



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة:

1- بوبكر بله باسي

2- حنان غدير ابراهيم

3- محمد ياسين محده

الموضوع

توليف جسيمات نانوية من  $Fe_2O_3$  وظيفية باستخدام PVP: تحلل صبغة روز البنغال  
**Synthesis of  $Fe_2O_3$  nanoparticles functionalized with PVP: Rose Bengal dye degradation**

نوقشت في: ...../...../2025

أمام لجنة المناقشة:

جامعة الوادي.

رئيسا

د/أمينة ثابت

جامعة الوادي.

مناقشا

د/فتحي قماري

جامعة الوادي.

مشرفا

صلاح الدين لعويني

الموسم الجامعي: 2025/2024



## الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير أكسيد الحديد النانوي وتعديله بمادة البولي فينيل بيروليدون (PVP) ، وذلك بهدف تحسين خواصه التحفيزية وتقييم فعاليته في تحطيم صبغة روز بنغال تحت تأثير ضوء الشمس الطبيعي. تم التركيز بشكل خاص على دراسة تأثير عامل الزمن في كفاءة التحلل الضوئي للصبغة، باعتباره أحد العوامل الأساسية في التطبيقات البيئية لمعالجة المياه

تم تحضير نوعين من المحفزات: أكسيد الحديد النانوي غير المعدل، وأكسيد الحديد المعدل بـ PVP. أظهرت النتائج أن كفاءة إزالة الصبغة تزداد بمرور الوقت لكلا النوعين، مع تفوق ملحوظ للمادة المعدلة. حيث بلغت نسبة تحلل صبغة روز بنغال 95% عند استخدام أكسيد الحديد المعدل، مقارنة بنسبة 94% عند استخدام أكسيد الحديد غير المعدل، وذلك في نفس ظروف التجربة.

تشير هذه النتائج إلى أن تعديل أكسيد الحديد بـ PVP يُحسن من خصائصه السطحية ويوفر أداءً أفضل في تطبيقات التحفيز الضوئي. وتؤكد الدراسة الجدوى البيئية والفعالية العالية لهذا النوع من المواد النانوية في معالجة الملوثات العضوية باستخدام مصدر طاقة طبيعي ومتوفر مثل ضوء الشمس ■

**الكلمات المفتاحية:** جسيمات أكسيد الحديد النانوية ، بولي فينيل بيروليدون، نشاط التحفيز الضوئي،

صبغة وردية البنغال

## **Abstract**

This study aims to synthesize iron oxide nanoparticles and modify them with polyvinylpyrrolidone (PVP) to enhance their photocatalytic properties and evaluate their effectiveness in degrading Rose Bengal dye under natural sunlight. The research specifically focuses on the effect of reaction time on the efficiency of the photodegradation process, as it plays a critical role in environmental applications for wastewater treatment.

Two types of photocatalysts were prepared: unmodified iron oxide nanoparticles and PVP-modified iron oxide. The results showed that dye removal efficiency increased over time for both materials, with a notable improvement observed for the modified catalyst. The degradation rate of Rose Bengal reached 95% when using the modified iron oxide, compared to 94% with the unmodified one, under identical experimental conditions.

These findings suggest that PVP modification significantly enhances the surface properties and photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles. The study highlights the environmental relevance and high efficiency of such nanomaterials in treating organic pollutants using an abundant and sustainable energy source like sunlight.

**Mots-clés :** Iron oxide nanoparticles, polyvinylpyrrolidone, photocatalytic activity, Rose Bengal pigment

# شكر وعرفان

في نهاية هذا المشوار، لا يسعني إلا أن أتقدم بخالص الشكر والامتنان لكل من كان له دور في إنجاز هذه المذكرة،

سواء بالدعم العلمي أو المعنوي.

أشكر أولاً أستاذي المشرف **لعويني صلاح الدين** على توجيهاته القيمة، وصبره، وملاحظاته التي ساعدتني كثيراً

في تجاوز العقبات وإنهاء هذا العمل في أحسن الظروف.

كما أوجه تحية شكر لكل من الأستاذة المساعدة **إيمان كير** والأستاذ **نصرت صدام حسين** وجل الأساتذة الذين

تعلمنا منهم طوال سنوات الدراسة، ولكل من ساهم في تكويننا الأكاديمي.

شكراً للعائلة التي كانت دائماً الداعم الأول لنا، بتشجيعها وثقتها، ولكل من آمن بقدرتنا على الوصول.

... شكراً لكم من القلب ...

بوبكر، حنان، محمد ياسين

# إهداء

إلى من غرسوا في حب العلم، ومن كانوا النور الذي أضاء طريقي...

إلى والديّ العزيزين، نبض قلبي، وسندي في الحياة، شكرًا لصبركما، ودعائكما، وكل ما بذلتماه من

أجلي..

إلى إخوتي وأخواتي، الذين كانوا دومًا العون والدافع، أقدم لكم ثمرة جهدي واعتزازي بوجودكم في حياتي.

إلى أساتذتي الأفاضل، الذين لم يبخلوا بعلمهم وتوجيهاتهم، فكانوا نبراسًا في مسيرتي العلمية.

إلى أصدقائي وزملائي، شركاء الدرب، وأصحاب المواقف التي لا تُنسى... كل الامتنان والمحبة

بوبر

# إهداء

إلى من غرسوا في قلبي بذور الطموح، وسقّوها بتضحياتهم ودعواتهم

الصادقة...

إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله

إلى كل من آمن بي وساندني في هذه الرحلة...

وإلى نفسي التي ظلمتها كثيراً، وحمّلتها ما يفوق طاقتها، لكنها صبرت وصمدت

ومضت في الطريق رغم كل العثرات... أهدىها هذا العمل تقديراً لما بذلته من جهد،

واعترافاً بما تستحقه من امتنان.

أهدي هذا العمل المتواضع عربونَ وفاءٍ وشكرٍ وامتنان.

# إهداء

نهدي هذا العمل المتواضع إلى الوالدين الكرمين أطال الله في عمرهم

وإلى كل الإخوة والأخوات من كبيرهم إلى صغيرهم

وإلى عائلتي وأخص بالذكر زوجتي وأولادي

وإلى كل من ساعدنا من قريب وبعيد في إتمام هذا العمل

# فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
	الملخص
	شكر وعرافان
	إهداء
	فهرس المحتويات
01	مقدمة
	الفصل الأول: عموميات حول المواد النانوية
05	1- نبذة تاريخية
06	2- تعريف المواد النانوية
07	3- تصنيفات المواد النانوية
07	3-1- حسب الابعاد
07	3-2- حسب التركيب الكيميائي
08	3-3- حسب التركيب الداخلي
08	4- طرق تصنيع المواد النانوية
08	4-1- الاتجاه البنائي
11	4-2- حسب نوع المعالجة
12	4-3- مميزات الطرق الفيزيائية
13	4-4- عيوب الطرق الفيزيائية
13	5- الطريقة الكيميائية
13	5-1- مبدأ الطريقة الكيميائية
14	5-2- الأنواع الرئيسة للطريقة الكيميائية
14	5-3- المزايا
14	5-4- العيوب
15	6- تطبيقات
15	6-1- الطريقة البيولوجية لتصنيع المواد النانوية (Biological Nanomaterials) Synthesis of
15	6-2- مبدأ الطريقة البيولوجية

16	3-6 - أنواع التخليق البيولوجي
16	4-6 المزايا
16	5-6 - العيوب
17	6-6 - التطبيقات
18	7- تطبيقات المواد النانوية
18	1-7 - التطبيقات الطبية والصحية
18	2-7 - التطبيقات البيئية
19	3-7 - التطبيقات الصناعية والهندسية
19	4-7 - التطبيقات في مجال الطاقة
19	5-7 - التطبيقات الإلكترونية
19	8- الاثار البيئية والصحية للمواد النانوية
	الفصل الثاني: المركبات النانوية (تعديل بواسطة PVP)
23	1- أنواع أكسيد الحديد النانوي (Types of Iron Oxide Nanoparticles)
23	1-1 المغنيتايت (Magnetite, $Fe_3O_4$ )
23	2-1 الماغيميت (Maghemite, $\gamma-Fe_3O_4$ )
23	3-1 الهيماتيت (Hematite, $\alpha-Fe_2O_3$ )
24	4-1 أنواع أخرى أقل شيوعًا
24	2- الخصائص الأساسية لأكاسيد الحديد النانوية (Fundamental Properties of Iron Oxide Nanoparticles)
24	1-2 الخصائص المغناطيسية (Magnetic Properties)
25	2-2 - الخصائص الفيزيائية (Physical Properties)
25	3-2 الخصائص الكيميائية (Chemical Properties)
26	4-2 الاستقرار الكولودي (Colloidal Stability)
26	5-2 الخصائص السطحية (Surface Properties)
27	3- التعديل باستخدام PVP (Polyvinylpyrrolidone)
27	3-1 - تعريف PVP

27	3-2- آليات تعديل سطح الجزيئات باستخدام PVP
28	3-3 أهمية التعديل بـ PVP
29	4- تأثير تعديل أكاسيد الحديد النانوية باستخدام PVP
29	4-1 التأثير على الحجم النهائي للجسيمات
29	4-2- التأثير على التوزيع الحجمي (Polydispersity)
30	4-3- التأثير على الثبات الكولودي (Colloidal Stability)
30	4-4- التأثير على الخصائص المغناطيسية
31	5- التطبيقات المختلفة لأكسيد الحديد النانوي المعدل بـ PVP
31	5-1- المجال الطبي
32	5-2- المجال الصناعي
32	5-3- المجال البيئي
<b>الفصل الثالث: التحفيز الضوئي</b>	
35	1- آليات التحفيز الضوئي
36	1-1- امتصاص الضوء وتوليد أزواج الإلكترون-الفجوة
36	1-2- فصل ونقل الشحنات
36	1-3- توليد الأنواع التفاعلية
37	1-4- أكسدة الملوثات العضوية
37	2- العوامل المؤثرة في كفاءة التحفيز الضوئي
37	2-1- فجوة الطاقة (Band Gap) للمحفز الضوئيفجوة
38	2-2- مساحة السطح والخصائص البنيوية للمحفز
38	2-3- تركيز الملوثات العضوية
38	2-4- الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول
38	2-5- شدة الضوء وطول الموجة
39	2-6- تركيز المحفز وطرق التعديل
39	3- المحفزات الضوئية
39	3-1- أنواع المحفزات الضوئية
41	4- تطبيقات المحفزات الضوئية

41	4-1- معالجة المياه الملوثة
41	4-2- إنتاج الهيدروجين
41	4-3- تقليل انبعاثات الغازات الضارة
41	5- تطبيقات التحفيز الضوئي
41	5-1- التطبيقات البيئية للتحفيز الضوئي
42	5-2- التطبيقات الزراعية للتحفيز الضوئي
43	5-3- التطبيقات الطبية للتحفيز الضوئي
44	5-4- التطبيقات التكنولوجية للتحفيز الضوئي
44	5-5- التطبيقات الصناعية للتحفيز الضوئي
44	6- التحديات والآفاق المستقبلية
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة	
47	1- المواد والطرق
47	1-1 المواد
47	1-2 المنهجية
48	2- تقنيات التوصيف
48	3- النتائج والمناقشة
52	3-1 توصيف جسيمات أكاسيد الحديد النانوية
52	4- دراسة فعالية جسيمات $Fe_2O_3$ و $Fe_2O_3@PVP$ NC في إزالة الأصباغ
52	4-1 المواد والطرق
53	4-2 طريقة العمل
53	4-3 النتائج والمناقشة
57	خاتمة
59	قائمة المصادر والمراجع

فهرس الجداول

الرقم	المحتوى	الصفحة
1-I	مقارنة بين الطريقة البيولوجية والكيميائية و الفيزيائية	17
1-II	خصائص تعديل أكاسيد الحديد النانوية بالـ PVP	31
1-III	خصائص المحفزات الضوئية	40

فهرس الأشكال

الرقم	المحتوى	الصفحة
1- I	مخطط تصنيع اكسيد الحديد النانوي بطريقة sol-gel	10
1- II	مخطط التصنيع الاخضر لأكسيد الحديد النانوي	15
2- II	آلية التحفيز الضوئي الكيميائي لأكاسيد المعادن	37
1- V	طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية للمركبين $Fe_2O_3$ و $Fe_2O_3@PVP$ و NC و PVP.	49
2-V	حيود الأشعة السينية لجزيئات أكسيد الحديد النانوية المصنعة.	51
3-V	طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للجسيمات المصنعة	52
4-V	التحلل التحفيزي لصبغة وردية البنغال باستخدام $Fe_2O_3$ NPs وتأثير وقت التثييع على تحلل صبغة وردية البنغال (a. b) باستخدام $Fe_2O_3$ NPs و (d.c) باستخدام $Fe_2O_3@PVP$ NC .	55

مقدمة

في ظل التزايد المستمر لمصادر التلوث العضوي الناتج عن الأنشطة الصناعية، أصبح من الضروري تطوير استراتيجيات فعالة وصديقة للبيئة لمعالجة المياه الملوثة. ومن بين هذه الاستراتيجيات، يُعد التحفيز الضوئي باستخدام المواد النانوية من الحلول الواعدة، نظرًا لخصائصها الفريدة التي تظهر عند المستوى النانوي، مثل المساحة السطحية الكبيرة والنشاط الكيميائي العالي.

يُعتبر أكسيد الحديد النانوي ( $Fe_2O_3$ ) من أبرز المواد المستخدمة في هذا المجال، بفضل توفره، وانخفاض تكلفته، وفعاليته تحت الإشعاع الشمسي. غير أن أداءه في التحفيز الضوئي يمكن أن يتأثر ببعض المحددات البنيوية، ما يستدعي تحسينه بإجراء تعديلات كيميائية أو فيزيائية. ومن بين الوسائل المعتمدة في هذا السياق، استعمال البوليفينيل بيروليدون (PVP) كمادة مُعدِّلة تساعد في تحسين توزيع الجسيمات وتثبيت بنيتها النانوية. تهدف هذه الدراسة إلى تخليق أكسيد الحديد النانوي وتعديله بمادة PVP، ثم دراسة تأثير عامل الزمن على فعاليته في تحطيم صبغة روز بنغال، التي تمثل نموذجًا شائعًا للملوثات العضوية في المياه. وقد تم التركيز على تتبع كفاءة إزالة الصبغة بمرور الوقت تحت إشعاع ضوء الشمس الطبيعي، باعتباره عاملاً حاسماً في تقييم الأداء التحفيزي للمواد النانوية المحضرة.

تُبرز هذه الدراسة أهمية تطوير مواد نانوية مُحسنة يمكن توظيفها بفعالية في التطبيقات البيئية، كما تسلط الضوء على دور الزمن كعنصر أساسي في عملية التحفيز الضوئي

لتفكيك المركبات العضوية الملونة. ■

# الفصل الأول

عموميات حول المواد النانوية

شهد مجال المواد النانوية خلال العقود القليلة الماضية طفرة علمية وتقنية غير مسبوقة، إذ أصبح أحد أكثر المجالات جذباً للباحثين والصناعات على حد سواء. يشير مصطلح "المواد النانوية" إلى المواد التي تحتوي على هياكل يتراوح حجمها بين 1 إلى 100 نانومتر في بعد واحد أو أكثر، وهو حجم صغير بما يكفي لإحداث تغييرات جوهرية في الخصائص الفيزيائية والكيميائية مقارنة بالمواد التقليدية [1]. تتميز هذه المواد بخصائص فريدة مثل زيادة المساحة السطحية النوعية، التوصيلية الكهربائية العالية، والخواص البصرية والكيميائية المميزة، مما يفتح آفاقاً واسعة لاستخدامها في تطبيقات متعددة تشمل الطب، الإلكترونيات، الطاقة، والبيئة [2].

تعود الجذور النظرية لعلم وتكنولوجيا النانو إلى محاضرة العالم الفيزيائي ريتشارد فاينمان عام 1959 بعنوان "There's Plenty of Room at the Bottom"، التي تنبأ فيها بإمكانية التحكم في المادة على المستوى الذري والجزيئي، مما وضع حجر الأساس لفكرة تصنيع المواد على مقاييس متناهية الصغر [3]. ومنذ ذلك الوقت، تطورت تقنيات النانو لتصبح مجالاً متعدد التخصصات يجمع بين الفيزياء والكيمياء وعلوم المواد والهندسة، ويُتوقع أن يسهم بشكل كبير في إحداث ثورة في الصناعات المستقبلية [4].

وبالرغم من الإمكانيات الهائلة التي توفرها المواد النانوية، فإن ثمة تحديات علمية وأخلاقية وتنظيمية تتعلق بكيفية إنتاجها بأمان، ودراسة تأثيراتها الصحية والبيئية على المدى الطويل، وضبط استخدامها في التطبيقات المختلفة [5]. لذلك، فإن فهم الأسس العلمية للمواد النانوية، وتصنيفاتها، وطرق تصنيعها، وتطبيقاتها، يعد أمراً بالغ الأهمية للباحثين والممارسين في هذا المجال. وفي هذا الفصل، سيتم تناول هذه الجوانب بصورة نظرية تحليلية، مع التركيز على تقديم رؤية شاملة ومتكاملة لهذا المجال الواعد.

## 1- نبذة تاريخية

يعود الاهتمام بالمواد النانوية إلى عصور قديمة، إذ استخدم الحرفيون في العصور الوسطى جسيمات الذهب والفضة النانوية دون إدراك طبيعتها الدقيقة، لإضفاء ألوان مميزة على الزجاج والمعادن، كما يظهر في نوافذ الكنائس الملونة [6] مع ذلك، لم يبدأ العلم الحديث في فهم هذه المواد إلا مع التقدم في تقنيات الملاحظة والتحليل في القرن العشرين.

تمت صياغة مصطلح "تقنية النانو" لأول مرة عام 1974 على يد الباحث الياباني نوريو تانيغوتشي، الذي استخدم المصطلح لوصف عمليات تصنيع دقيقة على مستوى النانو [7] إلا أن الانطلاقة الفعلية لهذا المجال غالبًا ما تُنسب إلى محاضرة الفيزيائي الأمريكي ريتشارد فاينمان الشهيرة عام 1959 بعنوان "هناك متسع كبير في القاع" [3] والتي أشار فيها إلى إمكانية التلاعب بالمواد على المستوى الذري والجزيئي.

شهدت الثمانينيات تطورًا نوعيًا مع اكتشاف المجهر النفقي الماسح (STM) على يد بينيج وراورر، مما أتاح تصور الذرات المفردة وتحريكها [8] منذ ذلك الحين، توسع مجال المواد النانوية ليشمل تطوير جزيئات وهياكل بخصائص فريدة، مع تطبيقات واسعة في الطب، والطاقة، والإلكترونيات، والبيئة. يُعد تاريخ المواد النانوية مثالاً على التقدم العلمي المتدرج الذي يجمع بين الاكتشافات القديمة والابتكارات الحديثة، مما مهد الطريق لثورة علمية وصناعية في القرن الحادي والعشرين [4]

## 2- تعريف المواد النانوية

المواد النانوية هي مواد تحتوي على هياكل أو جزيئات ذات أبعاد تقع في نطاق النانومتر، أي بين 1 و 100 نانومتر، في بعد واحد أو أكثر [1] ويُعتبر هذا الحجم بالغ الصغر مسؤولاً عن التغيرات الجوهرية في الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للمادة، مقارنة بنظيراتها ذات الحجم الأكبر، فمن خلال تقليص أبعاد المادة إلى هذا المستوى، تزداد نسبة المساحة السطحية إلى الحجم، مما يؤدي إلى تعزيز التفاعلية الكيميائية، وتحسين الخصائص الميكانيكية، وتغيير السلوك البصري والإلكتروني للمادة. [2].

تتمتلك المواد النانوية خصائص مميزة مثل الصلابة العالية، التوصيل الكهربائي المحسن والقدرة على امتصاص أو انعكاس الضوء بطرق غير تقليدية، وهي خصائص لا تظهر عادة في المواد الأكبر حجماً لنفس التركيب الكيميائي [4]. ويعود ذلك إلى تأثيرات الحجم الكمي وتفاعلات السطح التي تصبح أكثر وضوحاً عند تقليص أبعاد المادة إلى مستوى النانو [9]؛ ونتيجة لهذه الخصائص الفريدة، أصبحت المواد النانوية محوراً أساسياً في تطوير تطبيقات مبتكرة في الطب، والإلكترونيات، والطاقة، وحماية البيئة [5].

وبحسب اللجنة الوطنية لتكنولوجيا النانو في الولايات المتحدة، يُمكن تعريف المواد النانوية بأنها "مواد ذات مكونات هيكلية بأبعاد خارجية تبلغ 1 إلى 100 نانومتر، والتي تظهر خصائص فيزيائية أو كيميائية أو بيولوجية جديدة تُعزى إلى حجمها الصغير [10]".

إن هذا التعريف لا يقتصر على التركيب أو الشكل، بل يشمل مجموعة واسعة من المواد التي تختلف في التركيب الكيميائي، والهندسة، والخصائص، مما يجعل علم المواد النانوية مجالاً متعدد التخصصات يتطلب التعاون بين علوم الفيزياء، والكيمياء، وعلوم الحياة، والهندسة [4].

### 3- تصنيفات المواد النانوية

يمكن تصنيف المواد النانوية وفق عدة معايير، أبرزها البنية والتركيب الكيميائي والشكل الهندسي،

يتيح هذا التصنيف فهم الخصائص المميزة لكل نوع واستخداماته التطبيقية المختلفة [4]

#### 3-1- حسب الأبعاد

تصنف المواد النانوية بناءً على عدد الأبعاد النانوية التي تمتلكها في هيكلها إلى أربعة أنواع

رئيسية [1]

**3-1-1- مواد نانوية أحادية البعد (1D)** تمتلك بعداً واحداً في نطاق النانو، مثل الأغشية الرقيقة

والطبقات النانوية، وتُستخدم في التطبيقات الإلكترونية والأجهزة البصرية.

**3-1-2- مواد نانوية ثنائية الأبعاد (2D)** لها بعدان في نطاق النانو، مثل الأنابيب النانوية الكربونية

(carbon nanotubes) وطبقات الجرافين، وتتميز بخصائص ميكانيكية وكهربائية مميزة تجعلها مناسبة

لهندسة المواد وتخزين الطاقة [11].

**3-1-3- مواد نانوية ثلاثية الأبعاد (3D)** تُظهر أبعادها الثلاثة في نطاق النانو، وتشمل الجسيمات

النانوية والكريات النانوية والمركبات النانوية، وتُستخدم في تطبيقات الطب الحيوي والتحفيز الكيميائي [4].

**3-1-4- مواد نانوية صفرية الأبعاد (0D)** :جميع أبعادها تقع ضمن نطاق النانو، مثل النقاط

الكمومية (quantum dots) ، وتُستخدم في تطبيقات الإلكترونيات الضوئية والتصوير الطبي [12].

#### 3-2- حسب التركيب الكيميائي

يمكن تصنيف المواد النانوية بناءً على التركيب الكيميائي إلى:

**3-2-1- مواد نانوية معدنية** : مثل الذهب والفضة والنحاس النانوي، ولها استخدامات في الطب

والمستحضرات الصيدلانية نظراً لخصائصها المضادة للبكتيريا [2].

3-2-2- مواد نانوية غير معدنية : تشمل السيليكا، الكربون (الجرافين، الفوليرينات)، وتتميز بخصائصها الفيزيائية المتقدمة وتطبيقاتها في الأغشية والمواد المركبة[4] .

3-2-3- مواد نانوية عضوية :مثل البوليمرات النانوية، وتُستخدم في توصيل الدواء وهندسة الأنسجة نظراً لقدرتها على التوافق الحيوي.[13]

### 3-3- حسب التركيب الداخلي

تصنف المواد النانوية حسب التركيب الداخلي إلى[1]

3-3-1- مواد نانوية متجانسة : تتكون من مادة واحدة متجانسة التركيب.

3-3-2- مواد نانوية غير متجانسة (هجين) : تتكون من مواد مختلفة أو طبقات متعددة، مثل الجسيمات النانوية المغطاة، لتوفير وظائف متعددة في تطبيق واحد.

تُظهر هذه التصنيفات الطبيعة متعددة الأوجه للمواد النانوية، وتشير إلى تنوع واسع في الخصائص والتطبيقات الممكنة، مما يعزز أهمية اختيار التصنيف المناسب بناءً على الاستخدام المستهدف[4].

### 4- طرق تصنيع المواد النانوية

تعتبر المواد النانوية من أبرز المواد المتقدمة المستخدمة في العديد من التطبيقات التكنولوجية والطبية والبيئية، وتختلف طرق تصنيعها بشكل كبير وفقاً لآليات البناء والتقنية المستخدمة. يمكن تصنيف طرق تصنيع المواد النانوية حسب :

4-1- الاتجاه البنائي: وفق هذا الاتجاه نميز طريقتين هما

4-1-1- طريقة من الأسفل إلى الأعلى (Bottom-up)

تُعد طريقة "من الأسفل إلى الأعلى (Bottom-up)" من أكثر استراتيجيات تصنيع المواد النانوية

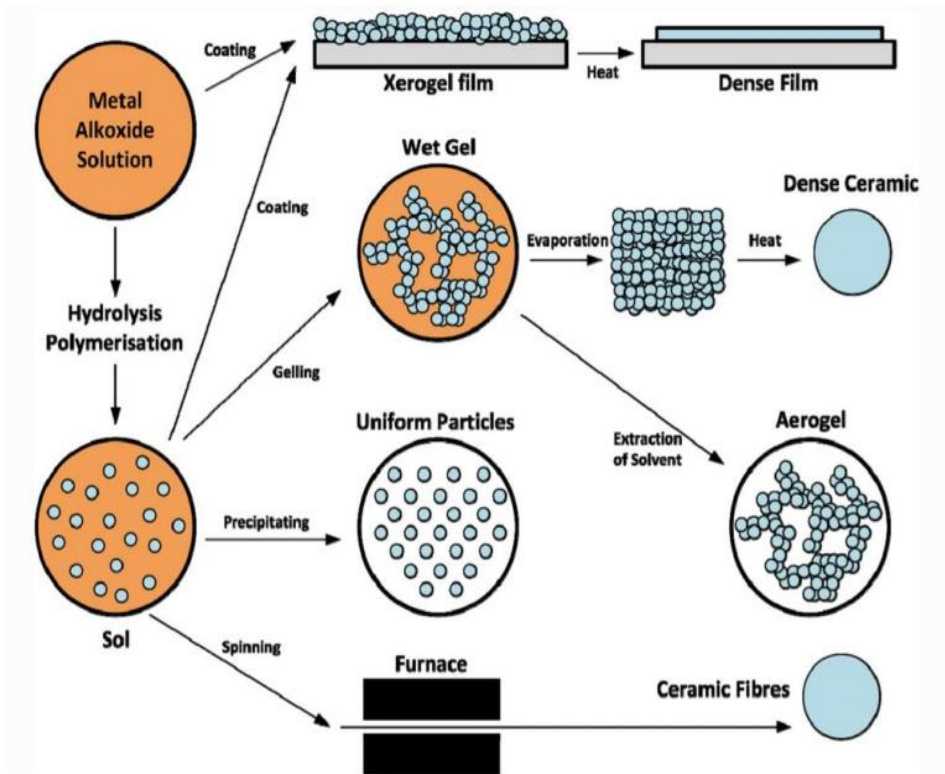
تطوراً، حيث تعتمد على بناء الهياكل النانوية انطلاقاً من وحدات أولية صغيرة مثل الذرات أو الجزيئات

أو الأيونات في هذا السياق، تتجمع هذه الوحدات بطريقة منظمة تحت ظروف محددة لتشكيل مواد ذات بنية نانوية محددة الخواص، مثل الجسيمات النانوية أو الأنابيب النانوية أو النقاط الكمومية. (quantum dots).

تعد هذه الطريقة الاتجاه الطبيعي لتكوين المادة كما يحدث في العمليات البيولوجية أو الكيميائية على مستوى الجزيئات، حيث تُبنى البنى النانوية بشكل " ذاتي التنظيم (self-assembly) " تحت تأثير قوى ترابط بين الجزيئات أو الروابط الكيميائية. يمكن تنفيذ هذه الطريقة باستخدام أساليب مختلفة، أبرزها : التخليق الكيميائي) مثل الاختزال الكيميائي(، السول-جيل(Sol-Gel) ، والتخليق الأخضر (Green Synthesis) باستخدام مستخلصات نباتية أو كائنات دقيقة.

من أهم مزايا هذه الطريقة هي التحكم العالي في الحجم والشكل والتوزيع البلوري للجسيمات الناتجة، مما يجعلها مثالية لتطبيقات تتطلب دقة فائقة مثل الإلكترونيات الدقيقة، وأجهزة الاستشعار، والمجال الطبي. كما أنها غالبًا ما تكون أقل تكلفة مقارنة بالطرق الفيزيائية، ولا تتطلب أدوات صناعية معقدة، مما يتيح استخدامها على نطاق مخبري واسع.

رغم هذه المزايا، تواجه طريقة من الأسفل إلى الأعلى بعض التحديات، مثل صعوبة السيطرة على عملية التجمع التلقائي ومنع التكتل أو التلاصق بين الجسيمات النانوية، إضافة إلى احتمال تكون الشوائب الكيميائية إذا لم تُنقَّ المواد بشكل جيد. [14]



الشكل (1-I): مخطط تصنيع اكسيد الحديد النانوي بطريقة sol-gel

#### 2-1-4- طرق من الأعلى إلى الأسفل. (Top-down)

تُعد طريقة "من الأعلى إلى الأسفل" (Top-down) "أحد الأساليب الرئيسية لتصنيع المواد النانوية، حيث يتم تحويل مادة صلبة كبيرة إلى مكونات نانوية أصغر من خلال تقنيات ميكانيكية أو فيزيائية أو كيميائية. على عكس المنهج البنائي "من الأسفل إلى الأعلى"، الذي يعتمد على تجميع الذرات والجزيئات، فإن منهج "من الأعلى إلى الأسفل" يبدأ بمادة ضخمة تُفكك تدريجياً إلى بنى نانوية.

تشمل هذه الطريقة تقنيات متعددة، منها:

- الطحن النانوي (Ball milling) ، الذي يستخدم كرات فولاذية لطحن المادة حتى تتحول إلى جسيمات صغيرة.

- النقش الضوئي (Photolithography) ، وهي تقنية شائعة في تصنيع الدوائر الإلكترونية الدقيقة.

- القذف بالأشعة أو الليزر (Laser ablation) ، حيث تُستخدم أشعة عالية الطاقة لتفتيت المواد إلى جسيمات نانوية.

من أهم مميزات هذه الطريقة أنها تُنتج جسيمات نانوية من مواد موجودة بالفعل، مما يسمح بإدخال خصائص نانوية على مواد معروفة الاستخدام، كما يمكن دمجها بسهولة مع تقنيات التصنيع الدقيقة (microfabrication).

ومع ذلك، تعاني هذه الطريقة من عدة تحديات، أبرزها صعوبة التحكم الدقيق في الحجم والشكل البلوري للجسيمات الناتجة، بالإضافة إلى احتمال تكون عيوب أو تشققات في المادة أثناء عملية التفتيت [15].

كما أن بعض هذه التقنيات مثل النقش الضوئي تتطلب بيئات صناعية معقدة ومكلفة، وتستهلك طاقة عالية، مما يجعل استخدامها على نطاق واسع محدودًا في بعض المجالات.

#### 4-2-4- حسب نوع المعالجة و تتمثل في ثلاثة طرق هي:

##### 4-2-4-1- الطريقة الفيزيائية:

تُعد الطرق الفيزيائية من أبرز أساليب إنتاج المواد النانوية، وتعتمد على العمليات الميكانيكية أو الحرارية أو الإشعاعية لتقليل حجم المواد من الحالة الكبيرة إلى مقياس النانو دون تغيير التركيب الكيميائي الأساسي [4] وتُستخدم هذه الطرق لإنتاج مواد نقية ذات خصائص محددة، خاصة في المجالات الصناعية والإلكترونية التي تتطلب مستويات عالية من التحكم بالبنية.

##### 4-2-4-2- أهم الطرق الفيزيائية

##### 4-2-4-2-1- الطحن الميكانيكي عالي الطاقة: (High-Energy Ball Milling)

تُعتبر هذه الطريقة من أبسط وأكثر الطرق الفيزيائية استخدامًا، حيث يتم طحن المادة باستخدام كرات معدنية داخل طاحونة دوارة أو اهتزازية، مما يؤدي إلى تكسير الجزيئات إلى حجم نانوي بفعل التصادمات

المتكررة [16] تُستخدم هذه الطريقة لإنتاج سبائك ومساحيق معدنية نانوية، وتتميز ببساطتها وكفاءتها لإنتاج كميات كبيرة.

#### 4-2-2-4 الترسيب الفيزيائي بالبخر: (Physical Vapor Deposition – PVD)

تعتمد هذه التقنية على تبخير مادة صلبة في وسط مفرغ ثم تكثيفها على ركيزة باردة لتكوين أغشية رقيقة نانوية، وتستخدم على نطاق واسع في صناعة الطلاءات الصلبة والمقاومة للتآكل وكذلك في الإلكترونيات الدقيقة [2] تشمل تقنيات PVD: الرش الحراري (sputtering) ، التبخير الحراري (thermal evaporation)، والترسيب بالأشعة الأيونية. (ion plating)

#### 4-2-2-4-3 التبخير بالليزر: (Laser Ablation)

في هذه الطريقة، يتم توجيه نبضات ليزر عالية الطاقة إلى سطح المادة الصلبة، مما يؤدي إلى تبخير الجزيئات وتكوين سحابة بلازمية تُكثف لاحقاً إلى جسيمات نانوية. تُستخدم هذه التقنية لإنتاج مواد نانوية عالية النقاء، مثل النقاط الكمومية والأنابيب الكربونية النانوية [1]

#### 4-2-2-4-4 النقش الإشعاعي: (Radiation-Induced Methods)

تستخدم الإشعاعات المؤينة) مثل أشعة جاما أو الأشعة السينية (لتحفيز تفاعلات فيزيائية أو كيميائية تؤدي إلى تكوين تراكيب نانوية، وغالباً ما تُستخدم هذه الطريقة في إنتاج بوليمرات نانوية أو مواد هيدروجيل [2] .

#### 4-3 مميزات الطرق الفيزيائية:

إنتاج مواد عالية النقاء: لغياب المذيبات والمواد الكيميائية الإضافية أثناء التصنيع [4] السيطرة على التركيب البنوي: إمكانية التحكم في سماكة الأغشية أو حجم الجسيمات بدقة عالية عبر تعديل ظروف العملية [1] ملائمة للتطبيقات الصناعية الكبيرة: خاصة في إنتاج الطلاءات والأجهزة الإلكترونية.

4-4 عيوب الطرق الفيزيائية:

- إرتفاع تكلفة المعدات والطاقة: تتطلب عمليات مثل الترسيب البخار أو التبخير بالليزر تجهيزات معقدة وغرف مفرغة [2].
  - صعوبة التحكم في شكل الجسيمات: مقارنة بالطرق الكيميائية التي تتيح مرونة أكبر في التحكم بالشكل والخصائص السطحية [4]
  - إنتاج كميات محدودة في بعض التقنيات: مثل التبخير بالليزر الذي يكون أكثر ملاءمة للتطبيقات البحثية بدلاً من الإنتاج التجاري الضخم [1]
- تُمثل الطرق الفيزيائية خيارًا مهمًا لإنتاج المواد النانوية ذات النقاء العالي والبنية المنظمة، لكنها تتطلب استثمارات تقنية ومعدات متقدمة، مما يجعل استخدامها أكثر شيوعًا في التطبيقات عالية القيمة مثل الإلكترونيات الدقيقة والطلاءات المتخصصة [2]

5- الطريقة الكيميائية : الطريقة الكيميائية لتصنيع المواد النانوية

تُعد الطريقة الكيميائية واحدة من أكثر الطرق شيوعًا وفاعلية في تصنيع المواد النانوية، حيث تتيح التحكم الدقيق في حجم وشكل الجسيمات النانوية وتوزيعها. تعتمد هذه الطريقة على تفاعلات كيميائية تُجرى في محاليل أو أوساط سائلة تؤدي إلى تكوين جزيئات نانوية من خلال عمليات اختزال أو ترسيب أو تفاعلات استبدال.

5-1- مبدأ الطريقة الكيميائية

في هذه الطريقة، يتم تحويل المركبات الكيميائية) عادةً أملاح المعادن (إلى جسيمات نانوية من خلال اختزالها باستخدام عوامل اختزال مناسبة، أو من خلال تفاعلات تحفيزية تؤدي إلى ترسيب نوى نانوية. بعد ذلك، يتم التحكم في نمو هذه النوى للحصول على الجسيمات بالحجم والشكل المرغوب فيه.

5-2- الأنواع الرئيسية للطريقة الكيميائية

- طريقة الاختزال الكيميائي (Chemical Reduction) : تعتمد على تقليل أيونات المعدن) مثل  $Ag^+$ ،  $Au^{3+}$  إلى حالتها المعدنية الصلبة باستخدام عامل اختزال) مثل البوروهيدريد أو السيترات يتطلب هذا وجود عوامل تثبيت (Stabilizing agents) لتجنب التكتل.
- الترسيب المشترك (Co-precipitation) : يُستخدم لتكوين أكاسيد أو هيدروكسيدات المعادن النانوية من خلال ترسيب الأيونات المعدنية في وسط قلوي.
- التحلل الحراري للمركبات الكيميائية (Thermal Decomposition) : يتم تسخين مركبات عضوية أو غير عضوية تحتوي على معادن لتفكيكها وتكوين الجسيمات النانوية.
- الاستئصال الميكروويفي أو التحفيز الضوئي (Microwave or Photochemical synthesis) تُستخدم مصادر طاقة خارجية لتحفيز التفاعل الكيميائي وتشكيل المواد النانوية في أوقات زمنية قصيرة وبكفاءة عالية.

5-3- المزايا

- التحكم الدقيق في الحجم والشكل وتوزيع الجسيمات.
- انخفاض درجات الحرارة اللازمة للتفاعل مقارنة بالطرق الفيزيائية.
- إمكانية تحضير كميات كبيرة نسبياً من المواد النانوية.

5-4- العيوب

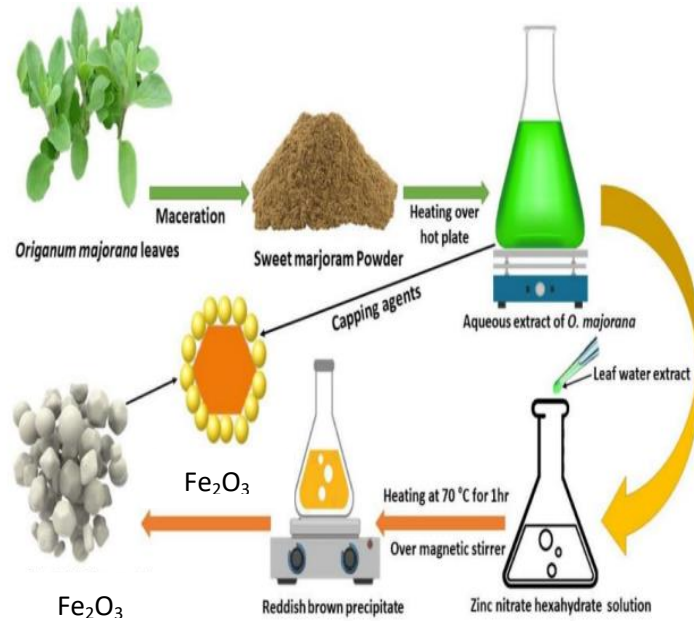
- الحاجة إلى استخدام مذيبات ومواد كيميائية قد تكون سامة أو ضارة بالبيئة.
- احتمالية وجود بقايا من المواد الكيميائية المستخدمة في التفاعل ضمن المنتج النهائي.

6- تطبيقات

تُستخدم المواد النانوية المُحضرة كيميائيًا في تطبيقات واسعة مثل المستشعرات، والتصوير الطبي، والعوامل المضادة للبكتيريا، والتحفيز الصناعي، وصناعة الإلكترونيات .

6-1- الطريقة البيولوجية لتصنيع المواد النانوية (Biological Synthesis of Nanomaterials)

تعتبر الطريقة البيولوجية لتصنيع المواد النانوية (وتُعرف أيضًا بـ التخليق الأخضر Green Synthesis) من أحدث الاتجاهات في علم النانو تكنولوجيا، حيث تستخدم الكائنات الحية أو مستخلصاتها كعوامل مختزلة ومحفزة لتكوين الجسيمات النانوية بطريقة صديقة للبيئة. وتشمل الكائنات الحية المستخدمة البكتيريا، الفطريات، الطحالب، والنباتات.



الشكل ( 2-I ) مخطط التصنيع الاخضر لأكسيد الحديد النانوي

6-2- مبدأ الطريقة البيولوجية

تعتمد هذه الطريقة على قدرة الكائنات الحية أو المستخلصات البيولوجية (مثل مستخلصات الأوراق أو الجذور أو الفواكه) (على اختزال أيونات المعادن إلى شكلها النانوي). تحتوي هذه المستخلصات على

مركبات نشطة بيولوجيًا مثل البوليفينولات، والإنزيمات، والفيتامينات، والتي تعمل كمخترلات ومثبتات للجسيمات النانوية.

### 6-3- أنواع التخليق البيولوجي

- **التخليق النباتي (Phyto-synthesis):** يعتمد على استخدام مستخلصات النباتات، ويُعتبر من أكثر الطرق البيولوجية شيوعًا. يتم خلط مستخلص النبات مع محلول من أيونات المعدن، مما يؤدي إلى اختزاله وتكوين الجسيمات النانوية.

- **التخليق الميكروبي (Microbial synthesis):** يشمل استخدام البكتيريا أو الفطريات القادرة على اختزال المعادن إما داخل خلاياها (intracellular synthesis) أو في الوسط الخارجي (extracellular synthesis)

### 6-4 المزايا

- طريقة صديقة للبيئة وغير سامة.
- لا تتطلب درجات حرارة أو ضغوط عالية.
- التكلفة منخفضة نسبيًا.
- إمكانية السيطرة على الحجم والشكل عن طريق التحكم في ظروف التفاعل.

### 6-5 العيوب

- صعوبة السيطرة الدقيقة على شكل وتوزيع الحجم في بعض الحالات.
- طول مدة التفاعل مقارنة بالطرق الكيميائية أو الفيزيائية.
- الحاجة إلى تنقية الجسيمات الناتجة من الشوائب البيولوجية.

6-6- التطبيقات

تشمل التطبيقات المحتملة للجسيمات النانوية المُحضرة بيولوجيًا المجالات الطبية) مثل مضادات البكتيريا والعلاج ضد السرطان(، ومستحضرات التجميل، ومعالجة المياه، والتحفيز الصناعي، والإلكترونيات الحيوية.

أمثلة على تخليق نانوي بيولوجي :

- إنتاج جسيمات نانو الذهب باستخدام مستخلص أوراق. *Azadirachta indica*.
- تخليق جسيمات نانو الفضة بواسطة فطريات. *Fusarium oxysporum*.
- استخدام بكتيريا *Bacillus subtilis* لتكوين جسيمات نانوية من أكسيد الزنك.

المعيار	الطريقة البيولوجية	الطريقة الكيميائية	الطريقة الفيزيائية
آلية التصنيع	استعمال كائنات حية أو مستخلصاتها	تفاعلات كيميائية محكمة	تقنيات ميكانيكية وفيزيائية مثل الطحن والترسيب
نقاء المنتج	عالٍ جدًا	عالٍ	عالٍ جدًا
التحكم بالحجم والشكل	محدود	عالية الدقة	متوسط إلى جيد
التكلفة	منخفضة	متوسطة	مرتفعة
الأثر البيئي	صديقة للبيئة	تأثير بيئي مرتفع إذا لم يتم التحكم	تأثير بيئي متوسط
الملاءمة للإنتاج التجاري	محدودة	عالية	مرتفعة في الصناعات الدقيقة
إمكانية التعديل السطحي	عالية	مرتفعة	محدودة
أمثلة التطبيقات	الطب الحيوي، الزراعة، البيئة	الطب، الطاقة، التحفيز	الإلكترونيات، الطلاءات

جدول (I- 1) يمثل مقارنة بين الطريقة البيولوجية والكيميائية و الفيزيائية

## 7- تطبيقات المواد النانوية

من المؤكد فان المواد النانوية أحدثت تحولاً كبيراً في العديد من المجالات الصناعية والطبية والبيئية، وذلك بفضل خصائصها الفريدة المرتبطة بالحجم النانوي، مثل نسبة السطح إلى الحجم العالية، والخصائص البصرية والكهربائية والميكانيكية المتميزة [4] تُستخدم هذه المواد في مجموعة واسعة من التطبيقات العملية، ويمكن تصنيفها حسب المجالات على النحو الآتي:

### 7-1- التطبيقات الطبية والصحية

تعتبر المواد النانوية من أبرز الابتكارات في مجال الطب الحديث، إذ تُستخدم في توصيل الأدوية المستهدف (targeted drug delivery)، حيث يتم تحميل الأدوية داخل جسيمات نانوية لتوجيهها مباشرة نحو الخلايا المصابة، مما يقلل من الآثار الجانبية ويزيد من كفاءة العلاج [13] كذلك، تُستخدم النقاط الكمومية (quantum dots) في التصوير الطبي عالي الدقة للكشف المبكر عن الأورام [4] ومن التطبيقات الأخرى استخدام الجسيمات النانوية المغناطيسية في التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) كعوامل تباين [4].

### 7-2- التطبيقات البيئية

تلعب المواد النانوية دوراً مهماً في معالجة المياه والحد من التلوث، إذ تُستخدم أكسيد التيتانيوم النانوي كعامل محفز في تفكيك الملوثات العضوية من المياه والهواء عبر التحفيز الضوئي [16] كما تُستخدم الجسيمات النانوية الفضية لمكافحة الميكروبات في أنظمة تنقية المياه ومعدات المستشفيات [4]. بالإضافة إلى ذلك، يجري البحث في استخدام المواد النانوية في إزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة بفضل قدرتها العالية على الامتصاص [17].

### 7-3- التطبيقات الصناعية والهندسية

تُستعمل المواد النانوية على نطاق واسع في تحسين المواد المركبة من خلال إضافة أنابيب الكربون النانوية أو الجرافين إلى البوليمرات لتقوية المواد مع الحفاظ على خفة وزنها، مما يعزز استخدامها في صناعة الطائرات والسيارات [11]. كما تُستخدم في إنتاج الطلاءات المقاومة للخدش والماء، وأيضًا في إنتاج الأقمشة المقاومة للبكتيريا والاتساخ عبر دمج الجسيمات النانوية الفضية [4].

### 7-4- التطبيقات في مجال الطاقة

تُستعمل المواد النانوية في تحسين كفاءة الخلايا الشمسية من خلال تطوير أغشية رقيقة نانوية أو إدخال النقاط الكمومية لزيادة امتصاص الضوء [2]. كما تلعب دورًا مهمًا في إنتاج البطاريات عالية السعة وأجهزة تخزين الطاقة باستخدام أنابيب الكربون النانوية والجرافين [11].

### 7-5- التطبيقات الإلكترونية

لقد أدى استخدام المواد النانوية إلى تقدم ملحوظ في صناعة الإلكترونيات الدقيقة، إذ تُستخدم في تصنيع الترانزستورات والمكونات الإلكترونية ذات الحجم الصغير جدًا، مما يسهم في تطوير الأجهزة الإلكترونية الأصغر والأكثر كفاءة [4].

من الواضح ان هذا التنوع في التطبيقات دليلاً على الإمكانيات الهائلة للمواد النانوية، إلا أنه يتطلب موازنة دقيقة بين الاستفادة من فوائدها التقنية وبين إدارة المخاطر البيئية والصحية المحتملة [18].

### 8- الآثار البيئية والصحية للمواد النانوية

على الرغم من الإمكانيات الكبيرة التي توفرها المواد النانوية في التطبيقات الصناعية والطبية والتقنية، إلا أن هناك قلقاً متزايداً بشأن آثارها البيئية والصحية، خاصة في ظل عدم توفر بيانات كافية حول سلوكها في البيئة وتأثيرها على الكائنات الحية [5]. تعود هذه المخاوف إلى صغر حجم الجسيمات النانوية، مما

يمكنها من اختراق الحواجز البيولوجية بسهولة، مثل الجلد والرئة والجهاز الهضمي، والوصول إلى

الأنسجة والأعضاء الحيوية، وهو ما قد يؤدي إلى تأثيرات سامة غير متوقعة. [19]

تشير الدراسات إلى أن التعرض للجسيمات النانوية المحمولة جواً قد يُسبب التهابات في الرئة، وأضراراً

للأوعية الدموية، وزيادة الإجهاد التأكسدي، مما قد يسهم في تطور أمراض القلب والأوعية الدموية [5]

كما أظهرت بعض الأبحاث أن بعض أنواع الجسيمات النانوية، مثل أكسيد التيتانيوم أو الكربون النانوي،

قد تُسبب تلفاً للخلايا أو تحفيزاً للاستجابات الالتهابية في الجسم. [19]

أما من الناحية البيئية، فقد يؤدي إطلاق المواد النانوية إلى المياه أو التربة إلى تراكمها في الكائنات

الدقيقة والنباتات، مما قد يؤثر على سلاسل الغذاء ويُحدث اضطرابات بيئية غير متوقعة [16]. وتبقى

آليات انتقال المواد النانوية في النظم البيئية، وتحللها، وتراكمها الحيوي، غير مفهومة بالكامل، مما

يستدعي المزيد من الدراسات لتقييم مخاطرها بدقة [17]

لذلك، توصي الهيئات الدولية بضرورة تطبيق مبدأ الحيطة والحذر في التعامل مع المواد النانوية، وتطوير

لوائح تنظيمية ومعايير لاستخدامها، إلى جانب إجراء تقييمات مخاطر شاملة تأخذ في الاعتبار دورة حياة

هذه المواد من التصنيع حتى التخلص منها. [18]

# الفصل الثاني

جسيمات أكسيد الحديد

و PVP

في العقود الأخيرة، شهد مجال تقنية النانو تطوراً هائلاً نظراً لما توفره المواد النانوية من خصائص فريدة تختلف جذرياً عن نظيراتها في الحجم الأكبر، مثل زيادة المساحة السطحية ونشاطها الفيزيائي والكيميائي المتميز. ومن بين هذه المواد، تحظى جسيمات أكسيد الحديد النانوية (Iron Oxide Nanoparticles - IONPs) باهتمام واسع في الأوساط العلمية والتطبيقية، نظراً لخصائصها المغناطيسية الفريدة، وسميتها المنخفضة، وإمكانية تعديل سطحها لتناسب تطبيقات مختلفة في الطب، البيئة، والصناعة [20].

تُستخدم جسيمات أكسيد الحديد، وخاصةً  $Fe_2O_3$  المغنيتايت (و)  $\gamma-Fe_3O_4$  الماغيميت على نطاق واسع في تطبيقات تتراوح من التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) إلى نقل الأدوية، وكذلك في إزالة الملوثات البيئية [21] إلا أن أحد التحديات الكبرى التي تواجه هذه الجسيمات هو ميلها العالي إلى التكتل (agglomeration) نتيجة للتفاعل القوي بين الجسيمات المغناطيسية، مما يقلل من فعاليتها واستقرارها في الوسط السائل. [22]

للتغلب على هذه المشكلة، يتم تعديل سطح الجسيمات باستخدام مواد مثبتة (stabilizers) أو مغلفة، وأحد أشهر هذه المواد هو بولي فينيل بيروليدون (PVP). يُعتبر PVP من البوليمرات الذائبة في الماء وغير السامة، ويُستخدم على نطاق واسع لتغليف الجسيمات النانوية لما يوفره من استقرار كولودي ممتاز وقدرته على منع التكتل وتحسين التشتت [23] كما أن تعديل أكسيد الحديد بـ PVP يؤثر بشكل مباشر على الحجم البلوري، والثبات الحراري، والخصائص المغناطيسية، مما يجعل هذه الجسيمات المعدلة أكثر ملاءمة للتطبيقات البيولوجية.

بناءً عليه، يهدف هذا الفصل إلى تقديم مراجعة نظرية شاملة حول جسيمات أكسيد الحديد النانوية، خصائصها، وطرق تحضيرها، مع التركيز على آلية تعديلها باستخدام PVP وتأثير هذا التعديل على خصائصها المختلفة، بالإضافة إلى استعراض أبرز التطبيقات المعتمدة على هذه المواد المعدلة.

### 1- أنواع أكسيد الحديد النانوي (Types of Iron Oxide Nanoparticles)

توجد عدة أنواع من أكاسيد الحديد النانوية، تختلف في تركيبها البلوري، خصائصها الكيميائية، والمغناطيسية، مما يجعل لكل نوع خصائص ووظائف مميزة. وأكثر الأنواع دراسةً وتطبيقًا هي :  
المغنيثايت ( $Fe_3O_4$ ) ، الماغيميت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) ، والهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) [20]

#### 1-1 المغنيثايت (Magnetite, $Fe_3O_4$ )

المغنيثايت هو أكسيد حديد مختلط التكافؤ يحتوي على كل من  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، ويتميز بخواص مغناطيسية قوية (superparamagnetic) عندما يكون بحجم نانوي. هذه الخاصية تجعله مناسبًا لتطبيقات الطب الحيوي مثل التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) ونقل الأدوية الموجهة. [22]  
يتميز  $Fe_2O_3$  بثبات جيد في الظروف الفيزيولوجية، لكنه معرض للأكسدة التحولية إلى  $\gamma-Fe_3O_4$  بمرور الوقت أو في وجود الأكسجين، مما قد يؤثر على خصائصه المغناطيسية [21]

#### 2-1 الماغيميت ( $\gamma-Fe_3O_4$ , Maghemite)

الماغيميت هو أكسيد حديد ثلاثي التكافؤ يحتوي فقط على  $Fe^{3+}$  ذو تركيب بلوري مشابه للمغنيثايت لكنه يحتوي على مواقع شاغرة (vacancies) لتعويض نقص أيونات  $Fe^{2+}$ . يمتلك خصائص مغناطيسية أضعف من المغنيثايت، إلا أنه أكثر ثباتًا كيميائيًا ومقاومًا للأكسدة، مما يجعله خيارًا مناسبًا للتطبيقات طويلة المدى أو البيئية [24] يتم تحضيره عادةً بأكسدة المغنيثايت أو مباشرة بطرق ترسيب متحكم بها، ويستخدم في التطبيقات البيئية والطبية الحيوية.

#### 3-1 الهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ , Hematite)

الهيماتيت هو الشكل الأكثر استقرارًا حراريًا من أكاسيد الحديد، وله تركيب سداسي. يتميز بخصائص مغناطيسية ضعيفة antiferromagnetic أو weakly ferromagnetic مقارنةً بالمغنيثايت

والماغيميت، لكنه يظهر خصائص كهروكيميائية جيدة تجعله مفيداً في تطبيقات مثل التحفيز الضوئي ومعالجة المياه [25] يُستخدم الهيماتيت النانوي أيضاً في التحفيز وفي تصنيع الحساسات الكهروكيميائية.

### 1-4 أنواع أخرى أقل شيوعاً

إلى جانب الأنواع الثلاثة الرئيسية، توجد أنواع أخرى مثل بيتا (akaganeite)  $\text{FeOOH}$ ، غوثيت (goethite,  $\alpha\text{-FeOOH}$ )، وليبيدوكروسيت (lepidocrocite,  $\gamma\text{-FeOOH}$ )، تُستخدم في تطبيقات بيئية أو جيولوجية محددة [25]

يمثل اختيار نوع أكسيد الحديد النانوي عاملاً حاسماً يعتمد على التطبيق المستهدف، إذ ترتبط الخصائص المغناطيسية والكيميائية مباشرة بالبنية البلورية والتكوين الأيوني للجسيمات.

## 2- الخصائص الأساسية لأكاسيد الحديد النانوية Fundamental Properties of

### Iron Oxide Nanoparticles

تتميز أكاسيد الحديد النانوية بمجموعة من الخصائص الفريدة التي تميزها عن نظيراتها في الأحجام الأكبر، وتجعلها مادة ذات قيمة عالية في العديد من التطبيقات الصناعية والطبية والبيئية. تشمل هذه الخصائص:

### 1-2 الخصائص المغناطيسية (Magnetic Properties)

الخصائص المغناطيسية هي من أهم السمات المميزة لأكاسيد الحديد النانوية، خصوصاً جسيمات المغنيتايت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) والماغيميت ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ )، حيث تُظهر هذه الجسيمات خاصية مغناطيسية فائقة (superparamagnetism) عند أحجام تقل عن 20 نانومتر. [22]

في هذه الحالة، تتصرف الجسيمات كوحدات مغناطيسية منفردة دون بقايا مغناطيسية عند إزالة الحقل المغناطيسي الخارجي، مما يمنع ترسيبها أو تجمعها بفعل القوى المغناطيسية. تُعد هذه الخاصية ضرورية في التطبيقات الطبية مثل التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) والعلاجات الموجهة [20] ومع

زيادة حجم الجسيمات إلى ما فوق الحد الحرج، تبدأ الجسيمات في إظهار سلوك مغناطيسي فرو-مغناطيسي (ferromagnetic) أو فيري-مغناطيسي (ferrimagnetic) ، مصحوبًا ببقايا مغناطيسية، مما قد يؤدي إلى التكتل [24].

## 2-2 - الخصائص الفيزيائية (Physical Properties)

تتوفر أكاسيد الحديد النانوية على مساحة سطحية عالية مقارنةً بالمواد الأكبر حجمًا، وهو ما يؤدي إلى زيادة التفاعل السطحي وإمكانية تعديل السطح بسهولة. [21]

يؤثر حجم الجسيمات على الخصائص البصرية والكهروكيميائية والمغناطيسية؛ فمثلاً، مع انخفاض الحجم إلى أقل من 10 نانومتر، يُلاحظ تحول في نطاق الامتصاص البصري نتيجة تأثير الحبس الكمي (quantum confinement) [22]

كما أن الشكل البلوري للجسيمات (كروي، إبري، مكعب) يؤثر على الخواص السطحية والتفاعلية، حيث تُظهر الجسيمات الكروية استقرارًا أعلى، بينما تُظهر الجسيمات الإبرية نشاطًا تحفيزيًا أعلى [25].

## 2-3 الخصائص الكيميائية (Chemical Properties)

أكاسيد الحديد النانوية نشطة كيميائيًا بسبب النسبة العالية للذرات السطحية، مما يجعلها أكثر عرضة للتأكسد والتحول إلى أشكال أكسيدية أكثر استقرارًا مثل الهيماتيت. ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [5]

هذه الجسيمات تُظهر أيضًا قدرة عالية على الارتباط الكيميائي بالمجموعات الوظيفية مثل الكربوكسيل، الأمين، والهيدروكسيل، مما يسمح بتعديل سطحها باستخدام بوليمرات أو جزيئات حيوية لتحسين استقرارها أو توجيهها [20].

ومع ذلك، فإن ميلها للتكتل بفعل القوى المغناطيسية أو قوى فان دير فال يمثل تحديًا، مما يستدعي

تعديل السطح بمواد مثبتة مثل PVP أو PEG لمنع التجمع وتحقيق استقرار كولودي [21]

## 4-2 الاستقرار الكولودي (Colloidal Stability)

الاستقرار الكولودي يُعد خاصية محورية في استخدام أكاسيد الحديد النانوية في الأوساط السائلة، خاصةً في التطبيقات الطبية والبيئية.

تتجمع الجسيمات النانوية غير المعدلة بسرعة في المحاليل المائية بسبب القوى المغناطيسية وقوى فان دير فال، مما يقلل من فعاليتها. لهذا، يتم تعديل السطح بمواد بوليمرية مثل PVP لتوفير حاجز ستيريكي يمنع التكتل ويزيد من ثبات الجسيمات في الوسط. [23]

## 5-2 الخصائص السطحية (Surface Properties)

الجسيمات النانوية لها نشاط سطحي مرتفع بسبب ارتفاع نسبة الذرات السطحية مقارنة بإجمالي عدد الذرات في الجسم، مما يجعلها قادرة على التفاعل بسهولة مع الجزيئات أو الأيونات في البيئة المحيطة.

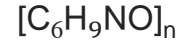
كما تُعد الشحنة السطحية (zeta potential) مؤشراً مهماً لقياس الاستقرار الكولودي، حيث تشير القيم العالية الموجبة أو السالبة إلى استقرار أعلى ضد التكتل [24]

بالتأكيد الخصائص الأساسية لأكاسيد الحديد النانوية، بما في ذلك المغناطيسية الفائقة، المساحة السطحية العالية، النشاط الكيميائي، والاستقرار الكولودي، هي ما تجعلها مواد واعدة في العديد من التطبيقات. ومع ذلك، فإن هذه الخصائص تعتمد بشدة على الحجم، الشكل، التركيب البلوري، وطريقة التحضير، مما يتطلب تحكماً دقيقاً في عملية التصنيع والتعديل لتحقيق الأداء الأمثل.

### 3- التعديل باستخدام (Polyvinylpyrrolidone) PVP

#### 3-1- تعريف PVP

يُعرف بولي فينيل بيروليديون (Polyvinylpyrrolidone, PVP) بأنه بوليمر اصطناعي غير أيوني، يتميز بقابليته العالية للذوبان في الماء ومعظم المذيبات العضوية. صيغته الجزيئية العامة هي :



حيث يتكون من وحدات متكررة من N-vinylpyrrolidone. يحتوي هيكل PVP على حلقة بيروليديون قطبية ومجموعة فينيل غير قطبية، مما يجعله يتمتع بخواص مزدوجة [29] (hydrophilic/hydrophobic)

يتميز PVP بالخصائص التالية:

- الوزن الجزيئي: متوفر في نطاق واسع من الأوزان الجزيئية ( 1,300,000; 10,000 دالتون )، مما يؤثر على لزوجته وقدرته على التثبيت.

- الذوبانية: يذوب بسهولة في الماء، الإيثانول، الكحوليات الأخرى، وبعض المذيبات العضوية.  
- الاستقرار الكيميائي: مستقر في مدى واسع من pH ، وغير متفاعل بسهولة مع الأحماض أو القواعد المخففة. [30]

- السمية المنخفضة: يتميز بدرجة أمان عالية، مما يجعله مناسباً للاستخدامات البيولوجية والطبية [31].

#### 3-2- آليات تعديل سطح الجزيئات باستخدام PVP

يُستعمل PVP على نطاق واسع كعامل تغليف (capping agent) أو مثبت (stabilizer) أثناء تحضير الجسيمات النانوية، خاصة في أنظمة التحضير الكيميائي الرطب، لما له من قدرة على التفاعل مع سطح الجسيمات ومنع تكتلها.

تتم آليات تعديل السطح باستخدام PVP عبر المسارات التالية:

### 3-2-1- التثبيت الستيريكي (Steric Stabilization)

يعمل pvp على الارتباط بسطح الجزيئات النانوية عبر تأثيرات فيزيائية (van der Waals) ، تأثيرات ثنائية القطب، مما يشكل طبقة بوليمرية واقية تحيط بالجسيمات. هذه الطبقة تمنع الجزيئات من الاقتراب المفرط والاندماج بفعل قوى فان دير فال الجاذبية، وبالتالي تحافظ على استقرار المعلق النانوي [23]

### 3-2-2- تفاعل روابط الهيدروجين (Hydrogen Bonding)

تمتلك حلقة البيروليدون في PVP على مجموعة كربونيل (C=O-) يمكنها تكوين روابط هيدروجينية مع المجموعات الهيدروكسيلية أو الأمينية الموجودة على سطح الجزيئات النانوية [32] هذه التأثيرات تعزز الالتصاق بين PVP و سطح الجسيمات.

### 3-2-3- التأثيرات الكهربائية الساكنة (Electrostatic Interactions)

بالرغم من ان PVP بوليمراً غير أيوني، إلا أن تأثيراته الكهربائية الساكنة مع سطح الجزيئات تكون غير مباشرة، حيث يمكنه التأثير مع الطبقة المزدوجة الكهربائية المحيطة بالجسيمات، مما يعزز استقرار المعلق [33]

### 3-2-4- التأثير على النمو البلوري (Crystal Growth Control)

يعمل PVP كمحدد لاتجاهات نمو البلورات أثناء التكوين، عبر تغليف أوجه معينة للجسيمات النانوية ومنع نموها في اتجاهات محددة، مما يؤدي إلى التحكم في الشكل البلوري النهائي للجسيمات [34]

### 3- أهمية التعديل بـ PVP

تكمن أهمية تعديل أكاسيد الحديد النانوية باستخدام PVP في:

- منع التكتل والتجمع: عبر التثبيت الستيريكي ومنع التقارب الجسدي بين الجسيمات.

- تحسين التوزيع الحجمي: يحد من نمو الجسيمات غير المتجانس.

- زيادة الثبات الكولودي: يطيل عمر المعلق دون ترسيب.

- تحسين التوافق الحيوي: يجعل السطح أكثر ملاءمة للتطبيقات الطبية. [20]

#### 4- تأثير تعديل أكاسيد الحديد النانوية باستخدام PVP

تعديل أكاسيد الحديد النانوية باستخدام بولي فينيل بيروليديون (PVP) من أكثر الطرق فعالية لتحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية، خاصة فيما يتعلق بالحجم النهائي، التوزيع الحجمي، الثبات الكولودي، والخصائص المغناطيسية.

#### 4-1 التأثير على الحجم النهائي للجسيمات

يُساهم PVP بشكل أساسي في الحد من نمو الجسيمات النانوية أثناء عملية التحضير، وذلك من خلال تغليف سطح الجزيئات النامية ومنع اندماجها أو تجمعها. حيث تُرتبط سلاسل PVP بأسطح الجسيمات بواسطة روابط هيدروجينية أو تآثرات فان دير فال، مما يعيق إمداد المواد المتفاعلة إلى السطح ويبطئ عملية النمو البلوري. [34] وُجد أن استخدام تراكيزات أعلى من PVP يؤدي إلى الحصول على جسيمات أصغر حجماً وأكثر انتظاماً، كما بينت الدراسات أن الحجم يقل بنسبة تصل إلى 30% عند إضافة PVP مقارنة بالتحضير بدون تعديل [34]

#### 4-2- التأثير على التوزيع الحجمي (Polydispersity)

يعمل PVP على تحسين التوزيع الحجمي للجسيمات النانوية من خلال دوره كمثبت ومحفز لنمو متجانس. بفضل قدرته على تغليف أسطح الجسيمات خلال مراحل التكوين المبكرة، يمنع PVP حدوث نمو غير متجانس أو تكون تجمعات صغيرة تنمو بسرعات مختلفة. هذا يؤدي إلى تقليل معامل التشتت الحجمي (PDI) وتحقيق توزيع حجمي ضيق ومتجانس [23] وُجد في تجارب متعددة أن الجسيمات المعدلة بـ PVP أظهرت معامل PDI أقل من 0.2 مقارنة بـ 0.3-0.4 في الجسيمات غير المعدلة.

## 4-3- التأثير على الثبات الكولودي (Colloidal Stability)

تُعد خاصية الثبات الكولودي من أهم التحسينات التي يوفرها تعديل سطح الجسيمات بـ PVP. يُشكل PVP طبقة بوليمرية حول الجسيمات تعمل كـ"حاجز فراغي" يمنع التصاق الجسيمات ببعضها بفعل قوى فان دير فال، وهي عملية تعرف بالثبوت الستييريكي [30] (steric stabilization) هذه الطبقة تحافظ على الجسيمات متباعدة في المحلول، مما يمنع الترسيب أو التكتل، ويساهم في بقاء الجسيمات مستقرة لفترات طويلة حتى في ظروف بيئية صعبة) مثل تغيرات pH أو الملوحة.

## 4-4- التأثير على الخصائص المغناطيسية

رغم أن تعديل الجسيمات بـ PVP يحسن من الاستقرار والحجم، إلا أنه قد يؤدي إلى انخفاض طفيف في الخصائص المغناطيسية للجسيمات النانوية. تعود هذه الظاهرة إلى تغليف سطح الجسيمات بطبقة عازلة (PVP) تمنع التفاعل المباشر بين الجسيمات وتقيّد الحركة التعاونية للسبينات المغناطيسية على سطحها. (1) ومع ذلك، أظهرت دراسات أن هذا التأثير يكون ملحوظاً فقط في الطبقات السميكة أو عند ارتفاع تركيز PVP، بينما لا يؤثر كثيراً في التطبيقات التي تحتاج خصائص مغناطيسية منخفضة إلى متوسط. [31]

تعديل أكاسيد الحديد النانوية بـ PVP يُحسن من خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل ملحوظ:

تقليل الحجم النهائي للجسيمات والحصول على جزيئات أصغر وأكثر انتظاماً.

تحسين التوزيع الحجمي وتقليل معامل التشتت.

زيادة الثبات الكولودي ومنع التكتل والترسيب.

تأثير محدود على الخصائص المغناطيسية يعتمد على سمك طبقة PVP وتركيزه.

المعيار	أكسيد الحديد النانوي المعدل بـ PVP	أكسيد الحديد النانوي
الحجم الجزيئي	مشابه لكن مع تحكم أفضل بالحجم	نانومتر 10-50
الاستقرار في المحلول	عالي (بسبب تغليف PVP)	منخفض
ميل التكتل	منخفض (يمنع التكتل)	مرتفع (يتجمع بسرعة)
التشتت	جيد جداً بفضل PVP	ضعيف بدون عوامل تثبيت
الخصائص المغناطيسية	خصائص مغناطيسية محسنة مع استقرار أعلى	خصائص مغناطيسية قوية لكنها تتغير بالتجمع
التطبيقات المحتملة	نقل الدواء، تصوير طبي، تطبيقات نانوية متقدمة	معالجة المياه، تحفيز، تصوير بالرنين المغناطيسي
السعر	أعلى تكلفة نسبياً بسبب المعالجة الإضافية	أقل تكلفة

الجدول رقم II-1: خصائص تعديل أكاسيد الحديد النانوية باء PVP

#### 5- التطبيقات المختلفة لأكسيد الحديد النانوي المعدل بـ PVP

تُعد أكاسيد الحديد النانوية المعدلة، خاصة تلك المغلفة بـ PVP، من المواد متعددة الاستخدامات نظراً لما تتمتع به من خصائص فيزيائية وكيميائية محسنة، مثل الاستقرار الكولودي، التوافق الحيوي، والقدرة على التحكم بحجم الجسيمات. وقد فتحت هذه التحسينات المجال لاستخدامها في العديد من التطبيقات في مختلف المجالات، أبرزها:

#### 5-1- المجال الطبي:

تُستغل كعوامل تباين في التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) بفضل خواصها المغناطيسية الفائقة (superparamagnetism)، مع تحسين التوافق الحيوي نتيجة تغليفها بـ PVP [20]. تستخدم في توصيل الأدوية والعلاجات الموجهة، حيث يوفر PVP سطحاً ملائماً لربط الأدوية أو

الجزيئات البيولوجية [32]

5-2- المجال الصناعي:

تستعمل اكاسيد الحديد كمادة محفزة أو داعمة للتحفيز في التفاعلات الكيميائية العضوية وغير العضوية. [34] كما يتم استعماله في تصنيع أحبار الطباعة والمواد المغناطيسية الدقيقة [23]

5-3- المجال البيئي:

أكسيد الحديد النانوي المعدل بـ PVP هو من أكثر المواد الواعدة في معالجة الملوثات البيئية، نظراً لقدرته على الامتزاز والتحفيز الضوئي (photocatalysis) لتحلل الملوثات العضوية وغير العضوية [35] يُستخدم أيضا في إزالة المعادن الثقيلة مثل (الرصاص والزرنيخ) من المياه بفضل مساحة سطحه العالية وتفاعليته المحسنة. [36]

من التطبيقات البارزة استخدامه كمحفز ضوئي لتحلل الأصباغ والملوثات العضوية المعقدة تحت إشعاع الضوء المرئي أو فوق البنفسجي، وهو ما يمنح الأكاسيد المعدلة خصائص صديقة للبيئة مع كفاءة عالية في معالجة المياه الملوثة. [21]

لمعالجة المياه الملوثة بطرق صديقة للبيئة ، برزت أكاسيد الحديد النانوية المعدلة كبديل فعال للمحفزات التقليدية .حيث أن تغليف الجسيمات بـ PVP يمنع تكتلها، ويحافظ على تشتتها، ويزيد من تعرض أسطحها النشطة للضوء، مما يؤدي إلى زيادة كفاءة التحفيز الضوئي. [37]

تعمل الجسيمات المعدلة من خلال امتصاص الضوء وتحفيز إنتاج الإلكترونات والفجوات التي تتفاعل مع الأكسجين والماء لتكوين أنواع نشطة من الأكسجين (مثل الجذور الهيدروكسيلية)، وهذه الأنواع بدورها قادرة على أكسدة الملوثات العضوية وتحويلها إلى مركبات أقل ضرراً أو قابلة للتحلل البيولوجي

[38]

وقد أظهرت الدراسات أن تحفيز أكاسيد الحديد النانوية المعدلة بـ PVP يؤدي إلى تحسين سرعة وكفاءة التحلل الضوئي للأصباغ مثل الميثيل أورانج والمثيلين الأزرق مقارنة بالأكاسيد غير المعدلة، مما يعكس دور التعديل السطحي في تحسين الأداء الوظيفي للمحفزات [32]

في ضوء هذه التطبيقات المتعددة، يتضح أن أحد أكثر الاستخدامات الواعدة لأكاسيد الحديد النانوية المعدلة يكمن في دورها كمحفزات ضوئية لمعالجة المياه الملوثة. بناءً على ذلك، يُخصص الفصل التالي لدراسة آلية التحفيز الضوئي لأكاسيد الحديد النانوية المعدلة، العوامل المؤثرة على كفاءتها، وتطبيقاتها العملية في إزالة الملوثات البيئية.

الفصل الثالث

التحفيز الضوئي

يُعد التحفيز الضوئي (Photocatalysis) من العمليات الفيزيائية-الكيميائية الواعدة التي حظيت باهتمام واسع في العقود الأخيرة، لما لها من تطبيقات بيئية وصناعية هامة، لاسيما في معالجة الملوثات العضوية الصعبة التحلل. تعتمد هذه التقنية على استخدام محفزات ضوئية، غالبًا من أشباه الموصلات مثل ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) ، والتي تنشط عند امتصاصها لأشعة ضوئية مناسبة، ما يؤدي إلى توليد أزواج إلكترونية-فجوية ( $e^- / h^+$ ) قادرة على إنتاج جذور حرة مثل  $OH^\bullet$  تقوم بتفكيك المركبات العضوية المعقدة إلى مركبات بسيطة أو معدنية غير ضارة.

تكن أهمية التحفيز الضوئي في كونه تقنية صديقة للبيئة، تعتمد في الغالب على الضوء الطبيعي (أشعة الشمس)، ولا تتطلب استخدام كواشف كيميائية خطيرة، مما يجعلها خيارًا فعالًا ومستدامًا لمعالجة المياه الملوثة والهواء، وكذلك لإنتاج الهيدروجين كمصدر بديل للطاقة. وقد بينت العديد من الدراسات أن استخدام المحفزات النانوية قد ساهم في تحسين كفاءة هذه التقنية بشكل كبير، من خلال زيادة مساحة السطح الفعالة وتقليل الفجوة الطاقية (Band Gap). [39].

تُستخدم هذه التقنية بشكل خاص في تحلل المواد العضوية مثل الأصباغ الصناعية، المبيدات، والمركبات العطرية متعددة الحلقات، وهي مواد ترتبط غالبًا بتأثيرات سامة ومقاومة للتحلل البيولوجي، مما يبرز أهمية التحفيز الضوئي كحل تقني فعال ومستدام لمواجهة التحديات البيئية المعاصرة.

### 1- آليات التحفيز الضوئي

يُعد التحفيز الضوئي (Photocatalysis) عملية كيميائية يتم فيها تسريع التفاعلات الكيميائية باستخدام محفز ضوئي تحت تأثير الضوء، غالبًا ما يكون ضوء الشمس أو الأشعة فوق البنفسجية . تُستخدم هذه العملية بشكل واسع في معالجة الملوثات العضوية في المياه والهواء، نظرًا لقدرتها على تفكيك المركبات المعقدة إلى مواد أقل ضررًا.

### 1-1- امتصاص الضوء وتوليد أزواج الإلكترون-الفجوة

عند تعرض مادة شبه موصلة مثل ( $\text{TiO}_2$  أو  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) لضوء ذي طاقة مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة (Band Gap) الخاصة بها، يتم إثارة إلكترون من نطاق التكافؤ (Valence Band) إلى نطاق التوصيل (Conduction Band)، مما يترك فجوة موجبة ( $h$ ) في نطاق التكافؤ. يُعرف هذا الزوج بالإلكترون-الفجوة ( $e^-/h^+$ )، ويشكل الأساس للتفاعلات اللاحقة.

### 1-2- فصل ونقل الشحنات

بعد توليد أزواج الإلكترون-الفجوة، من الضروري فصلها ونقلها إلى سطح المحفز لمنع إعادة اتحادها، والذي يؤدي إلى فقدان الطاقة على شكل حرارة. يُعد تقليل معدل إعادة الاتحاد أمرًا حاسمًا لتحسين كفاءة التحفيز الضوئي.

لتحسين فصل الشحنات، تُستخدم تقنيات مثل تشكيل الموصلات غير المتجانسة (Heterojunctions) أو تعديل السطح بجزيئات مثل PVP، والتي تساعد في تثبيت الجسيمات النانوية وزيادة مساحة السطح الفعالة.

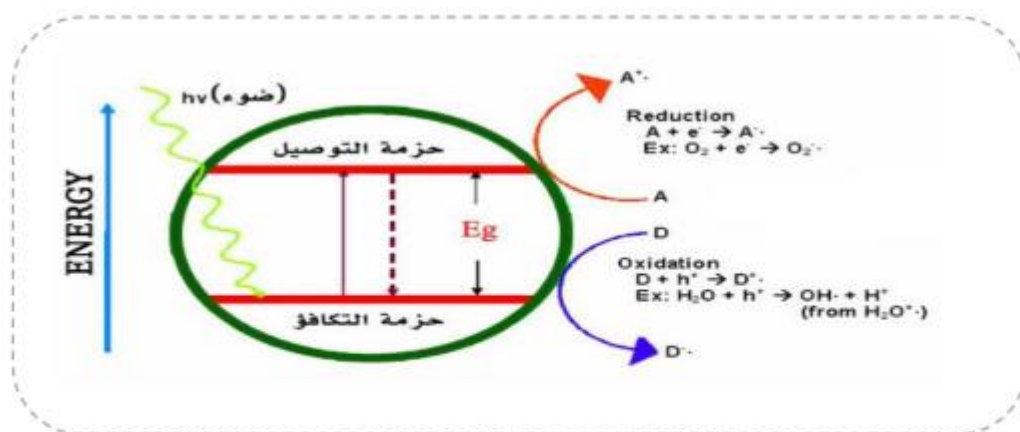
### 1-3- توليد الأنواع التفاعلية

تدخل الإلكترونات والفجوات المنقولة إلى سطح المحفز في تفاعلات مع جزيئات الماء والأكسجين المحيطة لتوليد أنواع تفاعلية مثل الجذور الهيدروكسيلية ( $\bullet\text{OH}$ ) والأنيونات فوق أكسيدية ( $\text{O}_2^- \bullet$ )، والتي تلعب دورًا رئيسيًا في أكسدة وتفكيك الملوثات العضوية.

تعتبر الجذور الهيدروكسيلية من أقوى العوامل المؤكسدة، بجهد أكسدة يبلغ +2.8 فولت، مما يمكنها من أكسدة مجموعة واسعة من المركبات العضوية.

1-4- أكسدة الملوثات العضوية

الأنواع التفاعلية المتولدة تتفاعل مع الملوثات العضوية، مثل صبغة روز بنغال، مما يؤدي إلى تفكيكها إلى مركبات أبسط مثل ثاني أكسيد الكربون والماء. تُعد هذه الخطوة النهائية في عملية التحفيز الضوئي، وتُظهر فعالية العملية في إزالة الملوثات.



الشكل رقم III-1 : آلية التحفيز الضوئي الكيميائي لأكاسيد المعادن

2- العوامل المؤثرة في كفاءة التحفيز الضوئي

1-2- فجوة الطاقة (Band Gap) للمحفز الضوئي فجوة الطاقة (Band Gap) هي من العوامل الأساسية التي تحدد قدرة المحفز الضوئي على امتصاص الضوء. فالمواد ذات الفجوة الطاقية الواسعة، مثل (TiO<sub>2</sub> حوالي 3.2 eV)، تمتص فقط الأشعة فوق البنفسجية، مما يحد من استخدامها تحت ضوء الشمس المرئي. لذلك، يُفضل استخدام محفزات ذات فجوة طاقية ضيقة أو تعديل الفجوة الطاقية للمحفزات التقليدية لتمكين امتصاص الضوء المرئي. على سبيل المثال، تم تعديل TiO<sub>2</sub> بإضافة Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> لتقليل فجوة الطاقة إلى حوالي 2.83 eV، مما زاد من كفاءته تحت ضوء الشمس.

## 2-2- مساحة السطح والخصائص البنيوية للمحفز

تؤثر مساحة السطح الكبيرة والخصائص البنيوية للمحفز، مثل حجم الجسيمات والتوزيع البلوري، بشكل كبير على كفاءة التحفيز الضوئي. فالمحفزات ذات المساحة السطحية الكبيرة توفر مزيداً من المواقع النشطة للتفاعلات، مما يزيد من كفاءة التحفيز. على سبيل المثال، أظهرت دراسات أن تقليل حجم الجسيمات وزيادة المسامية في  $Fe_2O_3/TiO_2$  يؤدي إلى تحسين كفاءة التحفيز الضوئي.

## 2-3- تركيز الملوثات العضوية

يؤثر تركيز الملوثات العضوية، مثل الأصباغ، على كفاءة التحفيز الضوئي. ففي التركيزات العالية، قد يحدث تشبع لسطح المحفز، مما يقلل من فعالية التفاعل ويؤدي إلى انخفاض في كفاءة التحفيز. لذلك، من الضروري تحديد التركيز الأمثل للملوثات لتحقيق أفضل أداء.

## 2-4- الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول

الرقم الهيدروجيني للمحلول يقوم بالتأثير على شحنة سطح المحفز وشكل الملوثات، مما يؤثر على التفاعلات السطحية وكفاءة التحفيز الضوئي. على سبيل المثال، في حالة  $TiO_2$ ، يكون السطح موجب الشحنة في الأوساط الحمضية وسالب الشحنة في الأوساط القاعدية، مما يؤثر على امتصاص الملوثات المشحونة.

## 2-5- شدة الضوء وطول الموجة

شدة الضوء وطول الموجة المستخدمة لها تأثير في التحفيز الضوئي على كفاءة التفاعل. فزيادة شدة الضوء تؤدي إلى توليد مزيد من الأزواج إلكترون-فجوة، مما يزيد من كفاءة التحفيز. كما أن استخدام أطوال موجية تتوافق مع فجوة الطاقة للمحفز يعزز من امتصاص الضوء وزيادة الكفاءة.

## 2-6- تركيز المحفز وطرق التعديل

تركيز المحفز المستخدم في التفاعل يؤثر على كفاءة التحفيز الضوئي. فزيادة التركيز حتى حد معين تؤدي إلى زيادة الكفاءة، ولكن بعد هذا الحد قد يحدث تكثف للجسيمات وتقليل في كفاءة التفاعل. كما أن تعديل المحفزات، مثل تعديل  $Fe_2O_3$  بـ PVP، يساعد في تحسين التشتت ومنع التكتل، مما يزيد من كفاءة التحفيز

## 3- المحفزات الضوئية

المحفزات الضوئية هي مواد شبه موصلة تمتلك القدرة على امتصاص الضوء وتحفيز تفاعلات كيميائية دون أن تُستهلك في العملية. تُستخدم هذه المواد في تطبيقات متعددة، أبرزها معالجة المياه الملوثة، إنتاج الهيدروجين، وتقليل انبعاثات الغازات الضارة. تُعد  $TiO_2$  من أكثر المحفزات الضوئية استخدامًا نظرًا لتوفرها، استقرارها الكيميائي، وفعاليتها العالية تحت الأشعة فوق البنفسجية.

## 3-1- أنواع المحفزات الضوئية

### 3-1-1- المحفزات التقليدية

تشمل المحفزات التقليدية  $TiO_2$ ،  $ZnO$ ، و  $Fe_2O_3$  على الرغم من فعاليتها، إلا أن معظمها يتطلب أشعة فوق بنفسجية لتنشيطها، مما يحد من استخدامها تحت ضوء الشمس المرئي.

### 3-1-2- المحفزات المعدلة

لقد تم تطوير محفزات معدلة لتمكين امتصاص الضوء المرئي، مثل  $TiO_2$  المعدل بالمعادن أو المواد العضوية. على سبيل المثال، تم تعديل  $TiO_2$  بإضافة  $Fe_2O_3$  لتقليل فجوة الطاقة إلى حوالي 2.83 eV، مما زاد من كفاءته تحت ضوء الشمس.

3-1-3- المحفزات النانوية والهجينة

تشمل هذه الفئة المحفزات المصنوعة من مواد نانوية أو مركبة، مثل ZnO/TiO<sub>2</sub> ، والتي تُظهر خصائص محسنة في امتصاص الضوء وفصل الشحنات.

3-1-4- المحفزات الخضراء

لقد تم تطوير محفزات ضوئية صديقة للبيئة باستخدام مصادر طبيعية، مثل مستخلصات النباتات أو النفايات الزراعية. تُظهر هذه المحفزات كفاءة جيدة في إزالة الملوثات العضوية، مع تقليل الأثر البيئي المرتبط بإنتاج المحفزات التقليدية.

المحفز الضوئي	فجوة الطاقة (eV)	نطاق الامتصاص	التطبيقات الرئيسية	المزايا	العيوب	أمثلة على التركيبات المتقدمة
TiO <sub>2</sub>	~3.0-3.2	UV	تحلل الملوثات العضوية، إنتاج الهيدروجين	مستقر كيميائياً، غير سام، متوفر بكثرة، تكلفة منخفضة	امتصاص محدود للضوء المرئي، معدل إعادة تجميع الإلكترونات والتقريب مرتفع	TiO <sub>2</sub> /CdS ، TiO <sub>2</sub> /ZnO، TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> ، TiO <sub>2</sub> /Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
ZnO	~3.2-3.3	UV	تحلل الأصباغ، إزالة الملوثات العضوية	نشاط ضوئي مرتفع، تكلفة منخفضة، تصنيع سهل	غير مستقر في الأوساط الحمضية ، قابل للذوبان جزئياً في الماء	ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ، ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZnO ، WO <sub>3</sub> -ZnO/AC
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	~2.7	الضوء المرئي	تحلل الملوثات، إنتاج الهيدروجين، إزالة المعادن الثقيلة	غير معدني، مستقر حرارياً ، يمتص الضوء المرئي، صديق للبيئة	معدل إعادة تجميع الإلكترونات والتقريب مرتفع، مساحة سطحية محدودة	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO، g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> ، g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag/TiO <sub>2</sub> ، g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TNP
بيروفسكايت (TNP)	~2.3-4.0	مرئي-UV	إنتاج الهيدروجين، إزالة الأصباغ، تقليل المعادن الثقيلة	قابلية تعديل عالية، نشاط ضوئي متعدد الوظائف، تكوين موصلات p-n	بعض التركيبات تحتوي على معادن ثقيلة، استقرار محدود في الماء	ZnTiO <sub>3</sub> ، SrTiO <sub>3</sub> ، PbTiO <sub>3</sub> /CdS ، BaTiO <sub>3</sub> ، Ag-doped PbTiO <sub>3</sub>

الجدول الرقم III-1: خصائص المحفزات الضوئية

#### 4- تطبيقات المحفزات الضوئية

##### 4-1- معالجة المياه الملوثة

تُستعمل المحفزات الضوئية في إزالة الملوثات العضوية من المياه، مثل الأصباغ الصناعية والمركبات الدوائية. على سبيل المثال، أظهرت المحفزات القائمة على  $TiO_2$  فعالية في إزالة صبغة روز بنغال تحت ضوء الشمس.

##### 4-2- إنتاج الهيدروجين

تُستعمل المحفزات الضوئية في تقسيم الماء لإنتاج الهيدروجين، وهو وقود نظيف ومتجدد. تم تطوير محفزات تعتمد على  $TiO_2$  المعدل لتحقيق كفاءة أعلى في هذه العملية

##### 4-3- تقليل انبعاثات الغازات الضارة

تُستعمل المحفزات الضوئية في تقليل انبعاثات الغازات الضارة، مثل أكاسيد النيتروجين والكبريت، من خلال تفاعلات أكسدة-اختزال تحت تأثير الضوء

#### 5- تطبيقات التحفيز الضوئي

التحفيز الضوئي (Photocatalysis) يعبر عن المجالات البحثية المتقدمة، نظرًا لإمكاناته الكبيرة في العديد من القطاعات الحيوية. يعتمد التحفيز الضوئي على استخدام محفزات ضوئية) عادةً أشباه الموصلات مثل ( $TiO_2$ ) لتسريع التفاعلات الكيميائية تحت تأثير الضوء، مما يجعله أداة فعالة ومستدامة [39]

##### 5-1- التطبيقات البيئية للتحفيز الضوئي

تتمثل أبرز التطبيقات البيئية للتحفيز الضوئي في معالجة المياه والهواء الملوثين. يُستخدم التحفيز الضوئي في إزالة الملوثات العضوية المعقدة مثل مبيدات الآفات، الأصباغ الصناعية، والمركبات الصيدلانية التي يصعب تحللها بيولوجيًا. يتم ذلك من خلال توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (Reactive

(Oxygen Species) التي تؤكسد هذه الملوثات إلى مركبات أبسط وأقل ضرراً، أو إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. [40]

من الأمثلة العملية لذلك استخدام الأغشية المدعمة بالمحفزات الضوئية لتنقية مياه الصرف الصحي الصناعية، حيث أظهرت الدراسات أن استخدام  $TiO_2$  مع الأشعة فوق البنفسجية يحقق كفاءة إزالة تصل إلى 90% لبعض المركبات العضوية خلال ساعات قليلة. [41]

وفي تنقية الهواء، يُستخدم التحفيز الضوئي في إزالة المركبات العضوية المتطايرة (VOCs) وأكاسيد النيتروجين، من خلال تحويلها إلى مركبات غير سامة على أسطح محفزة معرضة للضوء. يتم تركيب هذه المواد المحفزة على أسطح المباني أو داخل أنظمة التهوية لتحقيق تنقية مستمرة للهواء [42] علاوة على ذلك، يتم استغلال التحفيز الضوئي في إزالة الملوثات الدقيقة (Micropollutants)، وهي ملوثات توجد بتركيزات منخفضة ولكنها ذات تأثير بيئي كبير، مثل الهرمونات والمضادات الحيوية في المياه العادمة. [43] هذه القدرة تجعل التحفيز الضوئي خياراً بيئياً فعالاً لمعالجة التلوث المعقد الذي يصعب السيطرة عليه بالطرق التقليدية.

## 5-2- التطبيقات الزراعية للتحفيز الضوئي

في المجال الزراعي، أظهرت أبحاث حديثة إمكانات واعدة للتحفيز الضوئي في تعزيز الممارسات الزراعية المستدامة. من التطبيقات المهمة:

تعقيم مياه الري: يُستخدم التحفيز الضوئي لإزالة الملوثات البيولوجية والكيميائية من مياه الري، مثل البكتيريا الممرضة والمبيدات الحشرية المتبقية. أظهرت الدراسات أن المياه المعالجة بالتحفيز الضوئي تحتوي على نسبة أقل من الكائنات الدقيقة الممرضة دون ترك مخلفات كيميائية ضارة، مما يقلل الحاجة إلى المعقمات التقليدية [44]

### 5-2-1- تعقيم التربة:

يُستعمل التحفيز الضوئي في معالجة التربة الملوثة بالعناصر الثقيلة أو الملوثات العضوية، عن طريق تعديل سطح التربة أو إضافة محفزات ضوئية قابلة للتحلل، مما يقلل تراكم السموم في البيئة الزراعية ويحسن جودة المحاصيل [45]

### 5-2-2- الحماية من الأمراض النباتية:

لقد تم استكشاف استخدام المواد المحفزة ضوئياً كزادات أو أغلفة واقية للأوراق، حيث أظهرت قدرة على تثبيط نمو بعض الكائنات الحية الدقيقة الممرضة عند تعرضها للضوء، مما قد يقلل الحاجة لاستخدام المبيدات الكيميائية التقليدية. [46]

### 5-2-3- تحفيز نمو النبات:

اشارت بعض الدراسات إلى أن وجود جسيمات نانوية محفزة ضوئياً في البيئة المحيطة بالجذور قد يساهم في تحفيز إنتاج المركبات الأيضية الثانوية المهمة للنباتات، مثل الفينولات والفلافونويدات، مما يعزز مناعة النبات وجودة المحصول. [47]

هذه التطبيقات تُشير إلى أن التحفيز الضوئي يمكن أن يلعب دوراً مزدوجاً في الزراعة: كأداة لتعقيم البيئة الزراعية، وكعامل محفز للنمو النباتي الصحي، مما يساهم في تحقيق زراعة مستدامة وصديقة للبيئة.

### 5-3- التطبيقات الطبية للتحفيز الضوئي

تتمثل التطبيقات الطبية للتحفيز الضوئي في علاج الأورام السرطانية عبر العلاج الضوئي الديناميكي (Photodynamic Therapy)، حيث تُستخدم مركبات حساسة للضوء لتوليد أنواع الأكسجين التفاعلية التي تدمر الخلايا السرطانية عند تعرضها للضوء بطول موجي محدد. [48] كما يُستخدم

التحفيز الضوئي في تعقيم الأدوات الطبية والأسطح المستشفوية بفضل قدرته على قتل البكتيريا والفيروسات

#### 5-4- التطبيقات التكنولوجية للتحفيز الضوئي

ساهم التحفيز الضوئي في تطوير خلايا شمسية حساسة للأصبغ (Dye-Sensitized Solar Cells) التي تعتمد على تفاعلات تحفيزية ضوئية لتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية بكفاءة عالية. [49] إضافة إلى ذلك، يتم استغلال التحفيز الضوئي في تصنيع أجهزة استشعار كيميائية وبيولوجية ذات حساسية وانتقائية عالية.

#### 5-5- التطبيقات الصناعية للتحفيز الضوئي

في المجال الصناعي، يُستخدم التحفيز الضوئي لمعالجة المياه الصناعية الملوثة وتحطيم المركبات العضوية المعقدة، مما يساهم في تقليل الأثر البيئي للنفايات الصناعية. [50] كما يتم تطبيقه في عمليات تبييض الورق والمنسوجات باستخدام محفزات ضوئية بديلة للمواد الكيميائية التقليدية الضارة إن الإمكانات المتعددة للتحفيز الضوئي في المجالات البيئية والزراعية وغيرها من المجالات تجعل منه تقنية استراتيجية لمواجهة تحديات التلوث، وضمان إنتاج غذائي آمن ومستدام. ومع تطور المواد المحفزة وزيادة كفاءتها في استغلال الضوء المرئي، يُتوقع توسيع نطاق هذه التطبيقات مستقبلاً.

#### 6- التحديات والآفاق المستقبلية

على الرغم من التقدم الكبير في مجال المحفزات الضوئية، إلا أن هناك تحديات قائمة، مثل تحسين كفاءة امتصاص الضوء المرئي، تقليل إعادة اتحاد الأزواج إلكترون-فجوة، وزيادة استقرار المحفزات على المدى الطويل. تُعد الأبحاث المستقبلية في مجالات تعديل البنية النانوية، وتطوير محفزات خضراء، وتحسين تصميم المفاعلات الضوئية ضرورة لتحقيق تطبيقات عملية وفعالة

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

استقطبت البنى النانوية اهتمامًا كبيرًا نظرًا لقدراتها الكهربائية والبصرية والمغناطيسية والفيزيائية الكيميائية الأفضل مقارنةً بنظيراتها السائبة، وذلك بفضل خصائصها المغناطيسية الحديدية القوية، وقد استُخدمت أكاسيد الحديد بكثرة لفترة طويلة. يُعد  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  أكثر الأشكال المعدنية دراسةً في الطبيعة، وهو معدن الهيماتيت. يتميز الهيماتيت ببنية سداسية الشكل مُعينية السطوح من نوع كورونديم، مع شبكة أكسجين مترابطة، حيث تشغل أيونات Fe(III) ثلثي مواقعها الثماني السطوح. [51]

يهدف هذا الفصل إلى تقديم دراسة تخليق وتوصيف مركبات نانوية من أكسيد الحديد ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NC}$ ) مُحسّنة بواسطة بولي فينيل بيروليدون (PVP) لتعزيز نشاطها التحفيزي الضوئي. صُنعت المركبات النانوية باستخدام طريقة الترسيب المشترك المعدل بالإضافة إلى الظروف الأساليب التجريبية المستخدمة في هذه الدراسة. للتحقيق، تم تحديد خصائص تم تحليل الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام تقنيات قياسية مثل UV-Vis و FT-IR و DRX ولتأكيد طبيعة المنتجات النهائية التي تم الحصول عليها.

## 1- المواد والطرق:

## 1-1 المواد:

محلول كلوريد الحديدوز ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%) من شركة سيجما أدرينتشال لألمانية، هيدروكسيد الصوديوم (98% NaOH) من شركة ميرك الألمانية، بولي فينيل بيرولييدون (PVP)، والماء المقطر تم انجاز هذا العمل في مخبر "التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة" بجامعة الشهيد حمه لخضر بولاية الوادي.

## 1-2 المنهجية:

1-2-1 تحضير المركب النانوي  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

لتحضير جسيمات المركب النانوي  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تم وضع 900 مل من محلول كلوريد الحديدوز سداسي الهيدرات  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بتركيز 2 مول/لتر في بيشر مع التحريك المستمر عند درجة حرارة 75 درجة مئوية، بعدها قمنا بإضافة تدريجية لهيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 2 مول/لتر كمادة مختزلة خلال فترة زمنية مدتها 5 دقائق. تم تعديل الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول بدقة إلى 11 باستخدام محلول NaOH بنفس التركيز. بعد مدة 2 ساعة من عملية التحريك تغير لون المزيج الي الأسود، وهو ما يدل على تكوين المركب النانوي المراد تحضيره. فرن عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة 3 ساعات، وهي خطوة أساسية لبدء واستقرار البنية النانوية المطلوبة [52].

1-2-2 تعديل سطح جسيمات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  النانوية باستخدام بولي فينيل بيرولييدون (PVP)

تتضمن عملية التعديل السطحي إضافة حوالي 0.5 غرام من كل من جسيمات أكسيد الحديد النانوية  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و PVP إلى 100 مل من الماء المقطر، بشكل منفرد، ثم يتم التحريك في درجة حرارة الغرفة لمدة 20 دقيقة.

بعد ذلك، تم تعريض محلول جسيمات  $Fe_2O_3$  لعملية تشتيت باستخدام الموجات فوق الصوتية عند درجة حرارة 45 درجة مئوية لمدة ساعة. ثم تم دمج محلول جسيمات  $Fe_2O_3$  النانوية مع محلول PVP بالتدريج مع التحريك لمدة ساعة.

تمت بعد ذلك عملية تشتيت إضافية للمحلول الناتج باستخدام الموجات فوق الصوتية عند 45 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة، تم فصل الراسب بواسطة الطرد المركزي وغسله بالماء المقطر لإزالة أي جزيئات PVP حرة متبقية [53].

وأخيراً، تم تجفيف جسيمات  $Fe_2O_3$ /PVP المعدلة سطحياً في فرن عند درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

## 2- تقنيات التوصيف

استخدمت أربعة تقنيات لتشخيص المركبات النانوية قيد الدراسة، تمثلت في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Uv-visible, Ultraviolet visible spectrophotometer)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy) وأخيراً طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction, XRD).

## 3- النتائج والمناقشة

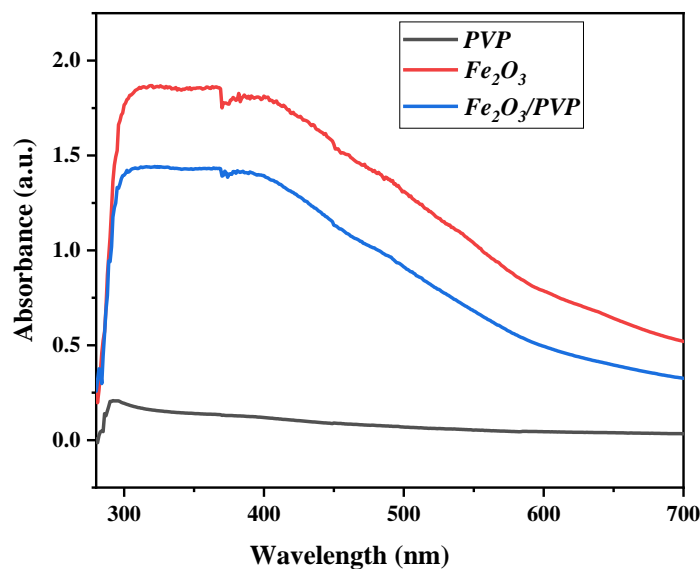
### 3-1 توصيف جسيمات أكاسيد الحديد النانوية

#### 3-1-1-3 مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

تم تحليل الخاصية البصرية لجزيئات أكسيد الحديد النانوية والمعدلة بواسطة PVP بواسطة طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Shimadzu-1800) يعمل في نطاق الطول الموجي 200-900 نانومتر). تم إجراء التحليل في خلية الكوارتز، باستخدام الماء المقطر كمذيب مرجعي.

تم تأكيد تكوين جسيمات مركب أكسيد الحديد النانوي لأول مرة بصريًا وباستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية. قد يكون تغير لون خليط التفاعل الي اللون الاسود اثناء عملية التوليف ناتجًا عن إثارة امتصاص البلازمون السطحي لأكسيد الحديد، والذي تم إنشاؤه عن طريق الاقتران بين أوضاع التذبذب للإلكترونات التوصيلية والإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط.

وكما هو موضح في الشكل (IV.1)، ظهرت ذروة الامتصاص لمركبات  $Fe_2O_3$  NC عند 396 نانومتر، مما يؤكد تكوين المركب النانوي. تتوافق هذه الذروة مع الدراسات المنشورة حول مواد نانوية مماثلة، والتي أفادت بذروات مماثلة للمركبات النانوية القائمة على أكسيد الحديد، مما يشير إلى نجاح تكوين بنية المركب النانوي [54]. على العكس من ذلك، أظهر مركب  $Fe_2O_3@PVP$  NC طيف امتصاص منخفض الكثافة عند نفس الطول الموجي، مما يشير إلى نجاح تخليق المركب النانوي.



الشكل (1.V): طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية للمركبين  $Fe_2O_3$  و  $Fe_2O_3@PVP$  NC

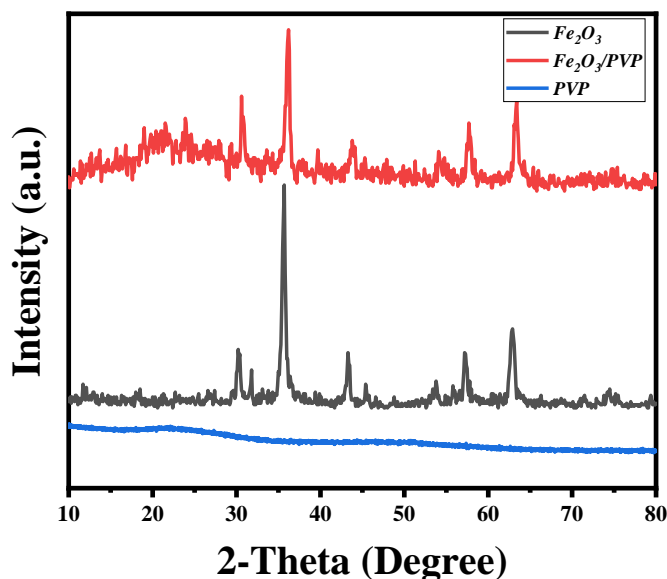
و PVP.

## 3-1-2 حيود الأشعة السينية (XRD)

يظهر نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لأكسيد الحديد المُحضر في الشكل (IV.2.a). تم الحصول على قمم مميزة قوية لجسيمات أكسيد الحديد عند زوايا  $\theta = 14.95^\circ$ ،  $30.24^\circ$ ،  $35.63^\circ$ ،  $43.28^\circ$ ،  $53.73^\circ$ ،  $57.27^\circ$ ، و  $62.92^\circ$  درجة، والتي تتوافق مع (110)، (220)، (311)، (400)، (422)، (511) و (400)، لـ  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ، على التوالي، هذا يتوافق مع بطاقة-00 [5]039-1346JCPDS. مما يؤكد النظام البلوري المكعب لطور  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . وعندما تم تعديل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs بواسطة بولي فينيل بيروليدون (PVP) لتكوين  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVP NC}$ .

يُظهر نمط حيود الأشعة السينية (XRD) للمركب النانوي  $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{PVP}$  الشكل (IV.2.b) جميع القمم المميزة لـ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، مما يُشير إلى بقاء البنية البلورية بعد تعديل السطح. ومع ذلك، لوحظ انخفاض طفيف في شدة الذروة واتساعها في نمط المركب، مما يُشير إلى انخفاض في التبلور نتيجةً للتفاعل والتغليف الجزئي لجسيمات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  النانوية بواسطة مصفوفة PVP غير المتبلورة. يُمكن لهذا التغليف أن يُحدّ من الترتيب طويل المدى للبنية البلورية، ويُلاحظ عادةً عند استخدام البوليمرات كعوامل تثبيت. في المقابل، تُظهر عينة PVP النقية هالة عريضة ومنخفضة الكثافة، متمركزة حول زاوية ميل حوالي  $20^\circ$  درجة، وهي علامة نموذجية على طبيعتها غير المتبلورة، ولا توجد قمم بلورية مميزة. يُؤكد وجود هذه الميزة الواسعة في مركب  $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{PVP}$  نجاح دمج PVP، مما يُحسّن تشتت الجسيمات النانوية  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  واستقرارها الغرواني.

تؤكد هذه النتائج نجاح تركيب مركب  $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{PVP}$  النانوي مع الحفاظ على تبلور النواة المغناطيسية والدمج الفعال لغلاف PVP غير المتبلور، مما يجعله مرشحًا واعدًا لتطبيقات وظيفية متنوعة، بما في ذلك التحفيز والامتصاص والاستخدامات الطبية الحيوية.



الشكل (2. V): حيود الأشعة السينية لجزيئات أكسيد الحديد النانوية المصنعة.

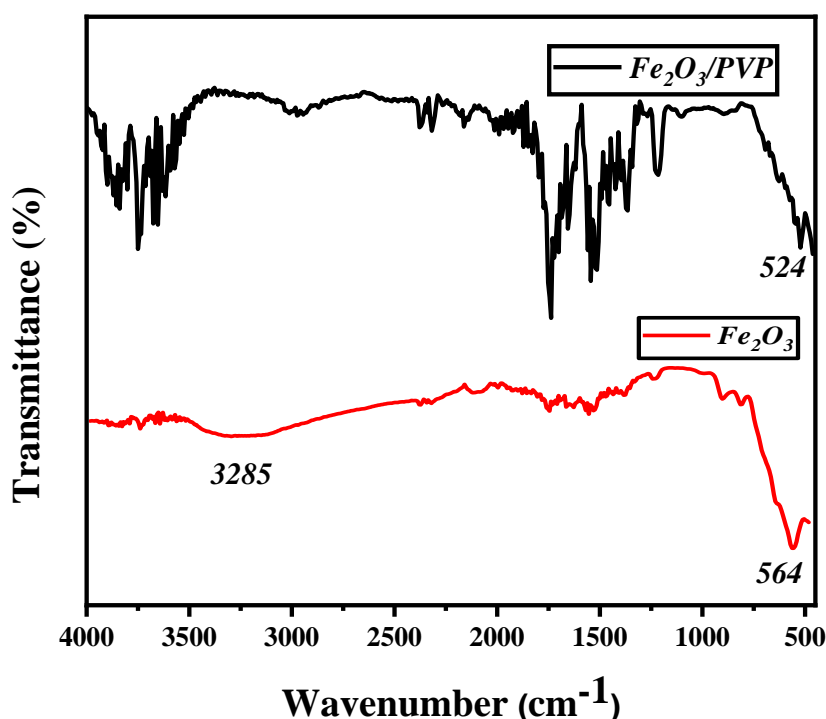
### 3-1-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه:

يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لأكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) نطاقات امتصاص مميزة تعكس البنية التركيبية للمادة. يظهر في الطيف الخاص بأكسيد الحديد النقي (الخط الأحمر) نطاق امتصاص قوي في المنطقة بين 564 سم<sup>-1</sup>، وهو ناتج عن اهتزازات روابط  $Fe-O[6]$ ، ويُعد هذا النطاق بمثابة البصمة الطيفية المميزة لأكاسيد الحديد مثل الهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). كما يمكن ملاحظة وجود امتصاص طفيف حول 1600 سم<sup>-1</sup>، والذي قد يُعزى إلى انحناء مجموعة  $-OH$  [57] ناتج عن كميات ضئيلة من الماء الممتص.

أما في الطيف الخاص بمركب  $Fe_2O_3$  المعدل بمادة PVP، فتظهر نطاقات امتصاص إضافية تؤكد وجود البوليمر. من أبرز هذه النطاقات هو الامتصاص عند 1660-1680 سم<sup>-1</sup> والذي يدل على اهتزازات مجموعة  $C=O$  في مجموعة الأמיד الموجودة في PVP، بالإضافة إلى نطاقات في المنطقة 2850-2950 سم<sup>-1</sup> تعود إلى اهتزازات روابط  $C-H$  [58] في سلسلة الكربون للبوليمر. كما يظهر نطاق

امتصاص واسع عند 3400-3500 سم<sup>-1</sup> يمكن ربطه باهتزازات N-H أو O-H [1] ، مما يشير إلى وجود مجموعات أميد أو ماء ممتص على السطح.

تشير هذه النتائج إلى نجاح تغليف  $Fe_2O_3$  بمادة PVP ، حيث تعكس التغيرات في النطاقات الطيفية تفاعلاً بين الجزيئات السطحية لأكسيد الحديد ومجموعات PVP ، وهو ما قد يكون ذا أهمية في تحسين خصائص المادة مثل النباتية أو التشتت في المحاليل.



الشكل (3.V): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للجسيمات المصنعة

#### 4- دراسة فعالية جسيمات $Fe_2O_3$ و $Fe_2O_3@PVP$ NC في إزالة الأصباغ

#### 4-1 المواد والطرق

في هذه الدراسة تم استخدام صبغة وردية البنغال (RB) (rose bengal)

( $C_{20}H_4Cl_4Na_2O_5$ ) والماء المقطر. هذه المادة من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharm).

2-4 طريقة العمل

تمت دراسة النشاط التحفيزي الضوئي لجسيمات النانو  $Fe_2O_3@PVP NC$  و  $Fe_2O_3$  تحت أشعة الشمس على تحلل صبغة RB كنموذج ملوث. لبدء عملية التحفيز الضوئي وتحلل هذه الصبغة، قمنا أولاً بتحضير محلولي الصبغة بتركيز  $2,5 \cdot 10^{-5} M$  لصبغة RB. ثانياً يتم مزج 5 مل من محلول الصبغة مع 5 ملغ من النانو اثناء التجربة تم استخدام مطياف UV-Vis لمراقبة تطور التفاعل في نقاط زمنية مختلفة 5, 30, 15, .60, 90 و 120 دقيقة، تحت أشعة الشمس، حيث استخدم الطرد المركزي لعينات المحلول لترسيب مركب النانو وإيقاف العملية، و باستخدام مطياف UV-Vis تم تقييم نسبة تدهور الصبغتين عند  $\lambda_{max}=542$  نانومتر لRB، وهو مؤشر على كفاءة إزالة صبغة، يتم الحصول على كفاءة الإزالة الصبغة (%) باستخدام المعادلة التالية [59]:

$$\% \text{ degradation} = \frac{A_0 - A_{(t)}}{A_0} * 100 \quad 1. IV$$

حيث

$A_0$  : الامتصاص الأولي للمحلول

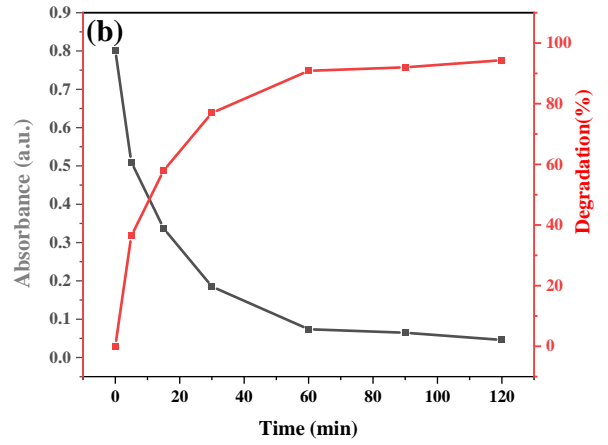
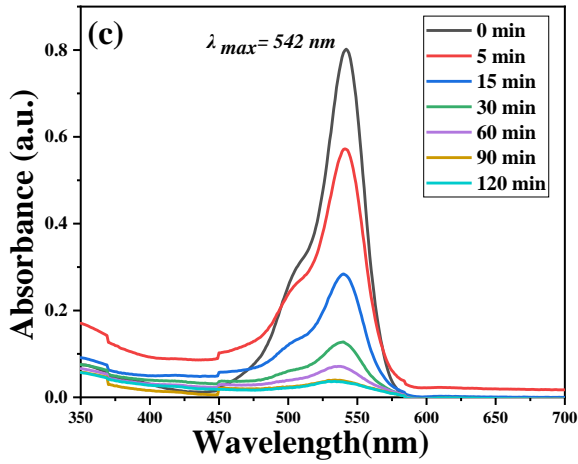
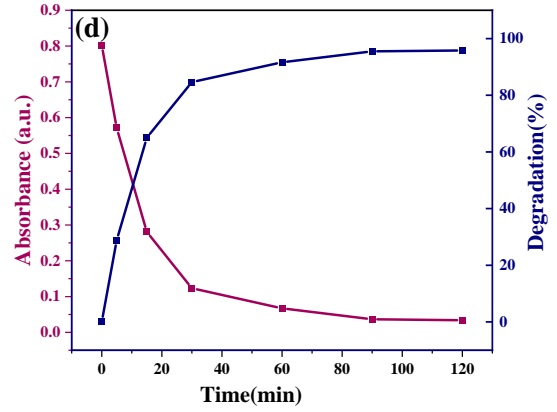
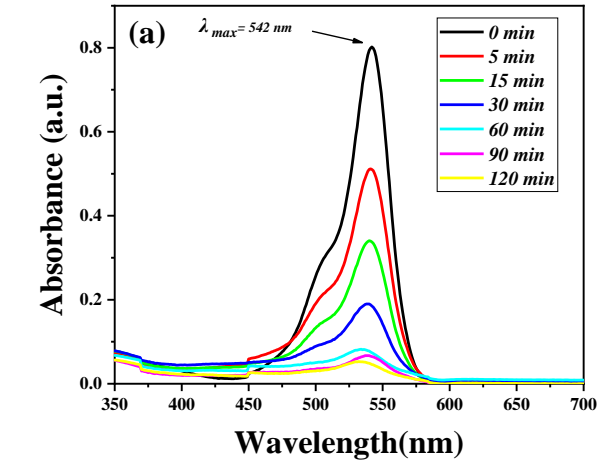
$A_{(t)}$  : الامتصاص النهائي للمحلول

3-4 النتائج والمناقشة

يمكن أن يؤدي التحفيز الضوئي، وهو عملية بسيطة، وتكنولوجيا صديقة للبيئة إلى تدهور الملوثات العضوية الموجودة في مياه الصرف وتحويلها إلى ماء، تعتمد آلية التحفيز الضوئي القيمة على خصائص الجسيمات النانوية وتكوين الأنواع النشطة المتولدة في وسط التفاعل. في هذا العمل، تم استخدام صبغة وريدية البنغال كملوث عضوي نموذجي لتقييم نشاط التحفيز الضوئي لـ  $Fe_2O_3$  لجسيمات النانو  $Fe_2O_3@PVP NC$ ، تحت إشعاع ضوء أشعة الشمس، من ملوثات صبغة وريدية البنغال وهو

نوع سام ومسرطن وغير قابل للتحلل الحيوي التي تسبب مخاطر جسيمة على صحة الإنسان والبيئة [60], لذلك هناك حاجة لتطوير تقنية صديقة للبيئة وفعالة لإزالة الصبغة من مياه الصرف الصحي، ومنبين العمليات المختلفة، يوصى بالتحلل التحفيزي الضوئي لإزالة وردية البنغال من مياه الصرف، و تتميز بميزة تمعدن الصبغة بالكامل إلى أنواع بسيطة وغير سامة وتقليل تكاليف المعالجة .

تم فحص عملية التحلل الضوئي للأصباغ تحت أشعة الشمس على فترات زمنية مختلفة لكل من  $Fe_2O_3$ ، أظهرت النتائج أن غالبية صبغة RB الشكل ( III.4). تمت إزالتها في غضون 120 دقيقة، بنسبة 94.31% وفي الوقت نفسه، كانت نسب التحلل باستخدام  $Fe_2O_3@PVP NC$  حوالي 95.81% (RB الشكل ( VI.4). بناءً على النتائج التي تم الوصول إليها، من الواضح أن مركب النانو  $Fe_2O_3 @PVP NC$  أعطى كفاءة أعلى في تحلل الصبغة مقارنة بجسيمات  $Fe_2O_3 NPs$ . ترجع كفاءة التحلل المتزايدة إلى زيادة عدد المواقع النشطة بالإضافة إلى أن عدد الفوتونات التي يمتصها المحفز أكثر ملاءمة للتحفيز الضوئي .



الشكل (4.V): التحلل التحفيزي لصبغة وردية البنغال باستخدام Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs وتأثير وقت التشيع

على تحلل صبغة وردية البنغال (b. a) باستخدام Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs و (d.c) باستخدام Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVP

. NC

خاتمة

اعتماداً عن المراجعة النظرية للمواد النانوية، وخصائصها، وتطبيقاتها، وآثارها البيئية والصحية،

يمكن تقديم التوصيات الآتية لتعزيز الاستخدام الآمن والمسؤول لهذه المواد:

- تعزيز البحث العلمي المتعدد التخصصات: يجب دعم الأبحاث التي تجمع بين علوم المواد، الطب،

البيئة، والهندسة لدراسة السلوك البيولوجي والبيئي للمواد النانوية، مع التركيز على آليات الامتصاص،

الانتقال، والتراكم الحيوي [17]

- تطوير معايير تنظيمية واضحة: من الضروري وضع لوائح وتشريعات تنظم إنتاج وتداول واستخدام

المواد النانوية، بما يضمن سلامة العاملين والمستهلكين، ويقلل من المخاطر البيئية المحتملة [18]

- تطبيق تقييم دورة الحياة: ينبغي اعتماد منهجية تقييم دورة الحياة (Life Cycle Assessment)

للمواد النانوية، بدءاً من إنتاجها، مروراً باستخدامها، وحتى التخلص منها، لضمان فهم شامل

لمخاطرها وتأثيراتها [15]

- تشجيع التصنيع المستدام: يوصى بتطوير تقنيات تصنيع نظيفة وصديقة للبيئة لإنتاج المواد

النانوية، وتقليل الاعتماد على المذيبات والمواد الكيميائية الخطرة في عمليات التصنيع [2]

- زيادة الوعي العام والتدريب المهني: ضرورة توعية الجمهور وصناع القرار والممارسين الصناعيين

بالمخاطر والفوائد المرتبطة بالمواد النانوية، وتقديم برامج تدريبية متخصصة للعاملين في هذا

المجال [4]

- إجراء تقييمات مخاطر مستمرة: مع تطور تطبيقات المواد النانوية، يجب تحديث تقييمات المخاطر

بانتظام استناداً إلى الأدلة العلمية الجديدة، لضمان الاستجابة للتغيرات في الإنتاج والاستخدام [19]

هذه التوصيات تهدف إلى تحقيق توازن بين الاستفادة من الإمكانيات الهائلة للمواد النانوية وبين تقليل

المخاطر المرتبطة بها، من خلال تبني سياسات قائمة على العلم والمسؤولية الاجتماعية.

قائمة المصادر

والمراجع

1. Klabunde, K. J. (2001). Nanoscale materials in chemistry. Wiley-Interscience
2. Schmidt, O. G. (2007). Nanotechnology: A short introduction to nanotechnology and its applications. Wiley-VCH
3. Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22–36.
4. Bhushan, B. (2010). Springer handbook of nanotechnology (3rd ed.). Springer.- 4
5. Oberdörster, G., Oberdörster, E., & Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823–839.
6. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. (2004). Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties. The Royal Society.
7. Taniguchi, N. (1974). On the basic concept of nanotechnology. *Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, Japan, Part II*, 18-23.
8. Binnig, G., & Rohrer, H. (1986). Scanning tunneling microscopy. *IBM Journal of Research and Development*, 30(4), 355-369.
9. Gleiter, H. (2000). Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48(1), 1–29.
10. 10-National Nanotechnology Initiative. (2011). What is nanotechnology? Retrieved from <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>
11. Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191.
12. Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., & Alivisatos, A. P. (1998). Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385), 2013–2016.

13. Farokhzad, O. C., & Langer, R. (2009). Impact of nanotechnology on drug delivery. *ACS Nano*, 3(1), 16–20.
14. Cao, G. (2004). *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Imperial College Press.
15. Rao, C. N. R., Müller, A., & Cheetham, A. K. (Eds.). (2004). *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications (Vol. 1)*. Wiley-VCH.
16. Kahru, A., & Dubourguier, H. C. (2010). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*, 269(2-3), 105–119
17. Handy, R. D., Owen, R., & Valsami-Jones, E. (2008). The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: Current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology*, 17(5), 315–325.
18. Maynard, A. D., Aitken, R. J., Butz, T., Colvin, V., Donaldson, K., Oberdörster, G., ... & Stone, V. (2006). Safe handling of nanotechnology. *Nature*, 444(7117), 267–269.
19. Nel, A., Xia, T., Mädler, L., & Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311(5761), 622–627.
20. Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
21. Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397–415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
22. Lu, A. H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
23. Zhou, Z., Wang, Y., Jiang, Y., Gao, H., & Zhang, Y. (2010). Stabilization of iron oxide nanoparticles with PVP: Effects of PVP concentration on particle

- size and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(6), 2051–2060.
24. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064–2110.  
<https://doi.org/10.1021/cr068445e>
25. Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses* (2nd ed.). Wiley-VCH.
26. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650. <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
27. Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Ghani, S. A., & Nadi, B. (2013). Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18(7), 7533–7548.
28. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9), 3893–3946.
29. Liu, X., Atwater, M., Wang, J., & Huo, Q. (2008). Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58(1), 3-7.
30. Tadros, T. (2006). *Applied surfactants: Principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
31. Leong, J., Fang, Y., Lim, Y., & Li, S. (2009). Surface modification of iron oxide nanoparticles with PVP: Effects on colloidal stability and cytotoxicity. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 91A(1), 289–297.
32. Li, Z., Sun, Q., Gao, M., & Zhang, H. (2006). Surface functionalization of magnetic iron oxide nanoparticles by PVP for biomedical applications. *Nanotechnology*, 17(15), 3898–3905.

33. Jiang, W., KimBetty, Y. S., Rutka, J. T., & Chan, W. C. W. (2004). Nanoparticle-mediated cellular response is size-dependent. *Nature Nanotechnology*, 3(3), 145–150.
34. Sun, S., & Zeng, H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28), 8204–8205. <https://doi.org/10.1021/ja026501x>
35. Zhao, D., et al. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants using iron oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 190–197.
36. Tang, Y., et al. (2014). Removal of arsenic by magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 1–9.
37. Song, X., et al. (2018). Improved photocatalytic activity of PVP-stabilized iron oxide nanoparticles under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 56–63
38. Feng, X., et al. (2010). Mechanism of enhanced photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles by PVP modification. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), 385–392.
39. Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
40. Zhang, Y., Wang, D., Zhang, L., Zhou, L., & Chen, X. (2019). Photocatalytic degradation of emerging organic contaminants in water. *Chemical Society Reviews*, 48(19), 5207-5241.
41. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
42. Chen, J., Poon, C. S., & Zhan, B. (2021). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Construction and Building Materials*, 268, 121082.

43. Lofrano, G., Meric, S., Zengin, G. E., & Orhon, D. (2017). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of The Total Environment*, 461-462, 265-281
44. Spasiano, D., Marotta, R., Cancino, B., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 90-123.
45. Ali, I., Basheer, A. A., Mbianda, X. Y., Burakov, A., Galunin, E., Mkrtchyan, E., ... & Gupta, V. K. (2021). Metal–organic frameworks for environmental remediation: Adsorption, catalysis, and photocatalysis. *Chemosphere*, 281, 130665.
46. Jaramillo-Fierro, X., Cisneros, D. M., & Gallegos-Suarez, E. (2017). Antifungal activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles against *Alternaria alternata*. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 7, 24-28.
47. Siddiqui, M. H., Al-Whaibi, M. H., Faisal, M., & Al Sahli, A. A. (2015). Nano-silicon dioxide mitigates the adverse effects of salt stress on *Cucurbita pepo* L. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(12), 2708-2716.
48. Lucky, S. S., Soo, K. C., & Zhang, Y. (2015). Nanoparticles in photodynamic therapy. *Chemical reviews*, 115(4), 1990-2042.
49. O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353(6346), 737-740.
50. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
51. Majeed, A.A. and R.T. Rasheed, *Preparation, characterization and mimetic activities of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalase and peroxidase*. *J. Appl. Sci. Nanotech.*, 2022. **2**: p. 166-181.
52. Chihi, S., et al., *Effect of precursor concentration on the bandgap energy and particles size for green synthesis of hematite α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by the*

- aqueous extract of Moltkia ciliata and evaluation of the antibacterial activity. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. 14(23): p. 30369-30382.*
53. Salmi, C ,.et al., *Biosynthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes under sunlight irradiation.* Journal of Cluster Science, 2024. **35**(1): p. 201-215.
54. Naz, S., et al., *Green synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles using Rhus punjabensis extract and their biomedical prospect in pathogenic diseases and cancer.* Journal of Molecular Structure, 2019. **1185**: p. 1-7.
55. Biswas, B., et al., *Extraction of gamma iron oxide ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles from waste can: Structure, morphology and magnetic properties.* Heliyon, 2024. **10**.(10)
56. Bhosale, M.A., et al., *Magnetically separable  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: an efficient catalyst for acylation of alcohols, phenols, and amines using sonication energy under solvent free condition.*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **404**: p. 8-17.
57. Rehana, D., et al., *In vitro antioxidant and antidiabetic activities of zinc oxide nanoparticles synthesized using different plant extracts.* Bioprocess and biosystems engineering, 2017 :(6)40 .p. 943-957.
58. Mohammed Mohammed, H.A., et al., *A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation.* Environmental Science and Pollution Research, 2023. **30**(19): p. 57076-57085.
59. Al-Garni, T., et al., *Synthesis of ZnO Nanoparticles by using Rosmarinus officinalis Extract and their Application for Methylene bleu and Crystal violet Dyes Degradation under Sunlight irradiation.* Preprints, 2021. **1**: p. 2021040038.
60. Anisuzzaman ,S., et al., *Current trends in the utilization of photolysis and photocatalysis treatment processes for the remediation of dye wastewater: A short review.* ChemEngineering, 2022. **6**(4): p. 58.