

## تقييم أداء و فاعلية مستخلص نبات الغار الأسترالي في إزالة العناصر الثقيلة من محاليلها المائية

\*ماهر محمد عبد العزيز<sup>1</sup>، سعاد رمضان السوسلي<sup>2</sup>، خيرى محمد العماري<sup>3</sup>

<sup>1</sup> قسم الكيمياء-كلية التربية قصر بن غشير-جامعة طرابلس-طرابلس-ليبيا

<sup>2</sup> قسم وقاية النبات - مركز البحوث الزراعية و الحيوانية-طرابلس-ليبيا

<sup>3</sup> قسم العلوم و الهندسة البيئية-مدرسة العلوم الأساسية-الأكاديمية الليبية - جنزور- ليبيا

\* [hrrshr152@gmail.com](mailto:hrrshr152@gmail.com) ، 00218924369783

**المستخلص-** يعتبر نبات الغار الأسترالي *Pittosporium tobera* من النباتات الزهرية، و ينتمي إلى عائلة Pittosporaceae التي يندرج تحتها أكثر من 200 نوع من هذا النبات. و في هذه الدراسة تم تحضير المستخلص المائي للنبات بهدف استخدامه في إزالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية الملوثة. و تعتبر هذه الطريقة من الطرق الخضراء لمعالجة المياه الملوثة حيث يتم الاستغناء تماما عن استخدام الإضافات الكيميائية للتخلص من العناصر الثقيلة و الاعتماد فقط على استخدام المستخلص النباتي لأحد النباتات المنتشرة في البيئة المحلية و التي ليس لها قيمة اقتصادية. لقد تم تحضير المستخلص النباتي بطريقة الغمر و النقع Maceration حيث يحتوي المستخلص على مادة الصابونين Saponin الفعالة و التي تتمتع بالقدرة على الارتباط بالعنصر الثقيل و تكوين معقد كيميائي Complex من خلال رابطة تناسقية Coordinate bond، و المعقد الكيميائي المتكون من هذا التفاعل يترسب بصورة تلقائية و بالتالي يسهل تجميعه و فصله عن المحلول الملوث. لقد تم تقييم أداء و فاعلية مستخلص نبات الغار الأسترالي في إزالة خمسة عناصر مختلفة هي: الرصاص ( $Pb^{2+}$ ) و النحاس ( $Cu^{2+}$ ) و الكاديوم ( $Cd^{2+}$ ) و الكروم ( $Cr^{6+}$ ) و القصدير ( $Sn^{2+}$ ) من محاليلها المائية و ذلك بحساب تركيز العنصر في المحلول بعد المعالجة و كذلك النسبة المئوية للإزالة. تشير النتائج إلى أنه يمكن إزالة العناصر بنسبة مرتفعة و خصوصا بعد مرحلتين من المعالجة، و كانت نسبة الإزالة على النحو التالي:  $Sn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{6+}$  % بمعامل اختزال حجمي (VRF) يساوي 9 مرات من المحلول الأصلي بعد 3 ساعات من المعالجة، بينما بلغت نسبة إزالة الكروم 63 % بمعامل اختزال حجمي يساوي 7 مرات تقريبا. و لتأكيد حدوث التفاعل الكيميائي بين المستخلص النباتي و القصدير فقد تم تحليل الراسب المتكون باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD و تقنية الأشعة تحت الحمراء IR، حيث تم رصد تكون الطبقات البلورية للمعقد الكيميائي المتكون بالإضافة إلى امتصاص الأشعة تحت الحمراء بسبب وجود الرابطة Sn-saponin.

**الكلمات الدالة:** نبات الغار الأسترالي، المعالجة الخضراء، العناصر الثقيلة، الصابونين، XRD، IR.

### المقدمة

يتجه العالم الآن في مجال البحث العلمي إلى تطوير وسائل معالجة المحاليل المائية الملوثة بالعناصر الثقيلة بالطرق الخضراء التي تتميز بعدم استخدام مواد كيميائية و التي لها تأثير سلبي على البيئة. ويعرف هذا الاتجاه الحديث عند العلماء بالمعالجة الخضراء وهو ذلك النوع من المعالجة الذي يحقق أكبر نسبة أمان للبيئة و الإنسان من مخاطر المواد السامة مثل الرصاص Pb و الكاديوم Cd و الزئبق Hg و القصدير Sn. التلوث البيئي بالعناصر الثقيلة يأتي كنتيجة حتمية للنشاط البشري في الوقت الراهن حيث تعتمد معظم الصناعات على استهلاك كميات هائلة من المعادن الثقيلة، كما تعتبر الصناعات التي تقوم على استخراج و تكرير و تنقية النفط و الغاز وكذلك إنتاج المعادن من المناجم و استخلاص الفلزات من المجالات الملوثة للبيئة بالعناصر الثقيلة. كما أن التلوث بالعناصر الثقيلة ربما يكون سببه تراكم النفايات الإلكترونية في البيئة لسنوات عديدة مع تعرضها لمياه الأمطار و الأكسدة بفعل الهواء الجوى و غيرها من العوامل الجوية. و تعتبر طريقة الترسيب الكيميائي و التبادل الأيوني و الطرق الكهروكيميائية من الطرق التقليدية الشائعة المستخدمة في إزالة العناصر الثقيلة من المحاليل، و كلها تعتمد على استخدام مواد كيميائية ضارة لإزالة العنصر الثقيل من المحلول. و في هذه الدراسة تم تطبيق اتجاه جديد في إزالة العناصر الثقيلة من محاليلها المائية عن طريق استخدام المستخلص النباتي لنبات الغار الأسترالي و الذي يحتوي على مواد طبيعية فعالة و هي مادة الصابونين

Saponin من نوع Triterpinoid saponin حيث تتوفر في هذه المادة الفعالة مراكز أو مجموعات وظيفية نشطة تعمل كمادة مخلبية Chelating agent يمكن من خلالها إزالة العنصر الثقيل على هيئة راسب يسهل تجميعه و فصله عن المحلول الأصلي (Abed El Aziz 2017). وتعتبر مركبات الصابونين من المركبات الطبيعية الموجودة في أكثر من 500 نوع في المملكة النباتية (Negi. J. S et al, 2013). والصابونين من الجزيئات الكبيرة غير المتبلرة في الحالة الصلبة حيث تتراوح ذرات الكربون بالجزء الرئيسي للجزئ بين 27 إلى 30 ذرة كربون بالإضافة الى ذرات الأكسجين أو النيتروجين حسب نوع الصابونين المتوفر في النبات. وتحتوى مركبات الصابونين على رابطة جليكوسيدية Glycoside Linkage تربط بين الهيكل الكربوني أو Sapogenin و جزئ السكر Sugar moiety (Abed El Aziz 2019) (Hostettmann K, 1995). و في دراسات سابقة تمت دراسة إزالة الرصاص و الكاديوم و الكروم و الزرنيخ و النحاس و الزنك و النيكل باستخدام مادة الصابونين من عدة نباتات مختارة مثل: بعض أنواع الصبار و الحمضيات و الزيتون (Abed El Aziz 2018). و تنتشر مركبات الصابونين في عائلات نباتية متنوعة مثل:

Pittosporaceae, Agavaceae, Solanaceae, Araliaceae, and Zigoillaceae.

(Abed El Aziz et al, 1993) and (Vincken J-P et al, 2007).

ونبات الغار الاسترالي *Pittosporium tobera* (شكل رقم 1) من النباتات الزهرية دائمة الخضرة وله رائحة عطرية مميزة وينتشر في الحدائق. و تهدف هذه الدراسة إلى استخدام المستخلص المائي لنبات الغار الاسترالي و لأول مرة في إزالة القصدير Sn و الرصاص Pb و الكاديوم Cd و النحاس Cu و الكروم Cr من المحاليل الملوثة. و لتقييم أداء و فاعلية المستخلص النباتي في معالجة المياه الملوثة فقد تم قياس تركيز العناصر الثقيلة بعد المعالجة و قياس معدل التناقص الحجمي لمحلول المعالجة بالإضافة إلى تحليل ناتج المعالجة الصلب باستخدام تحليل حيود الأشعة السينية XRD و الأشعة تحت الحمراء IR.



الشكل رقم (1): نبات و أزهار نبات الغار الاسترالي

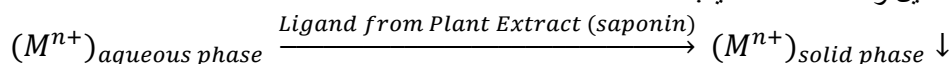
## المواد وطرائق البحث

### تجميع و تجهيز النبات و تحضير المستخلص

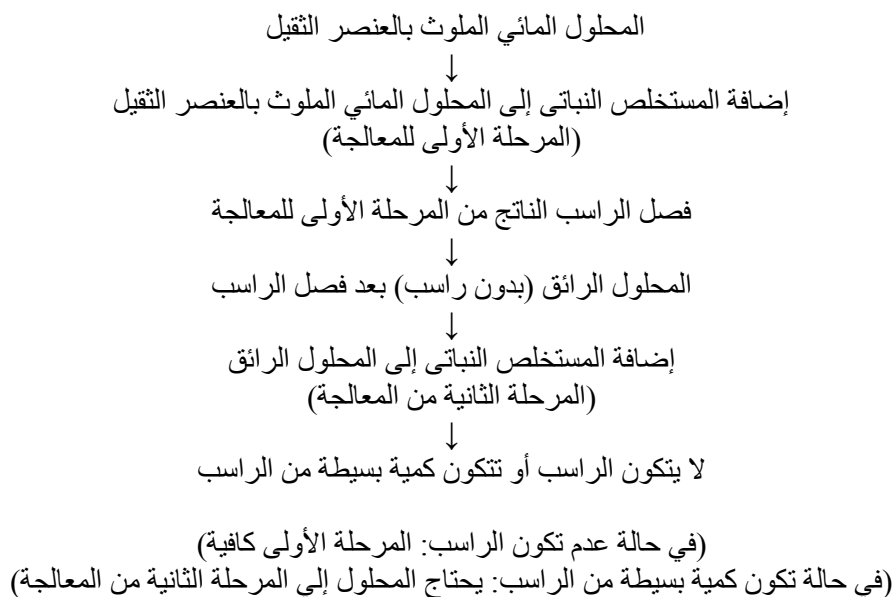
لقد تم تجميع أوراق النبات خلال أشهر الربيع من عام 2020 وذلك لضمان توفر المواد الفعالة من مزرعة كلية الزراعة بجامعة طرابلس. ثم تم غسل أوراق النبات بالماء البارد للتخلص من الأتربة العالقة و تترك الأوراق لتجف في الهواء الطلق في الظل داخل المعمل لمدة لا تقل عن 7 أيام. وبعد التأكد من الجفاف التام للأوراق يتم طحن الأوراق باستخدام مطحنة كهربائية. لقد تم تحضير المستخلص النباتي بغمر و تسخين 500 جم من مسحوق النبات في حوالي واحد لتر من محلول مائي/كحولي (3H<sub>2</sub>O:1C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) لمدة 5 ساعات عند درجة 55°C بعد إزالة الشحوم باستخدام الهكسان و الإيثير البترولي. وبعد الاستخلاص يتم تصفيه المحلول الناتج و ترشيحه و تسخينه مرة أخرى لإزالة الكحول. لقد تم إجراء اختبار الصابونين على أوراق النبات و على المستخلص النباتي و وفقاً للطريقة المعهودة (Abed El Aziz 2019).

### تفاعل و مراحل إزالة العناصر الثقيلة

يتم إزالة العنصر الثقيل وفقاً للمعادلة التالية:



كما تمت إزالة العنصر الثقيل على مرحلتين من المعالجة و وفقاً للشكل رقم (2).



## شكل رقم (2): مراحل إزالة العناصر الثقيلة باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي

### العناصر الثقيلة و حساب نسبة الإزالة

لقد تم استخدام كل من الحديد Fe و النحاس Cu و المنجنيز Mn و القصدير Sn والرصاص Pb و الكاديوم Cd و الكروم Cr والزرنيق Hg في الدراسات النوعية مع مستخلص نبات الغار الاسترالي بينما تم استخدام الرصاص Pb (علي صورة النترات) والنحاس Cu (علي صورة الكبريتات) و الكاديوم Cd (علي صورة النترات) و الكروم Cr (علي صورة ثنائي الكرومات) والقصدير Sn (علي صورة الكلوريد) فقط في الدراسات الكمية بتركيز ابتدائي يساوي 500 ppm. لقد تم استخدام جهاز الامتصاص الذري (AA) لقياس تركيز العناصر الثقيلة في العينات بعد إجراء عملية المعالجة الكمية. ولتحديد الطبيعة البلورية و الكيميائية للمادة الصلبة المتكونة بعد التفاعل فقد تم تحليل هذه المادة باستخدام تقنية XRD, IR. لقد تم دراسة سلوك خمسة من العناصر الثقيلة وهي الرصاص Pb و النحاس Cu و الكاديوم Cd و الكروم Cr و القصدير Sn تجاه مستخلص نبات الغار الاسترالي و ذلك تحت الظروف الاعتيادية حيث تم حساب نسبة إزالة العنصر الثقيل من المحلول المائي باستخدام المعادلة التالية:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

حيث:

- $C_i$  هو التركيز الابتدائي Initial concentration للعنصر الثقيل قبل التفاعل أو قبل المعالجة
- $C_f$  هو التركيز النهائي Final concentration للعنصر الثقيل بعد التفاعل أو بعد المعالجة

### النتائج و المناقشة

#### خواص أوراق النبات و اختبار الصابونين

تشير نتائج فحص و تحليل أوراق نبات الغار الاسترالي إلى وجود محتوى مائي بالأوراق بنسبة 65 % بينما قُدرت المواد العضوية بنسبة 22.8 % بينما بلغت نسبة الرماد و المواد غير العضوية بأوراق النبات حوالي 12.2 %. بلغت كثافة أوراق النبات حوالي  $0.90 \text{ g.cm}^{-1}$  ، وجاء اختبار الصابونين ايجابيا بشكل ملحوظ حيث ارتفعت رغوطة المستخلص إلى 6 cm من أنبوبة الاختبار و لمدة زمنية كافية. و كل المؤشرات السابقة تدل على نمو النبات بشكل طبيعي في بيئة يتوفر فيها الماء و المغذيات و بعيدا عن الأمراض، و وجود النبات يمثل هذه الحالة الطبيعية الجيدة يؤهله من الناحية التطبيقية إلى إمكانية استغلاله في معالجة المحاليل المائية الملوثة بالعناصر الثقيلة حيث يشترط في النبات المستهدف أن يكون متوفرا في البيئة المحلية و يحتوى على مادة الصابونين و ليس له قيمة من الناحية الاقتصادية. و كثافة أوراق النبات تدل على أن الأوراق لا يمكن لها أن تغوص داخل المحاليل المائية حيث لا تتجاوز كثافتها كثافة الماء النقي و التي تساوي  $1 \text{ g/cm}^3$  ، و بالتالي نتوقع أن تطفوا أوراق النباتات أو تتعلق في وسط المحلول بسبب كثافتها القليلة عن الماء. و تعلق أوراق النباتات أو طفوها على سطح المحاليل المائية قد يكون سببا تقنيا (فنيا)

لاستبعاد استخدامها بصورة مباشرة في معالجة المحاليل الملوثة بالعناصر الثقيلة إذ لا تتمكن المواد الفعالة من المرور على كل أيونات العنصر الثقيل المنتشرة في المحلول. كما أن نسبة المواد العضوية المعقولة تعتبر مؤشرا على وجود المواد الفعالة المستهدفة في النبات مما يساعد على استهلاك كميات أقل من أوراق النبات أثناء المعالجة و تحضير المستخلص.

#### الاختبارات النوعية للعناصر الثقيلة مع مستخلص النبات

الجدول رقم (1) يلخص نتائج الاختبارات النوعية لتفاعل ثمانية عناصر كيميائية مع مستخلص أوراق نبات الغار الاسترالي، و من هذا الجدول يتبين أنه يمكن تقسيم العناصر الكيميائية الثقيلة حسب سلوكها تجاه المستخلص النباتي إلي أربع مجموعات متباينة كما يلي:

- (1) المجموعة الأولى و هي مجموعة العناصر الثقيلة التي تفاعلت بشكل كامل مع المستخلص النباتي و كونت رواسب كيميائية قوية جدا (++++)، وتشمل هذه المجموعة علي عدد (3) من العناصر و هي: القصدير Sn ، و الرصاص Pb ، و النحاس في صورة خلات النحاس  $Cu(CH_3COO)_2$ .
- (2) المجموعة الثانية و تشمل مجموعة العناصر التي كونت رواسب قوية (+++) مع المستخلص النباتي و تشمل الكاديوم Cd و النحاس Cu في صور الكبريتات و الكلوريدات.
- (3) مجموعة العناصر الثقيلة التي تفاعلت بشكل جزئي مع المستخلص النباتي و كونت رواسب كيميائية متوسطة (++) ، وتشمل هذه المجموعة علي عدد (1) من العناصر و هو: الكروم Cr في صورة  $Cr^{6+}$  (الكرومات و ثنائي الكرومات).
- (4) مجموعة العناصر التي لم تتفاعل مطلقا مع جميع المستخلصات النباتية بكل أنواعها و تشمل عدد (3) من العناصر هما الحديد Fe بجميع صورته الكيميائية ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) ، و عنصر المنجنيز Mn في صورة كبريتات المنجنيز  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  أو  $Mn^{2+}$  و كذلك الزئبق في صورة كلوريد الزئبق الأحادي  $Hg^+$ .

و بناء على ما سبق يمكن تحديد صلاحية العناصر الثقيلة للتفاعل مع المستخلص النباتي على النحو التالي:

- (1) مجموعة العناصر الثقيلة التي يمكن ازلتها بسهولة من المحاليل المائية باستخدام المستخلص النباتي و هي مجموعة العناصر التي تكون راسب متوسط (++) أو قوي (+++) أو راسب قوي جدا (++++) ، وتشمل هذه المجموعة خمسة عناصر هي: القصدير Sn و الرصاص Pb و النحاس Cu و الكاديوم Cd و الكروم Cr ، و هذه العناصر تم ترشيحها للتفاعلات و الدراسات الكمية Quantitative.
- (2) مجموعة العناصر الثقيلة التي لا يمكن ازلتها بسهولة من المحاليل المائية باستخدام المستخلص النباتي و هي مجموعة العناصر التي لا تكون راسب (-) أو تكون راسب في بعض الأحيان بصورة متقطعة أو ضعيفة أو غير ملحوظة ، وتشمل هذه المجموعة الزئبق Hg و جميع حالات الحديد Fe و كذلك عنصر المنجنيز Mn. و عليه فقد تم استبعاد هذه المجموعة من العناصر من أي تجارب أخرى مستقبلية حيث لم ينجح المستخلص النباتي مبدئيا في التخلص من هذه العناصر من المحاليل المائية بتكوين راسب مباشر و ربما يعزي ذلك للطبيعة الكيميائية الخاصة بهذه العناصر مثل القيمة الرياضية المرتفعة لثابت التفكك الأيوني لرواسب هذه العناصر مع الصابونين في حالة تكونها حيث يكون التفاعل في الاتجاه العكسي (اتجاه تفكك الراسب) مفضلا عن اتجاه التفاعل الطردي (اتجاه تكوين الراسب).

(S. k. Muthaiah et al, 2020) and (Jagvir Singh et al, 2019).

#### الجدول رقم (1): الاختبارات النوعية للعناصر الثقيلة مع مستخلص نبات الغار الاسترالي

ت	العنصر	الصورة الكيميائية للعنصر	الصورة الأيونية للعنصر	*حالة الراسب المتكون	نوع التفاعل
1	القصدير Sn الرصاص Pb النحاس Cu	$SnCl_2$ $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ $(CH_3COO)_2Cu$	$Sn^{2+}$ $Pb^{2+}$ $Cu^{2+}$	راسب قوي جدا (++++) (أكبر من 10 ml)	تفاعل كامل
2	الكاديوم Cd النحاس Cu	CdS $Cd(NO_3)_2$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CuCl_2$	$Cd^{2+}$ $Cd^{2+}$ $Cu^{2+}$ $Cu^{2+}$	راسب قوي (+++) (من 5-10 ml)	تفاعل قوي
3	الكروم Cr	$K_2Cr_2O_7$ $K_2CrO_4$	$Cr^{6+}$ $Cr^{6+}$	راسب متوسط (++) (من 2-5 ml)	تفاعل جزئي
4	الحديد Fe المنجنيز Mn الزئبق Hg	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $FeCl_3$ $MnSO_4$ $Hg_2Cl_2$	$Fe^{2+}$ $Fe^{3+}$ $Mn^{2+}$ $Hg^+$	لا يتكون راسب (-) (أقل من 1 ml)	لا تتفاعل مطلقا

\* بعد 30 دقيقة من التفاعل

### معدل التناقص الحجمي لمحلول المعالجة

لقد تم تتبع مخلوط التفاعل بين محلول العنصر الثقيل و محلول المستخلص النباتي المحتوي على مادة الصابونين لمدة 3 ساعات متواصلة بعد تكون الراسب عند تركيز 500 ppm للعنصر الثقيل بغرض حساب الزمن الكلي اللازم للحصول على أقل حجم ممكن من الراسب للاستفادة منه بعد ذلك في حساب ما يعرف بمعامل الاختزال (التناقص) الحجمي Volume Reduction Factor (VRF) لمحلول المعالجة و الذي يمكن تعريفه بعدد المرات التي تناقص به حجم المحلول الذي يحتوي على العنصر الثقيل. ومعامل الاختزال (التناقص) الحجمي لأي محلول من المخلفات المائية يعتبر من المؤشرات الجيدة على نجاح وكفاءة عملية المعالجة حيث كلما ازدادت قيمة VRF كلما ازدادت كفاءة المعالجة في تقليل الحجم الذي ينتشر فيه العناصر الضارة. و قيمة معامل الاختزال (التناقص) الحجمي لمحلول المعالجة تحسب من المعادلة التالية (Zhang et al, 2010):

$$\text{Volume Reduction Factor} = \frac{\text{The Initial volume of waste solution}}{\text{The Final volume of waste solution}}$$

$$\text{VRF (Times)} = \frac{V_i}{V_f}$$

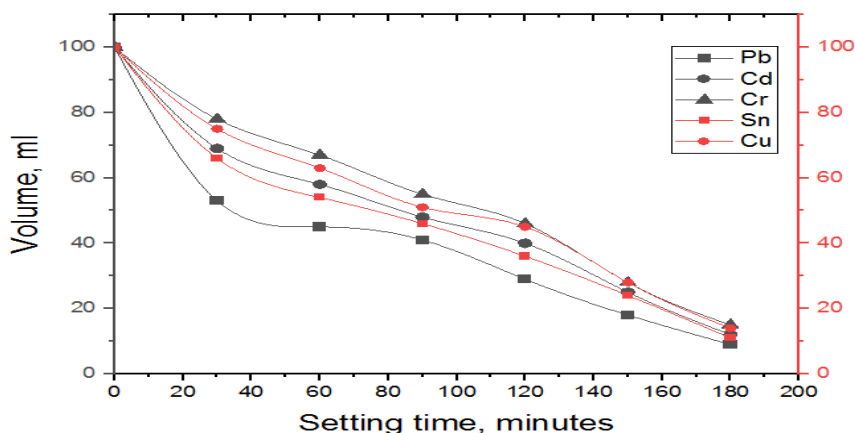
و الشكل رقم (3) يوضح معدل تناقص حجم الراسب المتكون مع الزمن خلال 180 دقيقة لخمسة محاليل ملوثة بخمسة عناصر ثقيلة و قد تم معالجتها بمستخلص نبات الغار الاسترالي. و من هذا الشكل نلاحظ أن حجم الراسب المتكون لجميع العناصر الثقيلة يتناقص مع الزمن بمعدل يتراوح ما بين 0.47 إلى 0.51 ml/min. ومعدل سرعة هبوط و تجمع الراسب بهذا المستوى يعتبر من المعدلات المعقولة إذ لا يستغرق كل الرواسب المتكونة أكثر من 3 ساعات على الأكثر لتتحول إلى أقل حجم ممكن بعد المعالجة، و بعد هذه المدة المحددة (3 ساعات) يتحول محلول المخلفات السائل إلى محلول رائق خالي من المواد الصلبة العالقة و خالي أيضا من الملوثات الكيميائية و من أهمها العناصر الثقيلة المنتشرة في المحلول قبل المعالجة. و بالطبع لو تُرك راسبان لعنصرين مختلفين من العناصر الثقيلة ليهبطا من أعلى نقطة إلى أسفل نقطة في مخبار مدرج و تُركا ليهبطا معا في نفس اللحظة تحت تأثير الجاذبية الأرضية فإنهما -بلا شك- لن يصلا معا إلى القاع في نفس التوقيت بسبب الاختلاف في نوع العنصر الثقيل، كثافة الراسب، درجة الحرارة، الوزن الجزيئي للراسب، طبيعة سطح الراسب، وكذلك قدرة جزيئات الراسب على اختراق جزيئات الماء أو السائل. و من خلال الشكل رقم (3) يمكن وضع ترتيب نسبي لسرعة هبوط الراسب إلى القاع حسب نوع العنصر على النحو التالي:



و ربما يعزى هذا الترتيب النسبي لسرعات هبوط الرواسب إلى القاع بشكل رئيسي حسب نوع العنصر بسبب الوزن الذري النسبي لهذه العناصر بجانب جميع الأسباب المذكورة أنفا حيث يأتي الرصاص في قمة هذه العناصر التي لها وزن ذري كبير و يساوي 207 و يليه القصدير بوزن ذري يساوي 119 ثم الكاديوم الذي له وزن ذري يساوي 112 ثم النحاس بوزن ذري 63.5 و أخيرا الكروم بوزن ذري 52 (Catherine E. Housecroft, 2008). و ربما جاء هذا الترتيب على هذا النحو بسبب الفرق النسبية بين كثافة العناصر الثقيلة إذ يعتبر الرصاص من أثقل العناصر المعروفة و كثافته تساوي 11.35 g/cm<sup>3</sup>، و لذلك نلاحظ أن الراسب الناتج من الرصاص يعتبر من أسرع الرواسب في الهبوط إلى القاع بينما تتقارب سرعات باقي الرواسب بسبب التقارب في كثافة عناصرها حيث تتراوح كثافة باقي العناصر بين 7.19 إلى 8.96 g/cm<sup>3</sup>.

(<https://www.angstromsciences.com/density-elements-chart>)

و في هذا الإطار يجب التنبيه إلى أن الوزن الجزيئي Molecular weight للراسب أو المعقد الكيميائي المتكون يتوقع أن لا يكون له تأثير كبير علي السرعة النسبية لهبوط الرواسب إلى القاع و خصوصا في حالة استخدام نفس المستخلص النباتي حيث سيكون نوع الصابونين (الليجاند Ligand) واحدا مع كل العناصر الثقيلة المستخدمة و سيكون الاختلاف فقط بسبب كثافة العنصر الثقيل وليس الوزن الجزيئي للكنتلة العضوية المرتبطة بالعنصر الثقيل.



الشكل رقم (3): تغير حجم ناتج المعالجة كدالة في الزمن للعناصر الثقيلة مع مستخلص أوراق نبات الغار الاسترالي

و كطريقة ثانية من طرق تقييم أداء و كفاءة المعالجة للمحاليل المائية الملوثة بالعناصر الثقيلة باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي فقد تم حساب قيمة VRF للمخاليط بعد المعالجة بساعة و ساعتين و ثلاث ساعات كما يشير إلى ذلك الجدول رقم (2). ومن هذا الجدول يمكن استنتاج أن معدل الاختزال الحجمي VRF يتحسن بمرور الزمن من ساعة حتى 3 ساعات و ذلك لجميع الحالات المدروسة، فعلى سبيل المثال تتحسن قيمة VRF المصاحبة لإزالة الرصاص Pb من محلوله المائي باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي من 2.22 مرة إلى 3.45 مرة إلى 11.11 مرة وذلك خلال ساعة وساعتين ثم 3 ساعات من المعالجة علي التوالي. أقل قيمة تم تسجيلها لمعدل الاختزال الحجمي VRF كان مع عنصر الكروم Cr و تساوي 1.49 مرة بعد ساعة واحدة من المعالجة، بينما تم تسجيل أعلى قيمة لهذا المعدل بعد مرور 3 ساعات لمحلول مائي ملوث بعنصر الرصاص Pb وكانت قيمته VRF = 11.11.

الجدول رقم (2): قيم (VRF) لمعالجة المحاليل الملوثة بالعناصر الثقيلة باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي

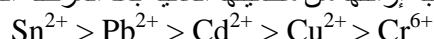
VRF (times)			العنصر الثقيل	المستخلص النباتي
بعد 3 ساعات	بعد ساعتين	بعد ساعة واحدة		
11.11	3.45	2.22	Pb	<i>Pittosporum tobira</i> (Pittosporaceae)
9.09	2.78	1.85	Sn	
8.33	2.50	1.72	Cd	
7.14	2.22	1.59	Cu	
6.67	2.17	1.49	Cr	

#### الاختبارات الكمية للعناصر الثقيلة مع مستخلص النبات

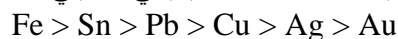
والجدول رقم (3) يلخص النتائج التي تم الحصول عليها، ومن هذا الجدول يتبين أن المعالجة الأولى ربما لا تكون كافية لإزالة العنصر الثقيل بنسبة كبيرة جدا و ذلك لجميع العناصر الثقيلة باستثناء عنصر القصدير الذي تصل نسبة إزالته من محلوله المائي إلى أكثر من 95% من المعالجة الأولى بينما تتحسن نسبة إزالة القصدير تحسنا طفيفا إلى أكثر من 97%. بالنسبة لباقي العناصر غير القصدير نلاحظ أن المعالجة الثانية ضرورية للوصول إلى نسبة إزالة كبيرة فعلى سبيل المثال تتحسن إزالة عنصر الرصاص من حوالي 66% إلى حوالي 88% بإضافة المعالجة الثانية إلى المعالجة الأولى. و على نفس المنوال نجد أن المعالجة الأولى لمحلول عنصر الكاديوم يؤدي إلى نسبة إزالة للعنصر الثقيل من المحلول تساوي 57.5% بينما تؤدي المعالجة الثانية لنفس المحلول إلى نسبة إزالة للكاديوم تساوي 82.5% و هي نسبة كبيرة إذا أخذنا في الاعتبار التركيز الابتدائي للعنصر الثقيل في المحلول و الذي يبلغ 500 ppm. يمكن ترتيب العناصر الثقيلة حسب نسبة إزالتها باستخدام المستخلص النباتي بعد المرحلة الأولى من المعالجة حسب الترتيب التالي:



كما تترتب العناصر الثقيلة من حيث نسبة إزالتها من محاليلها المائية بعد المرحلة الثانية للمعالجة حسب الترتيب التالي:



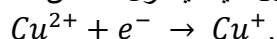
و من الترتيب السابق سواء بعد المرحلة الأولى أو الثانية من المعالجة يتبين لنا أن القصدير Sn من أسهل العناصر الثقيلة التي يمكن إزالتها من محاليلها المائية والسبب في ذلك كما تشير المصادر العلمية هو النشاط الكيميائي الزائد لعنصر القصدير مقارنة بباقي العناصر إذ تترتب العناصر الكيميائية حسب نشاطها الكيميائي كما يلي:



(<https://sciencenotes.org/activity-series-of-metals-reactivity-series/>)

(<https://byjus.com/chemistry/reactivity-series/>)

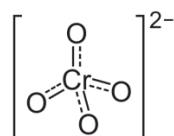
و يأتي ترتيب الرصاص بعد القصدير في نشاطه الكيميائي حيث تتوافق هذه الحقيقة العلمية مع ترتيب كلا من عنصر القصدير والرصاص في نسبة إزالتها من المحاليل المائية الملوثة باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي. و يأتي أيون النحاس  $\text{Cu}^{2+}$  في نهاية ترتيب العناصر في نسبة الإزالة بعد المرحلة الأولى من المعالجة لنفس سبب النشاط الكيميائي الضعيف أو المتدني لعنصر النحاس إذ يأتي في نهاية سلسلة النشاطية بعد الرصاص و قبل الفضة Ag و الذهب Au. و ربما يأتي أيون النحاس الثنائي  $\text{Cu}^{2+}$  في آخر العناصر من حيث سهولة إزالتها من محاليلها المائية وخصوصا بعد المعالجة الأولى و ذلك بسبب سهولة اختزال أيون النحاس الثنائي إلى أيون النحاس الأحادي و ذلك في وجود وفرة من الإلكترونات الناجمة من عملية الرنين الإلكتروني حول الحلقات السداسية لمركبات Triterpinoid saponin حيث يختزل النحاس الثنائي إلى الأحادي وفقا للمعادلة التالية:



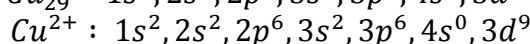
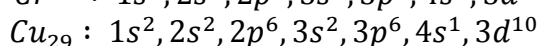
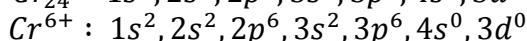
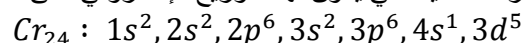
الجدول رقم (3): التركيز المتبقي و نسبة الإزالة للعناصر الثقيلة بعد المعالجة بمستخلص نبات الغار الاسترالي

العنصر	الطول الموجي (nm)	المعالجة الأولى		المعالجة الثانية	
		التركيز المتبقي ppm	نسبة الإزالة (%)	التركيز المتبقي ppm	نسبة الإزالة (%)
Pb	220.3	169.00	66.20	58.70	88.26
Cu	327.3	400.00	20.00	115.20	76.96
Cd	214.4	212.30	57.54	87.50	82.50
Cr	267.7	369.50	26.10	184.70	63.06
Sn	213.8	22.30	95.54	12.10	97.58

بالنسبة لأيون الكروم السداسي  $Cr^{6+}$  فمن المفترض أن يكون من أنشط الأيونات و أسرعها في الإزالة بسبب شحنته الموجبة الكبيرة (+6) و مع ذلك فقد جاء في نهاية ترتيب نسبة إزالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية بعد المرحلة الثانية من المعالجة و في الترتيب ما قبل الأخير بعد المرحلة الأولى للمعالجة، و ربما السبب في ذلك هو وجود أيون الكروم السداسي  $Cr^{6+}$  في حالة من التزامح الفراغي حوله بسبب ارتباطه بأربع ذرات من الأكسجين بروابط ثنائية علي هيئة هرم رباعي السطوح tetrahedron shape كما بالشكل التالي:



و وجود أيون الكروم السداسي  $Cr^{6+}$  في هذا الشكل الفراغي ربما يحمي أيون الكروم من الوصول إلى الليجاند بسهولة لتكوين معقد مع الصابونين (Catherine E. Housecroft, 2008). و من المعلوم أن عنصر الكروم و عدده الذري 24 و عنصر النحاس و عدده الذري 29 وهما من العناصر الانتقالية التي يكون لها التوزيع الإلكتروني على النحو التالي:



و هذا التوزيع الإلكتروني المختلف عن باقي العناصر الانتقالية يقلل من فرص تكوين المعقد الكيميائي الناتج من تفاعل العنصر الثقيل مع الصابونين كليجاند، حيث لا يوجد غير مكان واحد شاغر فقط في 3d من أيون النحاس الثنائي  $Cu^{2+}$ . و بالنسبة لعنصر الكروم فإن أيون الكروم  $Cr^{6+}$  يحتوي علي أوربيتالات فارغة أو خالية من الإلكترونات في المدار الفرعي 3d و هذه الأماكن الفارغة ربما كانت غير مناسبة لتشكيل أحد المعقدات في صورتها المعتادة بسبب عدم تمكنها من عمل التهجين Hybridization المناسب لاستقبال الكترولونات الرابطة التناسقية من الليجاند و ذلك حسب نظرية Valence-shell electron-pair repulsion rules (VSEPR). كما أن أيون الكروم السداسي  $Cr^{6+}$  بحالته تلك يُستبعد أن يحدث معها انقسام للمدار الفرعي 3d وفقا لنظرية المجال البلوري Crystal field theory إذ لا يوجد فرق بين طاقة المدار قبل أو بعد الانقسام إلي جزئين  $t_{2g}$ ,  $e_g$ . (Raymond Chang, 2008)

#### ميكانيكية (ألية) إزالة العنصر الثقيل من المحاليل المائية

توجد عدة احتمالات ممكنة لألية انتزاع العنصر الثقيل من المحلول المائي و تحويله من حالة الانتشار في المحلول المائي إلى حالة المادة الصلبة أو الراسب الذي يسهل بعد ذلك تجميعه و فصله عن المحلول المائي:

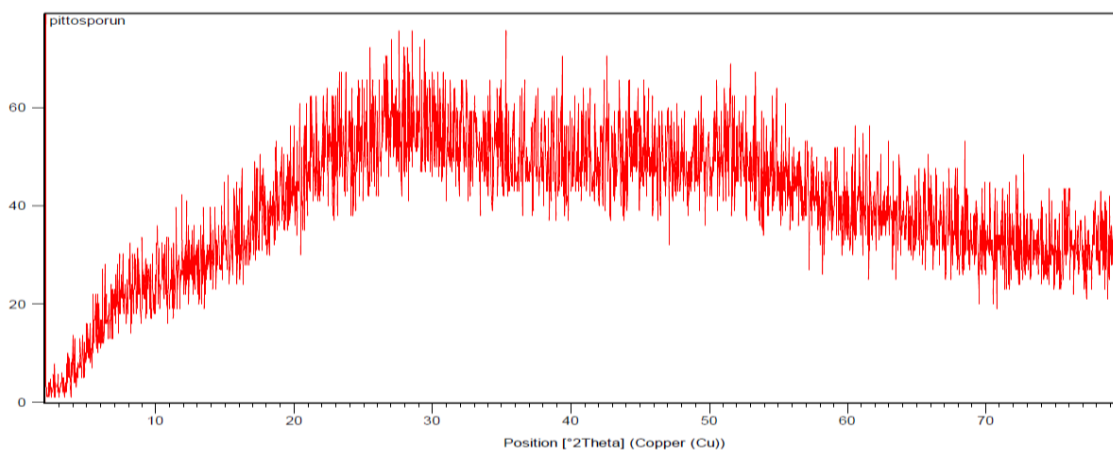
- 1) ميكانيكية تكوين المعقد الكيميائي Complex formation.
- 2) ميكانيكية تكوين الملح Salt formation.
- 3) ميكانيكية الامتزاز السطحي Adsorption.
- 4) ميكانيكية الترسيب و الترسيب المدعم Precipitation and co-precipitation.
- 5) الميكانيكية المزدوجة أو المتعددة Dual or mixed mechanism

#### حيود الأشعة السينية XRD لنتائج المعالجة

يوضح الشكل رقم (4) ناتج حيود الأشعة السينية على الطبقات البلورية المختلفة لنتائج المعالجة الصلب لمعدن القصدير مع مستخلص نبات الغار الاسترالي و منه يتبين ما يلي:

- 1) الفترة الأولى من منحنى التبلور و تبدأ من درجة الصفر علي مقياس  $(2\theta)$  حتي درجة 10 علي و بكثافة ما بين صفر إلي 20 تقريبا، و تمثل هذه الفترة الطبقة السطحية الأولى من المادة الصلبة و فيها تظهر معظم المادة الصلبة كمواد غير

- بلورية Amorphous مع قليل جدا من البلورات. و تعبر هذه الطبقة عن مادة الصابونين الحرة غير المتفاعلة مع العنصر الثقيل، و هي عبارة عن طبقة رقيقة جدا و لذلك تظهر علي منحني التبلور بكثافة منخفضة جدا.
- (2) الفترة الثانية من منحني التبلور و تبدأ من درجة 10 علي مقياس  $(2\theta)$  حتي درجة 25 و بكثافة ما بين 20 إلي 45 تقريبا، و تمثل هذه الفترة الطبقات العليا الأولى من الطبقات البلورية و فيها تظهر بعض الخواص البلورية غير الناضجة أو غير المكتملة مع بعض الخواص غير البلورية أو عديمة التبلور و المعروفة بمصطلح Amorphous، و هذا الخليط غير المتجانس -في تلك الفترة- بين ما هو بلوري Crystalline و ما هو غير بلوري Amorphous يؤدي إلي التصاعد التدريجي في كثافة الأشعة المرتدة مع زيادة الخاصية البلورية كلما تعمقت الأشعة السينية داخل الهياكل البنائية البلورية. و تزداد نسبة أو كمية المواد البلورية مع زيادة العمق بالهيكل البنائي للبلورات و مع ازدياد قيمة المسافة التي تقطعها الأشعة السينية بداخل الطبقات البلورية. و البلورات في هذا الجزء العلوي السطحي من الهيكل البنائي البلوري غالبا ما تكون مشوهة أو غير ناضجة أو غير مكتملة البناء البلوري بسبب الإعاقة من قبل سطح الجدار الحاوي لها أو بسبب الإعاقة من قبل أحد البلورات المجاورة أو بسبب نضوب و استنزاف المادة الأصلية التي تكونت منها البلورة قبل اكتمال البناء البلوري لها. و مظاهر التشوه البلوري في تلك المرحلة متعددة منها تشوه الحافة Edge dislocation بين وجهين بلوريين أو تشوه الركن البلوري Point or corner dislocation أو تشوه الوجه البلوري Face dislocation.
- (3) الفترة الثالثة من منحني التبلور و تبدأ من درجة 25 علي مقياس  $(2\theta)$  إلى درجة 55 و بكثافة ما بين 45 إلي 60 تقريبا، و تمثل هذه الفترة الطبقات الوسطي من الطبقات البلورية و فيها تظهر معظم البلورات الناضجة و المكتملة البناء البلوري مع القليل جدا من البلورات المشوهة. و هنا يظهر نوع من التجانس بين البلورات إلى حد كبير حيث تتشابه معظم البلورات المكتملة من حيث أبعادها و أحجامها و حوافها و أركانها و أوجهها الكاملة فتظهر جميعها بمستوي متقارب من الكثافة و بالتالي تتجانس أيضا في حيود الأشعة السينية و ارتداداتها على السطح البلوري.
- (4) الفترة الرابعة من منحني التبلور و تبدأ من درجة 55 علي مقياس  $(2\theta)$  إلى درجة أكبر من 70 و بكثافة ما بين 20 إلي 40 تقريبا، و تمثل هذه الفترة الطبقات المركزية العميقة من الطبقات البلورية و فيها يظهر من جديد المكونات البلورية و غير البلورية غير المتجانسة Heterogeneous layers، و هذه الطبقة هي أولى الطبقات المتكونة في البناء البلوري الكبير عند بداية التفاعل الكيميائي بين العنصر الثقيل و مواد الصابونين، و الجزء غير المتبلور هنا في هذه الفترة يمثل المواد الصابونية غير المتفاعلة و التي ربما تكون قد انحشرت أو انحصرت بين بلورات جديدة متكونة، و من المعلوم أن كل مواد الصابونين الصلبة النقية عبارة عن مواد غير متبلورة (Emmanuel E. Aluola et al, 2021) و بالتالي يمكن وصف هذه المرحلة أو الفترة بمرحلة البدء و التكوين للنظام البلوري و تحتوي على بلورات ناشئة في وسط غير بلوري New crystals in amorphous background.



الشكل رقم (4): منحني حيود الأشعة السينية لنتاج المعالجة الصلب للقصدير مع مستخلص نبات الغار الاسترالي

#### منحني امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR لنتاج المعالجة الصلب

لقد تم تحليل المركب الناتج من معالجة المحلول المائي للقصدير باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي بواسطة الأشعة تحت الحمراء (IR) و من هذا التحليل حصلنا على الشكل رقم (5) الذي يوضح مواضع امتصاص الأشعة تحت الحمراء لكل مجموعة وظيفية في المدى  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ ، و من هذا الشكل نلاحظ ما يلي:

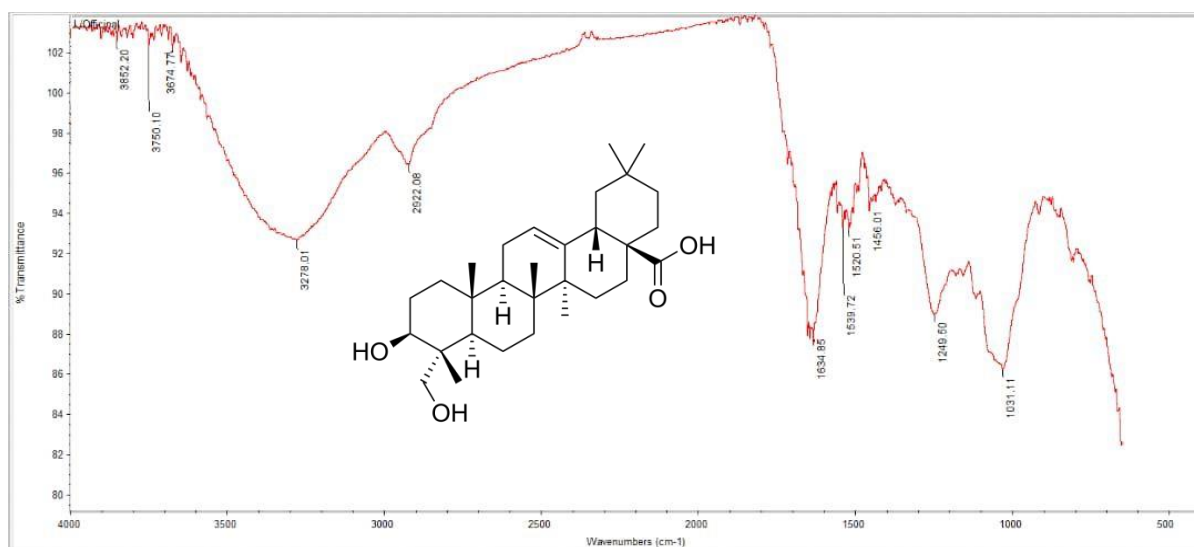
- (1) ظهور 3 منحنيات امتصاص عند  $3852, 3750, 3674\text{ cm}^{-1}$  و كلها ضعيفة جدا Very weak band و لا تعبر عن مجموعات وظيفية معينة حيث تظهر أول المجموعات الوظيفية المعروفة بدءا من  $3400\text{ cm}^{-1}$ ، و ربما ظهرت هذه المنحنيات الثلاثة الضعيفة هذه بسبب وجود بعض التلوثات الكيميائية بالمادة التي لا يمكن الاحتراز منها أو ربما بسبب بعض التلوثات الكيميائية بمادة بروميد البوتاسيوم KBr المستخدمة في اعداد أقراص التحليل.



- (2) عند قيمة  $3278 \text{ cm}^{-1}$  يظهر منحني امتصاص واضح وقوي جدا وواسع المجال Broad spectrum، و لا يظهر هذا المنحني إلا في حالة وجود رابطة هيدروجينية Hydrogen bonding لمجموعة الهيدروكسيل OH أو جزيئات الماء الممتزة على سطح المادة الصلبة Physically adsorbed water molecules، و حيث أن المادة الصلبة التي تم تحضيرها جافة و خالية من الرطوبة فإننا نستنتج أن هذا الامتصاص نتيجة وجود مجموعة OH الكحولية بالمادة الصلبة. و يجب أن نشير هنا إلى نفي وجود OH الخاصة بمجموعة الكربوكسيل الحمضية COOH- حيث تظهر عند حوالي  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .
- (3) وجود امتصاص عند  $1249 \text{ cm}^{-1}$  يؤكد وجود الرابطة C-O bond الأحادية و هو يؤكد فرضية وجود مجموعة OH متصلة بسلاسل كربونية.
- (4) يوجد امتصاص واضح و مشهور عند  $2922 \text{ cm}^{-1}$  الذي يدل على وجود الرابطة C-H bond في الألكانات أو مجموعة الميثيل  $\text{-CH}_3$ .
- (5) الامتصاص في المناطق  $1634, 1520, 1456 \text{ cm}^{-1}$  يدل على وجود رابطة ثنائية C=C- Double bond بالمركب الصلب.
- (6) يوجد امتصاص قوي عند  $1031 \text{ cm}^{-1}$  غير معرف و ربما يكون بسبب تكون رابطة جديدة في المعقد الكيميائي الجديد من نوع Sn-O-C- bond.

(Amira Ragab El B, and Tarek Mostafa M, 2020)

- (7) تشير مناطق الامتصاص في المركب إلي التطابق مع مركب الهيدراجينين Hederagenin، حيث يحتوي على كل المجموعات الوظيفية المشار إليها سابقا.



الشكل رقم (5): منحني امتصاص ناتج المعالجة الصلب للأشعة تحت الحمراء للقصدير مع مستخلص نبات الغار الاسترالي

#### الخاتمة و الاستنتاج

لقد نجحت طريقة المعالجة باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي في إزالة التلوث بالعناصر الثقيلة للمحاليل المائية ولاسيما عنصر القصدير Sn. نبات الغار الأسترالي يحتوي علي المواد الفعالة اللازمة لإزالة العناصر الثقيلة من محاليلها المائية. المواد الصابونية Saponins من نوع Triterpenoid saponin هي المتوفرة في النبات المستخدم و هي أيضا المادة الفعالة في النبات التي تنزع العنصر الثقيل من محلوله. يمكن إزالة كلا من القصدير و الرصاص و النحاس و الكاديوم و الكروم من محاليلها بنسب إزالة متفاوتة لكل عنصر وأسهل عنصرين يمكن إزالتها هما القصدير Sn و الرصاص Pb كما تتم إزالة معظم العناصر الثقيلة بعد مرحلتين من المعالجة باستثناء القصدير بمعامل اختزال حتمي يصل إلى أقصى قيمة له بعد مرور حوالي 3 ساعات من التفاعل. تتم إزالة العنصر الثقيل من المحلول المائي بعدة ميكانيكيات أو آليات مشتركة ومنها الترسيب و تكوين المعقد الكيميائي و تكوين ملح الحمض العضوي بالإضافة إلي الامتزاز السطحي. التفاعل الكيميائي بين العنصر الثقيل و المادة الفعالة في النبات تفاعل تلقائي و لا يحتاج إلي أي عوامل خارجية والراسب المتكون عبارة عن جزء عضوي من النبات و جزء غير عضوي من العنصر الثقيل و يتكون من عدة طبقات بلورية و غير بلورية بالتتابع.

## التوصيات

- (1) توصي الدراسة باعتماد طريقة المعالجة المقترحة في إزاله المحاليل المائية الملوثة بالعناصر الثقيلة و ذلك من الناحية العلمية النظرية و التطبيقية لما لها من مميزات تتمثل في أنها تعتمد فقط على النباتات المتوفرة في البيئة و يمكن إزالة معظم العناصر الثقيلة و بنسبة كبيرة، كما أنها لا تحتاج إلى عوامل خارجية مساعدة و تؤدي إلى تناقص حجم المخلفات السائلة بشكل فادح.
- (2) توصي الدراسة باستخدام مستخلص نبات الغار الاسترالي لإزالة القصدير و الرصاص و الكاديوم و النحاس و الكروم.
- (3) توصي الدراسة بإجراء المسح الفيتوكيميائي Phytochemical Screening ومنها اختبار وجود الصابونين في عشرات أو مئات النباتات المتوفرة في البيئة الليبية لاستخدامها مستقبلياً.
- (4) توصي الدراسة بضرورة تحليل الراسب المتكون من المعالجة باستخدام تقنيات أخرى حديثة مثل جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV و جهاز الرنين النووي المغناطيسي HNMR و جهاز تحليل طيف الكتلة MS و جهاز الأشعة السينية الوميضية XRF .
- (5) توصي الدراسة بضرورة الاهتمام و العناية بنبات الغار الاسترالي *Pittosporum tobira* في البيئة الليبية و التوسع في زراعته.
- (6) توصي الدراسة أيضاً بضرورة تواصل الجهود العلمية و البحثية بين جميع التخصصات العلمية و الطبية و الزراعية لاكتشاف المزيد من المنافع الطبية و الدوائية و الصحية للنباتات.
- (7) توصي الدراسة بالتوسع في تطبيق طريقة المعالجة بالمستخلصات النباتية علي المخلفات الصناعية السائلة و التي تحتوي على العناصر الثقيلة.
- (8) توصي الدراسة بإجراء المزيد من الدراسات المستقبلية حول استخدام المعالجة بالمستخلصات النباتية في إزالة الزرنيخ (As) و الألمنيوم (Al) و الكوبلت (Co) و الأنتيمون (Sb) و البزموت (Bi) و النيكل (Ni) و غيرها من العناصر الثقيلة الهامة التي لم تتمكن من دراستها.

## المراجع References

- 1 Negi. J. S, Negi. P. S, Pant. G. J, Rawat. M. S, Negi. S. K. (May 2013). Review, Naturally occurring saponins: chemistry and biology, Journal of poisonous and medicinal plant research, Vol. 1 (1), pp. 001-006, ISSN 2315-8834.
- 2 Hostettmann K and Marston A. (1995). Saponins. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- 3 Vincken J-P, Heng L, de Groot A, Gruppen H. (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. Phytochemistry Vol. 68, pp 275–276.
- 4 Abed El-Aziz M M, Ashour AS, Melad ASG. A review on saponins from medicinal plants: chemistry, isolation, and determination. J Nanomed Res. 2019; 8(1):6 –12. DOI: 10.15406/jnmr.2019.08.00199
- 5 Abed El-Aziz M M, Ashour A S, Madbouly H A, Melad A S G, El Kerikshi K S. Investigations on Green Preparation of Heavy Metal Saponin Complexes. J. Water Environ. Nanotechnol., 2017; 2(2): 103-111. DOI: 10.22090/jwent.2017.02.005
- 6 Maher Mohamed Abed El-Aziz, Mohamed Ammar Khalifa (2018). Biochemical reactions for the removal of heavy metals from aqueous solutions. MOJ Biorg Org Chem. 2018; 2(4):180 –184. DOI: 10.15406/mojboc.2018.02.00078.
- 7 Mahfouz. M. Abdel Gawad, Mortada. M. El-Sayed and Maher Mohamed Abed El-Aziz (1993). Phytochemical and Molluscicidal Properties of *Pittosporum tobira* and *Cestrum Diurum*. Egyptian Journal of Applied Science, Vol. (8), No. (10), October 1993, Cairo, Egypt.
- 8 Senthil kumar Muthaiah, Anita Bhatia and Muthukumar Kannan (2020). Stability of Metal Complexes, IntechOpen.
- 9 Jagvir Singh, Abhay Nanda Srivastav, Netrapal Singh and Anuradha Singh (2019). Stability Constants of Metal Complexes in Solution, IntechOpen.
- 10 Zhang *et al.* (2010). Concentrating APMP effluent, BioResources, 5(2), 780-795.
- 11 Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe (2008). Inorganic chemistry, 3<sup>rd</sup> edition, Pearson Education Limited, England.
- 12 Raymond Chang (2008). General chemistry: the essential concepts, 5<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill.

- 13 Emmanuel E. Aluola, Samuel E. Ogbeide, and Kess O. Obahiagbon (2021). Detection and characterization of saponins in some indigenous plants using UV, frontier IR and XRD spectroscopy. International Journal of Engineering and Advanced Technology Studies, Vol. 9, No.3, pp.1-19.
- 14 Amira Ragab El B, and Tarek Mostafa M (2020). Isolation, Characterization and the Biological Activity of Some Natural Components of Marine Sea Cucumber and Orange Peel. Biomed J Sci & Tech Res 27(2).
- 15 <https://www.angstromsciences.com/density-elements-chart>
- 16 <https://sciencenotes.org/activity-series-of-metals-reactivity-series/>
- 17 <https://byjus.com/chemistry/reactivity-series/>