الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستـــر أكاديمـــي

ميـــدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبـــــة: هندسة الطرائق

تخصـــــص: هندسة كيميائية

مـن اعـــداد الطلبـــة:

1- سلسبيل مومني

2- فاطمة الزهراء حشاني

المـوضـــــــوع

التخليق الأخضر والتطبيقات البيئية للجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن

"Green Synthesis and Environmental Applications of Metal Oxide"

نوقشت في: 2026/06/13

أمام لجنة المناقشة:

د. بوهريرة عبد العزيز	رئيسا	جامعة الوادي.
د. بره جميلة	مناقشا	جامعة الوادي.
د. دية وحيدة	مشرفا	جامعة الوادي.

الموسم الجامعي: 2026/2025

RÉSUMÉ

ملخص

ABSTRACT

الملخص

يسعى التخليق الأخضر إلى توظيف المستخلصات النباتية في إنتاج الجسيمات النانوية، لتكون بديلا صديقا للبيئة عوضا عن الطرق الكيميائية التقليدية الضارة، وتبرز أهمية هذا العمل في تطوير مواد نانوية عالية الكفاءة لمعالجة المياه الملوثة بالأصباغ العضوية ،حيث تم تخليق أكاسيد معدنية نانوية باستخدام مستخلص الزنجبيل، تمثلت في: أولا جسيمات ZnO حيث تم توصيف الجسيمات النانوية المصنعة باستخدام جهاز (UV-Vis) الذي أظهر قمة امتصاص رئيسية عند طول موجي يقارب 340 نانومتر، وفجوة طاقة بلغت 3.23 إلكترون فولت، وأكدت تحليلات (FTIR) روابط المركب بظهور حزمة Zn–O عند 618 سم$^{-1}$، كما كشف جهاز (XRD) عن بنية بلورية سداسية من نوع الفورتزيت بحجم بلوري قدر بـ 6.72 ± 23.19 نانومتر .وثانياً، تم تصنيع جسيمات أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالألمنيوم والسيريوم (Ce/Al co-doped ZnO)، حيث أظهر تحليل (UV-Vis) نجاح التطعيم وازدياد فجوة الطاقة إلى 3.48 إلكترون فولت بفعل الحصر الكمي. وأثبتت نتائج (FTIR) دمج الأيونات عبر تداخل روابط (Zn–O, Ce–O, Al–O)عند 621 سم$^{-1}$، بينما حافظ تحليل (XRD) على البنية السداسية مع ظهور قمم إضافية للتطعيم وبحجم بلوري بلغ 6.66 ± 20.16 نانومتر .كما قمنا بدراسة نشاط التحفيز الضوئي لكلا المركبين في تفكيك صبغة أخضر البروموكريسول تحت الأشعة فوق البنفسجية. وحقق المركب المشوّب (Ce/Al co-doped ZnO) فعالية أعلى بنسبة إزالة بلغت 82% بعد 120 د، مقارنة بـ 65% لـZnO النقي. ويعود هذا التميز إلى دور أيونات السيريوم والألمنيوم في تقليل إعادة اتحاد شحنات (إلكترون/فجوة) وزيادة إنتاج الجذور الحرة الفعالة .

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، مستخلص الزنجبيل، أكسيد الزنك(ZnO) ، التحفيز الضوئي.

Résumé

La synthèse verte vise à exploiter les extraits végétaux pour la production de nanoparticules, en tant qu'alternative écologique aux méthodes chimiques conventionnelles souvent nuisibles à l'environnement. L'importance de ce travail réside dans le développement de nanomatériaux hautement efficaces pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques. Des nanoparticules d'oxydes métalliques ont été synthétisées à l'aide d'un extrait de gingembre. Dans un premier temps, des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été préparées et caractérisées par spectroscopie UV-Visible, qui a révélé un pic d'absorption principal autour de 340 nm ainsi qu'une bande interdite énergétique de 3,23 eV. Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont confirmé la formation du composé grâce à l'apparition de la bande caractéristique Zn–O à 618 cm^{-1}. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a mis en évidence une structure cristalline hexagonale de type wurtzite avec une taille moyenne des cristallites de 23,19 ± 6.72 nm.

Dans un second temps, des nanoparticules d'oxyde de zinc co-dopées au cérium et à l'aluminium (Ce/Al co-doped ZnO) ont été synthétisées. L'analyse UV-Visible a confirmé le succès du dopage et a montré une augmentation de la bande interdite à 3,48 eV en raison de l'effet de confinement quantique. Les résultats FTIR ont mis en évidence l'incorporation des ions dopants à travers le chevauchement des liaisons Zn–O, Ce–O et Al–O à 621 cm^{-1}. Par ailleurs, les analyses XRD ont montré que la structure hexagonale a été conservée, avec l'apparition de pics supplémentaires attribués au dopage, et une taille moyenne des cristallites de 20,16 ± 6.66 nm.

L'activité photocatalytique des deux matériaux a également été étudiée pour la dégradation du colorant vert de bromocrésol sous irradiation ultraviolette. Le nanocomposite dopé (Ce/Al co-doped ZnO) a présenté la meilleure performance photocatalytique, atteignant un taux d'élimination de 82 % après 120 minutes, contre 65 % pour le ZnO pur. Cette amélioration est attribuée au rôle des ions cérium et aluminium dans la réduction de la recombinaison des paires électron-trou et dans l'augmentation de la production de radicaux libres hautement réactifs.

Mots-clés : Synthèse verte, Extrait de gingembre, Oxyde de zinc (ZnO), Photocatalyse.

Abstract

Green synthesis aims to utilize plant extracts in the production of nanoparticles as an environmentally friendly alternative to conventional chemical methods that may cause environmental harm. The importance of this work lies in the development of highly efficient nanomaterials for treating water contaminated with organic dyes. metal oxide nanoparticles were synthesized using ginger extract. First, zinc oxide nanoparticles (ZnO) were prepared and characterized using UV–Visible spectroscopy, which revealed a major absorption peak at approximately 340 nm and an energy band gap of 3.23 eV. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the formation of the compound through the appearance of the Zn–O vibration band at 618 cm^{-1}. In addition, X-ray Diffraction (XRD) analysis indicated a hexagonal wurtzite crystal structure with an average crystallite size of 23, 19 ± 6.72 nm.

Secondly, cerium and aluminum co-doped zinc oxide nanoparticles (Ce/Al co-doped ZnO) were synthesized. UV–Vis analysis confirmed the successful incorporation of the dopants and showed an increase in the band gap energy to 3.48 eV due to the quantum confinement effect. FTIR results demonstrated the incorporation of dopant ions through the overlap of Zn–O, Ce–O, and Al–O bonds at 621 cm^{-1}. Furthermore, XRD analysis showed that the hexagonal crystal structure was preserved, with the appearance of additional diffraction peaks attributed to doping, and an average crystallite size of 20, 16 ± 6.66 nm.

The photocatalytic activity of both materials was investigated for the degradation of Bromocresol Green dye under ultraviolet irradiation. The doped nanocomposite (Ce/Al co-doped ZnO) exhibited superior photocatalytic performance, achieving a removal efficiency of 82% after 120 minutes, compared with 65% for pure ZnO. This enhanced performance is attributed to the role of cerium and aluminum ions in suppressing electron–hole recombination and promoting the generation of highly reactive free radicals.

Keywords: Green synthesis, Ginger extract, Zinc oxide (ZnO), Photocatalysis.

الإهداء

الحمد لله الذي يسر البدايات وأكمل النهايات وبلغنا الغايات

الحمد لله ما تم جهد إلا بعونه وما ختم سعي إلا بفضله

الحمد لله الذي بلغني هذا العلم وأعانني على إكماله

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا

أهدي بكل حب ثمرة تخرجي

إلى نفسي الطموحة القوية التي تحملت كل العثرات رغم الصعوبات

إلى أمي، كنت القلب الحنون والدعوة التي ترافقني في كل خطوة، علمتني معنى الصبر والإصرار، وكنت مصدر قوتي في كل ضعف.

إلى أبي، الذي علمني معنى الثبات والغرس الطيب، والسير في الطريق الصحيح، إلى من كان دعمه عزا لي، ورضاه طريقي نحو النجاح.

إلى من قيل فيهم :{سَنَشُدُّ عَضُدَكَ بِأَخِيكَ}

إلى من مد يده دون كلل ولا ملل وقت ضعفي " يحي " أدامك الله ضلعا ثابتا لي.

إلى من آمنت بقدراتي وتذكرني بقوتي وتقف خلفي كظلي "شيماء".

إلى جدتي أطال الله بعمرها إلى خالاتي وأخوالي، وأعمامي وعماتي ولكل من وقف جانبي وترك أثرا طيبا في قلبي.

إلى رفيقات الرحلة اللاتي شاركنني الطريق وجودكم مساحة رحبة لقلبي.

لكم جميعا كل الشكر والتقدير والامتنان.

حنان فاطمة الزهراء

الإهداء

إلى مرافئ الأمان صانعي الفضل: والديّ الكريمين

إلى سندي في الحياة وعزوتي في الشدائد: إخوتي وأخواتي

إلى كل من له فضل علينا ومن كان عونا إلينا ولو بدعاء صادق . . .

مومني سديل

شکر و عرفان

الحمدلله حمدا يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه ،والشكر له سبحانه على توفيقه وإعانته لنا في إتمام هذا العمل المتواضع.

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذة المشرفة **دية وحيدة** على هذا العمل ،وعلى كل ما قدمته لنا من توجيهات قيمة ونصائح سديدة ومرافقتها لنا طيلة فترة إنجاز هذه المذكرة .

كما نتوجه بخالص الامتنان إلى أعضاء لجنة المناقشة الكرام، لتفضلهم بقبول مناقشة هذا العمل، وما سيقدمونه من ملاحظات علمية ستثريه وتزيده قيمة.

ولا يفوتنا أن نشكر كل من ساهم في تعليمنا من أساتذة خلال مشوارنا الجامعي، ولكل من قدم لنا علما أو نصيحة أو دعما علميا من قريب أو بعيد.

وفي الختام، نسأل الله أن يجعل هذا العمل خالصا لوجهه الكريم، وأن ينتفع به، وأن يجزي كل من ساعدنا خير جزاء.

جدول المحتويات

جدول المحتويات

الملخص/Abstract/Résumé..... II
الإهداء..... V
شكر وعرفان..... VIII
جدول المحتويات..... X
قائمة الجداول..... XIV
قائمة الأشكال..... XV
قائمة الرموز و الإختصارات..... XVII
مـقـدمـــة عـامـــة..... 2

الجزء الأول: مراجعة ببليوغرافية

الفصل الأول: تكنولوجيا النانو وأكسيد الزنك

I.1. مفهوم النانو..... 6
I.2. مفهوم علم النانو..... 6
I.3. مفهوم تكنولوجيا النانو..... 7
I.4. مبادئ ومميزات تقنية النانو..... 8
I.5. طرق تحضير الجسيمات النانوية..... 9
I.5.1. السول–جول..... 9
I.5.2. التخليق الأخضر..... 10
I.5.3. الطحن الميكانيكي..... 11
I.6. الجسيمات النانوية وأكاسيد المعادن..... 11
I.6.1. تعريف الجسيمات النانوية المعدنية..... 11
I.6.2. أكاسيد المعادن النانوية..... 11
I.6.3. جسيمات أكسيد الزنك النانوية..... 12
I.6.3.1 خصائصه البنيوية..... 12
I.7. الجسيمات النانوية المعدنية المركبة..... 13

I.8. تطبيقات الجسيمات النانوية..... 14
I.8.1. تطبيقات الجسيمات النانوية في الصناعة البيئية..... 14
I.8.2. تطبيقات الجسيمات النانوية في الصناعة الزراعية..... 14
I.8.3. تطبيقات الجسيمات النانوية في صناعة الادوية..... 15

الفصل الثاني: التخليق الأخضر بواسطة الزنجبيل

II.1. التخليق الأخضر للجسيمات النانوية..... 21
II.2. مبادئ الكيمياء الخضراء..... 21
II.3. مزايا التخليق الأخضر..... 23
II.4. آلية تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية..... 23
II.5. دور المركبات النباتية كعوامل مختزلة ومثبتة..... 24
II.6. العوامل المؤثرة على كفاءة النبات في عملية التخليق الحيوي..... 25
II.7. نبذة عن نبات الزنجبيل..... 27
II.7.1. تعريف نبات الزنجبيل Zingiber officinale..... 27
II.7.2. التصنيف النباتي للزنجبيل..... 28
II.7.3. المكونات الكيميائية للزنجبيل..... 29
II.7.4. الأهمية البيولوجية والطبية للزنجبيل..... 30
II.7.4.1. النشاط المضاد للأكسدة..... 30
II.7.4.2. النشاط المضاد للالتهابات..... 31
II.7.4.3. مضاد للتقرح..... 31

الفصل الثالث: الملوثات العضوية ومعالجتها بالتحلل الضوئي

III.1. ملوثات المياه..... 34
III.1.1. الملوثات العضوية المستهدفة..... 35
III.1.1.1.الأصباغ الصناعية..... 35
III.1.1.2. الملوثات الصيدلانية..... 35
III.1.2.الآثار الصحية والبيئية للملوثات العضوية..... 36
III.2. طرق معالجة المياه والتقنيات الحديثة..... 36
III.2.1. الطرق التقليدية لتنقية المياه..... 36
III.2.2. التقنيات الحديثة لتفكيك الملوثات..... 37
III.2.2.1. مفهوم التفكيك الكيميائي للملوثات..... 37

III.2.2.2. التحلل الضوئي المحفز (Photocatalysis)..... 38

III.3.2. خصائص أكسيد الزنك (ZnO) كمحفز ضوئي مثالي..... 39

III.3. آلية التحلل الضوئي والعوامل المؤثرة..... 39

III.1.3. ميكانيكية التفاعل..... 40

III .1.1.3. طريقة امتصاص نانو أكسيد الزنك الضوء لتوليد الجذور الحرة (OH)..... 40

III.2.1.3. دور الجسيمات المركبة في تسريع عملية التفكيك 40

III.2.3. العوامل المؤثرة على كفاءة المعالجة..... 40

الجزء الثاني: الدراسة التطبيقية

الفصل الأول: التخليق والمواصفات

I.1. خلق وتوصيف الجسيمات النانوية..... 43

I.1.1. المواد و الطرق..... 43

I.1.1.1. المواد..... 43

I.2.1.1. تحضير المستخلص..... 44

I.3.1.1. تحضير **المركبات** الجسيمية..... 45

I.1.3.1.1. تحضير مركب ZnO..... 45

I.2.3.1.1. توليف المركب النانوي Ce/Al codoped ZnO..... 46

I.2.1. تقنيات التوصيف..... 47

I.1.2.1. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية..... 47

I.2.2.1. الخصائص البصرية..... 48

I.2. دراسة فعالية التحفيز الضوئي للصبغة..... 50

I.1.2. المواد..... 50

I.2.2. طريقة العمل..... 50

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

1.II.توصيف المركبات النانوية ZnO و Ce/Al codoped ZnO..... 53

1.1.II. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية..... 53

1.1.II. 2.التحليل الطيفي FTIR..... 56

1.1.II. 3.حيود الأشعة السينية (XRD) 58

2.II. مناقشة نتائج التحفيز الضوئي..... 62

الخاتمة العامة..... 67

المراجع الببليوغرافية..... 70

قائمة الجداول

مراجعة ببليوغرافية

الفصل الأول: تكنولوجيا النانو وأكسيد الزنك

الجدول(1.I) : مبادئ ومميزات تقنية النانو..... **8**

الفصل الثاني: التخليق الأخضر بواسطة الزنجبيل

الجدول (1.II): التصنيف النباتي لنبات الزنجبيل..... **26**

الجدول(2.II): المكونات الكيميائية لجذامير الزنجبيل وخصائصها..... **27**

الدراسة التطبيقية

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

الجدول(1.II): Eg لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة..... **55**

قائمة الأشكال

مراجعة ببليوغرافية

الفصل الأول: تكنولوجيا النانو وأكسيد الزنك

الشكل (1.I): مقاييس أبعاد عدد من الاشياء المعروفة لنا مقدرة بوحدات قياس أطوال مختلفة المتر، السنتيمتر، المليمتر، الميكروميتر والنانومتر..... **7**

الشكل (2.I): رسم تخطيطي لعملية السول– جل..... **9**

الشكل (3.I): رسم تخطيطي للتوليف الأخضر لجزيئات النانو..... **10**

الشكل (4.I): مسحوق أكسيد الزنك..... **12**

الشكل (5.I): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك..... **13**

الفصل الثاني: التخليق الأخضر بواسطة الزنجبيل

الشكل (1.II): آلية التوليف الأخضر..... **21**

الشكل (2.II): نبات الزنجبيل كامل..... **25**

الفصل الثالث: الملوثات العضوية ومعالجتها بالتحلل الضوئي

الشكل (1.III) : صورة تمثل تقنيات التفكيك الكيميائي..... **36**

الشكل (2. III): تحلل الملوثات العضوية بواسطة التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك..... **37**

الدراسة التطبيقية

الفصل الأول: التخليق والمواصفات

الشكل (1.I): مخطط يمثل ملخص عام للفصل..... **43**

الشكل (2.I): تحضير مستخلص الزنجبيل..... **44**

الشكل (3.I): مخطط يوضح مراحل التخليق الاخضر لجسيمات النانو ZnO..... **45**

الشكل (4.I): طريقة تحضير المركب النانوي Ce/Al co-doped ZnO انطلاقا من مستخلص الزنجبيل..... **46**

الشكل (5.I): جهاز الأشعة السينية..... **48**

الشكل (6.I): البروتوكول التجريبي لدراسة كفاءة إزالة الصبغة تحت الاشعة فوق البنفسجية بواسطة جسيمات النانو..... **51**

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

الشكل (1.II): أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة: (a) ذروة الامتصاص القصوى، (b) فجوةالنطاق الضوئية المباشرة..... **53**

الشكل (2.II): أطياف FTIRللمستخلص وجسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة:(a)مستخلص الزنجبيل، (b) ZnO ، (c) Ce/Al co-doped ZnO..... **56**

الشكل(3.II): أنماط XRD لكل من المركب النانويZnO وZnO Ce/Al co-doped **59**

الشكل (4.II): تفاعل التأثير الزمني لمركبات النانو على التحلل الضوئي لأخضر البروموكريسول:Ce/Al Codoped ZnO (a,b) ZnO, (c,d).....**62**

قائمة الرموز و الاختصارات

الاختصار	المقصـد
α	ألفا
Al	ألمنيوم
ß	بيتا
BCG	أخضر البروموكريسول
Ca	الكالسيوم
CB	نطاق التوصيل
Ce	السيريوم
e-	الكترون
Eg	فجوة النطاق البصري
Fe	الحديد
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
h+	الفجوة
Hv	طاقة الفوتون
H_2O_2	بيروكسيد الهيدروجين
IRM	التصوير بالرنين المغناطيسي
K	البوتاسيوم

المغنيزيوم	**Mg**
الصوديوم	**Na**
مجموعة الهيدروكسيل	**OH^-**
درجة الحموضة	**pH**
كبريتات	**SO^-_4**
الأكاسيد الشفافة شبه الموصلة	**TCO**
ثاني أكسيد التيتانيوم	**TiO_2**
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية	**UV-Vis**
نطاق التكافؤ	**VB**
طيف حيود الأشعة السينية	**XRD**
الزنك	**Zn**
أكسيد الزنك	**ZnO**
جسيمات أكسيد الزنك النانوية	**ZnO-NPs**
جسيمات أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالسيريوم و الألمنيوم	**Ce/Al co-doped ZnO-NPs**

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد شهد العالم في القرن الحادي والعشرين نهضة علمية وتقدما زاهرا في الأبحاث التكنولوجية وخاصة تكنولوجيا النانو [1]. إذ تعتبر تقنية النانو إلى حد ما مجالًا حيويًا من مجالات البحث الحديثة، وهي تُعنى بتصميم وتصنيع ومعالجة هياكل الجسيمات التي يتراوح حجمها بين 1 و100 نانومتر [2].

تلعب الجسيمات النانوية دورًا حيويًا في مجالات متنوعة، بما في ذلك الطب والزراعة وعلوم البيئة، نظرًا لخصائصها الفريدة مثل المساحة السطحية العالية، والنشاط الكيميائي، والحجم القابل للضبط [3]. أظهرت العديد من الدراسات نشاطا وخصائص واعدة لجسيمات أكسيد الزنك ZnOالنانوية، بما في ذلك الاستقرار الحراري والكيميائي العالي، وانخفاض السمية، وإمكانية الأكسدة الممتازة [4] غالبًا ما تنطوي طرق تخليق الجسيمات النانوية التقليدية، مثل الأساليب الكيميائية والفيزيائية، على استخدام مواد كيميائية سامة، واستهلاك طاقة عالية، وتشكل مخاطر بيئية [5]. كما أن تقنيات التخليق التقليدية تنتج أيضًا نواتج ثانوية خطرة وتتطلب خطوات تنقية مكلفة، مما يزيد من بصمتها البيئية [6].

لقد ظهر التخليق الحيوي، الذي يتضمن استخدام الأنظمة الحيوية مثل النباتات والبكتيريا والفطريات لإنتاج الجسيمات النانوية، كطريقة صديقة للبيئة وموفرة للمال [7]. توفر مستخلصات النباتات، على وجه الخصوص، عدة مزايا مثل صداقة البيئة، والبساطة، وقابلية التوسع، مما يجعلها خيارًا مفضلاً لإنتاج الجسيمات النانوية المستدامة [8]. من خلال استخدام العوامل المختزلة والمثبتة الطبيعية الموجودة في النباتات، يلغي هذا الأسلوب الحاجة إلى المواد الكيميائية القاسية، مما يسهم في تصنيع الجسيمات النانوية بشكل أكثر أمانًا ومسؤولية بيئيًا [9].

إن النمو السريع للأنشطة الصناعية أدى إلى تحدٍ بيئي كبير وهو التلوث. يتم إطلاق ملوثات مختلفة في البيئة، مما يسبب تدهور الأنظمة البيئية وتهديدًا للصحة العامة [10]. يؤدي التلوث الصناعي إلى تلوث المياه، مما يؤثر على الأنظمة البيئية المائية وصحة الإنسان. القضية الأساسية للبشرية حاليا

هي إيجاد توازن بين التنمية الصناعية والاستدامة البيئية. من أجل ذلك أصبح من الضروري اعتماد تقنيات أنظف، وتنفيذ لوائح صارمة، وتطوير التزام مشترك لتقليل الأثر البيئي للتقدم الصناعي [11] .بذل العديد من الباحثين جهودا كبيرة لمعالجة المشاكل الناتجة عن التلوث وتنفيذ تقنيات مبتكرة لمعالجة البيئة لتقليل آثارها الضارة. تشمل هذه التقنيات كل من التقنيات التقليدية والمتقدمة [12].

تعتبر تقنية التحلل الضوئي واحدة من أكثر التقنيات وعدا في مجال مكافحة التلوث العضوي. الذي يستخدم الإشعاع فوق البنفسجي أو المرئي لإطلاق أنواع عالية التفاعل قادرة على تحطيم مختلف الملوثات العضوية.[13].

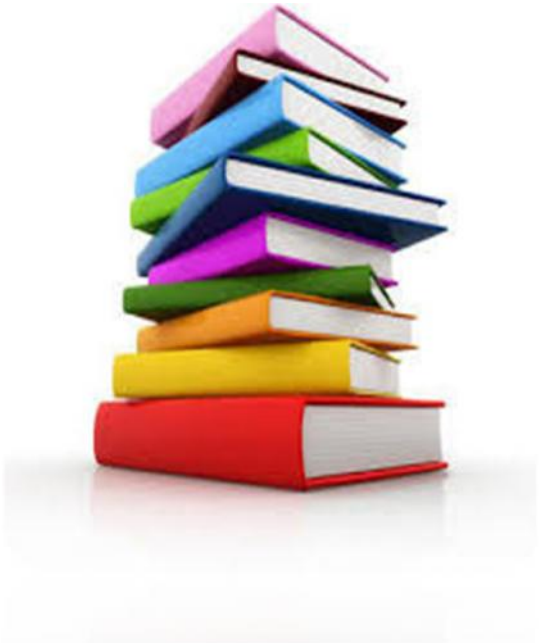
في بحثنا هذا تمت دراسة تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) وجسيمات أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالألمنيوم والسيريوم (Ce/Al codoped ZnO-NPs)عن طريق التخليق الأخضر باستخدام مستخلص الزنجبيل ودراسة فعاليتها في إزالة الملوثات العضوية من المحاليل المائية. واستكشاف كفاءة تحللها الضوئي في إزالة صبغة أخضر البروموكريسول. والهدف من هذا العمل هو تحضير الجسيمات النانوية بطريقة صديقة للبيئة، ثم تقييم كفاءتها في معالجة المياه الملوثة. حيث قسمت هذه الدراسة إلى جزأين أساسيين:

ففي الجزء الأول من هذه الدراسة، تمحور الفصل الأول حول ماهية تكنولوجيا النانو ومميزاتها ومفهوم الجسيمات النانوية وخصصنا جسيمات أكسيد الزنك. وشمل الفصل الثاني دراسة حول التخليق الأخضر بواسطة الزنجبيل، أما الفصل الثالث تضمن دراسة الملوثات العضوية ومعالجتها بالتحلل الضوئي.

أما الجزء الثاني، فيتألف من فصلين. يركز الفصل الأول على طرق التصنيع الأخضر لجسيمات أكسيد الزنك النانوية ومعالجة المياه الملوثة بتقنية التحلل الضوئي. أما الفصل الثاني، فنعرض فيه دراسة ومناقشة النتائج التي قمنا بإجراء تحاليل على جسيمات أكسيد الزنك النانوية وكفاءتها في إزالة صبغة أخضر البروموكريسول.

الجزء الأول:

مراجعة ببليوغرافية



الفصل الأول:

تكنولوجيا النانو

وأكسيد الزنك

الفصل الأول :تكنولوجيا النانو وأكسيد الزنك

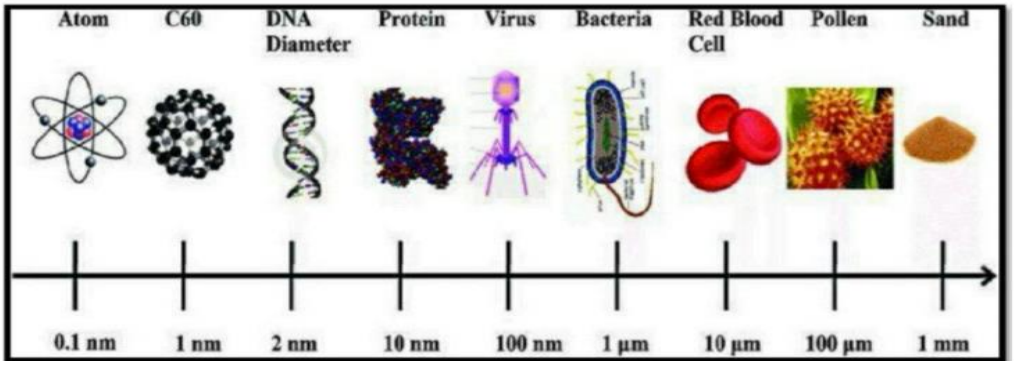
شهد العالم تطورات كبيرة في العديد من الصناعات (الالكترونيات الطب مستحضرات التجميل الزراعة.....) بفضل استخدام المواد النانوية والتطور المتسارع لهذا المجال، حيث تعتبر المواد النانوية أساسا لتكنولوجيا النانو بفضل صغر حجمها وخصائصها البنيوية والفيزيائية المميزة وبسبب خصائصها الفريدة تعتبر المادة النانوية شكلا منفصلا عن حالات المادة الصلبة والسائلة والغازية وتحدد هذه الخصائص احجامها. وعليه سنلقي في هذا الفصل نظرة شاملة على علم النانو والمواد النانوية، أنواعها وخصائصها وتطبيقاتها في مختلف المجالات.

I.1. مفهوم النانو

ظهرت كلمة نانو " Nano " في بداية العصر اليوناني، حيث اشتقت من كلمة "نانوس" Nanos وتعني القزم، أما في مجال العلوم يعني النانو جزءاً من المليار من المتر (أي جزءا من الألف مليون) وفي لغة الأرقام 10^{-9} m[14].

I.2.مفهوم علم النانو

علم النانو أوNanoscience العلم الذي يهتم بدراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية المرتبطة بتصغير أحجام المواد إلى المقياس النانوي في بعد أو بعدين جميع الأبعاد حيث تكن أبعاد المادة من 1 إلى 100نانوميتر كما يمكن قياسه بوحدة النانومتر والنانومتر الواحد يساوي جزءا من ألف مليون جزء من المتر أي المتر الواحد يحتوي على مليار جزء من النانومتر [15].



الشكل (1.I): مقاييس أبعاد عدد من الأشياء المعروفة لنا مقدرة بوحدات قياس أطوال مختلفة، المتر، السنتيمتر، المليمتر، الميكروميتر والنانومتر [16].

3.I.مفهوم تكنولوجيا النانو

تقنية النانو هي أحد العلوم الحديثة التي تهتم بتصميم أجهزة متناهية الصغر، حيث تركز بشكل أساسي على تعديل التركيب الذري أو الجزيئي للمادة بهدف إنشاء تراكيب جديدة بتكلفة اقتصادية منخفضة تتناسب مع تكلفة المواد الخام والطاقة المستخدمة في عمليات التصنيع [17]. في علم النانو تكنولوجي، يتم إعادة تشكيل الجزيئات والذرات داخل المادة أو إجراء تعديلات عليها من خلال الإضافة أو الحذف، بما يتماشى مع القوانين الأساسية للفيزياء والكيمياء [1]. كما تتميز هذه التقنية بالقدرة على رؤية وقياس ومعالجة وإنتاج مواد بمقياس يصل إلى واحد من مئة نانومتر. باختصار يشير مصطلح النانو تكنولوجي إلى تقنية بناء المادة وتشكيلها انطلاقا من الذرة الواحدة [18].

4.I. مبادئ ومميزات تقنية النانو

الجدول (1.I): مبادئ ومميزات تقنية النانو [19].

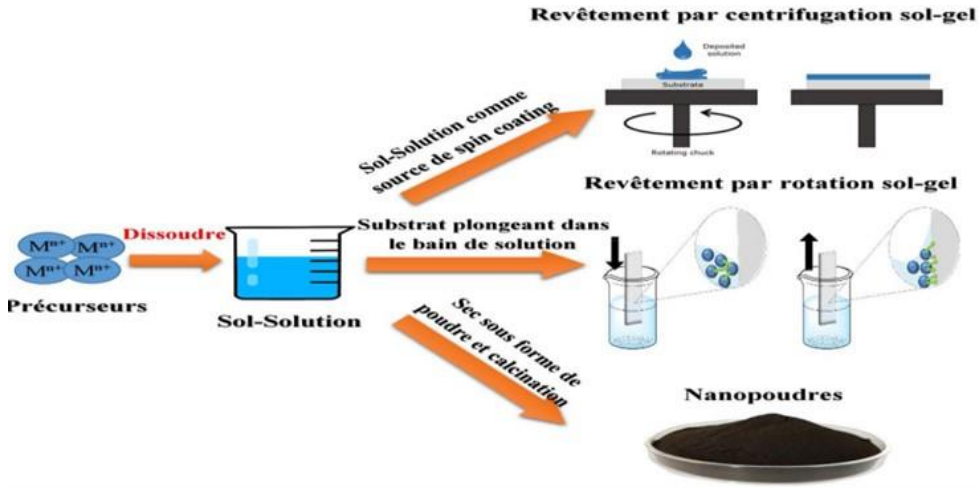
المبدأ	الميزة
إمكانية التحكم بتحريك الذرات منفردة بدقة وإعادة ترتيبها	إمكانية بناء أي مادة لأن الذرة هي وحدة البناء لكل المواد
الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة عند مقياس النانو متر تختلف عن خصائص نفس المادة عند مقياسها الطبيعي	اكتشاف خصائص مميزة للمواد يستفاد منها في الكثير من الاختراعات والمجالات التطبيقية
تعتمد تقنية النانو على مبادئ الفيزياء والكيمياء والاحياء والهندسة الكهربائية والإلكترونية	ربط العلوم وتشجيع الجميع بمختلف تخصصاتهم العلمية على الدخول في مجالها والتعامل فيما بينهم
إمكانية التحكم بالذرات منفردة بدقة وإعادة ترتيبها في صنع الآلات والمواد وتنقيتها من الشوائب وتخليصها من العيوب	تصبح خصائص المواد والآلات أفضل فهي أصغر واخف وأقوى وأسرع وأرخص واقل استهلاكا للطاقة
تعتمد تقنية النانو على الأبحاث العلمية التي تتصف بإمكانية تطبيقها في اختراعات مفيدة	تحول الخيال العلمي إلى واقع حقيقي

I.5.طرق تحضير الجسيمات النانوية

يتم تخليق الجسيمات النانوية بطرق بيولوجية فيزيائية وكيميائية مختلفة نذكر منها:

I.5.1. السول–جول (Méthode sol-gel)

سول هو عبارة عن محلول غروي يتكون من مواد صلبة معلقة داخل الطور السائل، في حين يُعرَّف الهلام بأنه جزيء صلب كبير موزع داخل مذيب [20]. تُعتبر طريقة السول–جل الخيار الأمثل للتصنيع بسبب بساطتها وقابليتها لتصنيع معظم أنواع الجسيمات النانوية تُعد السول–جل عملية كيميائية تعتمد على استخدام محلول كيميائي كمقدمة لإنشاء نظام متكامل يتكون من جسيمات منفصلة[21]. عادةً ما تُستخدم أكاسيد المعادن والكلوريدات كمكونات أولية لهذه الطريقة. يتم بعد ذلك تشتيت المادة الأولية داخل سائل مضيف باستخدام آليات مثل الرج، التحريك، أو الموجات فوق الصوتية، ليُنتج نظام يحتوي على طورين : صلب وسائل .لاستعادة الجسيمات النانوية الناتجة، يتم الاعتماد على طرق فصل مختلفة مثل الترسيب، الترشيح، أو الطرد المركزي، ويتبع ذلك إزالة الرطوبة من خلال عملية التجفيف للحصول على الشكل النهائي للجسيمات النانوية[22].



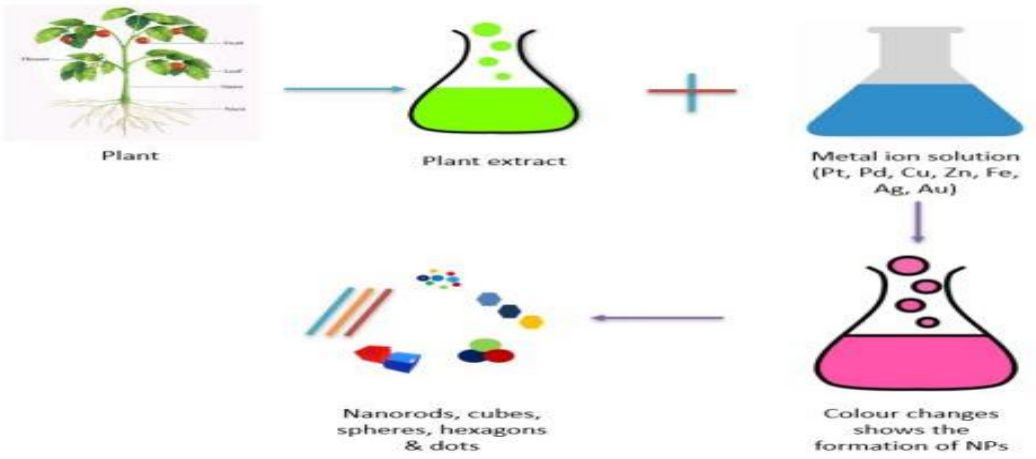
الشكل (I.2): رسم تخطيطي لعملية السول–جل[23].

I.2.5. التخليق الأخضر

تمثل الطريقة البيولوجية بديلاً صديقًا للبيئة مقارنةً بالطرق الكيميائية والفيزيائية في إنتاج الجسيمات النانوية. بالإضافة إلى أنها لا تتطلب استخدام مواد كيميائية مكلفة أو ضارة [24] وبفضلها يمكن إنتاج جسيمات نانوية معدنية بأشكال وأحجام وتركيبات وخصائص فيزيائية وكيميائية متنوعة، مما جعلها تكتسب شهرة واسعة مؤخرا[25]. يتم تصنيع المواد بيولوجيًا في خطوة واحدة باستخدام كائنات حية مثل البكتيريا، الخمائر، العفن، الطحالب، النباتات أو مكوناتها تقوم مركبات مثل البروتينات، الإنزيمات، المركبات الفينولية، الأمينات، القلويدات والأصباغ الموجودة في النباتات والكائنات الدقيقة بعملية اختزال تساهم في إنتاج الجسيمات النانوية

في الطرق التقليدية الكيميائية والفيزيائية، تشكل عوامل الاختزال وعوامل التثبيت المضافة لمنع تكتل الجسيمات النانوية المنتجة خطراً بيئياً وصحياً نظراً لاحتمالية تسمماكما يُعتقد أن الجسيمات النانوية الناتجة عن هذه الطرق قد تكون سامة [26].

في نهج التخليق الأخضر الموضح في الشكل (3.I) تتوفر عوامل الاختزال والتثبيت بشكل طبيعي داخل الكائنات البيولوجية التي يجري استخدامها.



الشكل(3.I): رسم تخطيطي للتوليف الأخضر لجزيئات النانو[27].

I.3.5. الطحن الميكانيكي

يعتبر الطحن الميكانيكي الأكثر شيوعًا لإنتاج الجسيمات النانوية بمختلف أنواعها ويُستخدم هذا النوع لطحن الجسيمات النانوية بعد عملية التلدين أثناء التخليق، حيث يتم طحن مواد مختلفة في جو خامل .تؤثر عدة عوامل على عملية الطحن الميكانيكي، منها التشوه البلاستيكي الذي يغير شكل الجسيمات، بينما يؤدي الكسر إلى تقليل حجمها ويؤدي اللحام البارد إلى زيادة حجمها [28].

I.6. الجسيمات النانوية وأكاسيد المعادن

I.1.6. تعريف الجسيمات النانوية المعدنية

هي مادة نانوية تتكون من معادن أو سبائك معدنية على المستوى النانوي، وتتميز بخصائص فريدة تختلف عن تلك الخاصة بالمواد التقليدية ذات الحجم الأكبر، وذلك بفضل صغر حجمها والتأثيرات الكمومية التي ترافقها. من بين هذه الخصائص، تحسين التوصيلية الكهربائية والحرارية، تعديل الخصائص البصرية، وزيادة الكفاءة في النشاط التحفيزي. يمكن تصنيعها عبر طرق متنوعة، منها الاختزال الكيميائي، والتحلل الحراري، والتصنيع في الطور البخاري، والتصنيع الأخضر. تتيح هذه الطرق التحكم في حجم الجسيمات النانوية وشكلها وتركيبها [29].

I.2.6. أكاسيد المعادن النانوية

وهي مركبات كيميائية تتكون من رابطة بين معدن وأكسيجين توجد على نطاق واسع في الطبيعة وتلعب دورا هاما في مختلف العمليات الكيميائية والصناعية منها أكسيد الحديد وأكسيد النحاس وأكسيد الألمنيوم والزنك وهو ما سنركز عليه في موضوع بحثنا [30].

I.3.6. جسيمات أكسيد الزنك النانوية

هو أكسيد شفاف ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الشفافة شبه الموصلة (TCO) له موصلية طبيعية من نوع n يظهر في الحالة الصلبة على شكل مسحوق أبيض عديم الرائحة لونه يميل إلى الأصفر الباهت [31] ، كما يستخدم مسحوق أكسيد الزنك (ZnO) كصبغة بيضاء لأكثر من قرنين بسبب تفاعله العالي و استقراره كيميائي ، وحجب الأشعة فوق البنفسجية، والتطبيقات الغذائية يعتبر أكسيد الزنك(ZnO) كواحد من أكثر المواد المستهدفة و الواعدة، نظرا لخصائصه الكهربائية والبصرية، و ثباته الميكانيكي و الكيميائي العالي، بفضل وفرته في الطبيعة، مما يجعله غير مكلف مقارنة بالأكاسيد الموصلة الشفافة المستخدمة الأخرى [32]. يتميز أكسيد الزنك بخصائص فريدة ومميزة، منها الشفافية العالية، وخصائص مضادة للبكتيريا، وحركية إلكترونية عالية .

الشكل(I.4): مسحوق أكسيد الزنك[31].

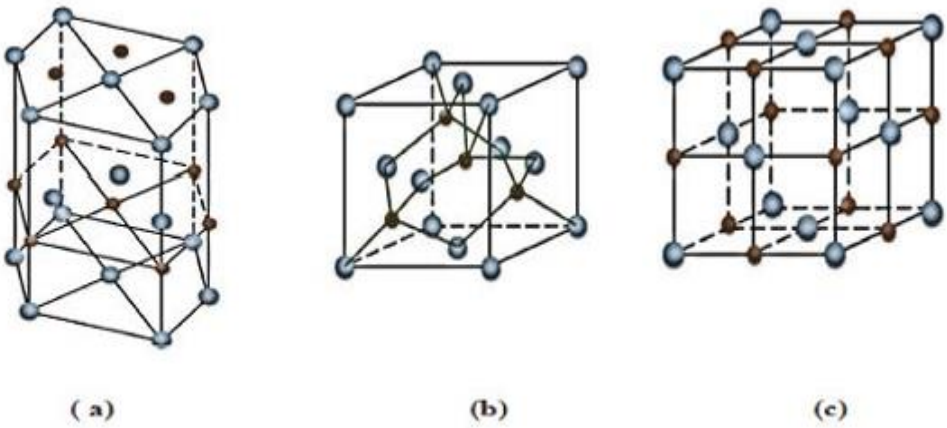
I.3.6.1 خصائصه البنيوية

يمكن أن يوجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل مسحوق (Poudre) أو بلور صلب (cristal massif). وتبعا لشروط التحضير يكون التركيب البلوري على شكل ثلاث تراكيب مختلفة:

❖ **هيكل سداسي متراص (Hexagonal Wurtzite)** هي الأكثر استقرار ترموديناميكي والأكثر وجودا في الطبيعة

❖ **هيكل الملح الصخري (Rock Salt) غير** مستقر ويظهر تحت ضغوط عالية

❖ **هيكل المكعب (Cubic Zinc Blend)** غير مستقر ويظهر في الضغوط العالية جدا (الشكل5.I)



الشكل(5.I): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك[33].

7.I. الجسيمات النانوية المعدنية المركبة

المواد النانوية المعدنية المركبة عبارة عن جسيمات نانوية مدمجة مع جسيمات نانوية أخرى وجسيمات نانوية مدمجة مع مواد كبيرة الحجم حيث يتم استخدام تلك الأخيرة من أجل تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية في بعض المنتجات [34].

I.8. تطبيقات الجسيمات النانوية

I.8.1. تطبيقات الجسيمات النانوية في الصناعة البيئية

❖ **المعالجة البيولوجية**

عن طريق إزالة الملوثات البيئية مثل المعادن الثقيلة من الماء أو الملوثات العضوية من التربة كالأصباغ والمركبات العضوية الموجودة بمياه الصرف الصحي بواسطة جسيمات الفضة النانوية [23]، كما تتميز الجسيمات النانوية المستخدمة بقدرتها على الوصول إلى مناطق لا تستطيع الجسيمات الأكبر حجما الوصول إليها ومن أشهرها الحديد النانوي الصفري الذي استخدم في مواقع النفايات الخطرة لتنظيف المياه الجوفية الملوثة [27].

❖ **محفزات في البيئة**

تستخدم الجسيمات النانوية كمحفزات للتفاعلات الكيميائية كإنتاج الوقود الحيوي كالإيثانول والديزل الحيوي وعمليات المعالجة البيئية كما استخدمت جسيمات البلاتين النانوية لقياس تركيز الزئبق في عينات من المياه المقطرة ومياه الصنبور والمياه الجوفية [26].

I.8.2. تطبيقات الجسيمات النانوية في الصناعة الزراعية

يمكن استخدام الجسيمات النانوية في الزراعة لأسباب مختلفة منها:

❖ **مبيدات للأعشاب والحشرات**

تتمتع جسيمات الفضة والنحاس النانوية بخصائص مضادة للميكروبات مما يجعلها مفيدة في مكافحة الأمراض التي تصيب المحاصيل كما يجدر الإشارة إلى أن استخدام الجسيمات النانوية كمبيدات حشرية لا يزال في مراحله الأولى من التطوير لاكتشاف الآثار الجانبية المحتملة على البيئة والإنسان [30].

❖ **الأسمدة**

أظهرت بعض الدراسات أن الجسيمات النانوية كالفضة والزنك والنحاس والحديد تمتلك خصائص تخصيبيه ومحفزة لنمو النبات كما قد تسهم في توفير العناصر الغذائية الأساسية للنبات وتحسن نموه وإنتاجه حيث يسهم إطلاق العناصر الغذائية بشكل متحكم فيه في زيادة امتصاص النبات لها وتقليل كمية السماد المطلوبة [35].

❖ **تنقية المياه**

في الفترات الأخيرة، تم توجيه اهتمام كبير نحو تصنيع واستخدام المواد النانوية كوسائل فعالة لإزالة المواد الملوثة والخطيرة من المياه ومياه الصرف بسبب أهمية جودة المياه وازدياد استخدامات تكنولوجيا النانو [22]، تم بذل جهود لإجراء مناقشات حول جوانب متنوعة من معالجة المياه من خلال تقنية الامتزاز باستخدام مواد نانوية، يمكن الاستفادة من المواد النانوية كعوامل مطهرة من خلال عملية معالجة مياه الصرف الصحي وتستخدم الجسيمات النانوية في تنقية مياه الري مما يقلل من خطر تلوث المحاصيل وتحسين الإنتاجية [36].

I.3.8. تطبيقات الجسيمات النانوية في صناعة الادوية

❖ **التشخيص**

تستخدم الجسيمات النانوية كعوامل تصوير للمساعدة في تصوير مناطق محددة في الجسم مثل جسيمات أكسيد الحديد النانوية الذي يستخدم كعامل تباين في التصوير بالرنين المغناطيسي (IRM) نظرا لقدرتها على التراكم في بعض الأورام السرطانية [34].

❖ **توصيل الأدوية**

أدى استخدام تقنية النانو إلى تقليل الحاجة إلى العلاجات الكيميائية بشكل ملحوظ. أو ما يطلق عليه الروبوتات النانوية، التي تعمل على المستوى الخلوي، والتي تُعرف أحيانًا بالطب النانوي. يقلل هذا الأسلوب من كمية الأدوية المستخدمة وآثارها الجانبية بهدف توصيل الأدوية إلى خلايا معينة. تساعد هذه العلاجات الانتقائية في تقليل التكاليف وتخفيف معاناة المرضى [35].

❖ **مضادات للميكروبات**

تملك بعض الجسيمات كجسيمات الفضة والنحاس النانوية خصائص قوية مضادة للميكروبات ويجري تطويرها لاستخدامها كضمادات طبية وداخل أجهزة طبية. يمكن القول أن الجسيمات النانوية تملك خصائص هائلة للاستخدام في المجال الطبي ويجري البحث فيها باستمرار لدراسة المخاطر والفوائد المحتملة لاستخدامها بشكل آمن في الطب [34].

الخاتمة

تطرقنا في هذا الفصل إلى شرح المواد النانوية والجسيمات النانوية المعدنية والجسيمات النانوية المعدنية المركبة والأكاسيد المعدنية وخصصنا بالذكر أكسيد الزنك النانوي، وتطبيقات تقنية النانو في مجالات متعددة تشمل الصناعة الزراعية والبيئة وصناعة الأدوية ومع ذلك توجد عدة تحديات مستقبلية تواجه تطوير واستخدام هذه الجسيمات.

الفصل الثاني:

التخليق الأخضر

بواسطة الزنجبيل

الفصل الثاني:التخليق الأخضر بواسطة الزنجبيل

لقد أدى التقدم السريع في العلوم والتكنولوجيا في الوقت الحاضر إلى التنمية الاقتصادية في العالم، لكن مثل هذا التطور الاقتصادي يتسبب أيضًا في تدهور البيئة الذي يتجلى في تغير المناخ، مشكلة الثقوب في الأوزون وتراكم الملوثات العضوية غير القابلة للتحلل في جميع أجزاء الغلاف الحيوي. ولذلك، تتطلب الحالة الحالية إيجاد حل لموازنة استخدام الموارد الطبيعية والحفاظ على البيئة. خلال العقدين الماضيين، زاد الوعي بحماية البيئة من خلال استخدام مفهوم "الكيمياء الخضراء". تهدف القوانين واللوائح الجديدة إلى حماية النظام البيئي من المواد الكيميائية الضارة وتطوير مركبات جديدة من خلال منهج الكيمياء الخضراء تكون أقل خطورة على صحة الإنسان والبيئة.

1.II. التخليق الأخضر للجسيمات النانوية

يهدف التخليق الأخضر لإنتاج الجسيمات النانوية باستخدام كائنات حية مثل البكتيريا والفطريات والطحالب والفيروسات والنباتات والحيوانات كبديل للمواد الكيميائية الضارة لإنتاج الجسيمات النانوية [37]. وقد تم الحصول على جسيمات نانوية مصنوعة من معادن مثل النحاس والفضة والذهب والبلاديوم وأكسيد الزنك والمغنيتيت والكوبالت والبلاتين، وغيرها، باستخدام التخليق الأخضر. تُعدّ عملية التخليق الأخضر أكثر فائدة من الطرق الفيزيائية والكيميائية الأخرى، إذ تتجنب استخدام المواد الكيميائية السامة والمكلفة، وتُنتج منتجات متوافقة حيوياً، وتُعتبر أكثر ملاءمة للبيئة، وتستهلك طاقة أقل [3]. العيب الوحيد المعروف حالياً لاستخدام الجسيمات النانوية المُصنّعة أخضراً هو اختيار النظام الحيوي وما يرتبط به من مخاطر سمية بيولوجية [9]. يجب مراعاة ثلاثة شروط عند اختيار مادة حيوية للتخليق الأخضر للجسيمات

النانوية: استخدام مذيب أخضر أو صديق للبيئة، وعامل اختزال جيد، ومادة أقل سمية لتحقيق الاستقرار [38].

2.II. مبادئ الكيمياء الخضراء

✓ **منع التلوث:** يهدف إلى منع النفايات ومعالجتها وتنظيفها بعد إنتاجها.

✓ **اقتصاد الذرات:** يجب تصميمها لدمج جميع المواد المستخدمة في العملية في المنتج النهائي.

✓ **تركيب كيميائي أقل خطورة:** يجب تصميم طريقة التركيب لاستخدام وإنتاج مواد ذات سمية قليلة أو معدومة على صحة الإنسان والبيئة.

✓ **تصميم مواد كيميائية أكثر أمانًا:** يجب تصميم المنتج الكيميائي لتحقيق وظيفته المطلوبة مع تقليل السمية إلى أدنى حد.

✓ **مذيبات ومواد مساعدة أكثر أمانًا:** يجب الاستغناء عن استخدام المواد المساعدة قدر الإمكان.

✓ **تصميم كفاءة الطاقة:** يجب مراعاة متطلبات الطاقة للعمليات الكيميائية عند درجات حرارة وضغوط منخفضة.

✓ **استخدام مواد خام متجددة:** يجب أن تكون المواد الخام المستخدمة متجددة.

✓ **تقليل المشتقات:** ينبغي تجنب الاشتقاق غير الضروري، مثل استخدام مجموعات الحماية وإزالة الحماية، كلما أمكن ذلك.

✓ **التحفيز:** تُعد الكواشف التحفيزية كواشف ستويكيومترية فائقة.

✓ **التصميم من أجل التحلل:** ينبغي تصميم المنتجات الكيميائية بحيث تتحلل في نهاية وظيفتها إلى نواتج تحلل غير ضارة ولا تبقى في البيئة.

✓ **التحليل الفوري للوقاية من التلوث:** يجب تطوير المنهجيات التحليلية للسماح بالمراقبة والتحكم الفوريين أثناء العملية قبل تكوّن المواد الخطرة.

✓ **كيمياء أكثر أمانًا بطبيعتها للوقاية من الحوادث:** ينبغي اختيار المواد المستخدمة في العملية الكيميائية لتقليل احتمالية وقوع الحوادث الكيميائية والانفجارات والحرائق. يمكن لهذا المبدأ أن يحفز الكيمياء على جميع المستويات، مثل البحث والتعليم والوعي العام[39].

3.II. مزايا التخليق الأخضر

رغم وجود العديد من الإجراءات لتحضير الهياكل النانوية، فمن الضروري تجنب المواد الكيميائية الضارة وتعزيز تقنيات التخليق الأخضر التي تُنتج جسيمات نانوية بخصائص مماثلة لتلك المُحضّرة بالطرق التقليدية وهي: إمكانية استخدامه في الإنتاج على نطاق واسع، وكونه نهجًا صديقًا للبيئة، واستخدام المكونات البيولوجية كعوامل اختزال وتثبيت، وتوفير الطاقة لعدم الحاجة إلى طاقة أو ضغط عاليين[40].

4.II. آلية تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية

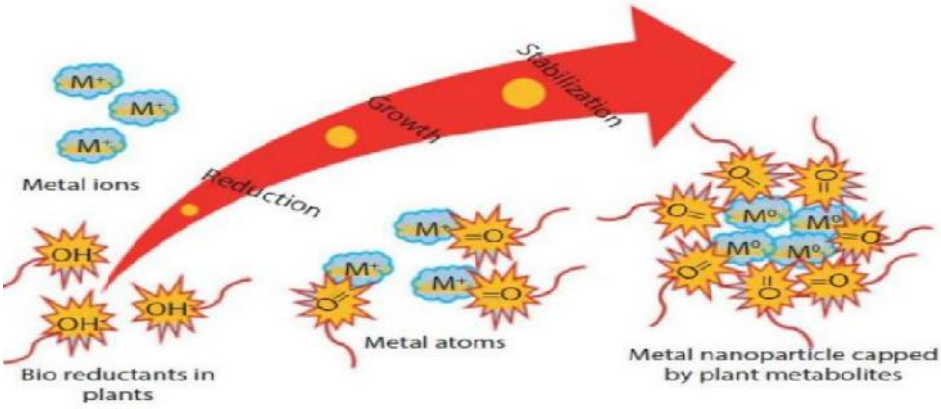
يتم تسهيل التخليق الحيوي للجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية بشكل أساسي بواسطة العديد من المركبات الكيميائية النباتية الموجودة في هذه المستخلصات، والتي تعمل كعوامل اختزال وتثبيت وتتمثل في ثلاث مراحل رئيسية: مرحلة التنشيط، مرحلة النمو، ومرحلة الانهاء.

المرحلة الأولية: تُعرف بمرحلة التنشيط، حيث يتم استرجاع الأيونات المعدنية من مركباتها الملحية بفعل المستقبلات النباتية والجزيئات الحيوية التي تمتلك خصائص اختزالية. بالإضافة إلى ذلك، تتحول أيونات

المعادن من حالة الأكسدة أحادية أو ثنائية التكافؤ إلى حالة التكافؤ الصفري، مما يؤدي إلى تكوين نواة لذرات المعدن المختزل

مرحلة النمو: وتشير إلى عملية اندماج تلقائي للجسيمات النانوية، حيث تتحد الجسيمات النانوية المجاورة بشكل تلقائي لتشكل جزيئات أكبر. يرافق هذا التشكيل زيادة في الاستقرار الديناميكي الحراري لتلك الجسيمات النانوية

مرحلة الإنهاء: هي المرحلة التي تصل فيها الجسيمات النانوية إلى أعلى مستوى ممكن من النشاط. تتأثر هذه العملية بشكل كبير بقدرة المستخلص النباتي على تثبيت الجسيمات النانوية المعدنية[9]. تم توضيح هذه الآلية المذكورة أعلاه في الشكل (1.II) .



الشكل (1.II): آلية التوليف الأخضر[9].

5.II. دور المركبات النباتية كعوامل مختزلة ومثبتة

تساهم مركبات متنوعة في المستخلصات النباتية، ولا سيما الفلافونويدات والفينولات والقلويدات والتيربينويدات والبروتينات، بشكل كبير في عملية تصنيع الجسيمات النانوية [41].

تُعد الفلافونويدات، وهي فئة من المستقلبات الثانوية النباتية، بالغة الأهمية في اختزال أيونات المعادن [31]. ونظراً لنشاطها العالي كمضادات للأكسدة، تتبرع الفلافونويدات بالإلكترونات لأيونات المعادن مختزلةً إياها إلى شكلها العنصري، مما يؤدي إلى تكوين الجسيمات النانوية [32].

لا تقتصر وظيفة الفلافونويدات على اختزال أيونات المعادن فحسب، بل تعمل أيضًا كعوامل تغليف، وهي جزيئات أو مركبات ترتبط بسطح الجسيمات النانوية لمنع تكتلها، وتثبيت حجمها وشكلها، ويُمكّن من تكوين جسيمات نانوية متجانسة الحجم [34]. تلعب المركبات الفينولية، وهي مجموعة أخرى من مضادات الأكسدة القوية تحتوي هذه المركبات على مجموعات هيدروكسيل تتفاعل مع أيونات المعادن، مما يُسهّل اختزالها ويُثبّت الجسيمات النانوية الناتجة. تعمل مجموعات الهيدروكسيل الوظيفية (OH^-) في المركبات الفينولية كمانحات للإلكترونات، فتبدأ عملية اختزال أيونات المعادن[37].

تُساهم التربينويدات، وهي فئة كبيرة من المركبات العضوية المشتقة من وحدات الأيزوبرين الخماسية الكربون، في تخليق الجسيمات النانوية عن طريق اختزال أيونات المعادن وتوفير الاستقرار الفراغي [38]. ومن المعروف أن القلويدات، بقواعدها النيتروجينية، تتفاعل بقوة مع أيونات المعادن، مُكَوِّنةً مُركَّبات تُساعد بدورها في تكوين الجسيمات النانوية [40]. وتعمل البروتينات والسكريات المتعددة الموجودة في المستخلصات النباتية كعوامل اختزال واستقرار في آنٍ واحد، حيث تُساهم الأحماض الأمينية في عملية الاختزال، وتُوفّر سلاسل البروتين أو الكربوهيدرات إعاقة فراغية لمنع تكتل الجسيمات النانوية.، يوفر التآزر بين هذه المركبات في المستخلصات النباتية وسيلة خضراء وطبيعية وفعالة لتصنيع الجسيمات النانوية وتختلف هذه الطريقة عن طرق التصنيع الفيزيائية والكيميائية التقليدية[41].

6.II. العوامل المؤثرة على كفاءة النبات في عملية التخليق الحيوي

تؤثر عدة عوامل على كفاءة وحجم وشكل وإنتاجية الجسيمات النانوية المُصنّعة باستخدام مستخلصات نباتية. تشمل المعايير الرئيسية درجة الحموضة ودرجة الحرارة وتركيز أيونات المعادن، والتي يجب التحكم بها بدقة لتحقيق الإنتاج الأمثل للجسيمات النانوية [35].

- ***درجة الحموضة (pH):*** تعتبر عاملا حاسماً في التخليق الحيوي للجسيمات النانوية، إذ يؤثر على شحنة وذوبانية كلٍّ من المركبات الكيميائية النباتية وأيونات المعادن [19]. وبشكل عام، تعمل الظروف القلوية (pH أعلى من 7) على تعزيز عملية الاختزال، مما يؤدي إلى تكوين أسرع للجسيمات النانوية [16]. ويرجع ذلك إلى أن ارتفاع مستويات الرقم الهيدروجيني يزيد من تأين نواتج أيض النبات، مما يُسهّل انتقال الإلكترونات إلى أيونات المعادن [20]. مع ذلك، قد تؤدي مستويات الرقم الهيدروجيني المرتفعة للغاية إلى تكتل غير مُنضبط، مما يؤثر على حجم الجسيمات النانوية وتجانسها [16]. في المقابل، قد تُبطئ الظروف الحمضية عملية الاختزال، وقد تُنتج جسيمات أكبر حجماً نتيجةً لانخفاض كفاءة التثبيت ويعتمد اختيار الرقم الهيدروجيني على مستخلص النبات المحدد وأيونات المعادن المستخدمة في عملية التخليق [18].
- ***درجة الحرارة:*** تؤثر على كلٍ من حركية التفاعل وطبيعة الجسيمات النانوية المُصنّعة عمومًا، تزيد درجات الحرارة المرتفعة من سرعة التفاعل بتوفير طاقة التنشيط اللازمة لاختزال أيونات المعادن. مع ذلك، قد تُسرّع درجات الحرارة المرتفعة أيضًا من تكوين جسيمات كبيرة أو تؤدي إلى فقدان بعض الخصائص المختزلة للمواد الكيميائية النباتية، مما ينتج عنه تخليق أقل تحكمًا. من ناحية أخرى، قد تُبطئ درجات الحرارة المنخفضة التفاعل وتُنتج جسيمات نانوية أصغر حجمًا وأكثر تجانسًا، ولكنها قد

تتطلب أوقات تفاعل أطول. يمكن التحكم في التوازن بين سرعة التفاعل وحجم الجسيمات النانوية من خلال تحسين ظروف درجة الحرارة [25].

- ***تركيز أيونات المعادن:*** يعد عاملاً حاسماً آخر يؤثر على تصنيع الجسيمات النانوية. إذ يمكن أن تؤدي التركيزات العالية لأيونات المعادن إلى تكوين جسيمات أكبر حجماً نتيجةً لزيادة مواقع التكوين النووي وارتفاع معدلات التصادم بين ذرات المعادن مع ذلك، قد تؤدي التركيزات العالية جداً إلى تكتل غير مُتحكم به للجسيمات النانوية علاوة على ذلك، تُعد نسبة مستخلص النبات إلى أيونات المعادن مهمة؛ فزيادة تركيز مستخلص النبات مقارنةً بأيونات المعادن تؤدي عادةً إلى تحكم أفضل في حجم وشكل الجسيمات النانوية نتيجةً لزيادة توافر عوامل الاختزال والتثبيت [28].

تؤثر عوامل أخرى، مثل زمن التفاعل وسرعة التحريك، على عملية التخليق الحيوي للجسيمات النانوية. يؤدي زمن التفاعل الأطول عموماً إلى اختزال أكثر اكتمالاً، بينما يساعد التحريك في التوزيع المتجانس لأيونات المعادن، مما يقلل من احتمالية تكوّن جسيمات غير منتظمة. يُمكّن التأثير المُجتمع لهذه العوامل الباحثين من ضبط عملية التخليق الحيوي بدقة للحصول على جسيمات نانوية بأحجام وأشكال وخصائص محددة [19].

7.II. نبذة عن نبات الزنجبيل

استخدم الزنجبيل في العصور القديمة في الهند والصين كعلاج في المجال الطبي منذ أكثر من 5000 سنة وقد اشتق اسم الزنجبيل *zingiber* من اللاتينية من كلمة *ShingaVeta* سنسكريتية الأصل، والتي تعني " قرون الوعل "، ثم أدخلت إلى اللغة الإنجليزية باسم *zingiber* وهو من نباتات المنطقة الحارة، يكثر في الهند، الفليبين، الصين، باكستان، اليابان وغرب إفريقيا حيث يتم استخدامه كعلاج للارتباكات المعوية، الاسهال، الغثيان والتهاب المفاصل [42].

تنتمي العائلة الزنجبيلية أو الزنجبارية *Zingiberaceae* إلى تحت الطائفة الزنجباريدية *Zingiberidea* هي من النباتات الزهرية المعمرة أحادية الفلقة، تضم حوالي 53 جنس وأكثر من 750 نوع تكون متوزعة توزيعا استوائيا في الكثير من المناطق المدارية إفريقيا، آسيا وأمريكا مع تنوعهم الكبير في جنوب شرق اسيا. تمتاز نباتات هذه الفصيلة بسيقان ريزومية أرضية شبه درنية أو لحمية ذات جذور سميكة وشعيرية [41].

II.1.7. تعريف نبات الزنجبيل *Zingiberofficinale*

معظم الأسماء التي سمي بها الزنجبيل أصلها يونانية«*Zinggiberie*»،ثم لاتينية «*Zingiber*»، إضافة إلى هذه الأسماء نجد :«*Singabera*» وهي ترجمة لاسم الزنجبيل بالسنسكريتية، لغة قديمة في الهند والتي تعني "الجذر" أو "على شكل قرن" وهذه التسمية راجعة لشكل الجذر. هذا الاسم مشتق أيضا من الفارسية«*Zungebil*» ومن العربية زنجبيل[43].

الشكل (2.II): نبات الزنجبيل كامل [44].

II.2.7. التصنيف النباتي للزنجبيل

الجدول (II.1): التصنيف النباتي لنبات الزنجبيل [41].

المملكة النباتية	Plantae
تحت المملكة	النباتات الوعائية *Tracheobionta*
فوق شعبة	النباتات البذرية *Spermatophyte*
شعبة	النباتات الزهرية *Magnoliophytes*
تحت صف	الزنجبيليات*Zingiberidea*
رتبة	الزنجبيليات *Zingibérale*
الفصيلة	الزنجبيلية *zingibéracée*
صف	وحيدات الفلقة *Monocotyedon*
الجنس	*Zingiber*
النوع	*Zingber officinale Rosco*

II.3.7. المكونات الكيميائية للزنجبيل

أوضح التحليل الكيميائي للزنجبيل أنه يحتوي على أكثر من 400 مركب مختلف حيث تتواجد أكثر هاته المواد الكيميائية في جذامير الزنجبيل، فاختلاف وتنوع هذه الأخيرة هو ما يعطي للنبات الطعم والرائحة والخصائص العلاجية المميزة للنبات [42] كما هو موضح في الجدول (II.2).

الجدول (2.II): المكونات الكيميائية لجذامير الزنجبيل وخصائصها.

التصنيف الكيميائي	المكونات/المركبات	النسبة المئوية أو الدور
المكونات الأساسية	النشاء (Amidon)	%61
	الدهون والبروتينات	%11
المركبات الكربونية	α-zingiberene, β-sesquiphellandrène, β-bisabolene, β-phellandrene, camphene	مركبات سيسكويتربينية (Sesquiterpéniques) مسؤولة عن الرائحة
الراتنجات الزيتية	Gingerol, Shogaol, Paradol, Zingerone	مسؤولة عن الطعم اللاذع والخصائص العلاجية
الفلافونويدات والأحماض الفينولية	Quercétine, Rutine, Fisétine, Morine, Acide gallique, Acide férulique, Acide vanillique	مضادات أكسدة قوية
الفيتامينات	Vit C (Ascorbique), Vit B1, Vit B5, Vit B6, Vit B9 (Acide folique)	دعم الوظائف الحيوية
المعادن	الكالسيوم (Ca)، المغنيزيوم (Mg)، البوتاسيوم (K)، الزنك (Zn)، الحديد (Fe)	عناصر معدنية أساسية
مكونات أخرى	الألياف، الرطوبة	قوام النبات واستقراره

II.4.7. الأهمية البيولوجية والطبية للزنجبيل

أظهرت الأبحاث العلمية الأخيرة أن الزنجبيل يحتوي على مجموعة واسعة من الخصائص العلاجية بما في ذلك خصائص مضادات الميكروبات و المضادات الحيوية و أيضا تأثيرات مكافحة الأكسدة، بالإضافة إلى قدرته على وقف تكوين المركبات المسببة للالتهابات، والتأثيرات المباشرة التي تساعد على تقليل الالتهابات. علاوة على ذلك، يعتبر الزنجبيل فعالاً أيضاً ضد أنواع معينة من السرطانات، ويعزز الدورة الدموية، ويساهم في تنظيم ضغط الدم والارتفاعات الناتجة عنه، كما أنه يساعد في خفض مستويات الكوليسترول، ويرتبط بمكافحة مشاكل القلب[43].

II.4.7.1. النشاط المضاد للأكسدة

مضادات الأكسدة هي المواد الكيميائية التي تقلل أو تمنع الإجهاد ولها القدرة على مواجهة الآثار الضارة للجذور الحرة في الأنسجة.ومن المعروف أن زيادة إنتاج الجذور الحرة، بما في ذلك أنواع الأكسجين التفاعلية، تسهم بشكل كبير في ظهور العديد من الأمراض المزمنة. وقد أظهرت الأبحاث أن مجموعة متنوعة من المواد الطبيعية تحتوي على خصائص مضادة للأكسدة، مثل الخضروات والفواكه والزهور القابلة للأكل، بالإضافة إلى الحبوب والنباتات الطبية والمستخلصات العشبية.من بين هذه المواد، يُعتبر الزنجبيل من أكبر المصادر التي أظهرت الدراسات أنه يمتلك نشاطا عاليا لمكافحة الأكسدة[45].

ومن المعروف أن الزنجبيل يحتوي على مركب gingerol الذي يساهم في تقليل الإجهاد التأكسدي من خلال تنشيط إنزيمات مثل glutathione peroxidase،catalase، dismutase ، بالإضافة إلى نشاط الجلوتاثيون ويعتقد أنه يوفر حماية من السرطان، تصلب الشرايين، أمراض القلب، والعديد من الحالات المرضية الأخرى. تم التعرف على نحو 40 مركباً يمتاز بخصائص مضادة للأكسدة في الزنجبيل بفضل هذه المركبات، أظهر الزنجبيل قدرة وقائية ضد السموم والتهديدات مثل carbon–

tetrachloride كما أنه يمكن أن يحمي المادة الوراثية من الأضرار الناتجة عن التفاعل مع lipopolysaccharide في الفئران [46] .

II.2.4.7. النشاط المضاد للالتهابات

يثبط الزنجبيل تخليق البروستاجالاندين من خلال تثبيط انزيمات cyclooxygenase-1 و cyclooxygenase-2كما يثبط أيضا التخليق الحيوي لليوكوترين عن طريق تثبيط إنزيمlipoxygenase-5هذه الخاصية الدوائية تميز الزنجبيل من العقاقير غير الستيرويدية المضادة للالتهابات[41].

II.3.4.7. مضاد للتقرح

أثبتت العديد من الدراسات أن الزنجبيل عامل مضاد للخلايا ومضاد للتقرح، حيث أنالمكونات الرئيسية المضادة للقرحة الموجودة في الزنجبيل هي; acide gingésulfonique، bêtabisabolène ، ging glycoproteins A, B et C6gingerol،6-shogoal، beta-sesquiphellandrène، curcumin، gingésul، acide fonique المضادة للقرحة وacide gingésulfonique. تحمي هذه المكونات الغشاء المخاطي في المعدة من الكحول والأدوية غير الستيرويدية المضادة لالتهابات وحمض الهيدروكلوريك[46] .

الخاتمة

المستخلصات النباتية الصديقة للبيئة هي بديل فعال للطرق الكيميائية والفيزيائية المستخدمة في تصنيع الجسيمات النانوية، وفي الآونة الأخيرة، أصبح التخليق الأخضر للجسيمات النانوية أحد المجالات

الناشئة والمتنامية في تقنية النانو (Nanotechnology) وتمتلك تقنية النانو القدرة على إحداث تحولات كبيرة في العديد من التخصصات العلمية نظراً لخصائص المواد على مستوى الحجم والشكل النانوي.

الفصل الثالث:

الملوثات العضوية

ومعالجتها بالتحلل الضوئي

الفصل الثالث: الملوثات العضوية ومعالجتها بالتحلل الضوئي

تعتبر الملوثات العضوية من أكبر المشاكل البيئية انتشارا خاصة في المياه وذلك بسبب صعوبة تحللها واحتوائها على مواد سامة قد تشكل خطرا على البيئة والإنسان. و مع تزايد نسبة هذه الملوثات أصبح من الضروري البحث عن طرق فعالة للتخلص منها. يعد التحلل الضوئي من بين التقنيات الحديثة الفعالة في تفكيك هذه المركبات وتحويلها إلى مواد أقل ضررا. في هذا الفصل سيتم التعرف على الملوثات العضوية وخصائصها بالإضافة إلى دراسة مبدأ التحلل الضوئي كطريقة لمعالجتها. مع التطرق إلى العوامل التي تؤثر على كفاءة هذه العملية.

III.1. ملوثات المياه

تُعرف ملوثات المياه بأنها أي مواد فيزيائية، كيميائية، بيولوجية، أو حتى إشعاعية تؤدي إلى حدوث تغيرات في خصائص الماء (اللون، الطعم، الرائحة) بحيث يصبح غير صالحا للاستخدامات المختلفة، سوآءا الشرب، الصناعة، أو الزراعة، كما أنها تؤثر سلبا على التوازن البيئي والكائنات الحية [47].

تصنف ملوثات المياه الى ثلاث فئات رئيسية، هي الملوثات العضوية، الملوثات غير العضوية، والملوثات الميكروبية وذلك حسب طبيعتها الكيميائية، ومصدرها وتأثيرها على البيئة والصحة[48].

- **الملوثات العضوية:** هي مركبات تحتوي على الكربون مثل الأصباغ الصناعية، المبيدات وبقايا الأدوية، وتتميز بقدرتها على البقاء لفترات طويلة في الوسط المائي. تتميز هذه الملوثات بثباتها الكيميائي ومقاومتها للتحلل مما يؤدي الى صعوبة إزالتها بالطرق التقليدية وإمكانية تراكمها في البيئة.

❖ **الملوثات غير العضوية:** تشمل المعادن الثقيلة مثل الرصاص والزئبق والكادميوم، والتي تتميز بسميتها العالية حتى عند تراكيز منخفضة، وقدرتها على التراكم في الأنسجة الحيوية، مسببة آثارا صحية خطيرة [49].

❖ **الملوثات الميكروبية:** هي الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا، والفيروسات والطفيليات والتي تنتقل غالبا عبر المياه الملوثة أو غير المعالجة، وتشكل خطرا صحيا مباشرا بسبب قدرتها على التسبب في أمراض معدية خطيرة[50].

III.1.1. الملوثات العضوية المستهدفة

III.1.1.1. الأصباغ الصناعية

تعد الأصباغ الصناعية ملوثات عضوية تستخدم بكثرة في الصناعات النسيجية وتصل إلى المياه بكميات كبيرة نتيجة عدم تثبيتها بالكامل أثناء عمليات الصباغة، تتميز هذه الأصباغ بتركيب كيميائي مستقر يجعلها مقاومة للتحلل مما يؤدي إلى صعوبة التخلص منها باستخدام الطرق التقليدية واستمرار وجودها في البيئة المائية [51]. ومن بين الأصباغ الشائعة صبغة أخضر البروموكريسول والتي تعد من الملوثات العضوية التي يصعب التخلص منها كما قد تؤثر سلبا على جودة المياه مما يستدعي معالجتها باستخدام تقنيات فعالة [52] .

III.1.1.2. الملوثات الصيدلانية

تعتبر الملوثات الصيدلانية من الملوثات العضوية الناشئة التي تدخل إلى البيئة المائية نتيجة الاستهلاك الواسع للأدوية البشرية والبيطرية حيث لا يتم تحلل جزء كبير منها بشكل كامل أثناء المرور عبر محطات المعالجة التقليدية مما يؤدي إلى وصولها إلى المياه السطحية والجوفية [53]. تتميز هذه

المركبات بقدرتها على الانتقال والاستمرار في الأنظمة المائية لفترات طويلة نظرا لخصائصها الكيميائية التي تجعلها مقاومة للتحلل البيولوجي والفيزيائي مما يزيد من احتمال تراكمها في البيئة [54].

III.2.1. الآثار الصحية والبيئية للملوثات العضوية

من أبرز خصائص الملوثات العضوية أنها لا تتحل بسهولة في الوسط المائي وذلك بسبب استقرار بنيتها الكيميائية مما يسمح لها بالبقاء لفترات طويلة داخل البيئة والانتشار في مختلف الأنظمة البيئية. هذا الثبات يجعل من الصعب التخلص من هذه المركبات باستخدام طرق المعالجة التقليدية وهو ما يؤدي تدريجيا إلى تراكمها مع مرور الوقت وهذا ما يؤثر سلبا على الكائنات الحية من خلال التأثير على وظائفها الحيوية عند التعرض المستمر لها حتى بتركيزات منخفضة [55].

III.2. طرق معالجة المياه والتقنيات الحديثة

مع تزايد تواجد الملوثات في المياه أصبح من الضروري إيجاد حلول فعالة لمعالجتها ورغم استخدام الطرق التقليدية إلا أن فعاليتها تبقى محدودة مما أدى إلى ظهور تقنيات حديثة تعتمد على تفكيك الملوثات وتحويلها إلى مركبات أقل ضررا [56].

III.2.1. الطرق التقليدية لتنقية المياه

يشهد العالم في السنوات الأخيرة تطورا صناعيا كبيرا يزامن هذا التطور تلوثا بيئيا نتيجة لهذه المخلفات الصناعية خاصة في الوسط المائي حيث تعد مياه الصرف من أهم مصادر هذا التلوث لاحتوائها على ملوثات متنوعة مثل الأصباغ والزيوت والمعادن الثقيلة التي تعرف بسميتها العالية. ولقد أثبتت احصائيات عالمية خطورة الوضع حيث يفتقر حوالي 2.2 مليار شخص إلى مياه شرب صحية كما

يعاني 653 مليون شخص من نقص مرافق النظافة الأساسية. وأمام هذه التحديات يلجأ العالم إلى اعتماد عدة طرق لتحسين جودة المياه وتقليل التلوث منها الترشيح، الترسيب و الامتزاز [56].

- **الترشيح** : يعتبر الترشيح من أهم العمليات المعتمدة في تنقية المياه من الجسيمات الصلبة العالقة في الماء وهو آلية فيزيائية حيث يمر الماء عبر وسط مسامي يسمح هذا الوسط بمرور السائل مع احتجاز الجسيمات غير المرغوب فيها تهدف هذه العملية إلى خفض العكارة وإزالة الكائنات الحية الدقيقة والجسيمات الصغيرة [57].
- **الترسيب** : هو عملية فيزيائية–كيميائية يتم فيها تحويل أيونات المعادن الذائبة في مياه الصرف إلى جسيمات صلبة تترسب عن طريق إضافة مواد كيميائية مناسبة [58].
- **الامتزاز**: يعد تقنية بسيطة وفعالة من حيث التكلفة لمعالجة المياه وتعتبر طريقة صديقة للبيئة مقارنة ببعض الطرق الأخرى ومع ذلك ماتزال بحاجة إلى مزيد من البحث والتطوير وتحسين التطبيق العلمي لتوسيع استخدامه [59].

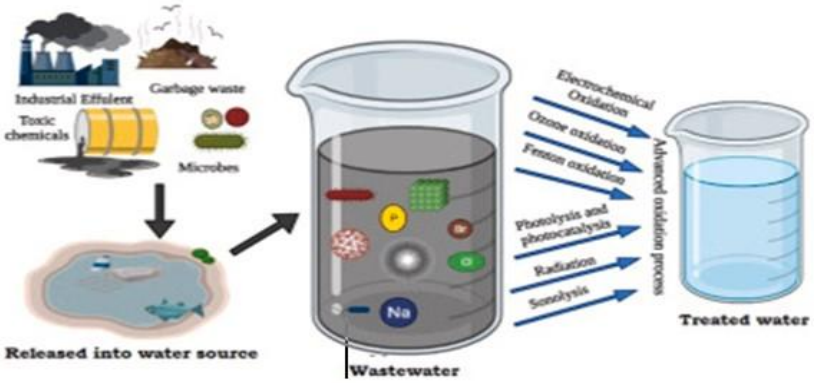
على الرغم من استعمال الطرق التقليدية للتنقية، لإزالة المعادن الثقيلة إلا انها تعاني من عدة عيوب فهي تحتاج مواد كيميائية قد تكون ضارة بالبيئة وصحة الإنسان، إضافة إلى ذلك تتأثر فعاليتها بدرجة الحموضة مما يؤدي إلى انخفاض كفاءتها عند تغير الظروف كما أنها لا تكون دقيقة في استهداف نوع معين من المعادن وقد تصبح مكلفة وصعبة التطبيق على نطاق واسع [56].

III.2.2.التقنيات الحديثة لتفكيك الملوثات

يتم استخدام مختلف الطرق التقليدية والحديثة غير أن التقليدية منها تبقى محدودة لذلك يتم التوجه نحو استبدالها بأخرى حديثة أكثر كفاءة وتعتمد على آليات متقدمة لتفكيك الملوثات.

III.2.2.1. مفهوم التفكيك الكيميائي للملوثات

يعرف التفكيك الكيميائي للملوثات على أنه عملية تحويل المواد الملوثة داخل الماء إلى مركبات بسيطة وأقل ضررا بدلا من إزالتها من الوسط المائي. حيث تتم هذه العملية من خلال تفاعلات كيميائية نشطة يتم فيها إنتاج مواد شديدة التفاعل مع الملوثات تعرف بالجذور الحرة (مثل جذر الهيدروكسيل OH^-) تقوم هذه الجذور بتكسير الروابط الكيميائية للملوثات مما يؤدي إلى تفكيكها تدريجيا. وتشمل هذه العملية عدة تقنيات حديثة مثل الأكسدة بالأوزون والتحليل الضوئي وغيرها من التقنيات [60].



الشكل (III.1): صورة تمثل تقنيات التفكيك الكيميائي.

III.2.2.2. التحلل الضوئي المحفز (Photocatalysis)

المحفز الضوئي هو مادة تنشط بتعرضها للضوء تعتبر من الحلول الواعدة في تنقية ومعالجة الماء والهواء. عند امتصاص هذه المواد للضوء يتم توليد إلكترونات وفجوات على سطحها مما يؤدي إلى تكوين الجذور الحرة والتي بدورها تؤكسد الملوثات العضوية وتحولها إلى مركبات أقل ضررا. ومن أكثر هذه المحفزات استخداما ZnO, TiO_2 [61].

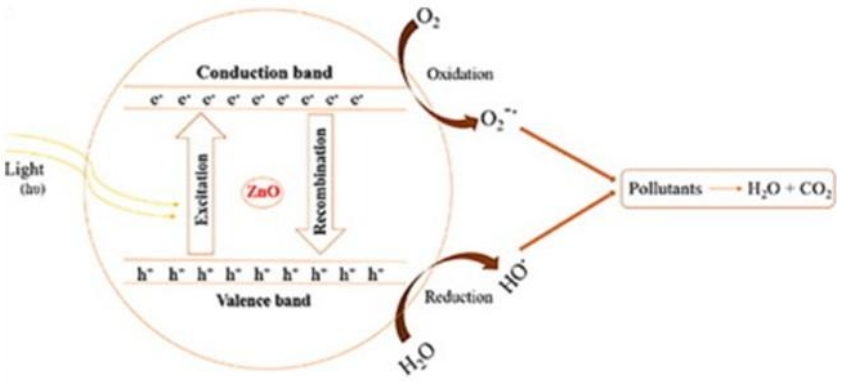
تتميز التقنيات الحديثة لتفكيك الملوثات بقدرتها على تحقيق التمعدن (Minéralisations) والذي يعرف بتحويل الملوثات بما في ذلك المركبات غير القابلة للتحلل إلى مواد بسيطة نتيجة لتفاعل

الأكسدة [62]. و تتمثل هذه المركبات البسيطة في الماء وثاني أكسيد الكربون بالإضافة إلى بعض الأملاح غير العضوية مما يدل على إزالة فعالة للملوثات من الوسط المائي [63].

III.3.2. خصائص أكسيد الزنك (ZnO) كمحفز ضوئي مثالي

يصنف أكسيد الزنك من ضمن المركبات غير العضوية يظهر على شكل مادة بيضاء يتكون من عنصر الزنك المرتبط بالأكسجين تقدر كتلته المولية بـ 81.37غ / المول وكثافته 5.606غ/سم^3 إضافة إلى درجة انصهار عالية تصل إلى 2248 كلفن مما يعكس استقراره الكيميائي والحراري[64].

يتميز بفجوة نطاق واسعة تقدر بـ 3.37 إلكترون فولط وطاقة ربط 60 مل إلكترون فولط كما يتميز بتكلفته المنخفضة وانعدام سميته. أكدت العديد من التجارب أن أكسيد الزنك يبدي كفاءة عالية في عمليات التحلل الضوئي مقارنة ببعض المواد الأخرى مثل ثاني أكيد التيتانيوم وأكسيد النحاس حيث حقق التحلل الكامل للأصباغ الصناعية ونسبة عالية لإزالة المواد الصيدلانية قدرت بـ 98% هذا ما يجعله خيارا مثاليا في تطبيقات معالجة المياه وإزالة الملوثات بالبيئة [65].



الشكل (2.III): تحلل الملوثات العضوية بواسطة التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك [65].

III.3. آلية التحلل الضوئي والعوامل المؤثرة

III.3.1. ميكانيكية التفاعل

III.3.1.1. طريقة امتصاص نانو أكسيد الزنك الضوء لتوليد الجذور الحرة (OH)

تعتمد آلية التحفيز الضوئي على امتصاص أكسيد الزنك النانوي لفوتونات ذات طاقة تساوي أو تفوق فجوة نطاقه (BG) وهذا ما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ (VB) إلى نطاق التوصيل (CB) فتكون أزواج إلكترون فجوة (e^-/h^+). تنتقل هذه الشحنات إلى سطح المحفز ثم تقوم الفجوات (h^+) بأكسدة الماء وأيونات الهيدروكسيد لتكوين جذور الهيدروكسيل ($^{\cdot}OH$) بينما تختزل الإلكترونات (e^-) الأكسجين لتكوين جذور بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) والتي تقوم بدورها بتفكيك الملوثات وتحويلها إلى مركبات غير ضارة مثل ثاني أكسيد الكربون والماء[66].

III.3.1.2. دور الجسيمات المركبة في تسريع عملية التفكيك

أثبتت الدراسات الحديثة أن الجسيمات المركبة النانوية مثل الجرافين تحسن بشكل كبير أداء التحفيز الضوئي من خلال فصل الشحنات ويقلل إعادة اتحادها إضافة إلى تحسين نقل الإلكترونات كما تساهم في تحسين امتصاص الضوء وزيادة امتزاز المواد المتفاعلة إضافة إلى الدعم الهيكلي مما يزيد في كفاءة التفاعلات [67].

III.3.2. العوامل المؤثرة على كفاءة المعالجة

- ✓ **تأثير درجة الحموضة(pH):**

تؤثر درجة الحموضة على كفاءة التحفيز الضوئي بحيث تتغير الشحنة السطحية للمحفز على حسب تعديل قيمة الpH يؤدي هذا التغيير في الشحنة إلى تغيير طبيعة التفاعل بين سطح المحفز

والملوثات حيث تحدد حدوث التجاذب أو التنافر بينهما مما ينعكس على سرعة التفاعل. ويرتبط هذا بنوع المحفز المستخدم وطبيعة الملوثات العضوية المستهدفة فلا يوجد رقم هيدروجيني ثابت لكل الحالات [68].

✓ **تأثير تركيز الملوث وكمية المادة النانوية المستخدمة**

تؤثر زيادة تركيز الملوثات العضوية سلبيا على عملية التحلل الضوئي لأنها تؤدي إلى تشبع سطح المادة النانوية المحفزة فيسبب حجب الضوء عن سطح المحفز وبالتالي انخفاض تكوين الجذور الحرة وهو ما يعكس تراجع نسبة تحلل الملوثات [69]. كما تظهر الدراسات أن زيادة جرعة المحفز الضوئي لا تؤدي دائما نتائج إيجابية في تحسين كفاءة التحلل إذ لوحظ تكتل جزيئات المادة النانوية عند التراكيز العالية فينتج عن هذا التكتل نقص المساحة السطحية وضعف امتصاص الضوء وعليه فإن تحقيق التوازن بين تركيز الملوث وجرعة المحفز يعد عاملا أساسيا لفعالية عملية التحلل الضوئي [68].

✓ **تأثير زمن التعرض ونوع الإضاءة**

تعد الأشعة فوق البنفسجية أكثر فعالية في تنشيط المحفزات مقارنة بالضوء المرئي رغم إمكانية امتصاصه لأن ضوء الشمس يحتوي على نسبة منخفضة من فوتونات الأشعة فوق البنفسجية (36%) مقارنة بالضوء المرئي الذي يشكل 45% من الضوء الشمسي [70]. ومن جهة أخرى يزداد معدل تحلل الملوثات بزيادة مدة التعرض للإشعاع إذ يتيح الزمن الأطول إنتاج كمية كبيرة من الأنواع التفاعلية [69].

خاتمة

أظهر هذا الفصل مدى خطورة الملوثات العضوية وخصائصها السامة خصوصا في المياه. كما تم التطرق إلى تقنية التحلل الضوئي كأفضل طريقة حديثة فعالة في معالجتها وذلك بتفكيكها إلى مركبات غير ضارة مع التطرق إلى أكسيد الزنك (ZnO) كمحفز ضوئي مهم. مع إبراز أهم العوامل التي تؤثر على كفاءة هذه العملية.

الجزء الثاني:

الدراسة التطبيقية

الفصل الأول:

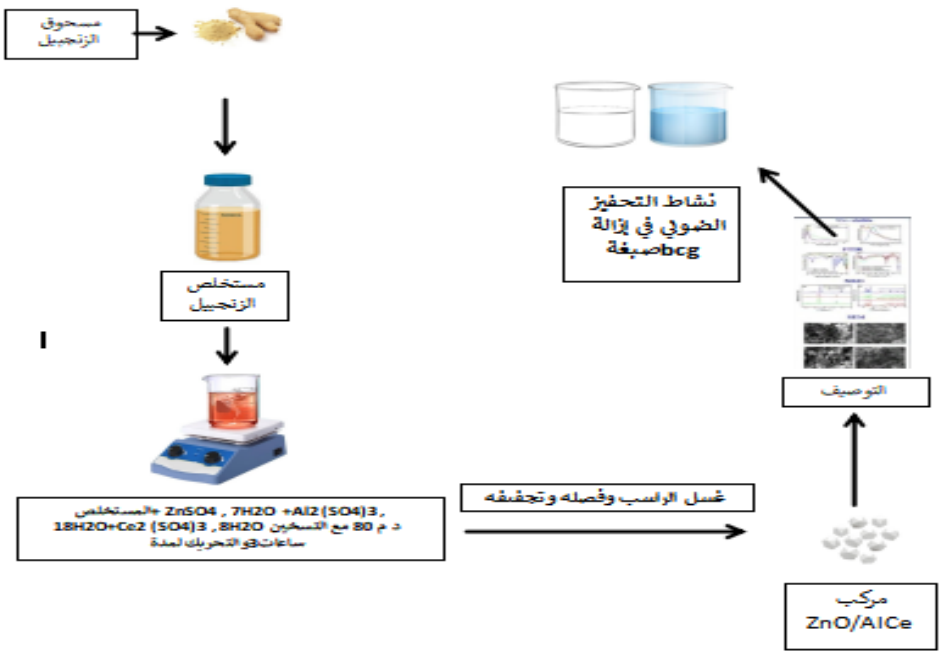
التخليق والتوصيف

الفصل الأول: التخليق والتوصيف

تحظى المستخلصات النباتية والنباتات الحية باهتمام متزايد كبديل عملي للطرق الكيميائية والفيزيائية، ويُعد تخليق الجسيمات النانوية المعدنية باستخدام المستخلصات النباتية فعالًا من حيث التكلفة المنخفضة، وبالتالي يمكن استخدامه كبديل اقتصادي وقيم لإنتاج الجسيمات النانوية المعدنية على نطاق واسع.

الهدف من تخليق الجسيمات النانوية هو تحقيق تحسينات بيئية فعّالة. لذا يعتبر استخدام المستخلص النباتي لإنتاج جزيئات أكسيد الزنك خطوة ضرورية ومهمة. الاستفادة من الموارد الطبيعية لتصنيع الجسيمات النانوية تلعب دورًا بارزًا في تقليل الاعتماد على الكواشف السامة، مما يجعل هذه الطريقة أكثر استدامة وصديقة للبيئة.

يهدف هذا الفصل إلى تقديم طريقة بسيطة لتوليف مركبين ZnO و Ce/Al co-doped ZnO باستخدام مستخلص الزنجبيل بالإضافة إلى توضيح الظروف التجريبية المستخدمة في هذه الدراسة. كما يتم عرض تقنيات التوصيف المستخدمة لتأكيد طبيعة العينات الناتجة عن التوليف الأخضر ودراسة فعاليته ضد إزالة الصبغة.



الشكل (1.I): مخطط يمثل ملخص عام للفصل.

1.I.تخليق وتوصيف الجسيمات النانوية

1.1.I. المواد والطرق

تم انجاز هذا العمل في مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر بولاية الوادي.

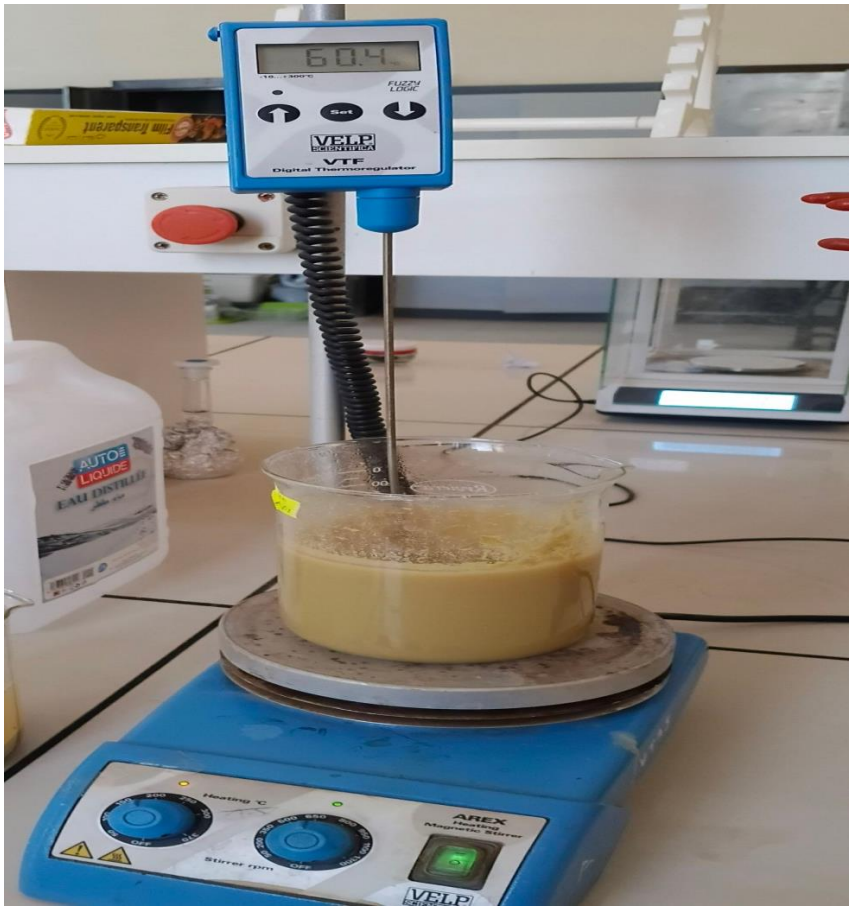
1.1.1.I. المواد

مسحوق الزنجبيل، خلات الزنك($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$)، هيدروكسيد الصوديوم($NaOH,98\%$)، كبريتات الزنك ($ZnSO_4, 7H_2O$)، كبريتات الألمنيوم ($Al_2(SO_4)_3,18H_2O$) ، كبريتات السيريوم ($Ce_2(SO_4)_3, 8H_2O$).

جميع هذه المواد تم الحصول عليها من المخبر البيداغوجي بكلية التكنولوجيا من إنتاج شركة (BIOCHEM Chermopharm).

2.1.1.I. تحضير المستخلص

تم جلب مسحوق الزنجبيل، ثم وزن 100غ منه ووضعه في بيشر ثم غمره بـ 1000 مل من الماء المقطر وتركه على صفيحة تسخين لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة 60 c° مع التحريك المستمر، بعد ذلك تم ترشيحه بواسطة جهاز الترشيح تحت الفراغ Filtration sous vide، ثم استخدم هذا المستخلص المائي لتحضير جسيمات النانو الشكل (2.I) .

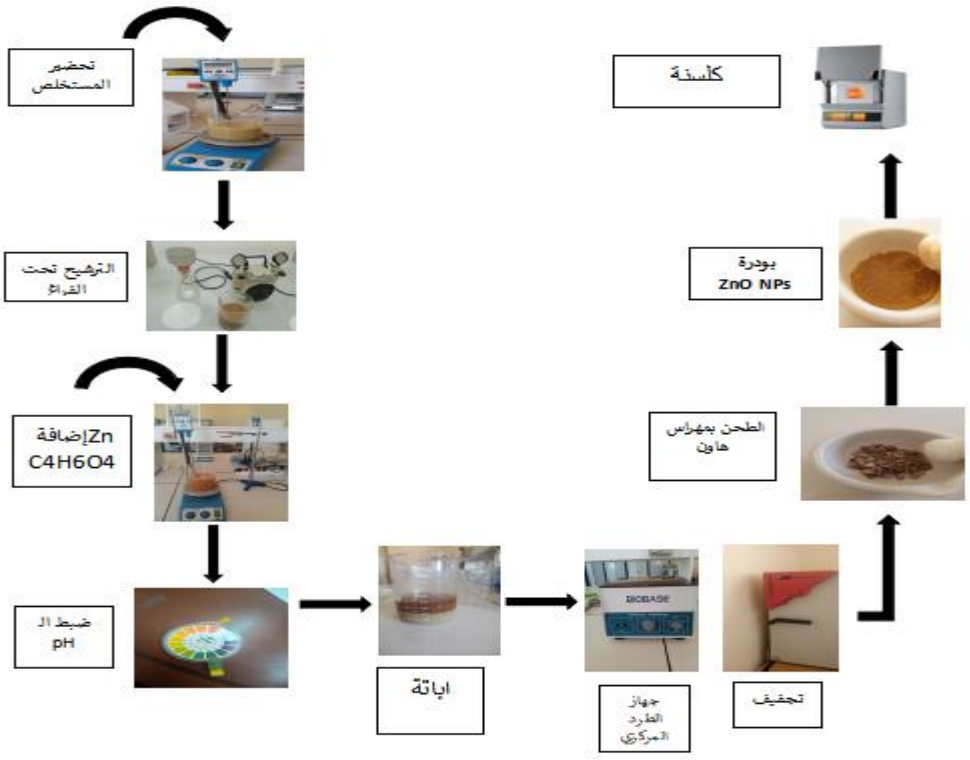


الشكل(2.I): تحضير مستخلص الزنجبيل.

I.3.1.1. تحضير المركبات النانوية

I.1.3.1.1. تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوي ZnO

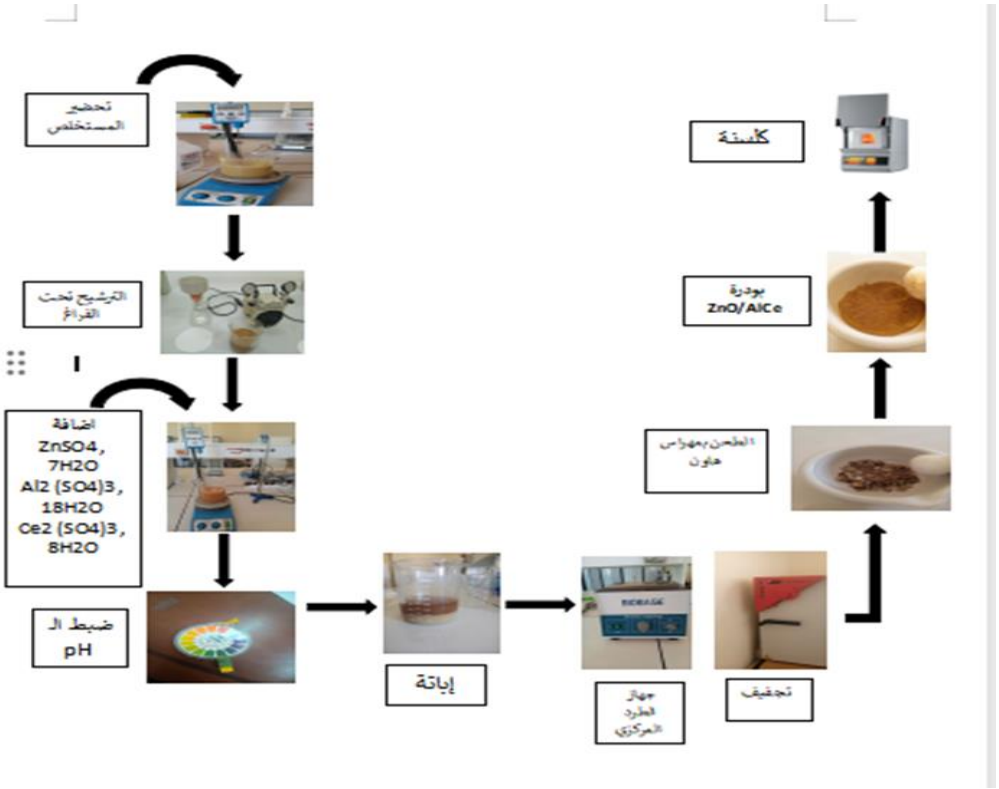
لتحضير مركب النانو ZnO أضيف 7.68 g من خلات الزنك($Zn(CH_3COO)_2 2H_2O$) ، إلى مستخلص الزنجبيل المحضر سابقا، تم تسخين الخليط عند درجة حرارة 80 c° مع التحريك المستمر مدة 3 ساعات، مع تعديل الـ pH بإضافة قطرات من محلول NaOH (2مولاري) حتى يصبح في المجال [8 ، 9]، تم التخلص من الجزء العلوي أما الجزء السفلي وضع في أنابيب ثم استخدم جهاز الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة في الدقيقة لمدة 10 د لفصل الراسب الناتج. وغسله 6 مرات بالماء المقطر، ثم تجفيفه في فرن عند درجة حرارة 80 °م ، بعدها طحنت العينة وتم تكليسها في فرن تحت درجة حرارة 500°م لمدة 4 ساعات لإزالة جميع المخلفات العضوية، فتم الحصول على مسحوقZnO NPs، يمثل الشكل (3.I) عملية تخليقه.



الشكل (3.I) : مخطط يوضح مراحل التخليق الاخضر لجسيمات النانوZnO .

2.3.1.1.I. تحضير المركب النانوي Ce/Al co-doped ZnO

لتحضير مركب النانو ZnO Ce/Al co-doped أضيف 8.64غ من $7H_2O$, $ZnSO_4$ مع 0,396 غ من $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ و0,6غ من $Ce_2(SO_4)_3, 8H_2O$ إلى مستخلص الزنجبيل المحضر سابقا. تم تسخين الخليط عند درجة حرارة 80° م مع التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات مع إضافة قطرات من NaOH (2مولاري) لضبط الوظيفة الحمضية، بعد ذلك استخدم جهاز الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة في الدقيقة لمدة 10 د لفصل الراسب الناتج، وغسله6 مرات بالماء المقطر، ثم تجفيفه في فرن عند درجة حرارة 80 °م ، بعدها تم طحن وتكليس العينة في فرن تحت درجة حرارة 500°م مدة 4 ساعات لإزالة جميع المخلفات العضوية وتم الحصول في النهاية على مسحوق Ce/Al co-doped ZnO كما يوضحه الشكل (4.I).



الشكل (4.I): يمثل الشكل مخطط لعملية تخليق أكسيد الزنك المطعم Ce/Al co-doped ZnOانطلاقا من مستخلص الزنجبيل .

I.2.1. تقنيات التوصيف

I.2.1.1. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية

- **حيود الاشعة السينيةX-ray diffraction (XRD)**

تُعد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) من أهم التقنيات المستخدمة لدراسة البنية البلورية للجسيمات النانوية المعدنية. وتمتاز الأشعة السينية بقدرتها على اختراق المواد بعمق، مما يتيح الحصول على معلومات دقيقة حول البنية الداخلية للعينة.

تعتمد هذه التقنية على تفاعل إشعاع سيني أحادي اللون وقصير الطول الموجي مع المستويات الشبكية في البلورة. فعند سقوط الأشعة السينية على هذه المستويات، تتشتت نتيجة تفاعلها مع السحب الإلكترونية للذرات. وينعكس جزء من هذه الأشعة من مستويات مختلفة تفصل بينها مسافات منتظمة تُعرف بالمسافات الشبكية، والتي تعتمد على طبيعة المادة [71] .

ينتج عن هذا التشتت تداخل بين الأشعة المنعكسة، فقد يكون التداخل بنّاءً في بعض الاتجاهات، مما يؤدي إلى ظهور قمم حيود مميزة، أو هدّامًا في اتجاهات أخرى، فلا تُلاحظ شدة إشعاعية. وتمثل قمم الحيود دليلاً على وجود بنية بلورية منتظمة في العينة.

في حالة المواد غير المتبلورة، لا تظهر قمم حيود واضحة، مما يحد من إمكانية استخدام هذه التقنية في توصيفها. كما أن اتساع قمم الحيود في نمط XRD يُعد مؤشرًا على صِغر حجم البلورات، ويُستخدم عادةً للدلالة على تكوّن الجسيمات في نطاق النانو [72] .

الشكل (5.I): جهاز الأشعة السينية[72] .

2.2.1.I. الخصائص البصرية

- **مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية**

تُعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV-Vis) من التقنيات الطيفية المهمة لدراسة أطياف الامتصاص في المركبات الكيميائية، سواء في المحاليل أو في الحالة الصلبة. وتعتمد هذه التقنية على قياس امتصاص المادة للإشعاع الكهرومغناطيسي ضمن هذا المجال الطيفي.

ينتج عن امتصاص الطاقة انتقال الإلكترونات من الحالة الأساسية إلى حالات إلكترونية مثارة، غالبًا إلى الحالة المفردة المثارة الأولى، ويعكس هذا الانتقال طبيعة البنية الإلكترونية للمركب [73] .

يغطي نطاق الأشعة فوق البنفسجية–المرئية مجالًا طاقيًا يتراوح بين 1.5 و6.2 إلكترون فولت، وهو ما يقابل أطوالًا موجية تقع بين 200 و900 نانومتر. وتُستخدم هذه التقنية على نطاق واسع في دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات، وتحديد تراكيزها، ومتابعة التغيرات التي تطرأ عليها أثناء التفاعلات الكيميائية[74] .

- **مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR**

الأشعة تحت الحمراء هي نوع من الموجات الكهرومغناطيسية الحرارية التي تنبعث من الأجسام نتيجة حرارتها. وعند امتصاص هذه الأشعة بواسطة المادة، تتحول طاقتها إلى حرارة، إذ تؤدي إلى زيادة الحركة الاهتزازية لذرات وجزيئات المادة، مما يسبب ارتفاع درجة حرارتها[75] .

تقع الأشعة تحت الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي بعد الضوء المرئي مباشرة وقبل الموجات الدقيقة. وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية حسب طاقتها أو عددها الموجي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة :تمتد تقريبًا من 12000 إلى 4000 سم$^{-1}$، وتؤثر على الحركات الاهتزازية والدورانية للجزيئات معًا .
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى :تمتد من 4000 إلى 200 سم$^{-1}$، وهي الأكثر استخدامًا في التحليل الكيميائي، خاصة في التعرف على المجموعات الفعالة في المركبات .
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة :تمتد من 200 إلى 10 سم$^{-1}$، وترتبط بالحركات الدورانية والاهتزازات منخفضة الطاقة .

تعتمد مطيافية الأشعة تحت الحمراء على مبدأ امتصاص الجزيئات للطاقة، حيث تمتلك الجزيئات طاقة اهتزازية على مستويات محددة. وعندما تتساوى طاقة الأشعة الساقطة مع الفرق بين مستويين طاقيين في الجزيء، يحدث الامتصاص، فينتقل الجزيء من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة، وتتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزازية.

ويشترط لحدوث هذا الامتصاص أن يصاحبه تغير في العزم ثنائي القطب للجزيء، وهو ما يسمح باستخدام هذه التقنية في التعرف على تركيب المركبات الكيميائية وتحديد المجموعات الفعالة فيها [76] .

2.I. دراسة فعالية التحفيز الضوئي للصبغة

1.2.I. المواد

في هذه الدراسة تم استخدام صبغة أخضر البروموكريسول Bromocresol Green ذات الصيغة الكيميائية($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$) ، بالإضافة إلى الماء المقطر كمذيب.

2.2.I. طريقة العمل

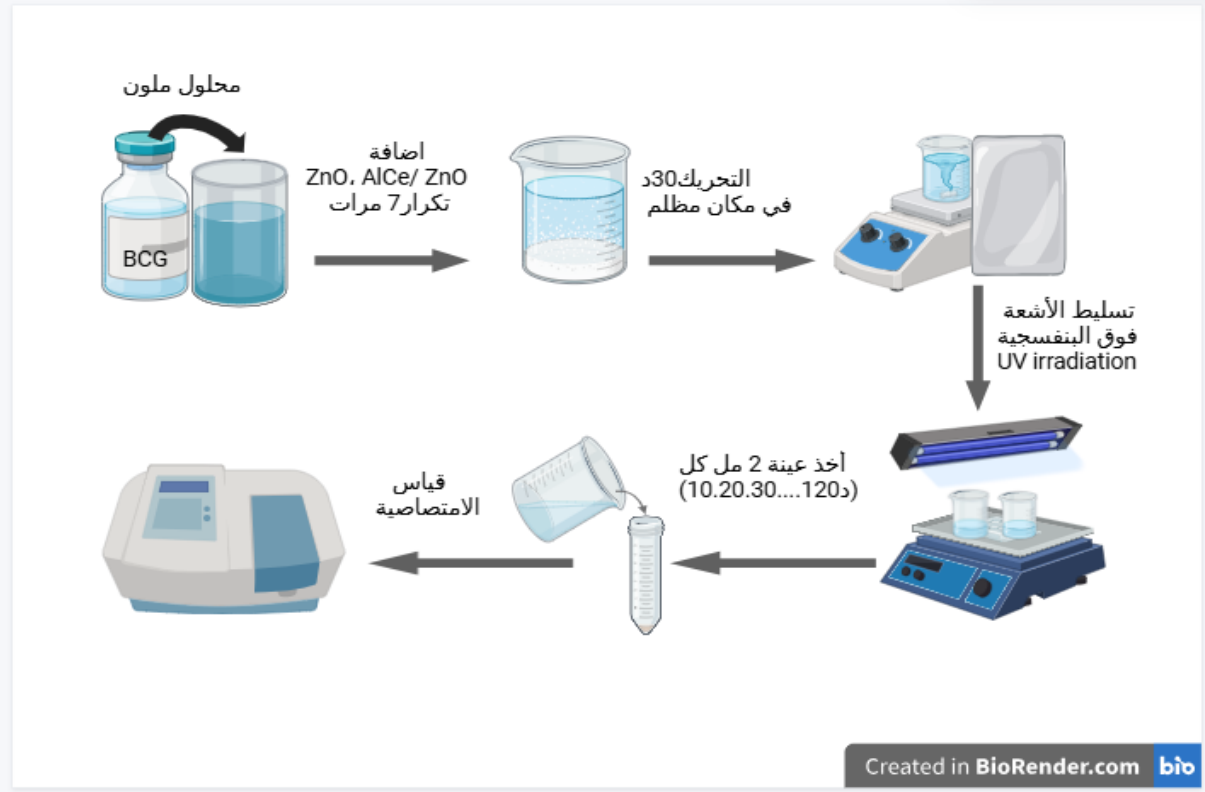
تحضير الوسط الملوث: يتم تحضير الوسط الملوث من خلال اذابة 30ملغ من أخضر بروموكريسول($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$) في 300 مل من الماء المقطر أي بتركيز 10 ppm.

إزالة صبغة أخضر البروموكريسول من المحاليل المائية: في بيشرين تم وضع 10ملل من محلول أخضر البروموكريسول المحضر سابقا في كل واحد على حدا ثم إضافة 10 ملغ من Ce/Al codoped ZnO و ZnO-NPs على التوالي قمنا بتكرار هذه العملية 7مرات، وُضعت البياشر في مكان مظلم لمدة 30 دقيقة مع التحريك المستمر، بعد ذلك تم وضع البياشر على صفيحة تحريك مع تسليط مصباح الأشعة فوق البنفسجية في الأوقات الزمنية التالية (10د–20د–30د–40د–60د–90د–120د). استخدم الطرد المركزي لعينات المحلول لترسيب مركب النانو وايقاف عملية التحفيز الضوئي ونقوم بأخذ 2مل ونقرأ امتصاصيتها بواسطة جهاز UV vis.يتم الحصول على كفاءة ازالة الصبغة (%) باستخدام المعادلة التالية[77] .

$$\%\, degradation = \frac{A0 - A(t)}{A0\ *} \times\ 100$$

A_0: الامتصاص الأولي للمحلول

$A_{(t)}$: الامتصاص النهائي للمحلول



الشكل (6.I): البروتوكول التجريبي لدراسة كفاءة إزالة الصبغة تحت الاشعة فوق البنفسجية بواسطة جسيمات النانو.

الفصل الثاني:

النتائج والمناقشة

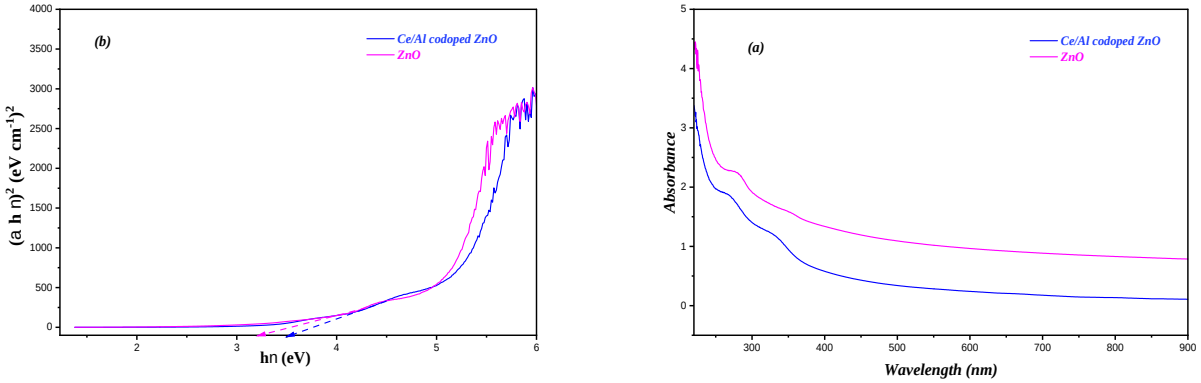
الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

II.1. توصيف المركبات النانوية ZnO و Ce/Al co-doped ZnO

II.1. 1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية

تمت دراسة الخصائص البصرية للمركبات النانوية المحضّرة باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis) من نوع (UV-1800 Shimadzu) ، العامل في مجال الأطوال الموجية الممتد بين 200 و 900 نانومتر. وتُعد هذه التقنية من أكثر التقنيات استخداماً في توصيف المواد النانوية، لما توفره من معلومات حول سلوك الامتصاص الإلكتروني وفجوة الطاقة البصرية.

يوضح الشكل (II.1) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة باستخدام مستخلص الزنجبيل (*Zingiber*).



الشكل (II.1): أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة: (a) ذروة الامتصاص القصوى، (b) فجوة النطاق الضوئية المباشرة.

وكما يظهر في الشكل (a.1.II)، سُجلت قمة امتصاص رئيسية عند طول موجي يقارب 340 نانومتر، وهو ما يُعد دليلاً على تكوّن جسيمات أكسيد الزنك النانوية بعد تفاعلها مع المستخلص النباتي، وهو ما يتوافق مع النتائج الواردة في المراجع العلمية [78] . كما أظهر طيف الامتصاص الخاص بالجسيمات النانوية المطعمة بالمزدوج Ce/Al وجود ذروة امتصاص واضحة عند الطول الموجي نفسه تقريباً، مع حدوث تغير طفيف في شدة الامتصاص ، مما يؤكد نجاح عملية التطعيم وتشكّل مركب Ce/Al co-doped ZnO.

يوضح الشكل (b.1.II) تقدير فجوة الطاقة البصرية (Eg) للجسيمات النانوية اعتماداً على علاقة Tauc المبينة في العلاقة (1.II) [79].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg) \qquad (1.II)$$

حيث:

hν: طاقة الفوتون،

Eg: فجوة النطاق البصري للمنتج، وهي ثابت مستقل عن hν.

و لقد تحصلنا على فجوة الطاقة من تقاطع حافة جزء الامتصاص الخطي مع محور الطاقة.

الجدول (1.II) : Eg لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة.

العينة	فجوة النطاق الضوئية المباشرة(eV)
ZnO	3.23
Ce/Al co-doped ZnO	3.48

أظهرت النتائج أن قيم فجوة الطاقة البصرية تراوحت بين 3.23 و3.48 إلكترون فولت، كما هو موضح في الجدول(1.II) .

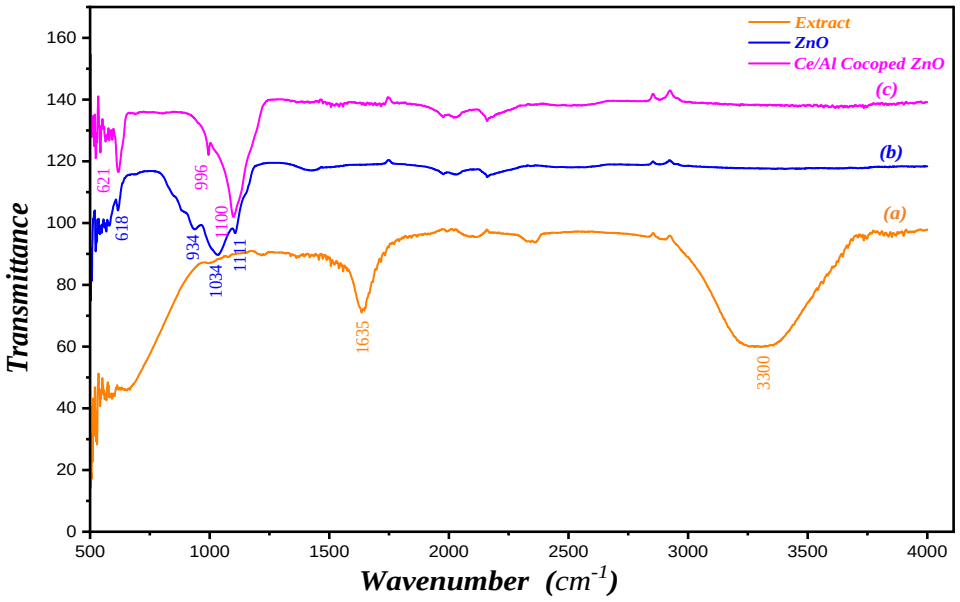
تشير هذه القيم إلى تأثير كل من حجم الجسيمات النانوية وعملية التطعيم على الخواص الإلكترونية للمادة. فقد لوحظ ازدياد قيمة فجوة الطاقة مع تناقص حجم الجسيمات، وهي ظاهرة تُعرف بتأثير الحصر الكمي(Quantum Confinement Effect) ، حيث يؤدي تقليل أبعاد الجسيمات إلى تباعد مستويات الطاقة وزيادة الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. كما يمكن أن تعزى التغيرات المسجلة في قيم فجوة الطاقة إلى التشوهات البنيوية والعيوب البلورية الناتجة عن إدخال أيونات السيريوم والألومنيوم داخل البنية البلورية لأكسيد الزنك.

وبناءً على ذلك، تؤكد نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية نجاح تحضير الجسيمات النانوية وتطعيمها، كما تُظهر إمكانية التحكم في خصائصها البصرية والإلكترونية من خلال تعديل حجم الجسيمات وتركيبها الكيميائي، الأمر الذي يجعلها مرشحة لتطبيقات متعددة في المجالات البصرية والإلكترونية والتحفيز الضوئي [80] .

II.1. 2.التحليل الطيفي FTIR

أُجريت دراسة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) باستخدام مطياف (Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific) ضمن نطاق التردد 500–4000 سم$^{-1}$. و ذلك لتحديد الروابط المختلفة المشاركة في عملية تصنيع مسحوق جسيمات أكسيد الزنك النانوية.

يوضح الشكل (2.II) أطياف FTIR لجسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام مستخلص الزنجبيل (*Zingiber*) .



الشكل (2.II): أطياف FTIR للمستخلص و جسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة:(a) مستخلص الزنجبيل،(b)ZnO، (c) Ce/Al co-doped ZnO

تُظهر نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) ، الموضحة في الشكل (2.II)، الأطياف المميزة لمستخلص الزنجبيل بالإضافة إلى الجسيمات النانوية منZnO و Ce/Al co-doped ZnO و قد كشفت الأطياف عن ظهور عدة حزم امتصاص مميزة تؤكد تكوّن المركبات النانوية ووجود المجموعات الوظيفية المختلفة المشاركة في عملية التخليق الحيوي.

أظهر طيف المستخلص النباتي حزمة امتصاص عريضة عند حوالي 3300 cm^{-1} ، والتي تُعزى إلى اهتزازات التمدد لمجاميع الهيدروكسيل(O–H) ، مما يدل على وجود المركبات الفينولية و الكحولات الطبيعية في المستخلص النباتي [81]. كما ظهرت حزمة امتصاص عند 1635 cm^{-1} تعود إلى اهتزازات روابط C=O و C=C المرتبطة بالمركبات العضوية الفعالة الموجودة في المستخلص، والتي تلعب دوراً مهماً في اختزال الأيونات المعدنية وتثبيت الجسيمات النانوية أثناء عملية التخليق [82]. بالإضافة إلى ذلك، تشير الحزم الواقعة ضمن المجال 1200–1000 cm^{-1} إلى وجود اهتزازات روابط C–O و C–H الخاصة بالكحولات والأحماض الكربوكسيلية، مما يؤكد احتواء المستخلص على مركبات حيوية فعالة قادرة على العمل كعوامل اختزال وتغليف[83] .

بالنسبة لطيف الجسيمات النانوية لـ ZnO، فقد ظهرت حزمة امتصاص مميزة عند 618 cm^{-1} ، والتي تُعزى إلى اهتزازات رابطة Zn–O ، مما يؤكد نجاح تكوّن أكسيد الزنك النانوي [84]. كما ظهرت قمم إضافية عند 934 cm^{-1} و1111 cm^{-1} ، والتي قد ترتبط ببقايا المركبات العضوية الممتصة على سطح الجسيمات النانوية أو بالمجاميع الوظيفية الناتجة عن المستخلص النباتي المستخدم في التحضير [81] .

أما بالنسبة لطيف Ce/Al co-doped ZnO، فقد لوحظ ظهور قمم امتصاص عند cm^{-1} 621 ، 996 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} وتُعزى الحزمة الواقعة عند حوالي cm^{-1} 621 إلى التداخل بين اهتزازات روابط Zn–O ، Ce–O و Al–O، مما يدل على نجاح عملية التطعيم المشترك بعنصري السيريوم والألمنيوم داخل الشبكة البلورية لـ ZnO [85]. كما يشير الانزياح الطفيف في مواضع الحزم مقارنة بعينة ZnO النقية إلى حدوث تغيرات في البيئة الكيميائية والتركيب البلوري نتيجة إدماج الأيونات المطعِّمة داخل البنية النانوية [85] .

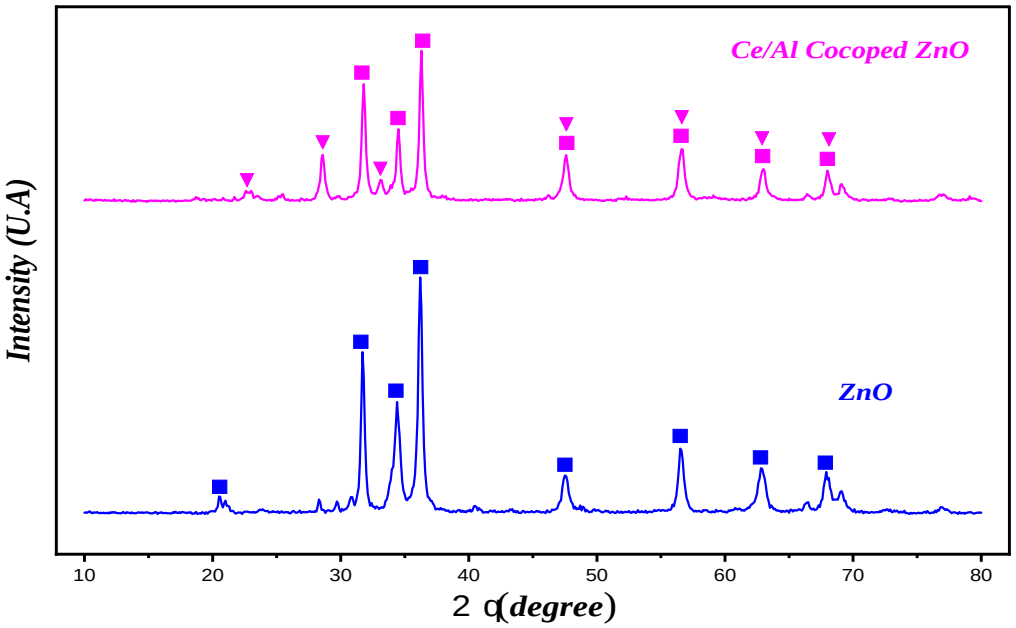
علاوة على ذلك، فإن انخفاض شدة الحزم العضوية ووضوح الحزم المرتبطة بالروابط المعدنية–الأوكسجينية يشير إلى الحصول على مركبات نانوية ذات درجة نقاوة جيدة، مع تقليل بقايا المواد العضوية الناتجة عن عملية التخليق الحيوي [86]. وبشكل عام، تؤكد نتائج FTIR نجاح تحضير الجسيمات النانوية لـZnO و الجسيمات المطعّمة بـ Ce/Al ، بالإضافة إلى نجاح دمج الأيونات المطعِّمة داخل الشبكة البلورية للمركب النانوي.

II.1. 3. حيود الأشعة السينية (XRD)

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة التركيب البلوري وتحديد الخصائص البنيوية للعينات النانوية المحضّرة من ZnO و Ce/Al co-doped ZnO . أُجريت القياسات باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية المعتمد على إشعاع النحاس Cu(Kα) بطول موجي مقداره Å1.5406 ، ضمن مدى زاوية حيود 2θ يتراوح بين 10° و 80°.

يوضح الشكل (3.II) أنماط حيود الأشعة السينية للعينات المختلفة، حيث استُخدمت النتائج لتحليل التركيب البلوري، وتحديد الأطوار المتكونة، بالإضافة إلى دراسة تأثير التطعيم المشترك بعنصري

السيريوم والألمنيوم على البنية البلورية لمركب ZnO النانوي. كما ساهم تحليل قمم الحيود في تقييم درجة التبلور والتأكد من نجاح عملية التطعيم داخل الشبكة البلورية لـZnO.



الشكل (3.II): أنماط XRD لكل من المركب النانوي ZnO و Ce/Al co-doped ZnO.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) لعينات أكسيد الزنك (ZnO) المُخلقة عدة قمم حيود مميزة، كما هو موضح في الشكل (3.II) ، مما يشير إلى الطبيعة البلورية الجيدة للمادة المحضرة. كما يؤكد اتساع قمم الحيود تكوّن جسيمات نانوية ضمن النطاق النانوي، وهو ما يتوافق مع الدراسات السابقة [87]. و، لوحظت قمم انعكاس براغ عند قيم 2θ التالية:

°31.732، °34.446، °36.222، °47.517، °56.563، °62.909، °66.374، °67.916، °69.619 و°76.899، والتي تقابل المستويات البلورية (100)، (002)، (101)، (102)، (110)،

(103)، (200)، (112)، (201) و(202) على التوالي. وتؤكد هذه النتائج أن أكسيد الزنك يمتلك بنية بلورية سداسية من نوع الفورتزيت .(wurtzite) وتتوافق بيانات الحيود التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع بطاقة القياس JCPDS رقم (01-089-7102) [88] .

أما بالنسبة لجسيمات Ce/Al Codoped ZnO النانوية، فقد كشفت أنماط حيود الأشعة السينية عن إحتفاظها بجميع قمم ZnO المميزة عند نفس قيم 2θ ، مما يؤكد الحفاظ على نفس البنية البلورية السداسية من نوع الفورتزيت (wurtzite) . كما ظهرت قمم إضافية، مُشار إليها بالأسهم (▾)، عند قيم قيم 2θ تساوي 25.330°، 28.588°و33.127° والتي تقابل المستويات البلورية: (110)، (111) و (200) .

وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها توافقًا جيدًا مع بطاقة القياس JCPDS رقم (03-065-5923) و (01-076-0144) [89] ، مما يؤكد نجاح تخليق وتكوين الطور البلوري المطلوب .

تم حساب حجم البلورات (XRD) باستخدام معادلة ديباي-شيرر [90]:

$$D_{DRX}=\frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2.II)$$

حيث: D_{XRD} : هو حجم البلورات (نانومتر) .

K :هو عامل الشكل (0.9).

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

α: هو الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية بالنانومتر أنغستروم (1.5406 أنغستروم) .

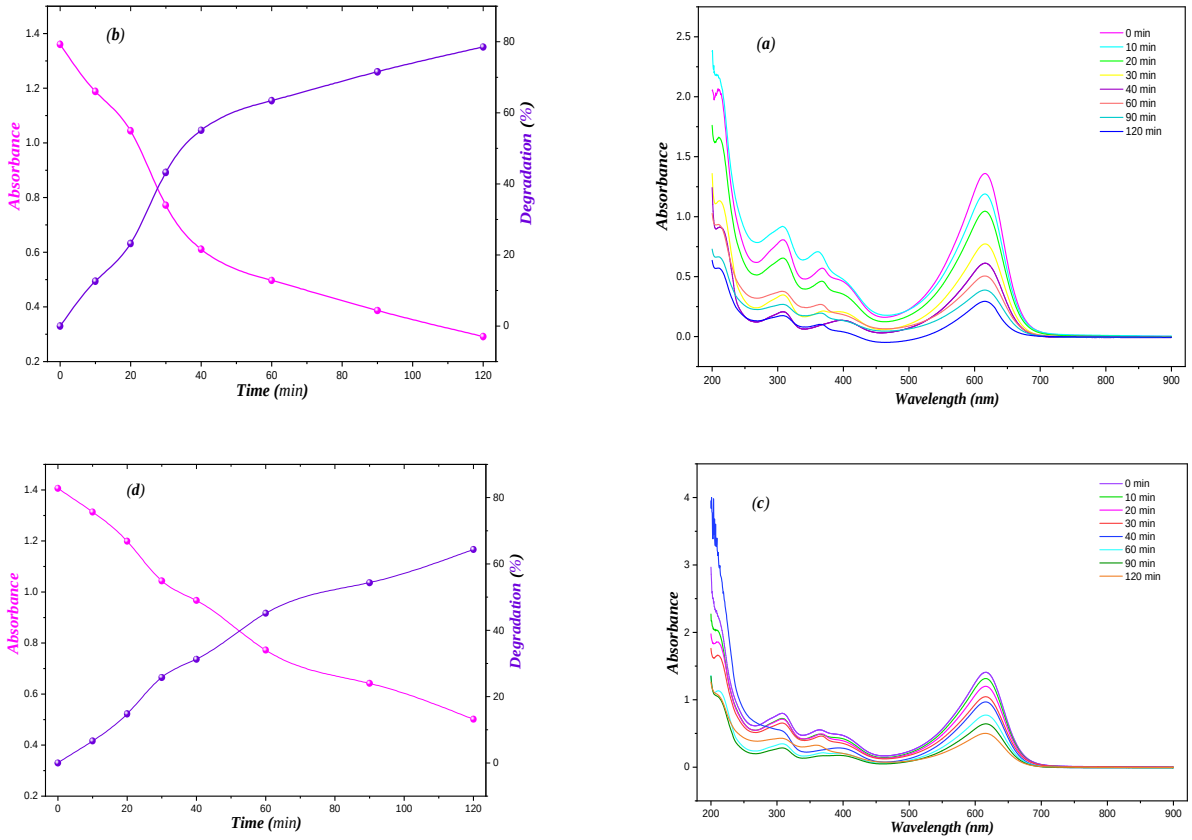
θ : هي زاوية الحيود (Bragg) بالراديان.

β: هو عرض الذروة عند نصف الارتفاع (FWHM) بالراديان .

وفقا لصيغة ديباي–شيرر تم حساب الحجم البلوري للعينات المدروسة، باستخدام قمم ZnO البارزة (مثل 31.732°، 34.446°، 36.222°)، تم تقدير حجم البلورات بـ 6.72 ±23.19 نانومتر لجزيئات ZnO النانوية و 6.66 ± 20.16 نانومتر لمركبات Ce/Al co-doped ZnO النانوية.

2.II. مناقشة نتائج التحفيز الضوئي

يُعد التحفيز الضوئي من التقنيات الفعالة في معالجة الملوثات العضوية في المياه، حيث تعتمد على مواد شبه موصلة مثل أكسيد الزنك ZnO التي تولد أزواج إلكترون/فجوة عند تعرضها للضوء، مما يؤدي إلى تكوين أنواع مؤكسدة نشطة قادرة على تفكيك الملوثات. غير أن كفاءة ZnO قد تتحسن من خلال التشويب، كما في الحالة Ce/Al co-doped ZnO . في هذه الدراسة تم استخدام صبغة أخضر البروموكريسول Green Bromocresol كنموذج لتقييم النشاط التحفيزي الضوئي و هي موضحة في الشكل(4.II) .



الشكل (4.II): تفاعل التأثير الزمني لمركبات النانو على التحلل الضوئي لأخضر البروموكريسول : (c,d) ZnO, (a,b) Ce/Al co-doped ZnO .

توضح نتائج التحفيز الضوئي المبينة في الشكل (4.II) الانخفاض التدريجي في شدة الامتصاصية لصبغة أخضر البروموكريسول (BCG) مع زيادة زمن التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية، مما يدل على حدوث تحلل ضوئي فعال لجزيئات الصبغة بوجود المحفزات النانوية المحضرة. ويُلاحظ من أطياف UV-Vis اختفاء تدريجي للقمة الرئيسية المميزة للصبغة عند حوالي 615 nm ، وهو ما يعكس تناقص تركيز الصبغة في الوسط المائي نتيجة تفكك البنية الكروموفورية للمركب العضوي تحت تأثير الأنواع المؤكسدة المتولدة أثناء عملية التحفيز الضوئي. وقد أشارت العديد من الدراسات إلى أن تناقص شدة قمم الامتصاص مع الزمن يُعد مؤشرًا مباشرًا على نجاح عملية التحلل الضوئي للأصبغة العضوية بواسطة محفزات ZnO النانوية [91] .

كما تُظهر النتائج اختلافًا واضحًا في الأداء التحفيزي بين العيّنتين المدروستين، حيث حققت العينة المشوبة Ce/Al co-doped ZnO فعالية أعلى مقارنة بـ ZnO النقي، إذ بلغت نسبة إزالة الصبغة حوالي 82% بعد 120 دقيقة من التشعيع، في حين لم تتجاوز نسبة الإزالة في حالة ZnO حوالي 65%. ويشير هذا التحسن في الكفاءة التحفيزية إلى الدور الإيجابي لعملية التشويب بعنصري الألمنيوم والسيريوم في تحسين الخصائص الإلكترونية والسطحية للمحفز الضوئي، مما يؤدي إلى زيادة كفاءة إزالة الملوثات العضوية. وقد بينت دراسات حديثة أن تشويب ZnO بالعناصر المعدنية والعناصر الأرضية النادرة يؤدي إلى تحسين النشاط التحفيزي نتيجة تعزيز امتصاص الضوء وتقليل إعادة اتحاد الشحنات[92].

يمكن تفسير هذا السلوك بأن تشويب ZnO يؤدي إلى تقليل معدل إعادة اتحاد أزواج الإلكترون–الفجوة المتولدة عند تعرض المادة للإشعاع فوق البنفسجي، مما يسمح بإطالة عمر الشحنات الحرة وزيادة احتمال مشاركتها في التفاعلات السطحية المؤدية إلى تكوين الجذور الحرة الفعالة. وتتمثل الخطوة

الأساسية في عملية التنشيط الضوئي في إثارة إلكترونات نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل عند امتصاص فوتونات ذات طاقة كافية، وفق التفاعل التالي:

$$ZnO+h\nu \rightarrow e^- + h^+$$

وقد أكدت المراجعات الحديثة الخاصة بمحفزات ZnO أن مشكلة إعادة اتحاد الإلكترونات والفجوات تُعد من أهم العوامل المحددة للكفاءة التحفيزية، وأن التشويب يمثل وسيلة فعالة لتحسين فصل الشحنات وزيادة النشاط الضوئي للمادة [91] .

بعد توليد الشحنات الحرة، تتفاعل الفجوات الموجبة مع جزيئات الماء أو أيونات الهيدروكسيل الممتزة على سطح المحفز لتكوين جذور الهيدروكسيل عالية النشاط:

$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$$

في المقابل، تتفاعل الإلكترونات المتولدة مع جزيئات الأكسجين الممتصة على سطح المادة منتجة جذور فوق الأكسيد:

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$$

وتتميز هذه الأنواع التفاعلية بقدرتها العالية على أكسدة المركبات العضوية وتحطيم الروابط الكيميائية داخل جزيئات الصبغة، مما يؤدي في النهاية إلى تحولها إلى نواتج أبسط وأقل ضرراً. وقد أوضحت تقارير حديثة أن جذور الهيدروكسيل وفوق الأكسيد تمثل العامل الأساسي في إزالة الأصبغة العضوية خلال عمليات التحفيز الضوئي باستخدام ZnO والمحفزات المشوبة[93] .

ويُعزى التحسن الملحوظ في أداء العينة Ce/Al co-doped ZnO إلى الدور الذي تؤديه أيونات السيريوم Ce في احتجاز الإلكترونات وتقليل إعادة اتحادها مع الفجوات، بالإضافة إلى إمكانية تكوين مستويات طاقية داخل فجوة الطاقة، مما يحسن انتقال الشحنات ويزيد من كفاءة التفاعل الضوئي. كما يسهم التشويب بالألمنيوم في تعديل البنية البلورية وتحسين الخواص الإلكترونية والسطحية للمادة، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة عدد المواقع النشطة على سطح المحفز. وقد أشارت الدراسات إلى أن تشويب ZnO بالسيريوم يؤدي إلى تحسين النشاط التحفيزي نتيجة رفع كفاءة فصل الشحنات وزيادة امتصاص الإشعاع الضوئي[94].

ومن جهة أخرى، يُلاحظ أن معدل التحلل يكون مرتفعًا خلال المراحل الأولى من التشعيع ثم ينخفض تدريجيًا مع الزمن. ويُفسر ذلك بارتفاع تركيز الصبغة وعدد المواقع النشطة المتاحة في بداية التفاعل، بينما يؤدي تناقص تركيز الصبغة وتراكم بعض النواتج الوسيطة على سطح المحفز مع مرور الزمن إلى انخفاض سرعة التحلل الضوئي تدريجيًا. وقد تم الإبلاغ عن هذا السلوك الحركي في العديد من الدراسات الخاصة بتحلل الأصبغة باستخدام محفزات ZnO النانوية [91]. ويؤكد الانخفاض المستمر لقيم الامتصاصية نجاح عملية التحفيز الضوئي في إزالة صبغة أخضر البروموكريسول من الوسط المائي بكفاءة جيدة، خاصة في حالة العينة Ce/Al co-doped ZnO ، وهو ما يتوافق مع ما ورد في الأدبيات الحديثة المتعلقة بمحفزات ZnO المشوبة المستخدمة في معالجة المياه الملوثة بالأصبغة العضوية [95].

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تُمثل مشكلة تلوث المياه بالملوثات العضوية والأصباغ الصناعية أحد أكبر التحديات البيئية والصحية في الوقت الراهن، مما يستدعي تطوير تقنيات مبتكرة ومستدامة للتخلص منها واستعادة سلامة البيئة، في عملنا هذا قمنا بالتركيز على التخليق الأخضر والحيوي لجسيمات أكسيد الزنك النانوية النظيفة (ZnO) و جسيمات أكسيد الزنك المشوبة بعنصري السيريوم والألمنيوم (Ce/Al co-doped ZnO) باستخدام مستخلص الزنجبيل(*Zingiber*). حيث أظهرت نتائج توصيف المركبات النانوية المحضرة بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) نجاح تشكل الجسيمات النانوية بعد تسجيل قمة امتصاص رئيسية عند طول موجي يقارب 340نانومتر، كما لوحظ اتساع قيم فجوة الطاقة البصرية من 3.23 إلكترون فولت للعينة النقية إلى 3.48 إلكترون فولت للعينة المشوبة، وهو ما يعزى إلى تأثير الحصر الكمي والتشوهات البنيوية الناتجة عن إدخال أيونات السيريوم والألمنيوم داخل البنية البلورية. كما بيّن التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) ظهور حزم الامتصاص المميزة لروابط Zn-O عند 618 سم$^{-1}$و التداخل الاهتزازي مع الروابط المعدنية المشوبة عند 621 سم$^{-1}$، إلى جانب إثبات الدور الفعال للمجموعات الوظيفية العضوية المتواجدة في مستخلص الزنجبيل. ومن جهة أخرى، كشفت أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) عن احتفاظ المركبات بالبنية البلورية السداسية الطور من نوع الفورتزيت (Wurtzite)، حيث تبيّن وفقاً لمعادلة ديباي–شيرر نقصان الحجم البلوري من 6.72 ± 23.19 نانومتر لجسيمات ZnO النظيفة إلى 6.66 ± 20.16 نانومتر للمركب المشوب نتيجة دمج الأيونات المطعمة داخل الشبكة البلورية.

أما بالنسبة للدراسة التطبيقية فقد تم تقييم كفاءة النشاط التحفيزي الضوئي للمركبات النانوية في تفكيك صبغة أخضر البروموكريسول (BCG) تحت الإشعاع فوق البنفسجي، وهنا تفوقت العينة المشوبة تفوقاً ملحوظاً برفع كفاءة إزالة الملوثات وتحقيق نسبة تفكيك عالية بلغت حوالي 82% بعد 120 دقيقة

من التشعيع مقارنة بنسبة لم تتجاوز 65% لعينة الـZnO النقي. ويعود هذا التحسن إلى دور أيونات السيريوم والألمنيوم في خلق مستويات طاقة وسيطة تعمل كمصائد للإلكترونات، مما يقلل من معدل إعادة اتحاد أزواج (إلكترون/فجوة) ويطيل عمر الشحنات الحرة، وبالتالي تعزيز توليد جذور الهيدروكسيل (OH) الكفيلة بتحطيم الروابط الكيميائية للصبغة وتحويلها إلى مركبات بسيطة وأقل ضرراً.

في الختام، تفتح هذه النتائج آفاقا واعدة في الاعتماد على التخليق الأخضر كمسار آمن واقتصادي لإنتاج مواد نانوية متطورة، وتؤكد هذه الدراسة إمكانية توظيف هذه المركبات كحلول عملية وفعالة في معالجة المياه من الملوثات المستعصية.

المراجع الببليوغرافية

المراجع

[1] M. S. Al-Iskandarani, Teknologia Al-Nano Min Ajl Ghad Afdal. Kuwait: National Council for Culture, Arts and Letters, Apr. 2010.

[2] A. Singh, N. B. Singh, I. Hussain, H. Singh, and S. C. Singh, "Plant-nanoparticle interaction: An approach to improve agricultural practices and plant productivity," Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res., 2015.

[3] G. N. G. Saritha, T. Anju, and A. Kumar, "Nanotechnology - Big impact: How nanotechnology is changing the future of agriculture," J. Agric. Food Res., vol. 10, Art. no. 100457, 2022.

[4] M. I. Din, et al., "Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles for photocatalysis of methylene blue," Int. J. Phytoremediation, vol. 22, no. 13, pp. 1440–1447,2020.

[5] A. Nyabadza, et al., "A review of physical, chemical and biological synthesis methods of bimetallic nanoparticles and applications in sensing, water treatment, biomedicine, catalysis and hydrogen storage," Adv. Colloid Interface Sci., vol. 321, Art. no. 103010, 2023.

[6] C. P. Mungwari, C. K. King'ondu, P. Sigauke, and B. A. Obadele, "Conventional and modern techniques for bioactive compounds recovery from plants: Review," Sci. Afr., vol. 27, Art. no. e02509, 2025.

[7] G. Karunakaran, K. G. Sudha, S. Ali, and E.-B. Cho, "Biosynthesis of nanoparticles from various biological sources and its biomedical applications," Molecules, vol. 28, Art. no. 4527, 2023.

[8] F. U. Haider, et al., "Harnessing plant extracts for eco-friendly synthesis of iron nanoparticle (Fe-NPs): Characterization and their potential applications for ameliorating environmental pollutants," Ecotoxicol. Environ. Saf., vol. 281, Art. no. 116620, 2024.

[9] S. Kazemi, et al., "Recent advances in green synthesized nanoparticles: From production to application," Mater. Today Sustain., vol. 24, Art. no. 100500, 2023.

[10] T. S. Algarni, N. A. Y. Abduh, A. Aouissi, and A. Al Kahtani, "Photodegradation of methyl orange under solar irradiation on Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized using wild olive leaf extract," Green Process. Synth., vol. 11, no. 1, pp. 895–906, 2022.

[11] W. A. Al-Onazi and M. H. H. Ali, "Synthesis and characterization of cerium oxide hybrid with chitosan nanoparticles for enhancing the photodegradation of Congo Red dye," J. Mater. Sci.: Mater. Electron., vol. 32, pp. 11200–11211, 2021.

[12] W. A. Al-Onazi, M. H. H. Ali, and T. Al-Garni, "Using pomegranate peel and date pit activated carbon for the removal of cadmium and lead ions from aqueous solution," J. Chem., vol. 2021, Art. no. 5529456, 2021.

[13] M. H. H. Ali, M. E. Goher, and A. D. G. Al-Afify, "Kinetics and adsorption isotherm studies of methylene blue photodegradation under UV irradiation using reduced graphene oxide-TiO2 nanocomposite in different wastewaters effluents," Egypt. J. Aquat. Biol. Fish., vol. 23, no. 1, pp. 13–24, 2019.

[14] A. A. Abdullah, "Ta'thir Tatbiqat Taqniyat Al-Nano 'ala Al-Mawad Al-Mustakhdamah fi Al-Wajhah Al-Kharijiyyah lil-Mabani," M.S. thesis, Faculty of Engineering, Cairo University, Cairo, Egypt, p. 3, 2015.

[15] A. A. H. Al-Shammari, "'Ilm Al-Nano wa Taqniyat Al-Nano: Tahdiruhu wa Tatbiqatuhu," M.S. thesis, College of Education for Pure Sciences, University of Diyala, Diyala, Iraq, p. 33, 2020.

[16] T. Baykara, Towards the World of Nanotechnologies. Ankara, Turkey: Nobel Akademik Yayıncılık, 2016.

[17] A. M. A. S. Ahmed, "Dirasat Tatbiqat Taqniyat Al-Nanotechnology fi Majal Al-Iliktroniyyat," M.S. thesis, Faculty of Engineering, Al-Neelain University, Khartoum, Sudan, 2019.

[18] A. Behera, S. S. Mohapatra, and D. K. Verma, Nanomaterials: Fundamental Principles and Applications. Oakville, ON, Canada: Apple Academic Press, 2022.

[19] N. A. A. B. Al-Habashi, Ma Hiya Taqniyat Al-Nano?: Muqaddimah Mukhtasarah bi-Shakl Durus Mubassatah. Jeddah, Saudi Arabia: Ministry of Culture and Information, 2011.

[20] M. Huston, M. DeBella, M. DiBella, and A. Gupta, "Green synthesis of nanomaterials," Nanomaterials, vol. 11, no. 8, Art. no. 2130, 2021.

[21] J. A. A. Abdullah, M. J. Rosado, A. Guerrero, and A. Romero, "Eco-friendly synthesis of ZnO-nanoparticles using Phoenix dactylifera L. polyphenols: Physicochemical,

microstructural, and functional assessment," New J. Chem., vol. 47, no. 9, pp. 4409–4417, 2023.

[22] M. Bodzek, K. Konieczny, and A. Kwiecińska-Mydlak, "Nanotechnology in water and wastewater treatment. Graphene—the nanomaterial for next generation of semipermeable membranes," Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 50, no. 15, pp. 1515–1579, 2020.

[23] S. A. Akintelu, A. S. Folorunso, F. A. Folorunso, and A. K. Oyebamiji, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation," Heliyon, vol. 6, no. 7, Art. no. e04508, 2020.

[24] S. Belluco, F. Gallicchio, C. Lo Sasso, and A. Ricci, "State of art of nanotechnology applications in the meat chain: A qualitative synthesis," Crit. Rev. Food Sci. Nutr., vol. 58, no. 7, pp. 1084–1096, 2018.

[25] M. R. Mozafari, C. Johnson, S. Hatziantoniou, and C. Demetzos, "Nanoliposomes and their applications in food nanotechnology," J. Liposome Res., vol. 18, pp. 309–327, 2008.

[26] K. F. AL-Azawi, et al., "Application of nanomaterials in water purification: A review," Samarra J. Pure Appl. Sci., vol. 3, no. 2, pp. 62–78, 2021.

[27] F. Ijaz, S. Shahid, S. A. Khan, W. Ahmad, and S. Zaman, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Abutilon indicum leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activities," Trop. J. Pharm. Res., vol. 16, no. 4, pp. 743–753, 2017.

[28] F. Trotta and A. Mele, Eds., "Nanomaterials: Classification and properties," in Nanosponges: Synthesis and Applications, 1st ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2019.

[29] M. Fernández-García and J. A. Rodriguez, "Metal oxide nanoparticles," in Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, pp. 1–40, 2011.

[30] M. H. S. Ahmeda, N. H. S. Ahmida, and A. A. Ahmeida, "Introduction to nanotechnology: Definition, terms, occurrence and application in environment," LIMU Journal, vol. 2, pp. 12–26, 2017.

[31] N. H. Kim and H. W. Kim, "Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by RF magnetron sputtering," Mater. Lett., vol. 58, no. 6, pp. 938–943, 2004.

[32] P. Muthukumar, G. Pasupathi, and N. P. Rajesh, "Structural and optical properties of ZnO nanoparticles grown on copper substrate by electrodeposition method," Dig. J. Nanomater. Biostruct., vol. 8, no. 3, pp. 997–1004, 2013.

[33] A. Król et al., "Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism," Adv. Colloid Interface Sci., vol. 249, pp. 37–52, 2017.

[34] P. P. Mahamane, S. P. Pednekar, and N. S. Shinde, "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity," Biochem. Biophys. Rep., vol. 17, pp. 71–80, 2019.

[35] C. L. Keat et al., "Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles," Bioresour. Bioprocess., vol. 2, no. 1, pp. 1–11, 2015.

[36] E. Obotey Ezugbe and S. Rathilal, "Membrane technologies in wastewater treatment: A review," Membranes, vol. 10, no. 5, Art. no. 89, 2020.

[37] A. Ivankovic and A. Dronjic, "Review of 12 principles of green chemistry in practice," Int. J. Sustain. Green Energy, vol. 6, no. 3, pp. 39–48, 2017.

[38] A. Vinukonda et al., "Synthesis of nanoparticles using advanced techniques," Next Nanotechnol., vol. 8, Art. no. 100169, 2025.

[39] P. Sharma et al., "An overview on green chemistry," World J. Pharm. Pharm. Sci., vol. 8, no. 5, pp. 322–331, 2019.

[40] V. Soni et al., "Sustainable and green trends in using plant extracts for the synthesis of biogenic metal nanoparticles toward environmental and pharmaceutical advances: A review," Environ. Res., vol. 202, Art. no. 111622, 2021.

[41] M. Sudip et al., "Factors affecting ginger production in Surkhet District, Nepal," J. Appl. Sci. Biotechnol., vol. 7, no. 2, pp. 269–273, 2019.

[42] R. Singh and K. Singh, "Zingiber officinale: A spice with multiple roles," Life Sci. J., vol. 16, no. 10, pp. 44–51, 2019.

[43] L. Thomas, "Ginger: Health benefits," News-Medical, 2019. Retrieved Jun. 11, 2022.

[44] J. Carson, Illustrations of Medical Botany, vol. 2. London, U.K.: Robert P. Smith, 1847.

[45] M. Zadorozhna and D. Mangieri, "Mechanisms of chemopreventive and therapeutic properties of ginger extracts in cancer," Int. J. Mol. Sci., vol. 22, no. 12, Art. no. 6599, 2021.

[46] S. Yudthavorasit, K. Wongravee, and N. Leepipatpiboon, "Characteristic fingerprint based on gingerol derivative analysis for discrimination of ginger (Zingiber officinale) according to geographical origin using HPLC-DAD combined with chemometrics," Food Chem., vol. 158, pp. 111–115, 2014.

[47] C. Shekhar et al., "A systematic review on health risks of water pollutants: classification, effects and innovative solutions for conservation," Toxicol. Res., vol. 14, no. 3, Art. no. 41, 2025.

[48] S. Sharma and A. Bhattacharya, "Drinking water contamination and treatment techniques," Appl. Water Sci., vol. 7, no. 3, pp. 1043–1067, 2017.

[49] M. Jaishankar et al., "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals," Interdiscip. Toxicol., vol. 7, no. 2, pp. 60–72, 2014.

[50] S. Some et al., "Microbial pollution of water with special reference to coliform bacteria and their nexus with environment," Energy Nexus, vol. 1, Art. no. 100015, 2021.

[51] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review," Environ. Int., vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004.

[52] M. H. H. Ali et al., "Enhancing degradation of methyl orange dye using green zinc oxide nanoparticles synthesized with exopolysaccharides (EPS) extracted from cyanobacterial mats," Water Air Soil Pollut., vol. 237, no. 1, Art. no. 42, 2025.

[53] H. K. Khan, M. Y. A. Rehman, and R. N. Malik, "Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia," J. Environ. Manag., vol. 271, Art. no. 111031, 2020.

[54] J. P. Bavumiragira, J. Ge, and H. Yin, "Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review," Sci. Total Environ., vol. 823, Art. no. 153666, 2022.

[55] A. Wołowicz and H. M. S. Munir, "Emerging organic micropollutants as serious environmental problem: A comprehensive review," Sci. Total Environ., vol. 958, Art. no. 177579, 2025.

[56] J. Ayach et al., "Comparing conventional and advanced approaches for heavy metal removal in wastewater treatment: An in-depth review emphasizing filter-based strategies," Polymers, vol. 16, no. 24, Art. no. 3478, 2024.

[57] A. Cescon and J. Q. Jiang, "Filtration process and alternative filter media material in water treatment," Water, vol. 12, no. 12, Art. no. 3377, 2020.

[58] J. Y. Lin et al., "A review on chemical precipitation in carbon capture, utilization and storage," Sustain. Environ. Res., vol. 32, no. 1, Art. no. 43, 2022.

[59] M. J. Iqbal and M. Hussain, "A comprehensive review of the latest wastewater treatment technology: The effectiveness of the adsorption method," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 28, no. 43, pp. 60291–60314, 2021.

[60] A. Saravanan et al., "A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook," Chemosphere, vol. 308, no. Pt 2, Art. no. 136524, 2022.

[61] K. Ahmad, H. R. Ghatak, and S. M. Ahuja, "A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H2 production through water splitting: A sustainable approach," Environ. Technol. Innov., vol. 19, Art. no. 100893, 2020.

[62] Y. Shi et al., "Revisiting the mineralization of organic contaminants in advanced oxidation processes," ACS EST Water, vol. 3, no. 11, pp. 3432–3434, 2023.

[63] A. Bach, G. Zelmanov, and R. Semiat, "Wastewater mineralization using advanced oxidation process," Desalination Water Treat., vol. 6, no. 1–3, pp. 222–226, 2009.

[64] X. Yang and D. Wang, "Photocatalysis: From fundamental principles to materials and applications," ACS Appl. Energy Mater., vol. 1, no. 12, pp. 6657–6693, 2018.

[65] L. Manikanika and L. Chopra, "Photocatalytic activity of zinc oxide for dye and drug degradation: A review," Mater. Today Proc., vol. 52, no. Pt 3, pp. 430–436, 2022.

[66] C. Zhu and X. Wang, "Nanomaterial ZnO synthesis and its photocatalytic applications: A review," Nanomaterials, vol. 15, no. 9, Art. no. 682, 2025.

[67] A. K. Zak, A. M. Hashim, and J. Esmaeilzadeh, "Graphene-based nanocomposites in photocatalysis: Emerging architectures, mechanistic insights, and future frontiers," Appl. Water Sci., vol. 16, no. 3, Art. no. 95, 2026.

[68] G. Singh et al., "A review on impacting parameters for photocatalytic degradation of organic effluents by ferrites and their nanocomposites," Processes, vol. 11, no. 4, Art. no. 1162, 2023.

[69] N. Kaur et al., "A review on photocatalysis of metal oxide nanoparticles for environmental remediation: Organic pollutants degradation," Rev. Adv. Chem., vol. 15, no. 4, pp. 488–500, 2025.

[70] G. Veréb et al., "Wavelength dependence of the photocatalytic performance of pure and doped TiO2 photocatalysts—A reflection on the importance of UV excitability," Catalysts, vol. 12, no. 4, Art. no. 385, 2022.

[71] A. Lateef et al., "Paper wasp nest-mediated biosynthesis of silver nanoparticles and their evaluation for antimicrobial, antioxidant, and anticoagulant activities," Adv. Mater. Lett., vol. 7, no. 8, pp. 607–614, 2016.

[72] F. Serna, J. Lagneau, and J. M. Carpentier, "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques," Techniques de l'Ingénieur, no. 10, p. 14, 2014.

[73] Z. Chen and T. F. Jaramillo, "The use of UV-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor," Stanford University / California Institute of Technology report, pp. 1–15, 2017.

[74] N. Y. Stozhko et al., "The effect of the antioxidant activity of plant extracts on the properties of gold nanoparticles," Int. J. Electrochem. Sci., vol. 14, no. 12, pp. 11432–11445, 2019.

[75] S. Lo and M. B. Fauzi, "Current update of collagen nanomaterials fabrication, characterisation and its applications: A review," Pharmaceutics, vol. 13, no. 3, Art. no. 316, 2021.

[76] D. Gnana Sangeetha and M. Suresh, "A review on green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles," Nat. Environ. Pollut. Technol., vol. 19, no. 3, pp. 919–932, 2020.

[77] S. Ghazal et al., "Green synthesis of copper-doped nickel oxide nanoparticles using okra plant extract for the evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic properties," Ceram. Int., vol. 47, no. 12, pp. 17452–17462, 2021.

[78] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam, "Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles," ISRN Nanotechnol., vol. 2012, Art. no. 2012, 2012.

[79] J. Tauc and A. J. Menth, "States in the gap," J. Non-Cryst. Solids, vol. 8, pp. 569–585, 1972.

[80] K. Saravanakumar et al., "Green synthesis and characterization of biologically active nanosilver from seed extract of Gardenia jasminoides Ellis," 2018, vol. 185, pp. 126–135.

[81] J. Xu et al., "A review of the green synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and their prospects for application in antibacterial textiles," Text. Res. J., vol. 92, no. 7–8, pp. 1289–1306, 2021.

[82] R. Vijayakumar et al., "Zingiber officinale driven bioproduction of ZnO nanoparticles and their biological applications," Inorg. Chem. Commun., vol. 140, Art. no. 109274, 2022.

[83] M. Swain, D. Mishra, and G. Sahoo, "A review on green synthesis of ZnO nanoparticles," Discover Appl. Sci., 2025.

[84] A. H. M. Zayed et al., "Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol–gel technique," Sci. Rep., vol. 11, Art. no. 13418, 2021.

[85] Q. Yu et al., "Preparation and application of Co-doped zinc oxide: A review," Molecules, vol. 29, no. 14, Art. no. 3373, 2024, doi: 10.3390/molecules29143373.

[86] "Recent trends in the synthesis, characterization and commercial applications of zinc oxide nanoparticles," Inorg. Chim. Acta, vol. 573, Art. no. 122350, 2024.

[87] A. Ghaderi, S. Abbasi, and F. Farahbod, "Synthesis of SnO2 and ZnO nanoparticles and SnO2-ZnO hybrid for photocatalytic oxidation of methyl orange," Iran. J. Chem. Eng., vol. 12, no. 3, pp. 96–105, 2015.

[88] R. Heller, J. McGannon, and A. Weber, "Precision determination of the lattice constants of zinc oxide," J. Appl. Phys., vol. 21, no. 12, pp. 1283–1284, 1950.

[89] J.-Y. Zhao, W. Liu, and X.-G. Lu, "Assessments of molar volume of the binary C14 Laves phase," Comput. Mater. Sci., vol. 50, pp. 82–91, 2015.

[90] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," Kolloidchemie, Springer, pp. 387–409, 1912.

[91] A. A. R. N. Aina et al., "Recent advances in ZnO-based photocatalysts for industrial dye degradation," Discover Appl. Sci., vol. 7, Art. no. 977, 2025.

[92] A. Buzuayehu et al., "A critical mini-review on doping and heterojunction formation in ZnO-based catalysts," RSC Adv., vol. 14, pp. 17338–17349, 2024.

[93] V. Anitha et al., "A comprehensive review on ZnO/layered double hydroxide heterostructure as photocatalysts and photoelectrocatalysts," Discover Appl. Sci., vol. 3, Art. no. 199, 2026.

[94] C. Wu et al., "Influence of Ce doping on structure, morphology, and photocatalytic activity of three-dimensional ZnO superstructures," J. Nanoeng. Nanosyst., vol. 1, Art. no. 8, 2014.

[95] A. Baig, M. Siddique, and S. A. Panchal, "Review of visible-light-active zinc oxide photocatalysts for environmental application," Catalysts, vol. 15, Art. no. 100, 2025.