عندما يكون التركيزالأبتدائي (C°) يساوي (500 mg/liter) . وان التراكيز عند الاتزان (Ce) تكون قليلة جدا مقارنة مع الكمية الممتزة . وبتطبيق معادلة فريندلش (2-3) لوصف سعة امتصاص وامتزاز (Sorption) ايونات الحديديك +Fe3 والنحاس +Cu2 بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك .

$$(\log q_e) = (\log K_f) + {}^{1}/_{n} \ (\log C_e) \quad .. (2-3)$$

وبرسم العلاقة بين قيم $(\log q_e)$ مقابل قيم $(\log C_e)$ تم الحصول على العلاقة الخطية ومعاملات ارتباط (0.989) (0.997) كما موضح في شكل (٨) و(٩) " ملحق رقم ٢" تم حساب ثوابت فريندلش من الميل وتقاطع الخط المستقيم والمحسوب بطريقة (Least Square Method) حيث ان الميل يساوي (1/n) ويكون مقياسا لشدة الامتزاز ، والتقاطع يساوي $(\log K_f)$ والذي يكون مقياسا لسعة الامتزازومن قيم الميل والتقاطع يمكن الحصول على (K_f) و(n) . تبين معادلتا الأمتزاز لفريندلش ولانكمير عد ثبوت درجة الحرارة ان سعة الأمتزاز (Adsorption) تزداد بازدياد التركيز وعند التراكيز العالية للمادة الممتزة يصل الأمتزاز الى قيمة محددة وعندها نجد ان المادة الصلبة قد غطيت بطبقة أحادية من المادة الممتزة اي يحصل تشبع لسطح بولي حامض الهيدروكساميك لذا يحتاج إلى فترة أخرى لتثبيت طبقة أخرى من أيونات الحديديك +Fe3 والنحاس +Cu2 على سطح بولي حامض الهيدروكساميك أوقد تحتاج إلى أضافة كمية أخرى من بولي حامض الهيدروكساميك

نستنتج مما سبق ما ياتي:

1- يمكن تحضير بوليمرات حامض الهيدروكساميك من البوليمرات الحاوية على مجموعة أستر حرة مثل البوليمرات التي يحتوي تركيبها على وحدات من مثيل أكريلات .وذلك من التفاعل المباشر بين بولي مثل أكريلات مع هيدروكسيل امين هيدروكلورايد بوسط قاعدي .

2- تمتاز بوليمرات الحاوية على مجاميع حامض الهيدروكساميك كونها ليكاندات انتقائية ثنائية السن مع أيونات العناصرالأنتقالية مثل الحديديك ،النحاس،النيكل ، الكوبلت .....الخ

3- تزداد سعة الامتزاز (Adsorption Capacity) لأيونات (+Fe3) و(+Cu2) عندما يكون مدى الحامضية pH من (8 -6) .

4- تقل سعة الامتزاز (Adsorption Capacity) لأيونات (+Fe3) و (+Cu2) بأرتفاع درجة الحرارة وتزداد سعة الأمتزاز ضمن مديات درجات حرارية (25°c -10) .

5 – تبين معادلتا الأمتزاز لفريندليش و لانكمير عند ثبوت درجة الحرارة ان سعة الأمتزاز (Adsorption Capacity) تزداد بأزدياد تراكيز الأيونات الفلزية في المحاليل المائية .

6- يمكن استعمال بوليمرات حامض الهيدروكساميك كمبادلات أيونية لتنقية المحاليل المائية من العناصر الفلزية الثقيلة مثل الحديد ، النحاس،النيكل ، الكوبلت ،الرصاص ،الفناديوم .....الخ .

المصادر :

1-Crumbiss,A.L., "Handbook of Microbial Iron Chelate"; Ed.G. CRC Press, New York, (1991)

2- Crumbliss, A.L., "Handbook of Microbial Iron Chelate"; Ed. G. Winkelmann CRC Press, New York, (1991) .

3- Bauer, L., Exner, O., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 376, (1974).

4- Manisha, A.A., Jeena, H., Rama, P., J. Phys. Org. Chem. 12, 103, (1999) .

5- Shigeke, H., Yushin, N., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1996) .

6- Hoffman, R.V., Naygar, N.K., Wenting, C., J.Am. Chem. Soc., 115, 5031,(1993)

7- Lipezynska, K.E., Iwamura, H., J. Org. Chem. 47, 5277, (1982).

8- Bango, A., Comuzzi, C.; Scorrano, G., J. Chem. Soc., Perkin, Trans. 2, 283, (1993)

9- Bango, A., Lovato, G., Scorrano, G., Wijnen, J.W., J. Phys. Chem. 97, 4601, (1993).

10- Ji, G.J.; Xue, C.B., Zeng, J.N.; Li, L.P., Chai, W.G., Zhao, Y.F., Synthesis, 444, (1988).

11 - Omara,H.A., Hassan ,K.F., Kandil, S.A., Hegazy,F.E., and Saleh,Z.A., Radionuclide

Acta,Vol,97,No.9,p:467-471,(2009).

12- Shen, G.,Huan,G., J. Biochem pharmacol, 73(12): 1901-1909. Epub,(2007).

13- Suzuku,M., Endo,M., Shinhara,F., Cancer Chemother Pharmacal .,64 (6):p (1115-1122).Epub (2009).

14-Pyriadi, Thanun, M. A.; "Pratical Polymer Chemistry", P. 99, (1985).

15- Ferruti, P.; Bettelli, A., J. Polymer. 13, 462, (1972)

16- Khodada, R.; Fakhri, S. A.; Entezami, A. A.; Iranian Polymer Journal/ Vol. 4 No., (242 – 274), (1995) .

17- Rikiishi ,H., Shionohara ,F., Satto , Y., - Suzuku,M., Int. Joncol , 30 (5) : p(1181-1188) , (2007).

18- Haron ,M,J., Shah,I.I., and Wan,W.Z.,m., The Malaysian Journal of Analytical Sciences ,Vol 10,No 2 p :261-268 ,(2006) .

19- Dursun ,s., Yasemin ,C.I., J Polymer- Plastics Technology and Engineerig ,45:p: 729-734 .(2006) .

20 – Hossein, H., Ali,K.E., Iranian Jornal of polymer Sciences and Technology ,Vol 4 No 2 (1995).

21- Taek ,S.L., Suny, H., Jornal of polymer Builletin .32 ,p: 273-279 ,(1994).

22- - Haron ,M,J., Maiati,T.,Nor, A.I., Anuar,K., and Wan, Y.m., BioResources,4(4),p: 1305-1318.(2009).

23- Ucun ,H., Aksakal,O., and Yildz,E., Journal of Hazardous Materials 161, p: 1040-1045 .(2009).

24- Wan Ngah ,W.S., Hanafiah, M.A., Journal of Environmental Sciences ,20 ,p:1168-1176, (2008).

25- Raju,G., Ratnam,C.T., Ibrahim, N.A., Rahman, M.Z.A., and Wan Yunus,W.M.Z., Technology and Engineerig ,46 (10),p : 949-955 ,(2007).

26 – Taek, S.L., Dong ,W.J., Jai ,K.K., and Sung ,H., Fibers and Polymers ,Vol ,2,No,1 p:13-17.(2001).

27- Khalde,F.H., Shaban,A.K., Hossam,.M., A.,and Tharwat,S.,Chromatography Research International ,Volume 6,Articale ID 638090,p:doi;10.406 ,(2011).

28- Mohammed, D.M., The Analyst ,Vol .112,p 1179- 1181, (1987) .

29- Jemal,A., Siegel ,R., Ward, E., Hao, Y., Xu, J., and Thun ,M.J., CA:A Cancer Journal For Clinicians ,Vol ,59 ,p:225-249, (2009) .

30- Dutt, P.K., Ray,A.K., Sharma, V.K.,and Millero, F.J.,Journal . Coll .Interfaces .Sci. 278, p: 270- 275 ,(2004).

جدول (1) قيم التراكز الأولية (C°) والتراكيز عند الأتزان (Ce) وسعة الأمتزاز (AdsorptionCapacities) لأيوني الحديديك Fe3+ والنحاس Cu2+ بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك

Ion	Co ppm	Ce ppm at15h	Co mg / lite*10^2	Ce mg / liter *10^2	q mg/ g *10^2
Fe^{3+}	500	411.49	5	4.1149	44.255
Cu^{2+}	500	462.65	5	4.6265	18.675

جدول (2) تاثير درجة الحرارة على سعة الأمتزاز(AdSorption Capacities) لأيوني الحديديك Fe3+ والنحاس Cu2+ بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك

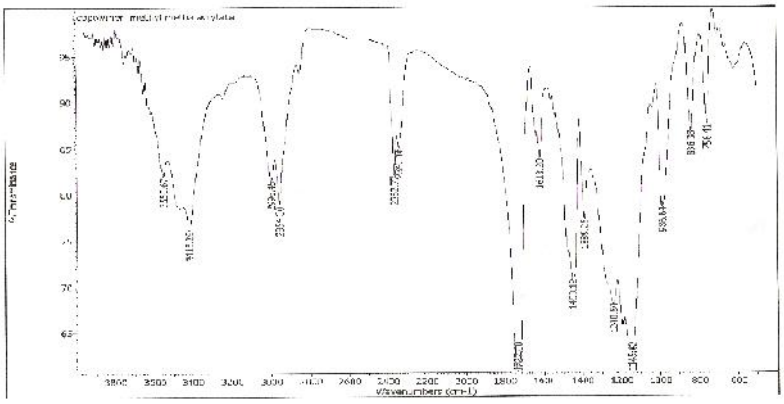
Ion	$q_e\ (mg/g) \times 10^2$ (*T*otal Adsorption Capacities) تاثير درجة الحرارة على سعة الأمتزاز الكلية						
	10°c	20°c	30°c	40°c	50°c	60°c	70 °c
Fe^{3+}	44.46	43.26	40.01	31.45	20.53	13.47	9.83
Cu^{2+}	18.75	17.34	16.27	13.23	9.61	6.51	4.62

جدول (3) تأثير التركيز على ايزوثيرم الأمتزاز (Adsorption) وقيم التراكز الأولية (C°) والتركز عند الاتزان (Ce) لأيون الحديديك Fe3+ بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك

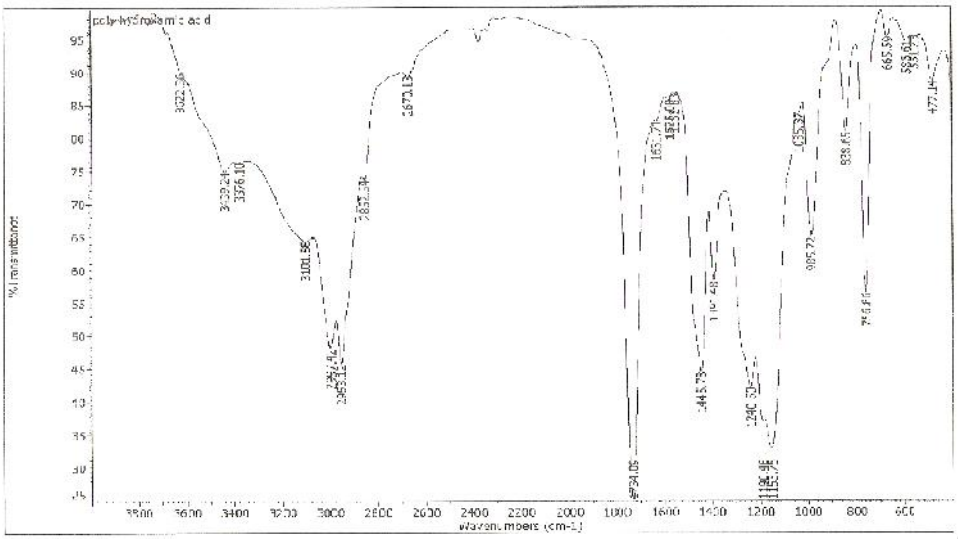
Ion	Co ppm	Ce ppm at15h	Co mg / liter	Ce mg / liter *10^2	q mg/ g *10^2	Ce / q_e g / liter
Fe^{3+}	100	53.7	1	0.537	13.437	0.04
Fe^{3+}	200	154	2	1.54	23	0.0669
Fe^{3+}	300	243	3	2.43	28.5	0.085
Fe^{3+}	400	336	4	3.36	32	0.105
Fe^{3+}	500	428	5	4.28	36	0.118

جدول (4) تأثير التركيزعلى ايزوثيرم الأمتزاز (Adsorption) وقيم التراكز الأولية (C°) والتركيز عند الاتزان (Ce) وسعة لأيون النحاس Cu2+ بوساطة بولي حامض الهيدروكساميك:

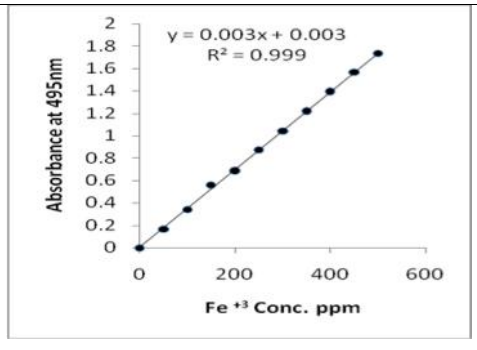
Ion	Co ppm	Ce ppm at15h	Co mg / liter	Ce mg / liter *10^2	q mg/ g *10^2	Ce / q_e g / liter
Cu^{2+}	100	76.5	1	0.765	11.75	0.065
Cu^{2+}	200	162	2	1.62	19	0.085
Cu^{2+}	300	254	3	2.54	23	0.110
Cu^{2+}	400	348	4	3.48	26	0.1338
Cu^{2+}	500	439	5	4.42	29	0.1524



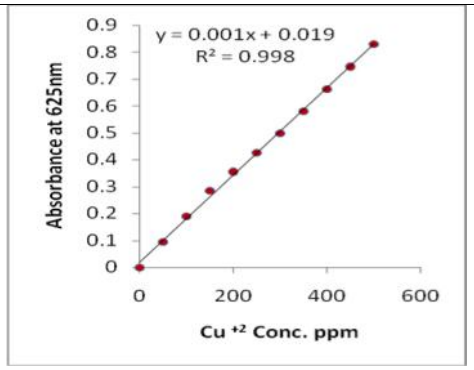
شكل (1) طيف الأشعة (F.T.I.R) للمركب (CPMMA)



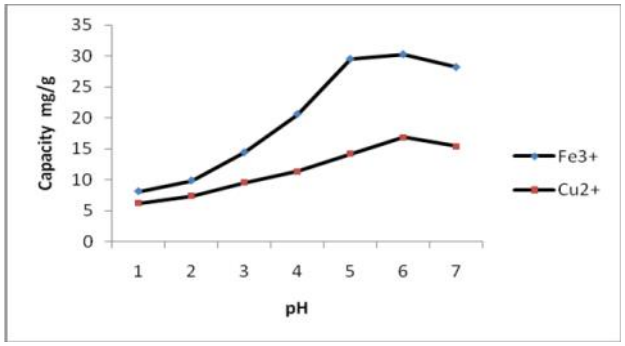
شكل (2) طيف الأشعة (F.T.I.R) للمركب (CPHA)



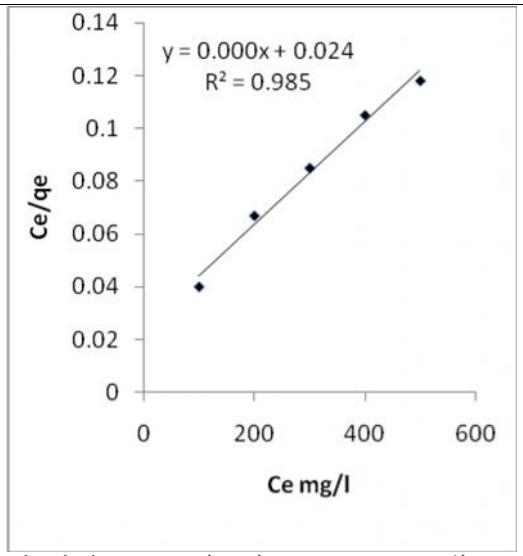
شكل (3) المنحنى القياسي لتعيين تركيز الاتزان لايون الحديديك (Fe 3+)



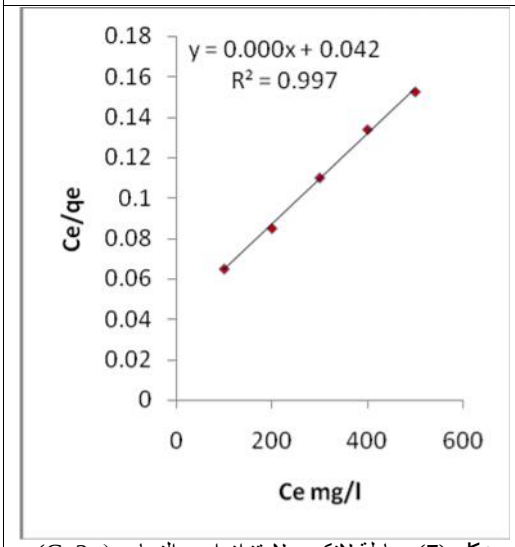
شكل (4) المنحنى القياسي لتعيين تركيز الاتزان لايون النحاس (Cu2+)



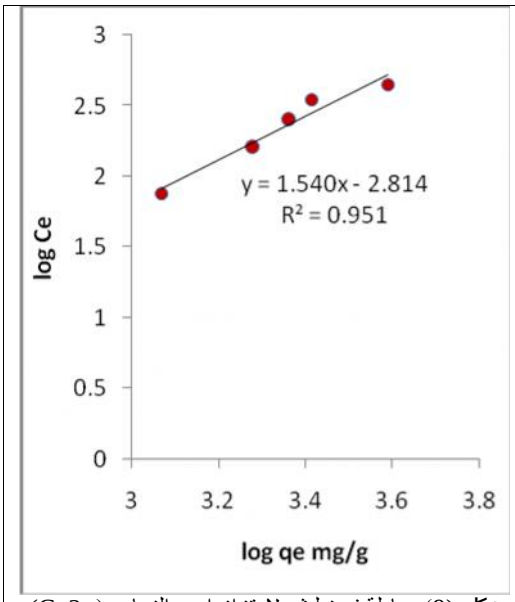
شكل (5) تأثير الـ(pH) على سعة الامتزاز الكلية (Total dsorption capacities) لايوني الحديديك (+Fe3) والنحاس (+Cu2) بواسطة بولي حامض الهيدروكساميك



شكل (6) معادلة لانكمير لامتزاز ايون الحديديك (+Fe3) بواسطة بولي حامض الهيدروكساميك



شكل (7) معادلة لانكمير لامتزاز ايون النحاس (+Cu2) بواسطة بولي حامض الهيدروكساميك



شكل (8) معادلة فريندلش لامتزاز ايون الحديديك (Fe^{3+}) بواسطة بولي خامض الهيدروكساميك

شكل (9) معادلة فريندليش لامتزاز ايون النحاس (Cu2+) بواسطة بولي حامض الهيدروكساميك

PREPARATION OF POLY (HYDROXAMIC ACID)FROM POLY (METHYLMETHACRYLATE – CO-METHYLACRYLATE) AND STUDING OF ADSORPTION CAPACITY FOR(FE3+) AND (CU2+).

SADDA ABD ABDULLAH

E.mail: Sadda_ab@yahoo.com

ABSTRACT:

The aim of this research is the preparation of Poly (Methyl methacrylate –co- Methylacrylate) by a free radical initiating process for co-polymerization between methylmethacrylate and methyacrylate with amixing ratio (1:1), using benzoyl peroxide as an intiator at (70°C) and(10%) ratio of conversion. Conversion of the ester group of the (CPMMA-MA) in to Hydroxamicacid was carried out by treatment of (CPMMA-MA) with hydroxylaminehydrochloride in alkaline medium at (pH=13) using Sodium Hydroxide. The poly hydroxamic acid was identified by (FT-IR) spectroscopy. Adsorption Capacity (qe) of the metal ions (Fe3+) and (Cu2+) using (PHA) was determined . Also the study showed that there was an effect of initial (pH) and temperature on the adsorption capacity of (Fe3+) and (Cu2+) . Langmuir and Freundlich equation models were used to describe the equilibrium Sorption Isotherms , using different concentrations solution of (Fe3+) and (Cu2+) at pH=4 and 25°c by poly hydroxamic acid.