الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم التكنولوجية

قسم الهندسة البتروكيميائية

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

الشعبة: صناعات بيتروكيميائية

التخصص: هندسة بيتروكيميائية

Développement d'une Méthode de Synthèse Préférentielle et Améliorée pour la Production de Graisses Lubrifiantes

إعداد الطلبة:

- **عبد الله خليل**
- **نبيل عاشور**

تحت إشراف الأستاذة الدكتورة:

– كوثر حمودة

لجنة المناقشة:

د	رئيسا
د	مشرفا ومقررا
د	مشرفا مساعدا
د	ممتحنا

الموسم الجامعي: 2025/2024

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم التكنولوجية

قسم الهندسة البتروكيميائية

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

الشعبة: صناعات بيتروكيميائية

التخصص: هندسة بيتروكيميائية

Développement d'une Méthode de Synthèse Préférentielle et Améliorée pour la Production de Graisses Lubrifiantes

إعداد الطلبة:

- **عبد الله خليل**
- **نبيل عاشور**

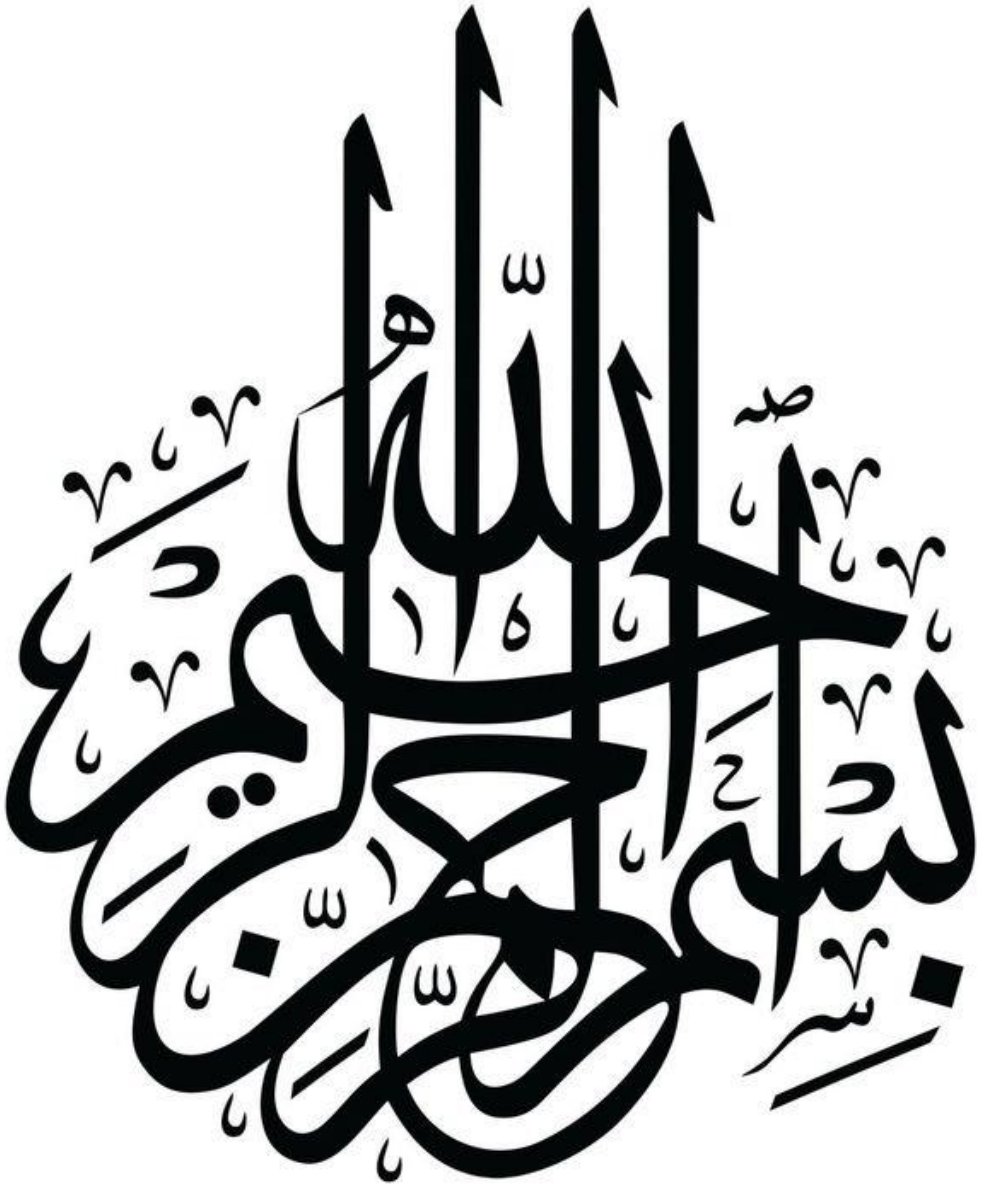
تحت إشراف الأستاذة الدكتورة:

– كوثر حمودة

لجنة المناقشة:

د	رئيسا
د	مشرفا ومقررا
د	مشرفا مساعدا
د	ممتحنا

الموسم الجامعي: 2025/2024


بسم الله الرحمن الرحيم

الاهداء

نهدي هذه الأطروحة المتواضعة إلى آبائنا الذين استطاعوا دعمنا خلال دراستنا،

والذين لولاهم لما كنا قادرين على القيام بهذا العمل

نخصص هذا العمل المتواضع:

الى اخواننا واخواتنا

إلى عائلتنا

الى جميع اصدقائنا المخلصين

كما نتوجه بالشكر أيضًا إلى أولئك الذين شاركوا بشكل مباشر أو غير مباشر

في تتويج جهودنا

شكر وتقدير

أولاً نشكر الله تعالى

وفيما يلي نود أن نتقدم بالشكر الجزيل للدكتورة **كوثر حمودة** مشرفتنا التي بذلت جهودًا هائلة من خلال معلوماتها،

وجميع أساتذة قسم الهندسة البيتروكيميائية وإلى كل من شارك في هذا العمل المتواضع،

ونتقدم بالشكر الجزيل لجميع الذين ساهموا من القريب والبعيد في تحقيق هذه الأطروحة

ملخص:

يدرس هذا العمل تأثير الفعالية التحفيزية لأربعة أنواع مختلفة من اكاسيد الجديد النانوية في صناعة شحم التشحيم باستخدام زيوت محركات مستعملة. تم التوليف الاخضر لهاته المحفزات النانوية بوساطة أربع مستخلصات مائية نباتية محلية (الجعدة، الإكليل، الشيح، العرعر). يهدف هذا العمل الى دراسة تأثير المحتوى الكلي للمركبات الكارهة للماء في النبتة والمتمثلة في الفلافونويدات والتانينات المكثفة على الفعالية التحفيزية لاكسيد الحديد النانوي في صناعة شحم التشحيم من خلال التأثير على نسبة الرطوبة فيه. اظهرت النتائج ان استخدام محفزات اكسيد الحديد النانوية في صناعة شحوم التشحيم لم تغير من خصائصه الكيميائية والفيزيائية وذلك من خلال مقارنتها بشحم التشحيم التجاري. كذلك مساهمة هذا النوع من المحفزات في مقاومة شحم التشحيم للبرد والحرارة والتأكسد والتآكل وخاصة تقليل نسبة الرطوبة فيه. أظهرت النتائج كذلك ان الشحم المحضر بتحفيز أكسيد الحديد المخلق بوساطة مستخلص الجعدة اظهر اقل نسبة رطوبة من خلال تحليل مجموعة الهيدروكسيد الوظيفية بالأشعة تحت الحمراء. يعود هذا الى تأثير المحتوى الكلي للمركبات الكارهة للماء في مستخلص النبتة الوسيطة على الفعالية التحفيزية لأكسيد الحديد النانوية. حيث ادى زيادة المحتوى الكلي للفلافونويدات والتانينات الكارهة للماء في مستخلص الجعدة والتي بلغت على التوالي 153.75 ± 1.01 AGE ملغ و 681.05 ± 0.69 CE ملغ الى تحسين الفعالية التحفيزية لاكسيد الحديد في صناعة شحم التشحيم من خلال تقليل نسبة الرطوبة فيه اكثر مقارنة بباقي العينات.

الكلمات المفتاحية: شحوم التشحيم، أكسيد الحديد النانوي، مستخلصات نباتية، تقليل الرطوبة، التحفيز الأخضر.

Abstract:

This work studies the effect of the catalytic activity of four different types of nano-oxides in the manufacture of lubricating grease using used engine oils. The green synthesis of these nanocatalysts was carried out using four local plant aqueous extracts (Al-Jadaa, Al-Iklial, Artemisia and Juniper). This work aims to study the effect of the total content of hydrophobic compounds in the plant, represented by flavonoids and condensed tannins, on the catalytic activity of nanosized iron oxide in the manufacture of lubricating grease by affecting its moisture content. The results showed that the use of iron oxide nanocatalysts in the manufacture of lubricating grease did not change its chemical and physical properties by comparing it to commercial lubricating grease. This type of catalyst also contributes to the lubricating grease's resistance to cold, heat, oxidation, and corrosion, especially by reducing its moisture content. The results also showed that the grease prepared by catalyzing iron oxide synthesis with the help of Al-Jadaa extract showed the lowest moisture content by analyzing the hydroxide functional group with infrared radiation. This is due to the effect of the total content of compounds

Hydrophobicity of the mesophyll extract on the catalytic activity of iron oxide nanoparticles. The increase in the total content of hydrophobic flavonoids and tannins in the Al-Jaada extract, which reached respectively 153.75 + 1.01 AGEmg and 681.05 + 0.69 CEmg, led to improving the catalytic effectiveness of iron oxide in the manufacture of lubricating grease by reducing the moisture content in it more compared to the rest of the samples.

Keywords: Lubricating greases, nano iron oxide, plant extracts, moisture reduction, green catalysis.

الفهرس

الإهداء .....

شكر وتقدير .....

ملخص: .....

الفهرس ..... **I**

قائمة الجداول ..... **VI**

قائمة الأشكال ..... **VIII**

قائمة المختصرات والرموز ..... **XI**

مقدمة عامة **1**

الجزء النظري

الفصل الأول: دراسة نظرية تعريفية لشحم التشحيم وخصائصه **5**

I.1.مقدمة: **6**

I.2. تعريف شحم التشحيم: **6**

I.3. التركيب الأساسي لشحم التشحيم: **7**

I.3.1. الزيت الأساسي (Base Oil): 7

I.3.2. المثخنات (Thickeners): 7

I.3.3. الإضافات (Additives): 7

I.4. الفرق بين الشحم التشحيمي والزيوت السائلة: **8**

I.5. أهمية شحم التشحيم في الأنظمة الميكانيكية: **8**

I.5.1. تخفيض الإجهاد الحراري: 9

I.5.2. منع التآكل: 9

I.5.3. الحماية الكيميائية: 9

I.5.4. تخميد الاهتزازات الميكانيكية: 9

I.6. مجالات استخدام شحم التشحيم: **10**

1.6.I. الصناعات الثقيلة:..... 10
2.6.I. السيارات:..... 10
3.6.I. الصناعات البحرية: 10
4.6.I. صناعة الفضاء: 11
7.I. أنواع الشحوم التشحيمية: 11
1.7.I. شحم الكالسيوم: 11
2.7.I. شحم الليثيوم: 11
3.7.I. شحم مركب الألومنيوم:..... 12
4.7.I. شحم البنتون (الطين):..... 12
5.7.I. شحم البولي يوريا:..... 12
6.7.I. شحم الصوديوم:..... 13
8.I. المعايير والخصائص الفيزيائية لجودة شحم التشحيم: 13
1.8.I. درجة التماسك (الصلابة):..... 13
2.8.I نقطة التقطير: 13
3.8.I. ثبات الأكسدة: 13
4.8.I. خصائص مقاومة الماء:..... 14
5.8.I. خصائص التشحيم والتآكل: 14
6.8.I. الثبات الميكانيكي: 14
7.8.I. درجات الحرارة المنخفضة:..... 14
8.8.I. مقاومة الصدأ والتآكل:..... 14
9.8.I. اللزوجة:..... 14
10.8.I. الكثافة: 15
9.I. طرق تصنيع شحوم التشحيم:..... 15
1.9.I. طريقة التصنيع بالصابون المعدني (Soap-Based Greases):..... 15
2.9.I. طريقة التصنيع بمثخنات غير صابونية (Non-Soap Based Greases) : 16
3.9.I. طريقة التصنيع بالبوليمرات (Polymer-Thickened Greases): 16
10.I. طرق توصيف شحم التشحيم: 17

1.10.I جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) : 17
2.10.I. المسح الحراري التفاضلي(DSC): 17
3.10.I. المجهر الإلكتروني(SEM): 17
11.I. التطورات الحديثة في شحوم التشحيم: 17
1.11.I. إضافة المواد النانوية:..... 18
2.11.I. شحوم التشحيم الصديقة للبيئة: 18
3.11.I. تكنولوجيا الشحوم المتقدمة للظروف القاسية: 18
4.11.I. الدراسات الحقلية والتطبيقية: 19
12.I. التحديات والحلول المقترحة: 19
1.12.I. التحديات:..... 19
2.12.I. الحلول: 20
13.I. خاتمة:..... 21
الفصل الثاني: دراسة نظرية تعريفية لجسيمات أكسيد الحديد النانوية 22
1.II. مقدمة: 23
2.II. تعريف أكاسيد الحديد النانوية: 23
3.II. أنواع اكاسيد الحديد النانوية: 25
1.3.II. الماغنتيت(Fe_3O_4):..... 27
2.3.II. الهيماتيت($\alpha-Fe_2O_3$):..... 27
3.3.II. الماغميت ($\gamma-Fe_2O_3$):..... 30
4.II. تطبيقات أكاسيد الحديد: 33
1.4.II. معالجة المياه من التلوث:..... 33
2.4.II. مضادات البكتيريا: 33
3.4.II. الأصباغ:..... 33
4.4.II. كواشف الغازات: 33
5.4.II. إنتاج المركبات الحديدية: 34
6.4.II. التطبيقات البيئية والحيوية:..... 34
7.4.II. استخدام أكاسيد الحديد النانوية كمحفزات في الصناعات البتروكيميائية: 34

II.5. مجالات استخدام أكاسيد الحديد النانوية: 35
II.5.1. تكنولوجيا الطاقة المتجددة: 35
II.5.2. المواد والطلاءات الذكية: 35
II.5.3. التطبيقات البيئية والتنقية: 36
II.5.4. التقنيات الطبية الحيوية: 36
II.5.5. الإلكترونيات والأجهزة النانوية: 36
II.5.6. تطبيقات العزل الحراري: 36
II.6. طرق تشكل أكسيد الحديد: 37
II.7. طرق التصنيع الفيزيائية والكيميائية لأكاسيد الحديد: 37
II.7.1. الطحن الميكانيكي: 38
II.7.2. التبخير بالليزر: 38
II.7.3. الترسيب بالتبخير الفيزيائي (PVD): 38
II.7.4.1. الترسيب المشترك: 39
II.7.4.2. التوليف الحيوي: 40
II.8. خاتمة: 42

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: صناعة شحوم التشحيم باستخدام جسيمات الحديد النانوية المختلفة كمحفزات 45

III.1 مقدمة: 46
III.2 المواد الكيميائية والأجهزة والطرق المستعملة: 47
III.2.1 المواد الكيميائية: 47
III.2.2. الأجهزة المستخدمة: 49
III.2.2.3. تصنيع شحم التشحيم: 50
III.2.3. الطرق المستعملة: 51
III.3 عرض النتائج ومناقشتها: 62
III.3.1. توصيف المستخلصات المائية النباتية الوسيطة: 62
III.3.2. التخليق الأخضر لجسيمات اكسيد الحديدية النانوية وتوصيفها: 66

III.3.3. تخليق وتوصيف شحم التشحيم بتحفيز أكاسيد الحديد النانوية: 77
III.4. تقييم توافق عينات شحم التشحيم مع المواصفات القياسية الدولية 97
III.4.1. الخصائص الفيزيائية والمظهر: 97
III.4.2. الثبات الحراري: 98
III.4.3. دراسة ثبات خصائص شحم التشحيم بعد غمرها بالماء المالح.....105
III.4.4. دراسة تأثير البرد (درجة الحرارة– 16 درجة مئوية) على عينات شحوم التشحيم:.....113
III.5. تأثير خاصية كره النباتات الوسيطة على الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد النانوي في صناعة شحم التشحيم: 121
III.6. الخاتمة:..... 123
خاتمة عامة 124
المراجع 127

قائمة الجداول

الجدول II.1: أهم أنواع أكاسيد وهيروكسيدات الحديد. 25

الجدول II.2: الخصائص الكيميائية والفيزيائية للهيماتيت 28

الجدول II.3: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للماغميت 31

الجدول III.1: بطاقة التحليل الفنية حسب المعايير الدولية لشحوم التشحيم الصناعية 62

الجدول III.2 : إجمالي المحتوى الكلي ل البوليفينولات (TCP)، والفلافونويدات (TCF)، والتانينات المكثفة (TCCT)، وإجمالي النشاط المضاد للأكسدة (TAC) في المستخلصات المائية النباتية ... 64

الجدول III.3: البيانات البلورية من أنماط XRD لأربعة جسيمات نانونية حديدية ملدنة عند 500 ^{0}م لمدة ساعتين 71

الجدول III.4 : نطاقات امتصاصية المجموعات الوظيفية الرئيسيةلشحم التشحيم في طيف الاشعة تحت الحمراء. 78

الجدول III.5 : الطول الموجي الاقصى للامتصاص لكل المواد الاولية وشحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي والتجاري 81

الجدول III.6: الطول الموجي الاقصى للامتصاص لكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز انواع من اكسيد الحديد النانوي وشحم التشحيم التجاري 88

الجدول III.7: الطول الموجي الاقصى للامتصاص قبل وبعد اضافة المضادات الاكسدة لشحم التشحيم المصنع بتحفيز انواع من اكسيد الحديد النانوية 91

الجدول III.8: تأثيرBHT على تحسين نسبة الرطوبة في شحم التشحيم المصنع بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانوية بوساطة النباتات 95

الجدول III. 9: تأثيرBHA على تحسين نسبة الرطوبة في شحم التشحيم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانوية بوساطة النباتات 95

الجدول III.10: تاثير نوع محفز اكسيد الحديد النانوي على الكتلة الحجمية للشحم المصنع 98

الجدول III.11: الطول الموجي الاقصى للامتصاص لكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز عدة انواع من اكسيد الحديد النانوي وشحم التشحيم التجاري بعد التعرض لدرجة حرارة مرتفعة200 ^{0}م 102

الجدول III.12: كمية الزيت المنفصل للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع اكاسيد الحديد النانوية بعد التسخين 105

الجدول III. 13: الطول الموجي الاقصى للامتصاص قبل وبعد غمر الشحوم المصنعة باستخدام المحفزات مع اضافة مضادات الاكسدة 110

الجدول III. 14: تغيرات الطول الموجي الاقصى للامتصاص قبل وبعد تعرض شحوم التشحيم للبرد قبل وبعد اضافة مضادات الاكسدة 118

الجدول III.15 : تأثير المحتوى الكلي للفلافونويدات TCF و التانينات المكثفة TCCT في المستخلصات النباتية الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد على نسبة الرطوبة النهائية في عينات شحم التشحيم 122

قائمة الأشكال

الشكل II.1 : الشكل العام لأنواع اكاسيد الحديد..... 26

الشكل II.2: البنية البلورية لخلية الهيماتيت..... 30

الشكل II.3: طرق تشكل أكسيد الحديد 37

الشكل III.1: تحضير المستخلصات المائية النباتية لكل من الشيح،العرعر،الجعدة،والاكليل 52

الشكل III.2: مراحل التخليق الاخضر لجسيمات اكسيد الحديد النانوية..... 57

الشكل III.3: مراحل تصنيع شحم التشحيم باستعمال جسيمات اكسيد الحديد النانوية كمحفزات..... 61

الشكل III.4: اطياف الاشعة تحت الحمراء للمستخلصات المائية النباتية لكل من : الشيح (A)/العرعر(B)/الجعدة (C)الاكليل(D). 65

الشكل III.5: اطياف الاشعة تحت الحمراء لجسيمات اكسيد الحديد النانوية بعد التخليق مع مستخلصاتها المائية النباتية 69

الشكل III.6: أنماط XRD لعينات $A/\Gamma - FE_2O_3$ المصلبة عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين(A) JUN، (B) ROS، (C) ARM (D) MAT A – خلايا FE_2O_3 بلورية معينة الشكل ملف (CPDF 01-089-0599) وΓ – خلايا FE_2O_3 بلورية مكعبة الشكل ملف (JCPDF 01-039-1346).....72

الشكل III.7 اطياف الاشعة تحت الحمراء لجسيمات اكسيد الحديدية الملدنة عند درجة 500 ^{0}م (A) عرعر/ (B) الشيح/ (C) اكليل/ (D) الجعدة 73

الشكل.III.8. أربع منحنيات لـ$(AHN)^2$ مقابل (AHN) للانتقال غير المباشر في عينات الجسيمات النانوية المُعالجة بالسونيك في الأسيتون لمدة 15 دقيقة..... 75

الشكل III.9: أربع منحنيات لـ$(AHN)^{1/2}$ مقابل (AHN) للانتقال غير المباشر في عينات الجسيمات النانوية المُعالجة بالسونيك في الأسيتون لمدة 15 دقيقة..... 75

الشكل III.10: صور المجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات اكسيد الحديد النانوية:(A) عرعر-JUN/ و (B) الجعدة-MAT/ و (C) اكليل -ROS و/ (D) الشيح-ARM 76

الشكل III.11: اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من شحم التشحيم المصنع والتجاري مع المواد المتفاعلة الاولية 79

الشكل III.12. اطياف الاشعة فوق البنفسجية لكل من شحم التشحيم المصنع والتجاري مع المواد الاولية 82

الشكل III.13. اطياف الاشعة تحت الحمراء لشحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوي . 86

الشكل III.14. اطياف الاشعة فوق البنفسجية لشحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي 89

الشكل III.15 اطياف الاشعة فوق البنفسجية للشحم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي مع اضافة مضادات الاكسدة 92

الشكل III.16: اطياف الاشعة تحت الحمراء لشحم التشحيم المصنع بتحفيز اربعة انواع مناكاسيد الحديد النانوية مع اضافة مضادات الاكسدة..... 96

الشكل III. 17: صورة شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوية 97

الشكل III.18. اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية قبل وبعد التعرض للحرارة 100

الشكل III.19: أطياف الاشعة فوق البنفسجية UV لعينات شحوم مصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد التعرض للحرارة 103

الشكل III.20: اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز أربع انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد الغمر في الماء المالح. 108

الشكل III.21: اطياف الاشعة فوق البنفسجية للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد الغمر في الماء المالح 112

الشكل III.22: اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد التعرض للبرد..... 116

الشكل III.23: اطياف الاشعة فوق البنفسجية للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد التعرض للبرد..... 120

الشكل III.24 : مقارنة تاثير نوع المستخلص النباتي ومحتواه الكلي للفلافونويدات TCF و التانينات المكثفة TCCT على نسبة الرطوبة النهائية في شحم التشحيم المحفز باكسيد الحديد النانوي ... 122

قائمة المختصرات والرموز

التعريف	الرموز والاختصارات
جسيمات نانوية	**NPs**
جسيمات أكسيد الحديد النانوية	**FeNPs**
مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	**FTIR**
حيود الأشعة السينية	**XRD**
المجهر الإلكتروني الماسح	**SEM**
ميكرومتر	**µm**
الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	**UV-Vis**
نانومتر	**nm**
درجة مئوية	**م^0**
القطر البلوري	**D**
نسبة مئوية	**%**
أكسيد الحديد	**Fe_3O_4**
الماغميت	**γ -Fe_2O_3**
الهيماتيت	**α -Fe_2O_3**
مليلتر	**مل**
غرام	**غ**
مليمول	**Mm**
مليغرام	**Mg**
الطول الموجي	**λ**
المسافة بين المستويات البلورية	**D**
زاوية	**θ**
عدد صحيح	**n**

Eg	طاقة فجوة النطاق
E_o	الجهد القياسي للقطب الكهربائي
hv	طاقة الفوتون
α	معامل الامتصاص
A	ثابت تناسب
BHT	بوتيل هيدروكسي تولوين
BHA	بوتيل هيدروكسي انيزول
TAC	اجمالي نشاط مضادات الاكسدة في مستخلصات الماية النباتية
TCCT	إجمالي المحتوى الكلي للفلافونويدات
TCF	إجمالي المحتوى الكلي للفلافونويدات
TCP	إجمالي المحتوى الكلي للبوليفينولات
DPE	مكافئ فينيلين ديامين
CE	مكافئ كاتشين
AGE	مكافئ حمض الغاليك
ACE	مكافئ حمض الاسكوربيك

مقدمة عامة

في ظل التوسع الصناعي وتزايد الاعتماد على المعدات والآلات في مختلف القطاعات، أصبحت الحاجة إلى مواد تشحيم ذات كفاءة عالية وثبات طويل الأمد من المتطلبات الأساسية لضمان الأداء المثالي وتقليل الأعطال الميكانيكية. بالتوازي مع ذلك، تُعد الزيوت المستعملة، خاصة زيوت المحركات، من بين النفايات الصناعية التي تُطرح بكميات ضخمة سنويًا، إذ تشير الاحصائيات إلى أن الاستهلاك العالمي لزيوت المحركات يتجاوز 21.5 مليون طن سنويًا، يُهدر جزء كبير منها حوالي 1.43 مليون طن سنويا دون إعادة استعمال فعّالة، مما يشكّل تحديًا بيئيًا متزايدًا [1].

من هذا السياق، تهدف هذه الدراسة إلى استغلال زيت سيارات مستعمل كمادة أولية لتحضير شحم التشحيم بالاعتماد على التحفيز النانوي بأكسيد الحديد المدعوم بجسيمات نانوية مستخلصة من نباتات طبيعية مختارة بدقة (الجعدة، الإكليل، الشيح، العرعر). مع التركيز على تقييم الفعالية التحفيزية لهاته الجسيمات النانوية في تحسين خصائص شحم التشحيم.

أظهرت دراسات حديثة أن الرطوبة الزائدة في شحوم التشحيم تؤدي إلى انخفاض كبير في فعاليتها [2].

خاصة في درجات الحرارة العالية والبيئات الرطبة. من هذا المنطلق، كان من بين الأهداف الأساسية لهاته الدراسة تحليل قدرة أكسيد الحديد النانوي المخلق بوساطة نباتية على خفض نسبة الرطوبة في شحم التشحيم، وتعزيز ثباته في مختلف الظروف البيئية القاسية، بما في ذلك الحرارة، البرودة، والماء المالح، وذلك بهدف التأكد من استقراره وفعاليته في التطبيقات الصناعية المختلفة.

تكمن أهمية هذه الدراسة في تقديم بدائل طبيعية فعالة للمحفزات الكيميائية، تعتمد على موارد نباتية محلية وآمنة بيئيًا، مما يعزز من إمكانيات تطوير شحوم تشحيم مستدامة وذات جودة عالية، وقابلة للتطبيق الصناعي بتكلفة منخفضة من خلال تدوير زيوت المحركات المستعملة.

سيتم في هاته الدراسة توصيف كل عينات شحوم التشحيم المصنعة بالأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية للتأكد من تشكلها من خلال تحليل المجموعات الوظيفية في منحنيات الاشعة تحت الحمراء وقيم الامتصاص العظمى من خلال تحليل منحنيات الاشعة فوق البنفسجية ومقارنتها مع

تحاليل منحنيات شحم التشحيم التجاري. كذلك سنقوم بتوصيف كل عينات شحم التشحيم بعد تعرضها لعدة اجهادات كالحرارة المرتفعة والمنخفضة والغمر بالماء المالح سيتم توصيفها بالأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية لدراسة ثبات هاته العينات من خلال تحليل المجموعات الوظيفية في منحنيات الاشعة تحت الحمراء وقيم الامتصاص العظمى من خلال تحليل منحنيات الاشعة فوق البنفسجية ومقارنتها للتأكد من ثبات شحم التشحيم من جهة ومن جهة أخرى تحديد نوع المحفز الذي يساهم في ثبات شحم التشحيم أكثر عند تعريضه للإجهادات.

سيتم في هاته الدراسة التخليق الأخضر لأربعة أنواع من أكسيد الحديد النانوي وتوصيفها بالأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية بالإضافة كذلك تحضير وتوصيف كل المستخلصات المائية للنباتات الوسيطة وذلك من خلال تقييم المحتوى الكلي للبوليفونيلات والفلافونيدات والتانانيات المكثفة بالإضافة الى تقييم النشاط الكلي التأكسدي لدراسة تأثير المركبات الكارهة للماء في النبتة الوسيطة على الأداء التحفيزي لاكسيد الحديد النانوي في صناعة شحم التشحيم.

ونقسم هذه الرسالة إلى ثلاثة فصول:

الفصل الأول: نظرة عامة لشحوم والتشحيم.

الفصل الثاني: جسيمات أكسيد الحديد النانوية.

الفصل الثالث: صناعة شحوم التشحيم باستخدام جسيمات الحديد النانوية المختلفة كمحفزات

الجزء النظري

الفصل الأول:

دراسة نظرية تعريفية لشحم التشحيم وخصائصه

1.I.مقدمة:

في سياق التطور التكنولوجي المتسارع وتعقيدات الأنظمة الميكانيكية المعاصرة، تبرز مواد التشحيم كركيزة أساسية في منظومة الهندسة التطبيقية والصناعات الحديثة. تمتد جذور استخدام مواد التشحيم عبر الحقب التاريخية المتعاقبة، حيث شهدت الحضارة المصرية القديمة توظيفاً منهجياً للمستخلصات الحيوانية كدهون الضأن والمشتقات البقرية لتخفيف الاحتكاك الميكانيكي في محاور العربات منذ القرن الخامس عشر قبل الميلاد [3].

إن التحليل التاريخي التقني للتركيبات التزليقية يكشف عن محاولات ابتكارية متعددة، كتلك المتمثلة في دمج والثبات الحراري والمقاومة الأكسدية التي تتميز بها المستحلبات والمركبات الهيدروكربونية المعاصرة. لم تشهد صناعة مواد التشحيم نقلة نوعية حقيقية إلا مع ظهور تقنيات تكرير البترول وتطوير مشتقاته في النصف الثاني من القرن التاسع عشر، مما أسس لمرحلة جديدة في علوم التريبولوجيا والهندسة الميكانيكية.

إن دراسة هذه المواد وخصائصها وتطبيقاتها تندرج ضمن إطار منهجي متكامل يجمع بين الأبعاد العلمية والاقتصادية والبيئية، مما يستدعي مقاربة بحثية متعددة التخصصات تستند إلى أحدث المستجدات في مجالات الكيمياء العضوية والفيزياء التطبيقية والهندسة الميكانيكية.

2.I. تعريف شحم التشحيم:

تعد شحوم التشحيم من المواد الهندسية الحيوية التي تحظى باهتمام كبير في المجالات الصناعية والتطبيقية المختلفة. يمكن تعريفها من الناحية العلمية بأنها مستحلبات شبه صلبة مكونة من مادة مثخنة مشتتة في سائل تزليق، مصممة لتقليل الاحتكاك بين الأسطح المتلامسة وتوفير الحماية ضد البلل والتآكل

[4]. تتميز شحوم التشحيم بخاصية فريدة تتمثل في قدرتها على البقاء في موضع التطبيق مع الاحتفاظ بخصائص التزليق، وهي ميزة لا تتوفر في الزيوت السائلة التقليدية [5].

I.3. التركيب الأساسي لشحم التشحيم:

تتكون شحوم التشحيم بشكل أساسي من ثلاثة مكونات رئيسية:

I.3.1. الزيت الأساسي (Base Oil):

يشكل 85–90% من تركيبة الشحم، ويكون مسؤولاً عن خصائص التزليق الأساسية. يمكن أن يكون الزيت الأساسي معدنياً، اصطناعياً، أو نباتياً.

I.3.2. المثخنات (Thickeners):

تمثل 10–15% من التركيبة، وتعمل على منح الشحم قوامه الخاص وقدرته على الالتصاق بالأسطح. تتضمن المثخنات الشائعة صابون الليثيوم، الكالسيوم، الصوديوم، الألومنيوم، واليوريا، بالإضافة إلى المثخنات غير الصابونية مثل البنتونيت والسيليكا.

I.3.3. الإضافات (Additives):

تشكل 0–10% من التركيبة، وتضاف لتحسين خصائص محددة مثل مقاومة الأكسدة، مقاومة التآكل و خصائص الضغط الشديد، ومقاومة الماء.

I.4. الفرق بين الشحم التشحيمي والزيوت السائلة:

تُعتبر شحوم التشحيم والزيوت السائلة من أهم أنواع مواد التزليق المستخدمة في الصناعات، وتختلف عن بعضها البعض في العديد من الجوانب، من أهمها:

تتميز شحوم التشحيم بكونها شبه صلبة أو شبه سائلة، وتتميز بامتلاكها ثباتا ميكانيكي عالي وقدرة التصاق جيدة بالأسطح. من أهم خصائصها مقاومتها للتقطير والانسكاب وقدرتها على الاحتفاظ بالزيت في موقع التزليق لفترات طويلة، كما أنها ذات كثافة أعلى مقارنة بالزيوت السائلة [6].

تُستخدم شحوم التشحيم في المحامل والمفاصل المفتوحة، والمعدات المعرضة للظروف القاسية كالرطوبة والغبار ودرجات الحرارة العالية، والآلات ذات السرعات المنخفضة إلى المتوسطة، والأماكن التي يكون فيها منع التسرب مهماً [7].

اما الزيوت السائلة فهي عبارة عن سوائل ذات لزوجة مختلفة تتكون من زيت أساسي مع إضافات محسنة. تتميز بقدرة تبريد أفضل من الشحوم، وتغلغل ممتاز في الفراغات الضيقة، وسهولة الاستبدال والتغيير، بالإضافة إلى تصفية أفضل للشوائب [8].

تُستخدم الزيوت السائلة في محركات الاحتراق الداخلي، وصناديق التروس والتوربينات، والأنظمة الهيدروليكية، والمعدات ذات السرعات العالية، والتطبيقات التي تتطلب تبديد الحرارة.

I.5. أهمية شحم التشحيم في الأنظمة الميكانيكية:

تُعد عملية التشحيم استراتيجية هندسية متقدمة تهدف إلى تحسين الكفاءة الميكانيكية من خلال التحكم الديناميكي في التفاعلات السطحية بين المكونات المتحركة. يمكن تصنيف الوظائف الأساسية للشحوم كمنهجية متكاملة لتحسين الأداء الميكانيكي والحفاظ على سلامة المكونات الهيكلية:

I.5.1. تخفيض الإجهاد الحراري:

تعمل المستحلبات التزليقية على تخفيض الاجهاد الحراري من خلال امتصاص الطاقة الحرارية الناتجة عن الاحتكاك السطحي. حيث تساهم في تقليل درجات الحرارة التشغيلية بمعدل يصل إلى 30-40٪.

I.5.2. منع التآكل:

تعمل المستحلبات التزليقية على منع التأكل من خلال إنشاء طبقة عازلة نانوية بين الأسطح المتلامسة. وتحسين متانة السطوح بتكوين غشاء واقٍ مضاد للتآكل.

I.5.3. الحماية الكيميائية:

تعمل المستحلبات التزليقية على الحماية الكيميائية من خلال عزل الأسطح المعدنية المكشوفة عن العوامل البيئية المسببة للتأكسد. وتكوين طبقة حماية كيميائية مضادة للصدأ والتخرد. ومنع التفاعلات الأكسدية والتآكل الكهروكيميائي.

I.5.4. تخميد الاهتزازات الميكانيكية:

تعمل المستحلبات التزليقية على تخميد الاهتزازات الميكانيكية من خلال امتصاص الطاقة الديناميكية المتولدة من الحركة النسبية. تقليل معدلات الضوضاء الناتجة عن الاحتكاك. وتحسين جودة الأداء الصوتي للأنظمة الميكانيكية بنسبة تصل إلى 25٪.

تُشكل هذه الوظائف منظومة متكاملة للتحكم في السلوك الفيزيائي والميكانيكي للمكونات، مما يعزز الكفاءة التشغيلية ويطيل العمر الافتراضي للأنظمة الميكانيكية.

I.6. مجالات استخدام شحم التشحيم:

هناك العديد من المجالات التي يستخدم فيها شحم التشحيم، منها:

I.6.1. الصناعات الثقيلة:

تُستخدم شحوم التشحيم في المعدات الثقيلة مثل (الحفارات والجرافات والرافعات)، حيث تتعرض المعدات لظروف تشغيل قاسية تشمل الأثقال العالية ودرجات الحرارة المرتفعة والتلوث بالغبار، تحتاج إلى شحوم مقاومة للماء ولدرجات الحرارة العالية ومانعة للتآكل [9].

I.6.2. السيارات:

تستعمل شحوم التشحيم في محامل العجلات ومفاصل السرعة الثابتة للسيارات ونقاط التشحيم في الشاسيه، بالإضافة إلى مفاصل التوجيه وآليات الفرامل، حيث تساهم هذه الشحوم في تقليل الاحتكاك وتحسين كفاءة نقل الطاقة والحد من التآكل والضوضاء.

I.6.3. الصناعات البحرية:

نظراً للظروف البيئية القاسية في المجال البحري، تُستخدم شحوم متخصصة مقاومة للماء المالح والتآكل في المعدات البحرية مثل (الرافعات والونشات والمحركات الخارجية)، بالإضافة إلى الكابلات والسلاسل المستخدمة في تثبيت السفن وتوجيهها تلعب هذه الشحوم دوراً حيوياً في حماية المعدات من التآكل الناتج عن التعرض للماء المالح [10].

4.6.I. صناعة الفضاء:

تُستخدم شحوم فائقة الأداء في مركبات الفضاء والأقمار الصناعية، حيث تعمل في ظروف الفراغ وتتعرض لتغيرات حرارية شديدة. تتميز هذه الشحوم بانخفاض معدل التبخر وثباتها في ظروف انعدام الجاذبية، مع قدرتها على تحمل الإشعاع الكوني.

7.I. أنواع الشحوم التشحيمية:

تتوفر الشحوم بأنواع متعددة. الأكثر استخداما:

1.7.I. شحم الكالسيوم:

يعتبر من أوائل الشحوم المصنعة للاستعمال العام. ما يميزه هو مقاومته العالية للماء، وقدرته على الحماية من التآكل، وثباته الميكانيكي. مع ذلك، يفضل عدم استخدامه في درجات حرارة عالية لأنها قد تسبب تغيرات في بنيته.

- الحد الأقصى لدرجة الحرارة 60 درجة مئوية.
- الحد الأدنى لدرجة الحرارة 20− درجة مئوية.

يتم استخدام شحم الكالسيوم اليوم بشكل رئيسي في التطبيقات البحرية والصناعية والسيارات أيضا.

2.7.I. شحم الليثيوم:

شحم الليثيوم شحم متعدد الاستخدامات، يتميز بمتانته ولزوجته العالية وثباته. صُمم لتوفير حماية طويلة الأمد ضد الأكسدة والتآكل ودرجات الحرارة القصوى والتلف الناتج عن الاستخدام.

- الحد الأقصى لدرجة الحرارة 150 درجة مئوية.
- الحد الأدنى لدرجة الحرارة 40− [11].

كما يتميز بمقاومته للماء وقدرته على تحمل الضغط العالي وأحمال الصدمات. ويستخدم في العديد من التطبيقات، بما في ذلك المحامل المتدحرجة والسيارات والصناعة.

I.7.3. شحم مركب الألومنيوم:

تتميز شحوم الألومنيوم المركبة بمزايا عديدة، فهي تتحمل درجات حرارة عالية جدًا

- الحد الأقصى لدرجة الحرارة 160 درجة مئوية.
- الحد الأدنى لدرجة الحرارة 40- درجة مئوية [11].

وتتميز بخصائص ممتازة مقاومة للماء، وتمنع تشكل الصدأ والتآكل والأكسدة، وتتميز بثبات قص جيد. تُستخدم شحوم الألومنيوم المركبة بشكل أفضل في صناعة الأغذية، كما تُعرف بنتائجها الممتازة عند استخدامها في صناعات السيارات والبناء، والزراعة.

I.7.4. شحم البنتون (الطين):

شحم البنتون هو مادة تشحيم طينية مُطوّرة باستخدام طين البنتونيت. يُطلق على هذا النوع من الشحوم اسم (مادة تشحيم غير قابلة للذوبان) لعدم وجود نقطة تسرّب معروفة لها. خصائصه الرئيسية هي مقاومة تغيرات درجة الحرارة، وحماية ممتازة من التآكل والتلف، وتحمل استثنائي للماء، وثبات ميكانيكي أو ثبات قصّ ممتاز، وقوة التصاق ممتازة. يُعدّ شحم البنتون مثاليًا للتطبيقات عالية المتطلبات، ويُستخدم عادةً في صناعات الصلب والتصنيع والبناء والتعدين والسيراميك.

I.7.5. شحم البولي يوريا:

اكتسب شحم البولي يوريا شعبية واسعة بفضل خصائصه المذهلة، مثل مقاومته الفائقة للماء، وثباته العالي للأكسدة، ومقاومته للصدأ والتآكل، ومتانته، وتعدد استخداماته، وثباته الميكانيكي الجيد، وأدائه العالي في درجات الحرارة العالية. بفضل هذه الخصائص، يُنصح باستخدام شحم البولي يوريا في التطبيقات طويلة

الأمد، ويُستخدم في مختلف الصناعات. ويُعتبر أساسيًا لتزييت مصانع الصلب والمحركات الكهربائية بشكل صحيح .

I.6.7. شحم الصوديوم:

يتميز شحم الصوديوم بحماية ممتازة من التأكل والحرارة، الا أن مقاومته للماء وثباته للأكسدة ضعيف. يستخدم حاليا بشكل رئيسي لتزييت المحامل الدوارة. كما يخلط عادة مع أنواع أخرى من الشحوم مثل (شحم الكالسيوم) لانتاج شحم بجودة أعلى.

- الحد الأقصى لدرجة الحرارة من 150 الى 175 درجة مئوية.
- الحد الأدنى لدرجة الحرارة 0 درجة مئوية [11].

I.8. المعايير والخصائص الفيزيائية لجودة شحم التشحيم:

I.8.1. درجة التماسك (الصلابة):

- معيار (ASTM D217 / ISO 2137): قياس اختراق المخروط.
- تصنيف (NLGI):تصنف الشحوم (من 000 (شبه سائل) إلى 6 (صلب جدًا)) [12].

I.8.2 نقطة التقطير:

- معيار (ASTM D2265 / ISO 6299): تحديد درجة الحرارة التي يبدأ عندها الشحم بالتحول إلى سائل.

I.8.3. ثبات الأكسدة:

- معيار (ASTM D942 / ISO 12152): قياس مقاومة الشحم للتدهور الناتج عن الأكسدة [13].

I.8.4. خصائص مقاومة الماء:

- معيار (ASTM D1264 / ISO 11009): تقييم مقاومة الشحم للغسل بالماء.
- معيار (ASTM D4049): اختبار مقاومة الرش بالماء.

I.8.5. خصائص التشحيم والتآكل:

- معيار (ASTM D2266 / ISO 20623): قياس خصائص التآكل.
- معيار (ASTM D2596 / ISO 11008) [12].

I.8.6. الثبات الميكانيكي:

- معيار (ASTM D1831 / ISO 2137): قياس استقرار الشحم تحت الإجهاد الميكانيكي [8].

I.8.7. درجات الحرارة المنخفضة:

- معيار (ASTM D1478): قياس عزم الدوران عند درجات الحرارة المنخفضة.
- معيار (ASTM D4693): اختبار الأداء في درجات الحرارة المنخفضة.

I.8.8. مقاومة الصدأ والتآكل:

- معيار (ASTM D1743 / ISO 11007): اختبار مقاومة الصدأ.
- معيار (ASTM D5969): اختبار مقاومة التآكل في وجود الماء المالح.

I.8.9. اللزوجة:

محدد رئيسي لسُمك الغشاء التزليقي. فهي تتحكم في مستويات الاحتكاك الداخلي والخارجي. العلاقة طردية، كلما زادت اللزوجة، زاد سُمك الغشاء الفاصل بين الأسطح.

I.8.10. الكثافة:

تؤثر بشكل ثانوي على خصائص التشحيم. تساهم في تحديد توزيع الضغط. تؤثر على سمك طبقة التشحيم بدرجة أقل من اللزوجة.

I.9. طرق تصنيع شحوم التشحيم:

هناك العديد من الطرق لصناعة شحم التشحيم، الأكثر استخداما:

I.9.1. طريقة التصنيع بالصابون المعدني (Soap-Based Greases):

تعتمد عملية تصنيع الشحوم المعدنية على سلسلة من الإجراءات المنهجية المحددة. يبدأ التصنيع بتحضير المفاعل وتسخينه حيث يضاف (30-50%) من الزيت الأساسي [14]. تتبعها إضافة هيدروكسيدات المعادن مثل (الليثيوم، الصوديوم، الكالسيوم) كمواد مثخنة [8]، ثم يتم إضافة الأحماض الدهنية مثل حمض الستياريك لتكوين الصابون المعدني [9]. يتم بعدها رفع درجة الحرارة إلى 80-240°م مع التقليب المستمر لضمان اكتمال تفاعل التصبن.

بعد ذلك تأتي مرحلة الترطيب حيث يضاف باقي الزيت الأساسي تدريجياً مع خفض درجة الحرارة. يخضع المزيج للتبريد المنضبط مع استمرار التقليب لتكوين بنية مجهرية متجانسة. تضاف المحسنات كمضادات الأكسدة ومضادات التآكل لتعزيز خصائص الشحم [8]. أخيراً، يتم ترشيح المنتج للتخلص من الشوائب وتعبئته وفق المواصفات القياسية [14].

تتحكم دقة ضبط معايير هذه العمليات في الخصائص النهائية للشحم من حيث الثبات الحراري، ومقاومة الضغوط، والأداء مما يجعلها مناسبة لتطبيقاتها الصناعية المختلفة.

I.2.9. طريقة التصنيع بمثخنات غير صابونية (Non-Soap Based Greases) :

ترتكز صناعة الشحوم غير الصابونية على استخدام مواد مثخنة غير معدنية تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية متفوقة. تشمل المواد المثخنة المستخدمة في هذا النوع من الشحوم البنتونيت (الطين المعدل كيميائياً)، والسيليكا، ومركبات البولي يوريا، ومركبات التفلون (PTFE) [14].

تنطلق عملية التصنيع بتشتيت المثخن في الزيت الأساسي باستخدام أجهزة خلط عالية القص، مما يضمن تشتتاً دقيقاً للجزيئات المثخنة وتوزيعها بشكل متجانس في وسط الزيت. تليها مرحلة المعالجة الحرارية حيث يتم تسخين المزيج لدرجات حرارة تتراوح بين (120-200°م) وفقاً لطبيعة المادة المثخنة المستخدمة.

بعد ذلك، يخضع المزيج للتبريد التدريجي مع الاستمرار في التقليب، وهو إجراء ضروري لتشكيل البنية المجهرية المناسبة التي تمنح الشحم خصائصه المميزة. أخيراً، تتم إضافة المحسنات مثل مضادات الأكسدة لإطالة عمر الشحم، ومحسنات اللزوجة للتحكم في سلوكه الريولوجي، ومضادات التآكل لتعزيز أدائه في الظروف القاسية.

I.3.9. طريقة التصنيع بالبوليمرات (Polymer-Thickened Greases):

تتمثل صناعة الشحوم البوليمرية في استخدام مواد بوليمرية كعوامل تثخين، مما يمنحها خصائص فريدة تختلف عن الشحوم التقليدية. تشمل المواد المستخدمة في هذا النوع من الشحوم بوليمرات (الأوليفينات، ومشتقات السليلوز، والبولي تترافلورو إيثيلين (PTFE)) [9].

تبدأ عملية التصنيع بإذابة البوليمر في مذيب مناسب أو مباشرة في الزيت الأساسي المسخن، اعتماداً على نوع البوليمر المستخدم وقابليته للذوبان. تلي ذلك مرحلة التجانس حيث يتم خلط المكونات لفترات زمنية طويلة نسبياً لضمان توزيع متجانس للبوليمر في الزيت الأساسي وتكوين بنية شبكية مستقرة.

في حالة وجود المذيبات، تأتي مرحلة التبخير لإزالة هذه المذيبات تحت ظروف محكمة من درجة الحرارة والضغط، مما يضمن الحصول على منتج نهائي خالٍ من المذيبات. تختتم العملية بإضافة المحسنات المختلفة كمضادات الأكسدة ومعدلات اللزوجة ومحسنات الأداء الأخرى [8].

I.10. طرق توصيف شحم التشحيم:

تعتبر شحوم التشحيم من المواد الأساسية في الصناعة والصيانة، وتتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية محددة تؤثر على جودتها وأدائها. فيما يلي المعايير الرئيسية والخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يتم اعتمادها لتقييم جودة شحوم التشحيم:

I.10.1 جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

- يستعمل للكشف عن التغيرات الكيميائية في الشحم خلال الاستخدام.
- يحدد وجود الملوثات ومنتجات الأكسدة.

I.10.2. المسح الحراري التفاضلي (DSC):

- يعمل على قياس التغيرات في الخصائص الحرارية للشحم.
- يعمل على تحديد ثبات الشحم عند درجات الحرارة المختلفة [13].

I.10.3. المجهر الإلكتروني (SEM):

- يفحص البنية المجهرية للشحم.
- يكشف عن توزيع المكثف وحجم الجسيمات.

I.11. التطورات الحديثة في شحوم التشحيم:

شهدت السنوات الأخيرة تطورات ملحوظة في صناعة شحوم التشحيم، لتحسين الأداء الوظيفي للشحوم تحت ظروف التشغيل القاسية وتكون صديقة للبيئة. من أبرز التطورات:

I.11.1. إضافة المواد النانوية:

تشكل إضافة المواد النانوية اتجاهاً حديثاً في تطوير شحوم التشحيم ذات الأداء الفائق، حيث تُظهر هذه المواد قدرة استثنائية على تحسين الخصائص الميكانيكية والحرارية للشحوم. تتركز الجهود البحثية حالياً على توظيف جسيمات أكاسيد المعادن النانوية (ZnO، FeNPs، CuO، TIO_2)، التي تعزز مقاومة التآكل من خلال تشكيل طبقات واقية على الأسطح المتلامسة؛ والمواد الكربونية النانوية (الجرافين وأنابيب الكربون النانوية) التي تعمل على تحسين ثبات القص وتزيد من التوصيل الحراري للشحوم.

I.11.2. شحوم التشحيم الصديقة للبيئة:

حظيت شحوم التشحيم الصديقة للبيئة باهتمام متزايد، حيث يتم تطوير تركيبات تعتمد على مواد أولية قابلة للتحلل البيولوجي، وخاصة الزيوت النباتية. وقد أسهمت الأبحاث الحديثة في تحسين أداء هذه الزيوت من خلال تعديلها كيميائيًا لرفع درجة ثباتها التأكسدي، مما يعزز قدرتها على العمل في بيئات تشغيلية تتطلب أداءً طويل الأمد ومستقرًا، كما يتم التركيز على تقليل محتوى المعادن الثقيلة في هذه التركيبات.

I.11.3. تكنولوجيا الشحوم المتقدمة للظروف القاسية:

وفقا لتلبية متطلبات الأداء في البيئات التشغيلية القاسية، يتم تصميم شحوم قادرة على العمل بكفاءة في درجات حرارة متطرفة دون فقدان خصائصها الفيزيائية والكيميائية. كما جرى تطوير شحوم مقاومة للماء، إضافة الى دلك تم انتاج شحوم متوافقة مع البلاستيك والمطاط للتطبيقات الدقيقة.

I.4.11. الدراسات الحقلية والتطبيقية:

يجب ان يختبر الشحم بعد عملية الصنيع على دراسات حقلية وتطبيقية، بتطبيق الشحم على آليات صناعية لمدة 6 أشهر على الأقل. وتسجيل البيانات حول الأداء، واستهلاك الشحم، والمراقبة في درجات الحرارة العالية، مع أخذ عينات على فترات منتظمة (شهريًا) للتحليل المخبري، وفحص الأجزاء المتحركة بعد انتهاء فترة الاختبار [9].

I.12. التحديات والحلول المقترحة:

I.1.12. التحديات:

تواجه صناعة مواد التشحيم المتقدمة عدة تحديات رئيسية تتمثل في صعوبة تحقيق التوازن الأمثل بين اللزوجة والثبات الحراري للمركبات، إضافة إلى محدودية الأداء عند تعرضها لدرجات الحرارة القصوى. كما يشكل ارتفاع تكاليف المواد الخام الصديقة للبيئة عائقاً اقتصادياً أمام التوسع في إنتاج هذه المواد بشكل تجاري واسع النطاق. ويضاف لهذه التحديات:

- مقاومة التغيير المتأصلة في القطاع الصناعي.
- صعوبة تحقيق التوازن بين اللزوجة والثبات الحراري.
- ضعف الأداء في درجات الحرارة القصوى.
- ارتفاع تكاليف المواد الخام الصديقة للبيئة.
- مقاومة التغيير في القطاع الصناعي.

2.12.I. الحلول:

تتضمن الاستراتيجيات المقترحة لمواجهة تحديات صناعة مواد التشحيم استخدام تقنيات النانو ومحسنات اللزوجة المتقدمة لتحقيق التوازن الأمثل بين الخصائص المختلفة للشحوم. كما يُعد استكشاف المثخنات المهجنة والإضافات متعددة الوظائف نهجاً واعداً لتحسين الأداء العام للمنتجات، خاصة في ظروف التشغيل القاسية. وللتغلب على ارتفاع التكاليف، يُقترح استغلال المواد المعاد تدويرها مثل الزيوت المستعملة ومصادر بديلة أخرى، مما يساهم في تخفيض تكاليف المواد الخام وتعزيز الاستدامة البيئية [15]. أما لمعالجة مقاومة التغيير في القطاع الصناعي، فيُوصى بالتعاون مع الشركات الرائدة في المجال لتنفيذ مشاريع تجريبية تثبت فعالية وجودة التقنيات الجديدة [8].

13.I. خاتمة:

يمثل علم مواد التشحيم وتطبيقاتها حلقة مركزية في سلسلة التطور الصناعي والتكنولوجي للأنظمة الميكانيكية. من خلال استعراضنا لمختلف جوانب هذا المجال، يتجلى بوضوح أن شحوم التشحيم ليست مجرد مستحلبات شبه صلبة، بل هي منظومة هندسية متكاملة تستند إلى أسس علمية دقيقة في الكيمياء الفيزيائية والتطبيقات الميكانيكية.

تكتسب دراسة التركيب الأساسي للشحوم أهمية بالغة في فهم سلوكها وأدائها، حيث يتضح أن التوازن الدقيق بين مكوناتها الرئيسية (الزيت الأساسي والمواد المُثخنة والإضافات الوظيفية) يحدد خصائصها وقدرتها على أداء وظائفها المتعددة.

أظهرت الدراسة أن التصنيف المنهجي لأنواع الشحوم يعكس تطوراً تاريخياً وتقنياً استجاب للاحتياجات المتنامية للتطبيقات الصناعية المختلفة. فالتباين في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بين أنواع الشحوم يتيح اختياراً دقيقاً للمادة المناسبة وفقاً لظروف التشغيل المحددة من حيث درجة الحرارة والضغط والسرعة والبيئة المحيطة.

تشكل خصائص التشحيم معايير أساسية في تقييم أداء الشحوم وتحديد كفاءتها في التطبيقات المختلفة. وقد بينت الدراسات العلمية أن اللزوجة تمثل العامل الأكثر تأثيراً في تحديد سمك الغشاء التزليقي وبالتالي مستوى الاحتكاك بين الأسطح المتحركة.

إن التطور المستمر في تكنولوجيا مواد التشحيم يفتح آفاقاً واعدة لتحسين كفاءة الأنظمة الميكانيكية وتقليل استهلاك الطاقة وخفض معدلات التآكل، مما يساهم في تعزيز الاستدامة الصناعية وترشيد استخدام الموارد. وتبقى الحاجة قائمة لمزيد من البحوث والدراسات المتخصصة لاستكشاف إمكانات جديدة في مجال تصنيع شحوم ذات خصائص متقدمة تلبي متطلبات التطبيقات التكنولوجية المستقبلية.

الفصل الثاني:

دراسة نظرية تعريفية لجسيمات أكسيد الحديد النانوية

1.II. مقدمة:

إن العناصر المعدنية في البيئة الطبيعية تمتلك القدرة على تكوين ارتباطات كيميائية مع الأكسجين، مما يؤدي إلى تشكيل مركبات أكسدة تُعرف بالأكاسيد المعدنية. تتميز هذه المركبات بتنوع تركيبها الهندسي وتوزيعاتها الإلكترونية المختلفة، مما يجعلها تتصرف كنواقل أو أشباه نواقل أو عوازل [17].

منذ اكتشافها، اكتسبت الأكاسيد المعدنية أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية المتعددة. فقد استُخدمت في تصنيع الدوائر الإلكترونية الدقيقة، وأجهزة الاستشعار، وخلايا الوقود، والمواد المحفزة. ومع التطور الملحوظ في تكنولوجيا النانو، ازداد الطلب على هذه المواد نظراً لتحسن خصائصها الفيزيائية والكيميائية على المقياس النانومتري، إضافة إلى ظهور ظواهر جديدة مرتبطة بها ذات أهمية صناعية كبيرة.

تشمل التطبيقات الحديثة للأكاسيد المعدنية النانوية استخدامها في بطاريات الليثيوم، والترانزستورات، والثنائيات الباعثة للضوء، وتطبيقات الطاقة الشمسية، بالإضافة إلى استخدامات واعدة في مكافحة التلوث البيئي وعلاج الخلايا السرطانية.

لقد شهدت السنوات الأخيرة تطوراً ملحوظاً في الدراسات البحثية التي تتناول تطوير منهجيات لمراقبة وتحليل البنية المجهرية النانومترية للأكاسيد المعدنية. ومن بين أهم هذه الأكاسيد المتواجدة في الطبيعة: ثاني أكسيد التيتانيوم (TIO_2)، وأكسيد الزنك (ZnO)، وأكسيد البزموث (BI_2O_3)، وأكسيد النحاس الثنائي (CuO)، وأكسيد الحديد الثلاثي (Fe_3O_4)، وأكسيد الحديد الثنائي (Fe_2O_3) [18].

2.II. تعريف أكاسيد الحديد النانوية:

تُعرف الجسيمات النانوية لأكاسيد الحديد بأنها تراكيب دقيقة يتراوح قياسها بين (1–100 نانومتر). تجذب هذه المواد متناهية الصغر اهتمام الباحثين والمهندسين بفضل سماتها الاستثنائية التي تشمل كفاءة تخزين

الطاقة والناقلية الحرارية والكهربائية المتميزة، تتميز الأكاسيد النانوية بنسبة مساحتها الكبيرة مما يعزز من كفاءتها التفاعلية وقدرتها على التفاعل مع المواد الاخرى. تشهد هذه الجسيمات تطبيقات واسعة في قطاعات متعددة منها التقنيات الحيوية، ومصادر الطاقة المتجددة، بالإضافة إلى تحسين أداء العمليات في المجال الصناعي والبحثي.

يُعدّ عنصر الحديد من أكثر العناصر الانتقالية وفرةً في القشرة الأرضية، ويتميز في حالته النقية بلونٍ أبيض ذي بريق رمادي، كما يمتاز بقدرته العالية على توصيل الحرارة والكهرباء، فضلاً عن خصائصه المغناطيسية المتميزة. ونظراً لتفاعليته السريعة مع الماء والأكسجين، فإنه يتواجد في الطبيعة غالباً في صورة أكاسيد الحديد بهيئات متعددة.

حتى وقتنا الراهن، تم تصنيف ستة عشر نوعاً من أكاسيد الحديد المعروفة ضمن فئتين رئيسيتين هما (الأكاسيد والهيدروكسيدات)، وقد تم توثيق أهمها في الجدول (II –1). تتألف جميع أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد من عنصري الحديد (Fe) والأكسجين (O أو OH)، وتتباين فيما بينها من حيث التركيب الكيميائي، وحالة تكافؤ عنصر الحديد، وبشكل أساسي في البنية البلورية [19].

تكتسب هذه الأكاسيد خصائصها الكهربائية والمغناطيسية نتيجة للتوزيع الإلكتروني لعنصر الحديد ($[Ar]3d^64s^2$) وكذلك البنية البلورية لمختلف أطوارها. وبخلاف أطوار الحديد النقي التي تُصنّف كمواد موصلة، تتراوح خصائص التوصيل لمختلف أكاسيد الحديد بين أشباه الموصلات، التي تزداد ناقليتها مع ارتفاع درجة الحرارة، والمواد العازلة. يُعتبر الطور ($\alpha-Fe_2O_3$)، المعروف باسم الهيماتيت، الأكثر استقراراً في الظروف الطبيعية عند ضغط الغلاف الجوي [18]، مما يجعله محوراً مهماً للدراسة البحثية.

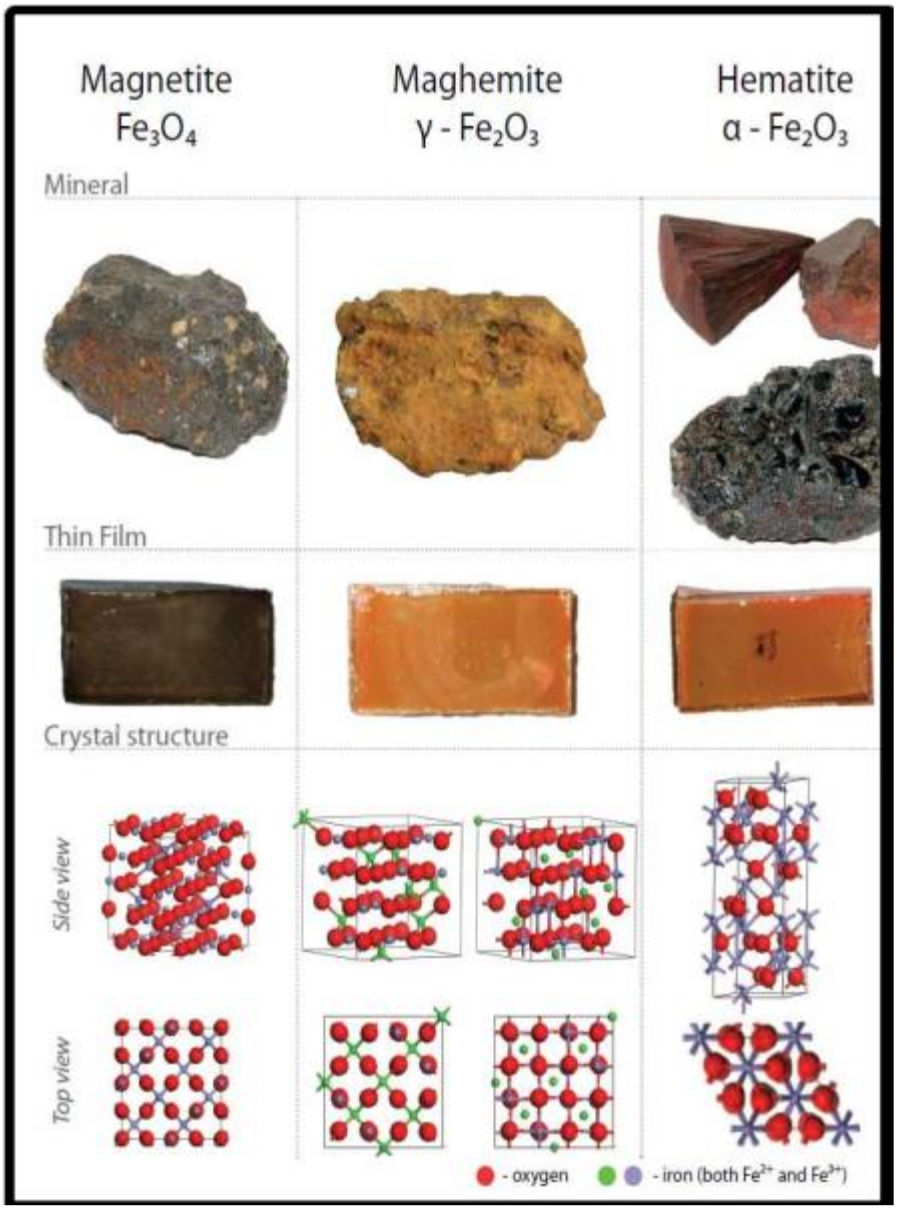
الجدول II.1: أهم أنواع أكاسيد وهيروكسيدات الحديد.

الأكاسيد			الهيدروكسيدات		
العنصر	الصيغة الكيميائية	اللون	العنصر	الصيغة الكيميائية	اللون
Ferrihydrite	$Fe_5HO_8.4H_2O$		Goethite	$\alpha - FeOOH$	
Hematite	$\alpha - Fe_2O_3$		Akaganeite	$\beta - FeOOH$	
Maghemite	$\gamma - Fe_2O_3$		Lepidocrocite	$\gamma - FeOOH$	
Magnetite	Fe_3O_4		Feroxyhyte	$\delta' - FeOOH$	

Activate Windo
Go to Settings to ac

3.II. أنواع اكاسيد الحديد النانوية:

تختلف أنواع أكاسيد الحديد المتمثلة في(الهيماتيت والماغميت والماغنتيت) بناء على الخصائص الكيميائية والفيزيائية والمغناطيسية والضوئية. وتختلف أيضا في البنية البلورية كما هو موضح في الشكل(II-1):



أ ق ف

الشكل II.1 : الشكل العام لأنواع اكاسيد الحديد.

II.1.3. الماغنتيت(Fe_3O_4):

يتميز الماغنتيت (Fe_3O_4) ببنية بلورية مكعبة ذات أوجه متمركزة كما هو موضح في الشكل (I-1-أ)، كما يتميز أيضا عن غالبية الأكاسيد الأخرى هو احتواؤه على أيونات الحديد بحالتي تكافؤ مختلفتين (الثنائية والثلاثية). تتسم أيونات الحديد الثنائية بإمكانية استبدالها جزئياً أو كلياً بشوارد معدنية ثنائية التكافؤ أخرى مثل الزنك (Zn) والمنغنيز (Mn) والكوبالت(Co). ونتيجة لهذه الخاصية، يمكن للماغنتيت أن يسلك سلوك أشباه الموصلات من النوع n أو النوع p.

II.2.3. الهيماتيت($\alpha-Fe_2O_3$):

يعد الهيماتيت الطور الأكثر استقراراً بين مختلف أطوار أكاسيد الحديد، إضافة إلى كونه صديقاً للبيئة. ترجع تسمية الهيماتيت إلى أصل لاتيني (haematItes)، المشتقة بدورها من كلمة إغريقية تعني "الدم"، وذلك نظراً للون الأحمر الدموي المميز لمسحوق الهيماتيت كما هو موصح في الشكل (II -1 -ف).

يكتسب الهيماتيت أهمية بالغة في التطبيقات الصناعية والبيئية، حيث يستخدم على نطاق واسع في عمليات التحفيز، ومعالجة المياه من الملوثات اللونية، وفي تصنيع أجهزة استشعار الغازات. ويرجع ذلك إلى انخفاض تكلفة إنتاجه ومقاومته العالية للتآكل. كما يمكن استخدام الهيماتيت كمادة أولية في تحضير كل من الماغنتيت والماغميت [18] .

II.1.2.3. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت($\alpha-Fe_2O_3$):

يعتبر الهيماتيت أحد المركبات الأكثر استقرار (قاعدي أساسا)، بحيث يظهر بسلوك امفوتيري بدرجة ضئيلة، وصفات بارا مغناطيسية عالية، يمكن تلخيص أهم خواصه الفيزيائية والكيميائية في الجدول (II- 2).

الجدول II.2: الخصائص الكيميائية والفيزيائية للهيماتيت[20-21]

خصائص الهيماتيت($\alpha-Fe_2O_3$)	
الاسم المعدني	حجر الحديد
البنية البلورية	سداسية
الصيغة الكيميائية	$\alpha-Fe_2O_3$
ثوابت الشبكة البلورية	a=b=5.038A° . c=13.772A°
الكتلة المولية	g/mol 159.79
الذوبانية	لايتحلل في الماء
اللون	بني مخمر
درجة الانصهار	1565°C
المظهر	صلب بلوري
الفاصل الطاقي	2ev
الكثافة	g/cm' 5.242

II.2.2.3. الخصائص المغناطيسية للهيماتيت($\alpha-Fe_2O_3$):

من المنظور الإلكتروني، يتكون الهيماتيت من شوارد الحديد ثلاثية التكافؤ (Fe^{3+}). تمتلك شاردة الحديد (Fe^{3+}) التشكيل الإلكتروني ($1s^2\ 2s^2\ 3p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$)، حيث تمثل إلكترونات التكافؤ هذه المصدر الرئيسي للخصائص الإلكترونية والمغناطيسية، بالإضافة إلى بعض الخصائص الطيفية المميزة للمادة.

يتميز الهيماتيت بامتلاكه خاصية فيرومغناطيسية ضعيفة عند درجة حرارة الغرفة، وذلك بالمقارنة مع نظائره من أكاسيد الحديد الأخرى مثل الماغنتيت والماغميت اللذين يبديان خواص مغناطيسية أقوى. تعود هذه الخاصية إلى ترتيب اللحظات المغناطيسية للذرات في البنية البلورية للهيماتيت، والتي تكون مرتبة بشكل شبه متوازٍ مع بعضها البعض.

ومن الجدير بالذكر أن الخصائص المغناطيسية للهيماتيت، كما هو الحال مع معظم خصائصه الفيزيائية والكيميائية الأخرى، تتأثر بشكل كبير بالطبيعة المورفولوجية للمادة، إذ تختلف هذه الخصائص تبعاً لاختلاف أشكال وأحجام الجسيمات المكونة له [22].

II.3.2.3. الخصائص الضوئية للهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$):

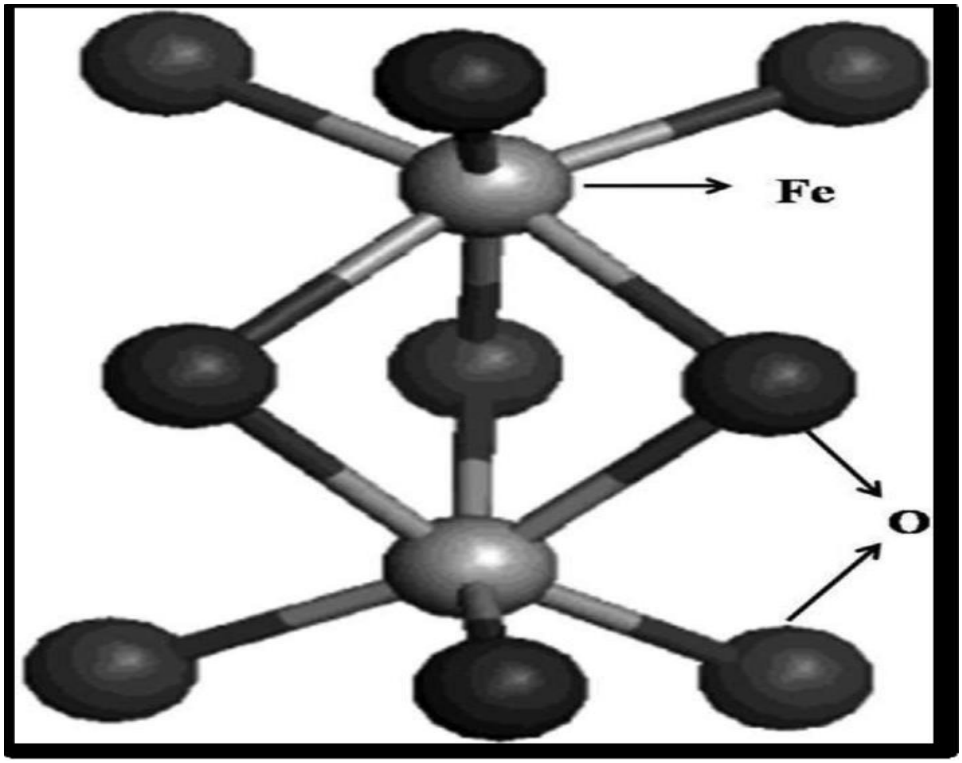
يتميز أكسيد الحديد (الهيماتيت) بخصائص ضوئية فريدة، حيث يظهر معدلات امتصاص عالية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. تشير هذه الخاصية إلى أن الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في بنية الهيماتيت هي انتقالات مباشرة، مما يؤثر بشكل كبير على سلوكه الضوئي.

بالإضافة إلى ذلك، يتميز الهيماتيت بنفاذية ضوئية عالية في المجال المرئي ونطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة، حيث تصل نسبة النفاذية إلى حوالي 70%. هذه الخاصية تجعل منه مادة مثالية للعديد من التطبيقات الضوئية والإلكترونية.

تلعب هذه الخصائص الضوئية دوراً محورياً في تحديد تطبيقات الهيماتيت، خاصة في مجالات الخلايا الشمسية وأجهزة الاستشعار الضوئية والتطبيقات الفوتوكاتاليتية، حيث يستفاد من قدرته على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية مع الحفاظ على نفاذية جيدة في المجال المرئي.

II.4.2.3. البنية البلورية للهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$):

يتشابه الهيماتيت في بنيته البلورية مع أكسيد الألمنيوم، ويصنف ضمن أشباه الموصلات من النوع n. يتميز بامتلاكه فاصلاً طاقياً يبلغ حوالي (2.1 إلكترون فولت) [22]، مما يؤثر بشكل مباشر على خصائصه الإلكترونية والضوئية. البنية البلورية لخلية الهيماتيت موضحة في الشكل (II– 2).



الشكل II.2: **البنية البلورية لخلية الهيماتيت [23].**

II.3.3. الماغميت ($\gamma-Fe_2O_3$):

يوجد تشابه في البنية البلورية للماغميت تشابه و الماغنتيت كما هو موضح في الشكل (II–1–ق)، مع اختلاف جوهري يتمثل في كون معظم ذرات الحديد في الماغميت ثلاثية التكافؤ. تتميز هذه المادة بخصائصها المغناطيسية المتميزة، مما جعلها تحظى بتطبيقات واسعة في مجال الطب الحيوي.

II.3.3.1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للماغميت($\gamma-Fe_2O_3$):

يتكون معدن الماغميت من أكسيد الحديد (الثنائي–الثلاثي)، ويتميز بتركيبه الكيميائي والفيزيائي الفريد الذي يمنحه العديد من الخصائص المميزة، كما هو موضح في الجدول (II–3):

الجدول II.3: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للماغميت [24–25].

خصائص الماغميت($\gamma-Fe_2O_3$)	
الصيغة الكيميائية	$\gamma-Fe_2O_3$
التركيب الكيميائي	أكسيد الحديد الثلاثي
اللون	أسود الى رمادي أسود
الكثافة النوعية	gm/cm^3 5.17–5.20
البنية البلورية	مكعب متمركز الأوجه
اللمعان	معدني
محتوى الخديد النظري	%72.4
محتوى الأكسجين النظري	%27.6
ثبات الشبكة البلورية	a=8.367 A°
المقاومة الكيميائية	يذوب في الأحماض المركزة
الذوبانية	لاينحل في الماء

II.3.3.2. الخصائص المغناطيسية للماغميت($\gamma-Fe_2O_3$):

الماغميت هو أحد أقوى المعادن المغناطيسية الطبيعية في القشرة الأرضية، وتعتبر خصائصه المغناطيسية الأساس في العديد من التطبيقات التكنولوجية وعمليات الفصل المغناطيسي.

يتميز الماغميت بخواصه الفيرومغناطيسية القوية، حيث تستمر هذه الخاصية المغناطيسية حتى يصل المعدن إلى درجة حرارة كوري البالغة (585 درجة مئوية)، والتي عندها يفقد الماغميت خواصه المغناطيسية تماماً ويتحول إلى مادة بارامغناطيسية. يظهر الماغميت نطاقات مغناطيسية متعددة في الحبيبات الكبيرة، بينما تظهر الحبيبات الصغيرة جداً (أقل من 30 نانومتر) سلوك النطاق المغناطيسي الأحادي. هذا التنوع في السلوك المغناطيسي حسب حجم الحبيبات يجعل الماغميت معدناً مهماً في دراسات الباليوماغناطيسية وتطبيقات تسجيل المجال المغناطيسي القديم للأرض [26].

II.3.3.3. الخصائص الضوئية للماغميت($\gamma-Fe_2O_3$):

الماغميت معدن معتم تماماً حتى في الشرائح الرقيقة جداً، ويتميز بلون أسود إلى رمادي مسود مع لمعان معدني واضح على الأسطح الطازجة. عند سحق المعدن إلى مسحوق ناعم (اختبار الخط)، يعطي مسحوقاً أسود اللون، وهي خاصية تميزه عن معدن الهيماتيت الذي يعطي خطاً أحمر. يمتلك الماغميت معامل انكسار مرتفع يبلغ حوالي (2.42)، مما يعني أنه يكسر الضوء بشكل قوي، لكن هذه الخاصية نادراً ما تستخدم في تعريفه بسبب عتامته الكاملة. تحت المجهر المستقطب، يظهر الماغميت باللون الأسود في كل من الضوء المستقطب العادي والمتقاطع، مما يجعله سهل التمييز عن المعادن الشفافة وشبه الشفافة. في الضوء المنعكس، يظهر الماغميت بلون رمادي فاتح مع انعكاسية متوسطة، ويمكن تمييزه عن معادن الكبريتيدات بخاصيته المغناطيسية وعدم تفاعله مع الأحماض المخففة [27].

II.4. تطبيقات أكاسيد الحديد:

تحظى أكاسيد الحديد بأهمية استراتيجية في مجموعة متنوعة من التطبيقات الطبيعية والصناعية، نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتميزة. فيما يلي عرض لأبرز هذه التطبيقات:

II.4.1. معالجة المياه من التلوث:

تستخدم أكاسيد الحديد بفعالية في تنقية المياه والتخلص من الملوثات، حيث تعمل كعوامل امتزاز فعالة للعديد من الملوثات العضوية وغير العضوية [28].

II.4.2. مضادات البكتيريا:

تمتلك أكاسيد الحديد خصائص مضادة للميكروبات، مما يجعلها مناسبة للاستخدام في تطبيقات مكافحة العدوى والتطهير.

II.4.3. الأصباغ:

تتميز أكاسيد الحديد بخصائص لونية فريدة وجذابة، إذ توفر مجموعة من الألوان المستقرة المقاومة للتلاشي. كما أنها تتميز بمقاومة عالية للأحماض، مما يجعلها مثالية للاستخدام كأصباغ في الطلاءات الداخلية والخارجية للمباني.

II.4.4. كواشف الغازات:

تُستخدم أكاسيد الحديد في تصنيع أجهزة استشعار وكشف الغازات بفضل حساسيتها العالية للتغيرات في التركيب الغازي للبيئة المحيطة.

II.4.5. إنتاج المركبات الحديدية:

تُستخدم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد كمواد أولية في تصنيع مركبات حديدية متخصصة. على سبيل المثال، يُنتج حديد الباريوم الصلب ($BaFe_{12}O_{19}$) من أكسيد الحديد وفقاً للتفاعل المعادلة.

$$BaCO^3 + 6Fe^2O^3 \xrightarrow{1200-1350°C} BaFe^{12}O^{19} + CO_2 \qquad (1\text{-II})$$

يتميز حديد الباريوم بمظهره البني وخصائصه المغناطيسية المنتظمة، مما يجعله مادة متعددة الاستخدامات. من بين تطبيقاته المهمة استخدامه كمركب مضاد للتزوير في الأشرطة المغناطيسية المستخدمة في بطاقات التعريف والصكوك البريدية.

II.4.6. التطبيقات البيئية والحيوية:

تتعدد استخدامات أكاسيد الحديد في المجالات البيئية والزراعية، مثل تحسين خصائص التربة الزراعية (الطين الأحمر)، وتطوير أعلاف الحيوانات، وإنتاج الأسمدة والمخصبات.

II.4.7. استخدام أكاسيد الحديد النانوية كمحفزات في الصناعات البتروكيميائية:

تُعد جسيمات أكسيد الحديد النانوية من المواد ذات الأهمية المتزايدة في مجال الصناعات البتروكيميائية نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة على المستوى النانوي.

تُستخدم جسيمات أكسيد الحديد النانوية كعوامل محفزة فعّالة في عمليات التكسير الحفزي للنفط الخام، حيث تساهم في زيادة إنتاج المشتقات البترولية عالية القيمة مثل البنزين والديزل. كما توظف هذه الجسيمات في عمليات إزالة الكبريت من المشتقات البترولية، وهي عملية ضرورية للحد من انبعاثات أكاسيد الكبريت الضارة بالبيئة.

علاوة على ذلك، تلعب هذه المواد النانوية دوراً حيوياً في تحويل الغاز الطبيعي إلى وقود سائل من خلال عملية (فيشر تروبش)، مما يساهم في توفير بدائل للوقود التقليدي. وفي مجال حماية البيئة، تُستخدم في معالجة مياه الصرف الصناعي الناتجة عن العمليات البتروكيميائية لإزالة الملوثات العضوية والمعادن الثقيلة.

تتميز جسيمات أكسيد الحديد النانوية بمساحة سطحية عالية ونشاط حفزي متميز ومقاومة حرارية عالية وقابلية للاسترداد المغناطيسي، مما يجعلها مرشحاً مثالياً لتحسين كفاءة العمليات البتروكيميائية وتقليل التكاليف التشغيلية وتقليل الأثر البيئي لهذه الصناعات [29].

II.5. مجالات استخدام أكاسيد الحديد النانوية:

تُستخدم أكاسيد الحديد النانوية في مجموعة واسعة من المجالات نظرًا لخصائصها المميزة وتطبيقاتها المتعددة، بما في ذلك:

II.5.1. تكنولوجيا الطاقة المتجددة:

تُستخدم أكاسيد الحديد النانوية في أنظمة تخزين الطاقة المتجددة، مثل البطاريات الشمسية.

II.5.2. المواد والطلاءات الذكية:

يمكن استخدام أكاسيد الحديد النانوية لتصنيع مواد وطلاءات ذكية تستجيب للظروف المحيطة مثل درجة الحرارة والرطوبة، وتُستخدم في تطبيقات مثل عزل الوقود، حيث يُمكنها تحسين كفاءة تحويل الطاقة وزيادة سعة التخزين الحراري والطلاءات المضادة للتآكل.

II.5.3. التطبيقات البيئية والتنقية:

تُستخدم أكاسيد الحديد النانوية لتنقية المياه وتحليتها، وإزالة الملوثات البيئية مثل الزئبق والمواد العضوية الملوثة، حيث يمكنها تحسين جودة المياه والحد من التلوث.

II.5.4. التقنيات الطبية الحيوية:

تُستخدم أكاسيد الحديد النانوية في تطبيقات التشخيص الطبي، مثل التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) وتوصيل الأدوية المُستهدفة، حيث يُمكنها تحسين دقة التشخيص وتقليل الآثار الجانبية.

II.5.5. الإلكترونيات والأجهزة النانوية:

تُستخدم أكاسيد الحديد النانوية في تطبيقات الإلكترونيات النانوية، مثل الأجهزة اللوحية وأجهزة التخزين، حيث يُمكنها تحسين أداء الأجهزة وزيادة كفاءة الطاقة.

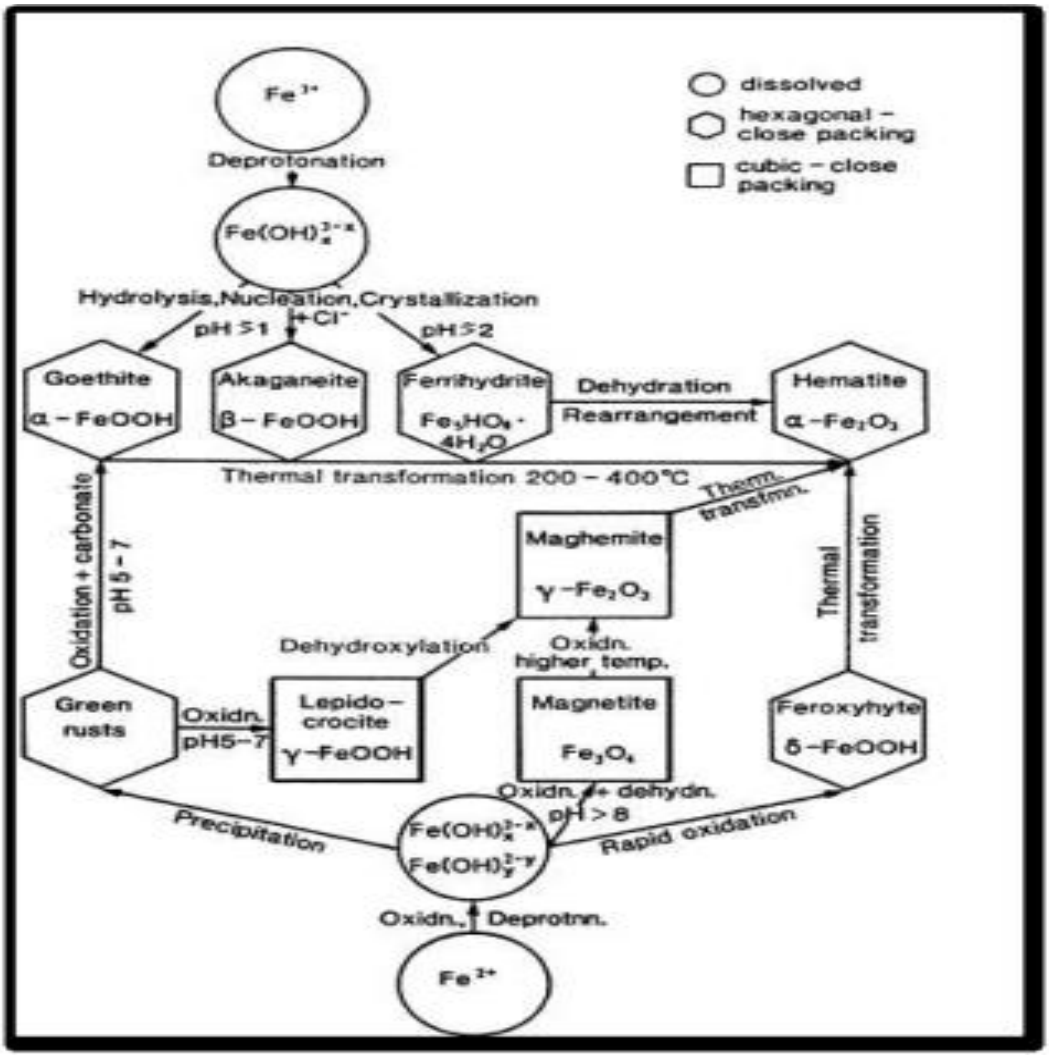
II.5.6. تطبيقات العزل الحراري:

يمكن استخدام أكاسيد الحديد النانوية في تطبيقات العزل الحراري والعزل الصوتي في المباني والمنشآت، حيث يمكنها تقليل انتقال الحرارة والصوت بشكل فعال.

هذه بعض المجالات الرئيسية لاستخدام أكاسيد الحديد النانوية، وهناك المزيد من التطبيقات المحتملة في مختلف الصناعات ومجالات البحث [30].

II.6. طرق تشكل أكسيد الحديد:

يوضح الشكل **II.3** طرق تشكل أكسيد الحديد.



الشكل II.3: طرق تشكل أكسيد الحديد [19].

II.7. طرق التصنيع الفيزيائية والكيميائية لأكاسيد الحديد:

هناك العديد من طرق التصنيع الفيزيائية والكيميائية لأكاسيد الحديد، منها:

II.7.1. الطحن الميكانيكي:

تعتمد هاته الطريقة على استخدام مطاحن كروية عالية الطاقة لتقليص حجم جزيئات أكسيد الحديد. تتميز هذه الطريقة بانخفاض تكلفتها وبإمكانية تصغير حجم الجسيمات بشكل متجانس مما يزيد من المساحة السطحية النوعية ويحسن النشاط الحفزي للمادة، لكنها تعاني من صعوبة التحكم الدقيق في توزيع حجم الجسيمات وإمكانية حدوث تلوث من مواد الطحن، مما يؤثر سلباً على نقاوة المادة وخصائصها [31].

II.7.2. التبخير بالليزر:

يُستخدم التبخير بالليزر عن طريق توجيه نبضات ليزر مركزة على سطح مادة الهدف مما يؤدي إلى تبخرها وتكوين جسيمات نانوية. تتميز هذه التقنية بإنتاج جسيمات ذات نقاء عالٍ وتوزيع حجمي ضيق، كما تُمكّن هذه الطريقة من تخليق هياكل بلورية محددة ومستقرة لأكاسيد الحديد، ومن سلبياتها ارتفاع تكاليف أنظمة الليزر عالية الطاقة والمعدات المساعدة، مما يحد من تطبيقها على نطاق صناعي واسع. [32].

II.7.3. الترسيب بالتبخير الفيزيائي (PVD):

يستخدم لترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الحديد على ركائز مختلفة من خلال تبخير المادة المصدرة فيزيائيًا في غرفة مفرغة. تتيح هذه التقنية تحكمًا دقيقًا في سمك الطبقة وتركيبها، كما تسمح بالتحكم في الخصائص المغناطيسية والبصرية والكهربائية للطبقات المترسبة من خلال ضبط ظروف الترسيب مثل درجة الحرارة والضغط وطاقة الجسيمات المترسبة. ولكنها تتطلب معدات معقدة وذات تكلفة عالية، كما أن الترسيب المباشر لأكاسيد الحديد يواجه صعوبات تقنية بسبب الاختلاف في معدلات تبخر العناصر المكونة (الحديد والأكسجين) [33].

II.4.7. طرق التوليف الأخضر لأكاسيد الحديد:

تعتبر طرق التوليف الأخضر لأكاسيد الحديد من الأكثر استخداما، وذلك راجع للتوافق البيئي وكفاءة استخدام المواد المتميزة بها، من أهم هاته الطرق:

II.4.7.1. الترسيب المشترك:

II.4.7.1.1. مبدأ العمل:

تعتمد طريقة الترسيب المشترك على خلط محاليل مائية من أملاح الحديد الثنائي والثلاثي بنسب محددة، مع التحكم في الرقم الهيدروجيني باستخدام محاليل قاعدية مثل هيدروكسيد الأمونيوم أو هيدروكسيد الصوديوم. ثم تتم إضافة عامل ترسيب قاعدي مثل (كلوريد الحديد) بشكل تدريجي مع التحريك المستمر لرفع الرقم الهيدروجيني من خلال التحكم في تركيز المحاليل ودرجة الحرارة ومعدل إضافة القاعدة وسرعة التحريك. أحيانا يتم اضافة عوامل تثبيت سطحية (مثل البولي إيثيلين جلايكول وحمض السيتريك) للحفاظ على حجمها النانوي ومنع تكتل الجسيمات. وفي الأخير تتم مراحل المعالجة عن طريق تقنية الطرد المركزي والغسل المتكرر لإزالة الشوائب و كذلك عملية التجفيف، والمعالجة الحرارية عند درجات حرارة محددة.

تتميز هذه الطريقة بإمكانية تنفيذها في درجة حرارة الغرفة وباستخدام الماء كمذيب أساسي، مما يقلل من استهلاك الطاقة ويحد من استخدام المذيبات العضوية الضارة. لكنها تعاني من صعوبة التحكم الدقيق في توزيع حجم الجسيمات، مما يؤدي إلى تباين في الخصائص المغناطيسية والفيزيائية للمنتج النهائي، وتعتمد بشكل كبير على ظروف التفاعل، مما يجعل تكرار النتائج تحديا في بعض الأحيان [34].

II.4.7.1.2. الايجابيات:

- إمكانية تنفيذها في درجة حرارة الغرفة واستخدام الماء كمذيب أساسي.

- التقليل من استهلاك الطاقة.
- الحد من استخدام المذيبات الضارة.

II.7.4.1.3. السلبيات:

- صعوبة التحكم الدقيق في توزيع حجم الجسيمات.
- الاعتماد الكبير على ضروف العمل مما يتطلب تكرار النتائج في بعض الأحيان.
- الحصول على تباين في الخصائص المغناطيسية والفيزيائية للمنتج النهائي.

II.7.4.2. التوليف الحيوي:

II.7.4.1.2. مبدأ العمل:

تبدأ عملية التوليف الحيوي باختيار النباتات القادرة على اختزال أيونات الحديد الى أكاسيد الحديد مثل (الشاي الأخضر والشيح والاكليل والعرعر والمورينجا والزيتون...الخ)، وبعدها بتم تحضير المستخلص النباتي بواسطة المذيبات (المائية او الكحولية) مع اعتبار بالتركيز المناسب. في الخطوة التالية يتم تحضير محلول يحتوي على ايونات الحديد (Fe^{2+}) باستخدام مركبات مثل مركبات كلوريد الحديد ($FeCl_2$)، تتم إضافة المستخلص النباتي الى محلول الحديد الثنائي تحت ظروف محددة (مدة التفاعل، سرعة التحريك، درجة الحموضة، درجة الحرارة)، حيث تقوم مركبات النباتات بتحويل أيونات الحديد الثنائي الى أكسيد الحديد بحدوث عملية أكسدة (Fe^{2+}) الى (Fe^{3+})، مما ينتج عنه تشكل أكسيد الحديد الثلاثي(Fe_2O_3). وفي ختام العملية يتم فصل الجسيمات النانوية لأكاسيد الحديد بواسطة تقنيات(الطرد المركزي او الترشيح) للحصول على أكاسيد حديد نقية، ثم يتم التوصيف باستخدام أجهزة مختلفة مثل (الأشعة السينية (XRD) أو تحليل طيف الامتصاص (UV–VIs)) لدراسة البنية التركيبية.

II.7.4.2.2. الايجابيات:

- الاعتماد على المواد الطبيعية والنباتات، مما يجعلها صديقة للبيئة.
- اسخدام مواد منخفصة التكلفة مقارنة بالطرق الصناعية الأخرى.
- التحكم في الشكل والحجم البلوري لاكاسيد الحديد بدقة عالية.
- استدامة العملية لوفرة النباتات.

II.7.4.3.2. السلبيات:

- تستغرق وقتا أطول مقارنة بالطرق الصناعية الأخرى.
- كميات منتجة محدودة من أكاسيد الحديد مقارنة بالطرق الصناعية الأخرى.
- قد تحتوي المستخلصات النباتية على مركبات تدخل مع التفاعل.

II.8. خاتمة:

من خلال ما تم استعراضه في هذا الفصل، يتضح أن أكاسيد الحديد النانوية، وخاصة الهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)، يمثل نموذجاً مثالياً للمواد المتقدمة ذات الأهمية التكنولوجية المتزايدة. فقد تناول هذا الفصل بالتحليل والمناقشة الخصائص البنيوية والفيزيائية والضوئية والمغناطيسية لهذه الأكاسيد، مع التركيز على الهيماتيت باعتباره أكثر أطوار أكاسيد الحديد استقراراً في الظروف البيئية المختلفة.

لقد أظهرت الدراسة أن البنية البلورية السداسية للهيماتيت، إلى جانب خصائصه الفيزيائية المتميزة مثل الفاصل الطاقي البالغ (2 إلكترون فولت)، تمنحه سلوكاً فريداً كشبه موصل من النوع n. كما تبين أن الخصائص المغناطيسية للهيماتيت، رغم كونها أضعف مقارنة بنظيراته من أكاسيد الحديد الأخرى كالماغنتيت والماغميت، تتأثر بشكل كبير بالطبيعة المورفولوجية للمادة، مما يتيح إمكانية التحكم في هذه الخصائص من خلال ضبط عمليات التحضير والمعالجة.

أما على صعيد الخصائص الضوئية، فقد تبين أن الهيماتيت يتمتع بمعدلات امتصاص عالية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، مع نفاذية ضوئية تصل إلى (70%) في المجال المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة. هذه الخصائص الفريدة تعزز من أهمية استخدام الهيماتيت في التطبيقات الضوئية والإلكترونية المتنوعة.

وعلى مستوى التطبيقات، فقد استعرض الفصل توظيف أكاسيد الحديد النانوية في مجالات متعددة تشمل معالجة المياه الملوثة، وتصنيع الأصباغ المقاومة للتلاشي، وتطوير كواشف الغازات، بالإضافة إلى استخدامها في المجالات الطبية الحيوية كالتصوير بالرنين المغناطيسي وتوصيل الأدوية المستهدفة. كما تبرز أهميتها في تكنولوجيا الطاقة المتجددة من خلال تطوير أنظمة تخزين الطاقة وتحسين كفاءة الخلايا الشمسية.

ختاماً، يمكن القول إن دراسة أكاسيد الحديد النانوية، وخاصة الهيماتيت، تفتح آفاقاً واعدة للبحث العلمي المستقبلي في مجال المواد المتقدمة. ويبقى التحدي الرئيسي متمثلاً في تطوير منهجيات تحضير فعالة تسمح بالتحكم الدقيق بالخصائص البنيوية والفيزيائية لهذه الأكاسيد على المستوى النانومتري، مما سيعزز من كفاءتها في التطبيقات المختلفة وسيفتح المجال لاكتشاف استخدامات جديدة، خاصة في المجالات البيئية والطبية والتكنولوجية التي تشهد تطوراً متسارعاً في العصر الحديث.

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث:

صناعة شحوم التشحيم باستخدام جسيمات الحديد النانوية المختلفة كمحفزات

III.1 مقدمة:

في هذا القسم التطبيقي من العمل، سيتم تقديم شرحا مفصلا للطرق التجريبية المعتمدة في تحضير وتوصيف جسيمات اكسيد الحديد النانوية المحضرة عن طريق التخليق الاخضر بوساطة أربع نباتات محلية وهي الشيح والجعدة والعرعر والاكليل. كذلك الطرق التجريبية المعتمدة في تحضير شحم التشحيم باستخدام زيت السيارات المستعمل وتوصيفه ومعاينة خضوعه لمعايير الجودة العالمية.

يهدف هذا العمل الى دراسة تأثير الفعالية التحفيزية لجسيمات أكسيد الحديد النانوية عند توظيفها كمحفزات في تحضير شحم التشحيم على خصائص هذا الأخير كالرطوبة ومقاومة التآكل والثبات الحراري.

تضمنت هذه الدراسة التطبيقية عدة خطوات أساسية لتحقيق الأهداف المرجوة. في البداية، قمنا باستخلاص مائي لأربعة أنواع من النباتات المحلية، والتي تم اختيارها بناءً على خصائصها المعروفة والمحتملة في التخليق الأخضر لأكاسيد المعادن. تلا ذلك عملية التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد الحديد النانوية بوساطة المستخلصات المائية للنباتات المختلفة كعوامل اختزال ومثبتة. بعد عملية التخليق، أجريت سلسلة من التحاليل الفيزيائية والكيميائية المتنوعة لتوصيف الجسيمات النانوية المحضرة، بما في ذلك تحديد حجمها وشكلها وتركيبها وخصائصها. بالتوازي مع ذلك، قمنا بصناعة شحم التشحيم باستخدام زيت السيارات المستعمل كمادة أساسية، حيث تم تعديله بإضافة مواد محسنة للأداء، بما في ذلك جسيمات أكسيد الحديد النانوية المحضرة. وقد تضمنت هذه العملية إجراء تحاليل شاملة للشحم المنتج.

علاوة على ذلك، تم عرض جميع النتائج التي تم الحصول عليها من تحاليل توصيف الجسيمات النانوية توصيف شحم التشحيم بشكل مفصل، مع تحليلها ومقارنتها وتفسيرها. يهدف هذا التحليل إلى فهم أعمق للعلاقات

بين ظروف التخليق وخصائص الجسيمات النانوية، وكذلك تقييم أداء شحم التشحيم المنتج وتأثير إضافة الجسيمات النانوية على خصائصه المختلفة ومقارنته بالمنتجات التجارية المتاحة.

من خلال هذا العمل، نسعى إلى إبراز الدور الفعال للتخليق الأخضر في تحسين خصائص شحم التشحيم، وتحديدًا تأثير استخدام جسيمات أكسيد الحديد النانوية المخلقة بوساطة النباتات كمحفزات على مقاومة الرطوبة والتآكل والثبات الحراري في شحم التشحيم، وبالتالي المساهمة في تعزيز الاستدامة وتقليل الأثر البيئي.

2.III المواد الكيميائية والأجهزة والطرق المستعملة:

يوضح هذا القسم المواد الكيميائية والأجهزة والطرق التجريبية المستخدمة في هذه الدراسة. ويشمل كذلك تحضير وتوصيف المستخلصات النباتية المائية، والتخليق الأخضر لجسيمات اكسيد الحديدية النانوية، وتوصيفها الفيزيائي والكيميائي، وتخليق مادة شحم التشحيم، وتقييم الأداء التحفيزي لجسيمات اكسيد الحديد النانوية المستخدمة كمحفزات في تصنيع هاته الشحوم.

1.2.III المواد الكيميائية:

1.1.2.III. المواد الكيميائية المستخدمة في توصيف المستخلصات المائية النباتية:

تشمل المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير وتوصيف المستخلصات المائية النباتية ما يلي:

- **المواد النباتية:**
  - الشيح الأبيض (Artemisia Herba-Alba)
  - إكليل الجبل (Rosmarinus Officinalis)
  - العرعر (Juniperus Phoenicia)
  - الجعدة (Matricaria Pubescens)
- **تقييم المحتوى الكلي للبوليفينولات:**
  - كاشف فولين (Alfa Aesar) (Folin-Ciocalteu)

- كربونات الصوديوم تركيز 99% (Na_2CO_3) (Sigma–Aldrich)
- حمض الغاليك ($C_7H_6O_5$) –تركيز% 99 (Sigma–Aldrich)
- حمض الكافيئك ($C_9H_8O_4$) –تركيز% 99 (Sigma–Aldrich)

- **تقييم المحتوى الكلي للفلافونويدات:**

- ثلاثي كلوريد الألومنيوم (Alc_3l) تركيز% 99 (Sigma–Aldrich)
- حمض الغاليك ($C_7H_6O_5$) –تركيز% 99 (Sigma–Aldrich)

- **تقييم المحتوى الكلي للتانينات المكثفة:**

- مركب الكاتشين Catechin($C_{15}H_{14}O_6$)
- حمض كلور الماء (Hcl) بتركيز % 35 (Biochemchemopharma)

- **تقييم النشاط المضاد للأكسدة الكلي للمستخلصات النباتية:**

- حمض الكبريتيك (H_2SO_{44})بتركيز 96% (Biochemchemopharm)
- فوسفات احادي الصوديوم(Nah_2PO_4)(Biochemchemopharma)
- حمض الأسكوربيك($C_6H_8O_6$) بتركيز% 99(Biochem Chemopharma)
- موليبدات الألومنيوم تركيز 98% (Sigma–Aldrich)

III.2.1.2. لمواد الكيميائية المستخدمة في التخليق الاخضر لجسيمات أكسيد الحديد النانوية:

- كلوريد الحديد الثلاثي ($FeCl_3$) تركيز% 99 (BIochemChemopharma)
- المستخلصات المائية للنباتات الاربع (اكليل–شيح–جعدة–عرعر)

III.3.1.2. المواد الكيميائية المستخدمة في تصنيع شحم التشحيم وتشمل:

- زيت محركات مستعمل
- صابون حجري مبشور

- فازلين
- طين صلصال
- مضادات الاكسدة BHA/BHT
- جسيمات أكسيد الحديد النانوية

III.2.2. الأجهزة المستخدمة:

III.2.2.1. تحضير المستخلصات المائية النباتية وتوصيفها:

- هزاز مغناطيسي: يوفر تحريكاً منتظماً وسرعة رج متحكم بها، مما يضمن الاندماج المتجانس للمكونات.
- أواني زجاجية مقاومة للكسر: استخدمت في مراحل الرج والخلط لاستخلاص المستخلصات المائية للنباتات.
- ميزان الكتروني: الحد الاقصى 4200 غرام (Spolka Gdansk) بولندا .
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه–(5FTIR–ATR Nicolet IS) (شركة Thermo Fisher Scientific، الولايات المتحدة الأمريكية).
- جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (Shimadzu) UV–1800 – (UV–Vis، اليابان)، يعمل في نطاق 200–900 نانومتر.

III.2.2.2. التخليق الأخضر وتوصيف جسيمات اكسيد الحديد النانوية:

- جهاز الطرد المركزي LMH و XMU (جمهورية التشيك) بسرع بين 15 و20 كيلو فولت لالتقاط جسيمات أكسيد الحديد النانوية.

- مقياس حرارة :يستخدم لقياس ومراقبة درجة الحرارة بدقة خلال مراحل التصنيع المختلفة، مما يضمن عدم تجاوز الحرارة للمستويات الحرجة التي قد تؤثر سلباً على خصائص المنتج النهائي.
- فرن مختبر : 220فولت/ 50 هرتز في طاقة 1.6 كيلو واط (شركةNSTRUMENT (HEBEI
- جهاز حيود الأشعة السينية ('Rigakuminiflex 600 Bruker AXS،XPERT-PROX ألمانيا)
- جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM-TESCAN VEGA (الولايات المتحدة الأمريكية).
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه-(FTIR-ATR) Nicolet IS) شركة Thermo Fisher Scientific، الولايات المتحدة الأمريكية).
- جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (Shimadzu) UV-1800 - (UV-Vis، اليابان)، يعمل في نطاق 200-900 نانومتر.

III.3.2.2. تصنيع شحم التشحيم:

- هزاز مغناطيسي حراري: يوفر تحريكاً منتظماً وسرعة رج متحكم بها، مما يضمن الاندماج المتجانس للمكونات.
- أواني زجاجية مقاومة للكسر والحرارة: استخدمت في مراحل الرج والخلط لاستخلاص المستخلصات المائية للنباتات.
- ميزان الكتروني.
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه-(FTIR-ATR) Nicolet IS) شركةThermo Fisher Scientific، الولايات المتحدة الأمريكية).

- جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (Shimadzu) UV-1800 – (UV-Vis، اليابان)، يعمل في نطاق 200-900 نانومتر.

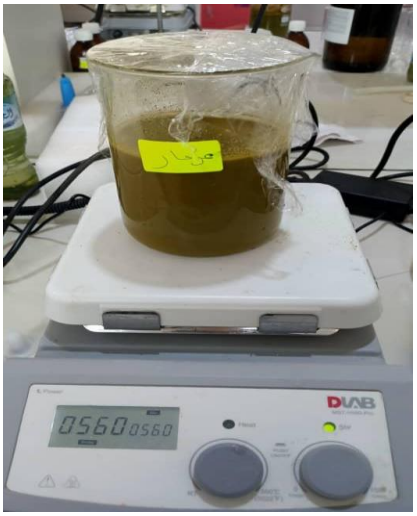
III.3.2. الطرق المستعملة:

يصف هذا القسم الطرق المستخدمة في تحضير وتوصيف المستخلصات المائية النباتية، والتخليق الاخضر لجسيمات أكسيد الحديد النانوية. كما يصف الطرق المستخدمة في تخليق وتوصيف شحم التشحيم.

III.3.2.1. تحضير المستخلصات المائية النباتية:

تم تحضير مستخلصات نباتية من الشيح الأبيض، والإكليل والعرعر، والجعدة في التخليق الاخضر لجسيمات أكسيد الحديد النانوية. تفصّل منهجية التحضير على النحو التالي :

- غُسلت المواد النباتية جيدًا بالماء المقطر مرتين لإزالة الشوائب.
- بعد التجفيف في درجة حرارة الغرفة، طُحنت النباتات إلى مسحوق ناعم باستخدام مطحنة ميكانيكية
- خُلطت كمية مناسبة من مسحوق النبات مع ماء مقطر نقي جدا.
- خضعت الخلطات للتحريك المستمر عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة كما هو موضح في الشكل-1. لضمان أقصى استخلاص للمركبات النشطة بيولوجيًا.
- رُشِّحت الخلطات الناتجة أولًا عبر طبقتين من قماش الموسلين لإزالة الجسيمات الخشنة.
- مُرِّرت المرشحات عبر مرشحات معقمة (ميليبور) بسعة 0.22 ميكرومتر لإزالة أي شوائب متبقية،
- حُفظت هذه المستخلصات لاحقًا عند درجة حرارة 4 ^{0}ملحين استخدامها لاحقًا في التخليق الاخضر لجسيمات اكسيد الحديدية [35].



م . نباتي أثناء الخلط ⟵ بعد عملية ترشيح وتصفية ⟵ -مستخلصات مائية نباتية

الشكل III.1: تحضير المستخلصات المائية النباتية لكل من الشيح،العرعر،الجعدة،والاكليل

- **تقييم النشاط الكلي لمضادات الأكسدة للمستخلصات النباتية:**

يُقاس النشاط الكلي لمضاد الأكسدة الكلي للمستخلصات المائية النباتية (الشيح والإكليل والعرعر والجعدة) باستخدام الفوسفوموليبدينوم. يعتمد هذا التقدير على اختزال Mo (VI) إلى Mo (V) بواسطة مضادات الأكسدة عند درجة حرارة حموضة معينة، مشكّلاً معقد فوسفوموليبدينوم أخضر. يتم خلط جزء من محلول المستخلص النباتي المائي بتركيز 0.5 ملغم/مل مع:

- . 2 مل من محلول الكاشف و600 / ملي مولار من حمض الكبريتيك 28 / ملي مولار من فوسفات احادي الصوديوم 4 / ملي مولار من موليبدات الأمونيوم.
- – يُحضَّر خليط التفاعل ويحفظ عند درجة حرارة 95 مئوية لمدة ساعة واحدة.
- – بعدها، يتم قياس الامتصاص عند الطول الموجي 695 نانومتر مقابل عينة تحوي فقط 2 مل من محلول الكاشف.

- يُقاس النشاط المضاد للأكسدة الكلي كنسبة مئوية من المكافئ لحمض الأسكوربيك، ويُعبَّر عنها بوحدة ميلي غرام مكافئ حمض الأسكوربيك (AAE) لكل غرام من المستخلص الجاف.
- يتم تحديد الناتج من خلال منحنى المعايرة باستخدام تراكيز مختلفة من حمض الأسكوربيك، حيث تتراوح التراكيز بين 0.005 و0.078 ميلي غرام/مل. معادلة منحنى المعايرة: $Y = 7.837X - 0.154$ بمعامل التحديد $R^2 = 0.994$.

- **تقييم المحتوى الكلي للبوليفينولات:**

تم اعتماد طريقة Folin–Ciocalteu Method لتحديد المحتوى الكلي للبوليفينولات في المستخلصات المائية للنباتات(الشيح، أكاليل، وعرعر والجعدة).

- –تم خلط 1 مل من كاشف Folin–Ciocalteu المُخفف بنسبة 10% (0.2 مل من الكاشف مع مستخلص مائي مخفف).
- –بعد مرور 5 دقائق، يُضاف 0.8 مل من محلول كربونات الصوديوم بتركيز 7.5%.
- –يُحتفظ بالخليط لمدة 30 دقيقة في الظلام بدرجة حرارة الغرفة.
- –يُقاس الامتصاص عند الطول الموجي 765 نانومتر.
- يُحسب المحتوى الكلي للبوليفينولات باستخدام حمض الغاليك كمركب مرجعي، وتُعبر النتائج بوحدة ميلي غرام مكافئ حمض الكافيئك (GAE) لكل غرام من المستخلص الجاف.
- يتم تحديد الناتج من خلال منحنى المعايرة باستخدام تراكيز مختلفة من حمض الكافيئك تتراوح بين 45 و200 ميكروغرام. معادلة منحنى المعايرة الناتجة هي: $Y = 0.0031X - 0.0898$ بمعامل التحديد $R^2 = 0.9803$.

- **تقييم المحتوى الكلي للفلافونويدات:**

تقييم المحتوى الكلي للفلافونويدات الموجودة في المستخلصات المائية لنباتات الشيح والاكليل والعرعر والجعدة يتم من خلال:

- خُلط 1 مل من محلول مائي من ثلاثي كلوريد الألومنيوم (3) Lalc بتركيز 2% مع 1 مل (0.2 ملغ/مل) من محلول المستخلص النباتي.
- بعد 10 دقائق، قيست امتصاصية خليط التفاعل عند 415 نانومتر مقابل المذيب المائي الخام [35].
- استخدم حمض الغاليك كمعيار، ويُعبر عن المحتوى الكلي للفلافونويدات في المستخلصات النباتية بوحدة ملغ مكافئ غاليك لكل غرام من المستخلص النباتي الجاف (ملغAGE/غرام من المستخلص النباتي).
- أُجريت النتيجة بوحدة ملغ من حمض الغاليك، باستخدام معادلة خطية تم الحصول عليها لأربع تركيزات مختلفة من حمض الغاليك المائي تتراوح بين 0.4 و0.16 ملغ/مل. معادلة منحنى المعايرة: $Y = 7.3873X + 0.0271$ بمعامل التحديد $R^2 = 0.99$.

- **تقييم المحتوى الكلي التانينات المكثفة:**

لتقييم محتوى التانينات المكثفة في المستخلصات المائية النباتية الشيح والكليل والعرعر والجعدة نقوم ب:

- خُلط 10 ميكروليتر من محلول مستخلص النبات المائي (0.5 ملغ/مل) مع 120 ميكروليتر من محلول Catechin المائي 4%.
- بعد ذلك، أُضيف 60 ميكروليتر من حمض الهيدروكلوريك المركز إلى الخليط الأولي، وتُرك الخليط الأحمر لمدة 15 دقيقة.

- قياس الامتصاصية عند 500 نانومتر.
- يُعبر عن المحتوى الكلي للتانينات المكثفة في المستخلص النباتي بمكافئ ملغم Catechin لكل غرام من المستخلص النباتي الجاف (Mg CE/G من المستخلص النباتي الجاف).
- يُعبر عن النتيجة كملغ من حمض Catechin، باستخدام معادلة خطية تم الحصول عليها لتركيزات مختلفة من حمض Catechin المائي تتراوح بين 0.05 و0.5 ملغ/مل.معادلة منحنى المعايرة $Y = 1.9033X - 0.0018$ بمعامل التحديد $R^2 = 0.9969$.

III.2.3.2. التخليق الأخضر لجسيمات اكسيد الحديد النانوية وتوصيفها

أُجري التصنيع الأخضر لأكسيد الحديد النانوي باستخدام مستخلصات مائية من الشيح الأبيض (Artemisia Herba-Alba)، وإكليل الجبل (Rosmarinus Officinalis)، والجعدة (Matricaria Pubescens)، والعرعر الفينيقي (Juniperus Phoenicia)، كعوامل اختزال وتثبيت. هذا النهج الصديق للبيئة يلغي الحاجة إلى المواد الكيميائية السامة، بما يتماشى مع مبادئ الكيمياء المستدامة.

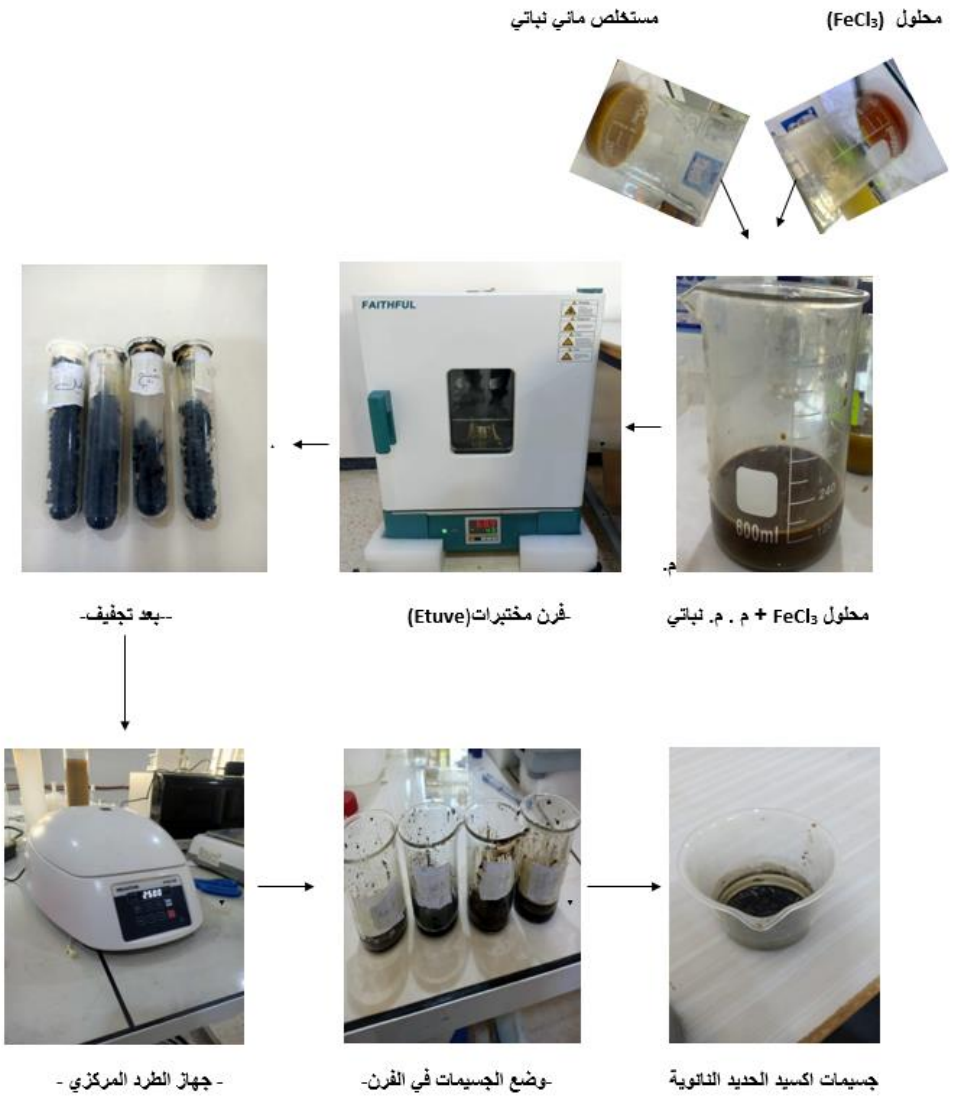
المستخلصات المائية النباتية غنية بالمركبات النشطة بيولوجيًا مثل البوليفينولات، والفلافونويدات، والتي تُسهّل اختزال أيونات الحديديك إلى وتعمل كعوامل تغطية طبيعية. تُعزز هذه العملية استقرار المُصنّعة وتوافقها الحيوي. علاوة على ذلك، تُقلل طريقة تصنيع الأخضر من التأثير البيئي من خلال تقليل استخدام المواد الكيميائية الخطرة، وخفض استهلاك الطاقة من خلال ظروف تفاعل معتدلة، واستخدام موارد نباتية متجددة. للتخليق الأخضر لجسيمات اكسيد الحديدية النانو الموضحة في الشكل III.2 وتحليلها، طُبقت منهجية العمل التالية :

- استخدام 140 مل من المستخلص المائي النباتي مع 70 مل من محلول كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$ بتركيز 0.4 مولار.

- تمت عملية الخلط مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة 70 مئوية، لتسهيل اختزال أيونات الحديد وتكوين جسيمات الحديد النانوية.
- بعد انتهاء التفاعل، جُفف الخليط في فرن، ثم غُسل الناتج عدة مرات بالماء المقطر النقي جداً.
- خضعت جسيمات اكسيد الحدد النانوية الناتجة إلى معالجة حرارية في فرن حراري عند حرارة 500^{0}م لمدة ساعتين بهدف تحسين التبلور.

تم توصيف جسيمات اكيد الحديد النانوية باستخدام:

- الأشعة السينية (XRD) لتحديد البلورات المتشكّلة.
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- مطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis).
- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتحديد الشكل السطحي وحجم الجسيمات.



الشكل III.2: مراحل التخليق الاخضر لجسيمات اكسيد الحديد النانوية

- **الخصائص البلورية والبصرية لعينات جسيمات اكسيد الحديدية النانوية:**

يُحسب قطر حبيبات جميع أطوار جسيمات النانو الحديدية من أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام معادلة [36].

حيث D وβ وλ وθ هي القطر البلوري، والعرض الكامل عند نصف أقصى عرض (FWHM) لذروة الحيود الأكثر شدة، وطول موجة الأشعة السينية.

(1.54056 Å)، وزاوية براغ، على التواليكماهو موضح في المعادلة III.1

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\,\theta} \qquad \text{III. 1}$$

- **الخصائص البصرية:**

1. بالنسبة للخصائص البصرية، ينشأ الانتقال المباشر عادةً من إثارة Fe_{2331} ... ترتبط طاقة فجوة النطاق المباشرة وغير المباشرة Eg ومعامل الامتصاص الضوئي (α) لأشباه الموصلات على التوالي من خلال المعادلتين **(III.2)** و**(III.3)** المعروفتين.

$$\alpha hV = A(hV - Eg)½ \qquad \text{III. 2}$$

و

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^2 \qquad \text{III. 3}$$

حيث α هو معامل الامتصاص الخطي للمادة، وhν هي طاقة الفوتون، وA ثابت التناسب. يتم الحصول على Eg المباشر لجميع العينات من رسم $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ αhν)، ويتم الحصول على طاقات الفجوة غير المباشرة من رسم $(\alpha h\nu^{1/2})$ كدالة لـ αhν)، ومن خلال استقراء الجزء الخطي من المنحى.

3.3.2.III تصنيع شحم التشحيم باستخدام جسيمات أكسيد الحديد النانوية كمحفزات:

يُعتبر تطوير طرق فعالة ومستدامة لإنتاج شحوم التشحيم من التحديات الهامة في مجال الهندسة البتروكيميائية تتناول هذه الدراسة منهجية متكاملة لتصنيع شحم التشحيم باستخدام الزيوت محركات المستعملة كمادة أولية، مما يسهم في تعزيز الاستدامة وتقليل التكلفة. يتضمن تصنيع شحم التشحيم خمسة مراحل رئيسية:

✓ **المرحلة الأولى: تكوين القاعدة الصابونية**

تمت إذابة الصابون الحجري المبشور في الماء في وعاء زجاجي مقاوم للحرارة مع إضافته تدريجيا للزيت المصفى. أُجريت هذه العملية تحت ظروف حرارية مضبوطة (100 ^{0}م) مع تحريك مستمر باستخدام جهاز هزاز مغناطيسي حراري. يُعد التحكم الدقيق في درجة الحرارة عاملاً حاسماً لضمان تكوين مستحلب متجانس دون تدهور خصائص الزيت.

✓ **المرحلة الثانية: إدخال محسنات القوام**

بعد الحصول على قاعدة متجانسة، تمت إضافة الفازلين بشكل تدريجي مع استمرار التحريك. يعمل الفازلين على تحسين خصائص الالتصاق واللزوجة، كما يسهم في استقرار بنية شحم التشحيم النهائي. تم قياس درجة الحرارة باستمرار باستخدام مقياس حرارة للحفاظ على الظروف المثلى للتفاعل.

✓ **المرحلة الثالثة: تعزيز الخصائص الميكانيكية**

أُضيف مزيج طين الصلصال وجسيمات أكسيد الحديد النانوية بشكل تدريجي إلى المزيج مع استمرار التحريك. يؤدي طين الصلصال دوراً مهماً في تعزيز تماسك شحم التشحيم ومقاومته للإجهادات الميكانيكية. تُضاف في هذه المرحلة أيضاً مضادات الأكسدة BHA و BHT بنسب محددة لتحسين الثبات الكيميائي للمنتج النهائي.

✓ **المرحلة الرابعة: المعالجة النهائية والتوصيف**

بعد الوصول إلى القوام المطلوب، يخضع المزيج لتبريد تدريجي في الظروف الطبيعية. ثم يتم تخزين شحم التشحيم في أوعية محكمة الإغلاق لضمان الحفاظ على خصائصه كما هي موضحة في الشكل III.3.

بعد عملية تصنيع شحم التشحيم، أُخضِعَ المنتج لعملية توصيف طيفي أولية باستخدام تقنيات متقدمة. شملت هذه التقنيات تحليل الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis Spectroscopy)

وتحليل طيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه بتقنية الانعكاس الكلي المحبط (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy – ATR–FTIR).

ستُسهم البيانات الطيفية الأولية التي تم الحصول عليها من هذه التقنيات في توفير معلومات أساسية حول الخصائص الطيفية لشحم التشحيم المُصنَّع. كما سوف تخضع كل عينات شحم التشحيم لعدة اختبارات لمعاينة جودتها من خلال مطابقة خصائصها بمعايير جودة مضبوطة كما هو موضح في الجدول III–1.

الشكل 3.III: مراحل تصنيع شحم التشحيم باستعمال جسيمات اكسيد الحديد النانوية كمحفزات

الجدول III.1: بطاقة التحليل الفنية حسب المعايير الدولية لشحوم التشحيم الصناعية

المعيار المُحلل	القيمة النموذجية/المرجعية	النتيجة المقاسة	الطريقة/المعيار	التفسير
المظهر	أملس، بدون تكتلات	أملس، متجانس	فحص بصري	مطابق
اللون	متغير حسب التركيبة	بني فاتح	فحص بصري	معلوماتي (غير حرج)
الاختراقية عند 25°م (0.1 مم)	265− 295 (درجة 2 NLGI)	265	ASTM D217	قوام مناسب للاستخدام العام
نقطة التقطير (°م)	≥ 180°م	260	ASTM D2265	مقاومة ممتازة للحرارة المرتفعة
فصل الزيت عند 100°م (%)	≤ 5%	1.8	ASTM D6184	استقرار حراري جيد
استقرار الأكسدة (س)	≥ 80 س	92	ASTM D942 (0.99 بار)	مقاومة جيدة للأكسدة
مقاومة الغسل بالماء (@ 79°م)	≤ 10%	3.2%	ASTM D1264	مقاومة جيدة للماء
الثبات بعد التسخين	تغير ≤ 15%	لا تغيير	ASTM D1092	استقرار حراري جيد

III.3 عرض النتائج ومناقشتها:

III.3.1. توصيف المستخلصات المائية النباتية الوسيطة:

أظهر تحليل المستخلصات النباتية المائية الأربعة، الموضحة في الجدول III.2 أن TAC لي مستخلص إكليل الجبل سجل أعلى تركيز إجمالي (358.34 ± 1.46 ملغ/غ DPE)، بينما سجل مستخلص الجعدة أقل تركيز (**181.45 ± 0.80**ملغ/غ DPE)، مع انخفاض قيم الانحراف المعياري التي تشير إلى دقة قياس عالية. بالنسبة لـ TCP، سجل مستخلص الشيح الأبيض أعلى محتوى (**1.43±310.84**ملغ ACE)، بينما سجل مستخلص العرعر أقل تركيز (**180.22 ± 1.06**ملغ ACE). من الجدير بالذكر أن ارتفاع TAC لا

يتوافق دائمًا مع ارتفاع TCP، مما يشير إلى أن مركبات أخرى غير البوليفينولات، مثل الفلافونويدات والفيتامينات والمواد الكيميائية النباتية الأخرى، تساهم أيضًا في النشاط المضاد للأكسدة.

في حين البوليفينولات (التي يعكسها TCP) دورا هامًا في التركيب الأخضر لجسيمات النانو الحديدية نظرًا لخصائصها المختزلة والمثبتة، فإن TAC يمثل التأثير التراكمي المضاد للأكسدة للبوليفينولات إلى جانب المركبات النشطة بيولوجيًا الأخرى. تُعد هذه القدرة المضادة للأكسدة الأوسع أمرًا بالغ الأهمية لأن التركيب الأخضر لجسيمات الحديد النانوية لا يعتمد فقط على البوليفينولات، بل يعتمد أيضًا على مضادات الأكسدة أخرى تعزز كفاءة الاختزال واستقرار جسيمات الحديد النانوية. لذلك، على الرغم من أن البوليفينولات تساهم في تركيب لجسيمات الحديد النانوية، إلا أن الاختلافات الملحوظة في الأداء التحفيزي لجسيمات نانو الحديدية قد تكون مرتبطة بـ TAC ويرجع ذلك إلى أن TAC يلتقط إمكانات الأكسدة والاختزال الكلية لمستخلص النبات، مما يفسر السلوك التحفيزي بشكل أفضل.من وحده TCP.

اما فيما يخص تحليل التانينات المكثفة والفلافونيدات فقد اطهر النتائج ان المستخلص المائي للجعدة يحتوي على أكبر الكميات CE 681.05 ملغ و AGE 153.75 ملغ على الترتيب ثم الاكليل ثم العرعر وأخيرا الشيح. يعرف عن الفلافونويدات بانها كارهة للماء وهو ما يمكننا من استنتاج ان مستخلص الجعدة هو الأكثر كرها للماء يليها الاكليل ثم العرعر وأخيرا مستخلص الشيخ الأقل كرها للماء.

الجدول 2.III : إجمالي المحتوى الكلي ل البوليفينولات (TCP)، والفلافونويدات (TCF)، والتانينات المكثفة (TCCT)، وإجمالي النشاط المضاد للأكسدة (TAC) في المستخلصات المائية النباتية

نوع المستخلص النباتي	TCP ملغ ACE/	TAC ملغ DPE/غ	TCF ملغ AGE	TCCT ملغ CE
الاكليل	294.94 ± 0.93	358.34 ± 1.46	124.18 ± 1.08	669.30 ± 0.61
الجعدة	237.11 ± 1.04	181.45 ± 0.80	153.75 ± 1.01	681.05 ± 0.69
العرعر	181.22 ± 1.06	228.15 ± 1.12	109.58 ± 0.97	659.19 ± 0.76
الشيح	310.84 ± 1.43	249.56 ± 0.86	99.50 ± 0.81	0.43650.04

1.1.3.III. التحليل الطيفي بتقنية الأشعة تحت الحمراء(FTIR-ATR) للمستخلصات المائية النباتات:

يوضح الشكل **4.III** أطياف تحويل فوريه للأشعة تحت الحمراء لمستخلصات مائية النباتية الشيح و الاكليل و العرعر و الجعدة ويوضح هذا الشكل ظهور قمم امتصاص مكثفة عند النطاقات التالية:

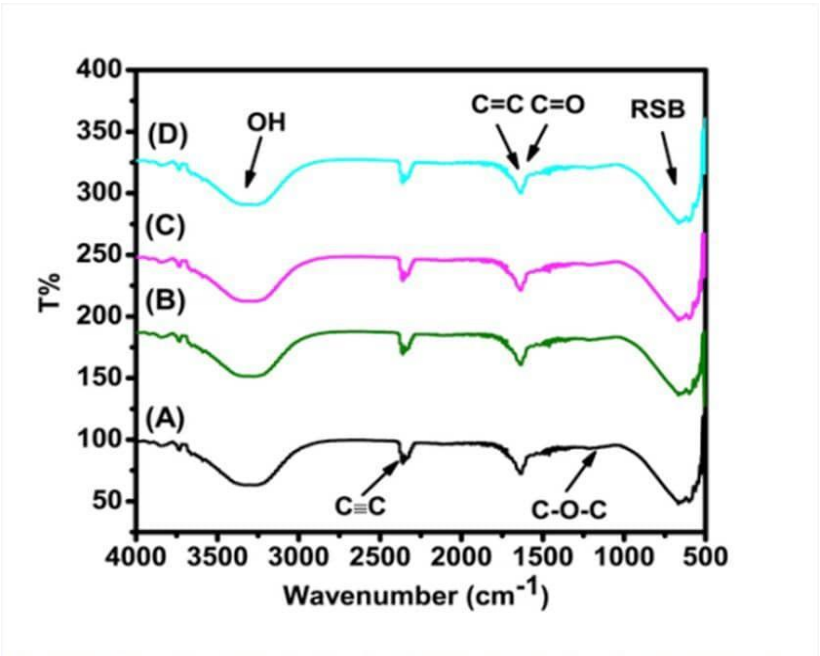
- **3500-3200 سم$^{-1}$**: قمم مرتبطة بالاهتزاز OH للمجموعات المتحدة بالفينول.
- **2300-2100 سم$^{-1}$**: قمم تتوافق مع التمدد الاهتزازي لمجموعات C≡N و C≡C [37].
- **1635-1641 سم$^{-1}$**: قمم يمكن أن تعزى إلى اهتزاز انحناء مجموعة C=C أوC=O إلى تشوه الحلقة العطرية [38].
- **1000-1300 سم$^{-1}$**: قمم تعود إلى C-O-C للمجموعات الايثيرية [39].
- **635 سم$^{-1}$**: قمم مميزة للهيكل الحلزوني [40].

عند مقارنة شدة الذروة ومساحات التمدد الاهتزازي لـ **OH** للمجموعات الفينولية المتحدة في الأطياف الأربعة، يلاحظ أن:

مساحة ذروة **OH** للمجموعات الفينولية المتحدة في المستخلص المائي لـ الشيح هي الأوسع. يليها في الاتساع ذروة المستخلص المائي لـ الاكليل ثم ذروة المستخلص المائي لـ الجعدة. وأخيراً، ذروة المستخلص المائي للعرعر هي الأقل اتساعاً.

تتوافق هذه النتائج مع المحتوى الكلي للبوليفينولات الكلي المحسوب في **الجدول** III.**2**. حيث أظهرت المستخلصات المائية الترتيب التالي من حيث أعلى محتوى كلي للبوليفينولات:

- المستخلص المائي لنبات الشيح:**1.43 ± 310.84ملغ ACE**.
- المستخلص المائي لنبات الكليل : **0.93 ± 294.94ملغ ACE**.
- المستخلص المائي لنبات الجعدة :**1.04 ± 237.11ملغ ACE**.
- المستخلص المائي لنبات العرعر : **1.06 ± 181.22ملغ ACE**.



الشكل III.**4**: **اطياف الاشعة تحت الحمراء للمستخلصات المائية النباتية لكل من : الشيح (A)/العرعر(B)/الجعدة (C)الاكليل(D).**

III.2.3. التخليق الأخضر لجسيمات اكسيد الحديدية النانوية وتوصيفها:

في التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد الحديد النانوية، تلعب المركبات النشطة بيولوجيًا في المستخلصات النباتية الوسيطة، بما في ذلك البوليفينولات، دورًا حاسمًا كعامل اختزال. ستصف الفقرات التالية آلية التفاعل العامة التي تتضمن اختزال أيونات الحديد وتكوين جسيمات النانو الحديدية. في جميع التجارب، أدت إضافة مستخلص نباتي مائي إلى كلوريد الحديد المائي إلى زيادة درجة حرارة المحلول، مما أدى إلى الادعاء بأن التفاعل طارد للحرارة. في جميع التجارب، أدت إضافة مستخلص نباتي مائي إلى كلوريد الحديد المائي إلى تغيير لونه فورًا من البني الفاتح إلى الأخضر الداكن، مما يعني اختزال Fe^{3+} إلى. Fe^{2+}

آليات تفاعل وتكوين جسيمات نانوية $\gamma-Fe_2O_3$ و$\alpha-Fe_2O_3$ أثناء عملية التلدين عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين موصوفة كما يلي:

تختزل أيونات الحديديك (Fe^{3+}) إلى أيونات حديدية (Fe^{2+}) بواسطة المركبات النشطة بيولوجيًا في المستخلص النباتي، كما هو موضح في المعادلة (III.4) :

$$2Fe^{3+} + Polyphenols \rightarrow 3Fe^{2+} + Oxidized\ product \qquad \text{III. 4}$$

– تكوين النواة وتكوين جسيمات نانوية من أكسيد الحديد الثنائي (FeO) كما هو موضح في المعادلات(III.5) و(III.6):

$$nFe^{2+} \rightarrow Nuclei \qquad \text{III. 5}$$

$$Nuclei + \frac{1}{2}O^2 \rightarrow FeO \qquad \text{III. 6}$$

– في وجود الأكسجين، يمكن لجسيمات أكسيد الحديد النانوية المتكونة أن تخضع للأكسدة لإنتاج جسيمات أكسيد الحديد النانوية Fe_3O_4، كما هو موضح في المعادلة (III.7):

$$6FeO + O^2 \rightarrow 2Fe^3O^4 \qquad \text{III. 7}$$

في هذه الخطوة، عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين من التلدين، تتأكسد أيونات Fe^{2+} في Fe_3O_4 إلى Fe^{3+}مما ينتج عنه تكوين $\gamma - Fe_2O_3$، وهو بنية spInel structure مشابهة لـ Fe_3O_4 ولكن مع وجود فراغات catIon بسبب عملية الأكسدة، كما هو موضح في المعادلة (III.8):

$$2Fe_3O_4 + \left(\frac{1}{2}\right)O_2 \rightarrow 3\gamma - Fe_2O_3 \qquad \text{III.8}$$

– في هذه الخطوة، عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين من التلدين، يبدأ $\gamma - Fe_2O_3$ بالتحول إلى $\alpha - Fe_2O_3$ من خلال تحول طوري، حيث يتغير الهيكل البلوري من مكعب إلى معيني السطوح، مما يؤدي إلى شكل $\alpha - Fe_2O_3$ أكثر استقرارًا من الناحية الديناميكية الحرارية، كما هو موضح في المعادلة (III.9) :

$$2\gamma - Fe^2O^3 \rightarrow 2\alpha - Fe^2O^3 \qquad \text{III. 9}$$

III.1.2.3. نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) قبل وبعد التخليق الاخضر لجسيمات الحديد النانوية:

لتحديد الجزيء الحيوي المسؤول عن اختزال سلائف الحديد، تُقارن أطياف FTIR لـ أُجريت محاليل متبقية بعد تخليق جسيمات أكسيد الحديد النانوية مع مستخلصاتها المائية النباتية المُحضرة. وكما هو موضح في الشكل III.5، يُظهر التمدد الاهتزازي لمجموعة البوليفينول OH في المستخلصات النباتية المُقاسة قبل وبعد تخليق جسيمات اكسيد الحديد النانوية انخفاضًا كبيرًا.

- **مجموعةالهيدروكسيد(OH)**:3500 – 3000 سم$^{-1}$:

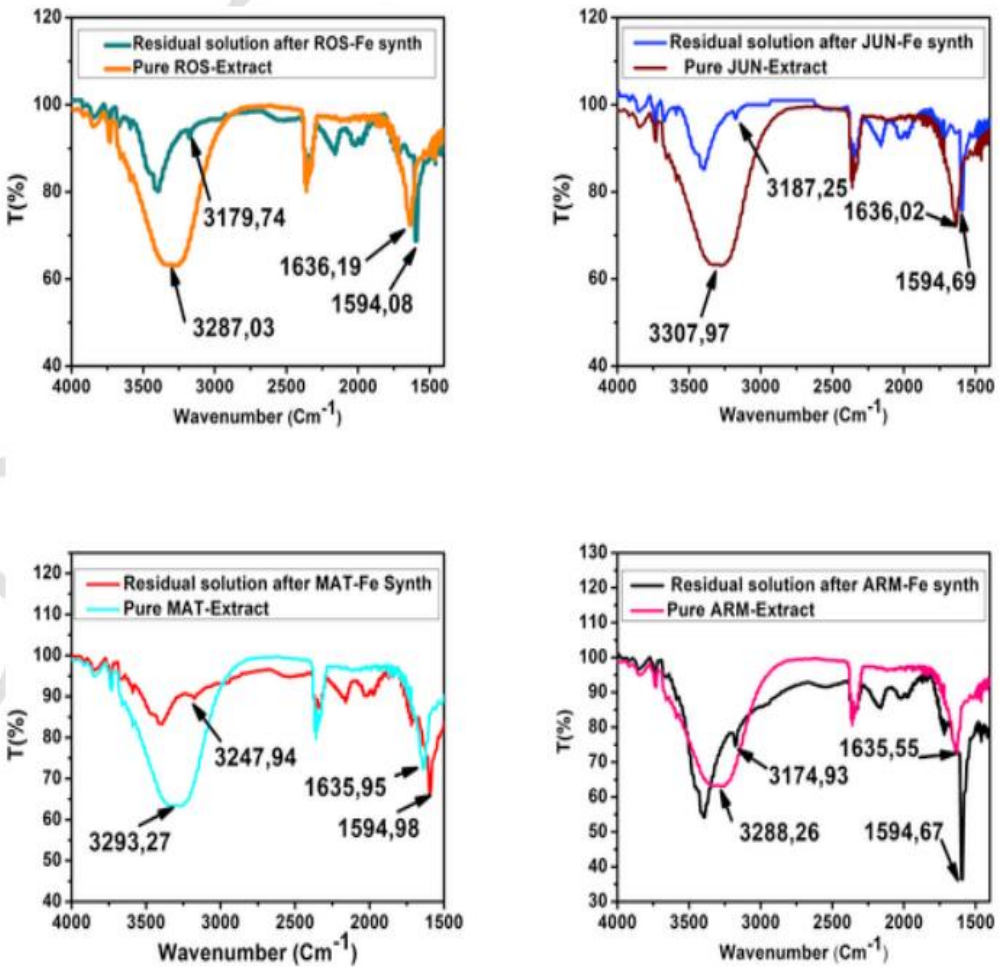
يشير إلى التمدد الاهتزازي لمجموعات الهيدروكسيد(OH) في مستخلصات النباتات التالية: الشيح الأبيضو العرعر و الجعدة والإكليل. قبل التخليق الأخضر اظهرت النتائج التمدد الاهتزازي لمجموعة الهيدروكسيد في مستخلصات النباتات على الترتيب كما يلي :3288.26سم$^{-1}$، 3293.27 سم$^{-1}$، 3307.97

سم$^{-1}$، و 3287.03 سم$^{-1}$. بعد التخليق الأخضر أظهرت النتائج تغيرا ملحوظا في التمدد الاهتزازي لمجموعة الهيدروكسيد حيث نقصت في كل الحالات الى :3174.93 سم$^{-1}$، 3247.94 سم$^{-1}$، و3187.25 سم$^{-1}$ و3179.74سم$^{-1}$.

- **. مجموعة الكربونيل(C=O):**

قبل التخليق الأخضر لجسيمات الحديد النانوية اظهرت النتائج التمدد الاهتزازي لمجموعة الكربونيل في مستخلصات النباتات على الترتيب كما يلي: 1635.55 سم$^{-1}$،1635.95 سم$^{-1}$ ، 1636.02سم$^{-1}$، و 1636.19 سم$^{-1}$. بعد التخليق الأخضر أظهرت النتائج تغيرا ملحوظا في التمدد الاهتزازي لمجموعة الكربونيل حيث نقصت في كل الحالات الى 1595.60 سم$^{-1}$، 1594.98 سم$^{-1}$، و1594.69 سم$^{-1}$ ، 1594.08 سم^{1}.

يشير هذا إلى أنه أثناء تكوين جسيمات اكسيد الحديد النانوية، يوجد ضعف في المجموعة OH والمجموعتين C=C وC=O – في المحاليل المتبقية والتي تصبح أقل تداخلًا وتؤدي إلى امتصاص ضعيف للنطاقات مع مثل هذه التحولات في مساحات قمم هاته المجموعة الوظيفية.



الشكل III.5: اطياف الاشعة تحت الحمراء لجسيمات اكسيد الحديد النانوية بعد التخليق مع مستخلصاتها المائية النباتية

III.2.2.3. تحليل الأشعة السينية لجسيمات اكسيد الحديد النانوية المُعالجة عند 500^0 م لمدة ساعتين:

يوضح الشكل III.6 طيف الأشعة السينية الجسيمات اكسيد الحديد النانوية المُعالجة عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين. يُظهر نمط حيود الأشعة السينية (A) لجسيمات أكسيد الحديد–JUN قمم انعكاس براغ عند حوالي (2θ◦ = 24.13^0، 33.20^0، 35.65^0، 40^0، 49.52^0 ، 59^0، 54.11^0،57.47^0، 62.79^0، و64.17^0. جميع قمم براج متوافقة مع جسيمات اكسيد الحديد النانوية طوري $\alpha-Fe_2O_3$ و– γ Fe_2O_3 ، المقابلة لمؤشرات ميلر.

(012، 104، 311/110، 321/113، 421/024، 422/116، 511/018، 440، و441/300)، على التوالي، وفقًا للحيود القياسي جسيمات اكسيد الحديد النانوية ل Fe_2O_3 – αالمعينية (ملف JCPDF 01-089-0599) وخلايا البلورات المكعبة Fe_2O_3 – γ (ملف JCPDF 00-039-1346).

علاوة على ذلك، يُظهر نمط حيود الأشعة السينية (B) لجسيمات أكسيد الحديد التفاعلية (ROS–FeNPs) قمم انعكاس براغ عند حوالي $2\theta=24.112^0$ ، 30.19^0، 33.09^0، 40.85^0،35.59^0، 43.41^0، 57.42^0،54.10^0، 49.49^0، و63.08^0. جميع قمم براغ متوافقة مع طوري Fe_2O_3 – α وFe_2O_3 – γ، الموافقين لمؤشرات ميلر(012، 220، 104، 311/110)على التوالي.

تُظهر البيانات البلورية في الجدول 3.. مقارنة بين طوريFe_2O_3 – α وFe_2O_3 – γ، اللذين تم تصنيعهما بطريقة صديقة للبيئة من أربع مستخلصات نباتية مختلفة، وتم تسخينهما عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين.

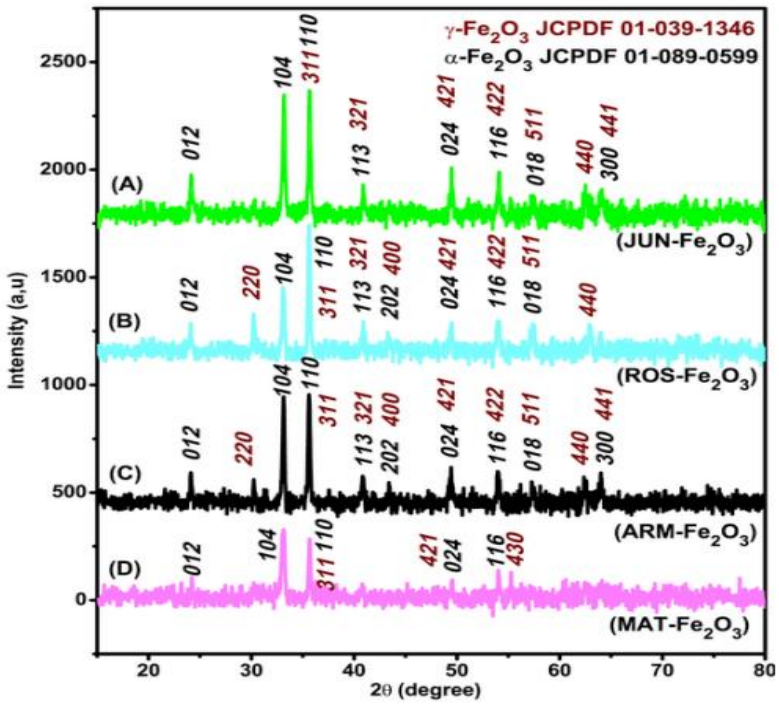
تُظهر جميع عينات FeNPs الأربع (ROS – FeNPsو، ARM – FeNPsو، JUN – FeNPs ، وMAT – FeNPs) طوري Fe_2O_3 – γ وFe_2O_3 – α، مع كون طور Fe_2O_3 – γ هو السائد في كل حالة.

تتراوح الكمية النسبية لطور Fe_2O_3 – γ بين 62% و75%، حيث يحتوي ROS – FeNPs على أعلى كمية من) Fe_2O_3 – γ (75%)، بينما يحتوي MAT – FeNPs على أقل كمية (62%). على العكس من ذلك، يوجد طور) Fe_2O_3–α بنسب أقل، تتراوح بين 25% و38%، مع وجود ROS–FeNPs بنسبة أقل (25%) وMAT–FeNPs بنسبة أعلى (38%). وبالتالي، يمكن القول إن هيمنة طور Fe_2O_3–γ في جميع العينات تشير إلى أن ظروف التركيب تُفضّل تكوين الماغيميت على الهيماتيت.

أحجام جسيمات $\gamma-Fe_2O_3$ النانوية في جميع العينات متسقة، حيث تبلغ حوالي 23.57 نانومتر في العينات الأربع. بالنسبة لطور $\alpha-Fe_2O_3$، يكون متوسط أحجام الجسيمات أكبر، حوالي 29.28 نانومتر في جميع الحالات. الاختلافات ضئيلة، مما يدل على اتساق تكوين الجسيمات أثناء التلدين. يُظهر حجم جسيمات طور $\alpha-Fe_2O_3$ الأكبر مقارنةً بـ $\gamma-Fe_2O_3$ في جميع العينات أن بلورات الهيماتيت تنمو بشكل أكبر أثناء التلدين.

الجدول III.3: البيانات البلورية من أنماط XRD لأربعة جسيمات نانونية حديدية ملدنة عند 500 ^{0}م لمدة ساعتين

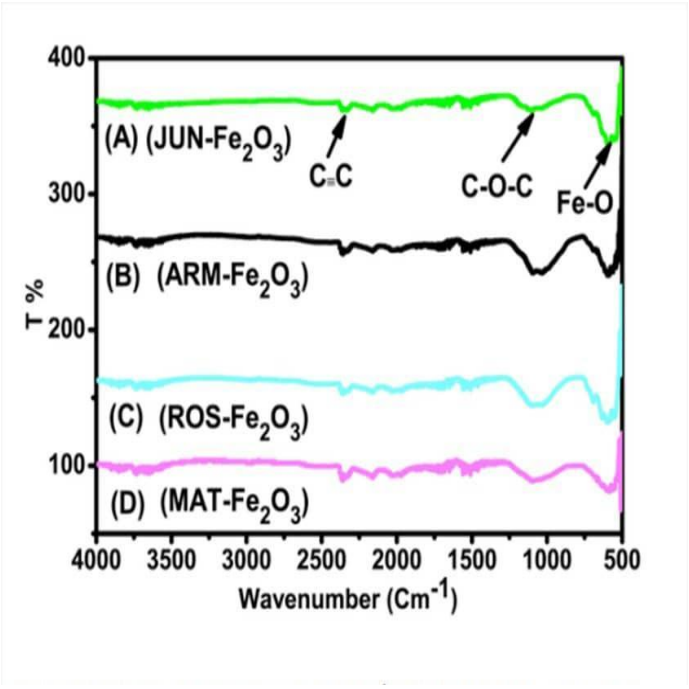
نوع العينة	الطور	الكمية (%)	القطر(nm)
ROS – FeNPs	$\gamma-Fe_2O_3$	75	23.5694 ± 2.50
ROS – FeNPs	$\alpha-Fe_2O_3$	25	29.3380 ± 2.16
ARM – FeNPs	$\gamma-Fe_2O_3$	70	23.5682 ± 2.64
ARM – FeNPs	$\alpha-Fe_2O_3$	03	29.3368 ± 2.46
JUN – FeNPs	$\gamma-Fe_2O_3$	66	23.5724 ± 2.73
JUN – FeNPs	$\alpha-Fe_2O_3$	34	29.3413 ± 2.92
MAT – FeNPs	$\gamma-Fe_2O_3$	62	23.5719 ± 2.68
MAT – FeNPs	$\alpha-Fe_2O_3$	38	29.0831 ± 2.47



الشكل 6.III: أنماط XRD لعينات Fe_2O_3 – α/γ المصلبة عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين((A JUN، (B) ROS، (C) ARM (D) MAT α – خلايا Fe_2O_3 بلورية معينة الشكل ملف (CPDF 01-089-0599) و γ – خلايا Fe_2O_3 بلورية مكعبة الشكل ملف (JCPDF 01-039-1346)

3.2.3.III. تحليل مطيافية FTIR–ATR لجسيمات اكسيد الحديد المُلدَّنة عند درجة حرارة 500 ^{0}م لمدة ساعتين :

يُظهرالشكل 7.III :،(A)((B) (C) و(D) أطياف FTIR لجسيمات Fe_2O_3 – α/γ – JUNو **ARM** – Fe_2O_3 – α/γ، وFe_2O_3 – α/γ – ROS، و Fe_2O_3MAT – α/γ –على التوالي. ويُظهر أن جميع أطياف FTIR تُظهر قممًا في نطاقات مختلفة. باستثناء الامتصاص الذي يبلغ حوالي 3696 سم$^{-1}$ نتيجةً لاهتزازات الرطوبة الممتصة [37]. تُعزى القمم عند 2500 سم$^{-1}$ إلى C ≡ C للمجموعات الفينولية [37]. تُحدد القمم عند 1070–1080 سم–1 لرابطة Fe–O للانحناء [41]. وبالتالي، فإن عرض الذروة عند حوالي 580 سم$^{-1}$ يتوافق مع Fe.



الشكل III.7 اطياف الاشعة تحت الحمراء لجسيمات اكسيد الحديدية الملدنة عند درجة 500 ^{0}م (A) عرعر/ (B) الشيح/ (C) اكليل/ (D) الجعدة

4.2.3.III. تحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لعينات اكسيد الحديد النانوية المُعالجة عند درجة حرارة 500 ^{0}م لمدة ساعتين:

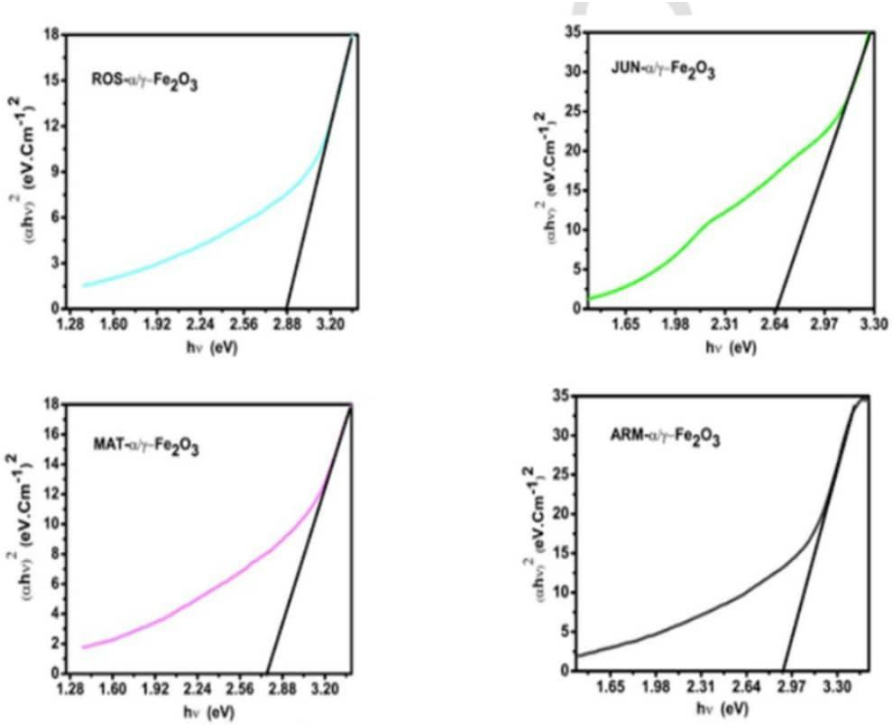
قيست أطياف الامتصاص الضوئي لجميع جسيمات النانو الحديدية ضمن نطاق الطول الموجي 200–900 نانومتر لتحديد طاقات فجوة النطاق الخاصة بها. حُسبت طاقة فجوة النطاق المباشرة (Eg) لجميع العينات برسم $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $h\nu$، مع تقدير فجوة النطاق من الاستقراء الخطي للمنطقة الخطية للمنحنى (الشكل III.8). وبالمثل، حُددت طاقة فجوة النطاق غير المباشرة (Eg) برسم $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ واستقراء الجزء الخطي من(الشكل III.9).

وُجدت طاقات فجوة النطاق المباشرة المُقدّرة لعيناتFe_2O_3 – α/γ – JUN، و – α/γ – MAT – Fe_2O_3، وFe_2O_3، وFe_2O_3 – α/γ – ROS، وFe_2O_3 – α/γ – ARM عند 2.66، و2.77، و2.88، و2.91 إلكترون فولت، على التوالي، وهي قريبة من تلك التي حصل عليها [42–43]. ووجدوا أن طاقة الفجوة المباشرة

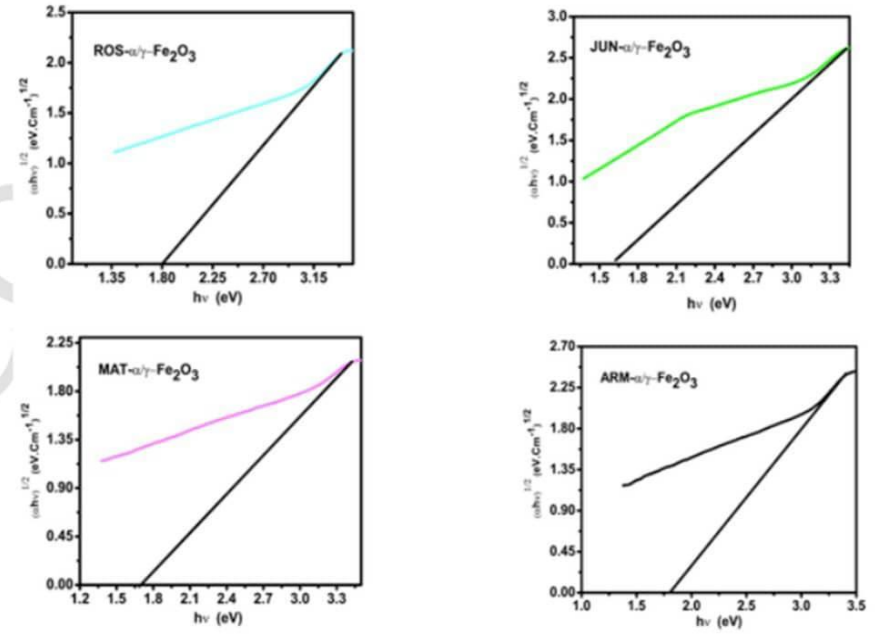
لـ $\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ تساوي Eg = 2.73 إلكترون فولت وEg = 2.90 إلكترون فولت. حيث وُجدت طاقات فجوة النطاق غير المباشرة المقدرة لعينات$\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ – JUN، و$\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ – MAT، و ROS $\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ –، و $\alpha/\gamma - Fe2O_3$ – ARM عند 1.61، و1.71، و1.80، و1.82 إلكترون فولت، على التوالي، وهي أقرب إلى تلك المبلغ عنها بالقيمة المرجعية [44].

وجد الباحثون أن طاقة الفجوة غير المباشرة لـ $\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ تساوي Eg = 1.91 إلكترون فولت.وعلاوة على ذلك، وُجد أن أحجام الجسيمات المحسوبة لعينات$\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ – ARM، و$\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ – ROS، و$\alpha/\gamma - Fe_2O_3$JUN –$\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ – MAT هي 29.3368 نانومتر/23.5682 نانومتر/، و29.3380 نانومتر/23.5695 نانومتر/، و29.0831 نانومتر/23.5719 نانومتر/، و29.3413 نانومتر/23.5724 نانومتر، على التوالي. يتوافق الحجم البلوري الأصغر لـ $\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ مع طاقة فجوة نطاق أعلى، مما يُظهر تأثير الحجم الكمي.

يشير هذا إلى أن انخفاض حجم الجسيم يؤدي إلى زيادة في طاقة فجوة النطاق، وهو ما يتوافق مع نتائج العديد من الدراسات [45–46–47]. طاقة فجوة النطاق المباشرة أقرب إلى القيمة النظرية منها إلى طاقة فجوة النطاق غير المباشرة. تُصنّف قيم فجوة النطاق المباشرة لجميع جسيمات النانو $\alpha/\gamma - Fe_2O_3$ ضمن أشباه الموصلات، حيث تتراوح طاقة فجوة النطاق لأشباه الموصلات عادةً بين 0 و3 إلكترون فولت [48].



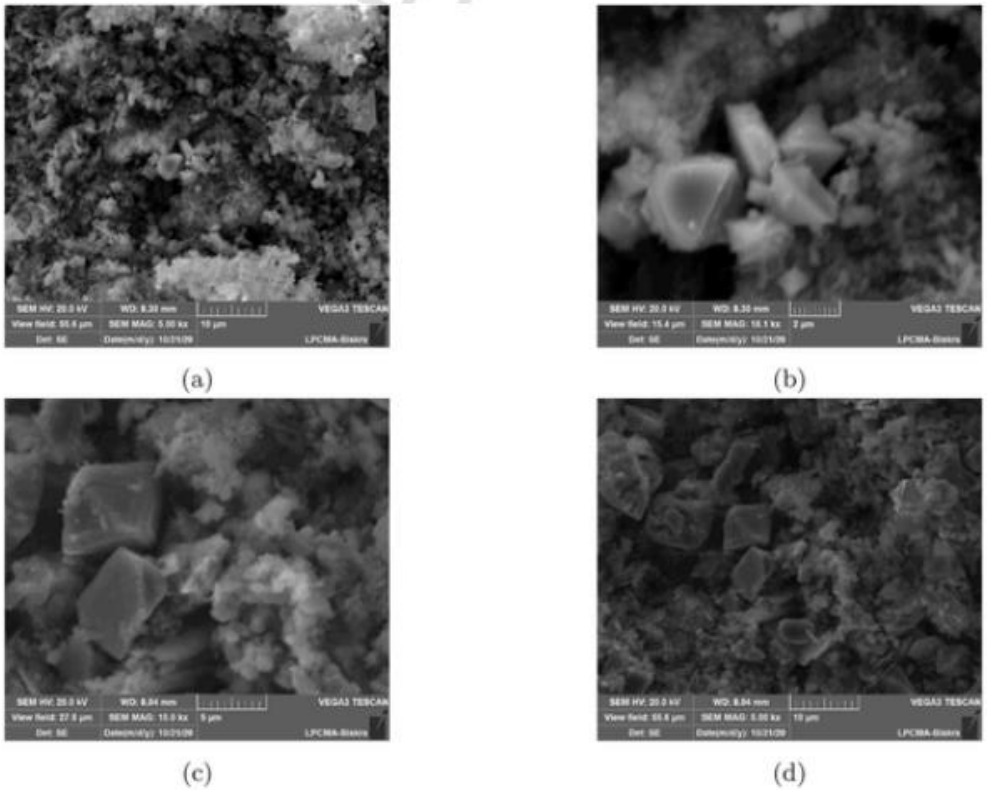
الشكل.III.8. أربع منحنيات لـ$(\alpha h\nu)^2$ مقابل $(\alpha h\nu)$ للانتقال غير المباشر في عينات الجسيمات النانوية المُعالجة بالسونيك في الأسيتون لمدة 15 دقيقة



الشكل III.9: أربع منحنيات لـ$(\alpha h\nu)^{1/2}$ مقابل $(\alpha h\nu)$ للانتقال غير المباشر في عينات الجسيمات النانوية المُعالجة بالسونيك في الأسيتون لمدة 15 دقيقة

III.5.2.3. تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات اكسيد الحديدية النانوية المُصنَّعة عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين:

يُظهر الشكل III.10 صورًا بالمجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات اكيد الحديد النانوية الأربع المُصنَّعة باستخدام مستخلصات نباتية، مُبرزًا أشكالها الصخرية غير المنتظمة. تُظهر صورة المجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات Fe_2O_3 – JUN – α/γ تكتلات تشبه الصخور، بينما تُظهر جسيمات Fe_2O_3–α/γ– MAT تكوينات تشبه الجبال ذات هياكل صخرية كبيرة يُلاحظ أن صور Fe_2O_3 – ROS – α/γ و α/γ – ARM Fe_2O_3 – تُظهر غالبًا بلورات ثنائية الهرم متكونة جيدًا، وهي أكثر بروزًا في هذه العينات، كما هو موضح في الشكلين (d) و (c) .



الشكل III.10: صور المجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات اكسيد الحديد النانوية:(a) عرعر–JUN/ و (b) الجعدة–MAT/ و (c) اكليل –ROS و/ (d) الشيح–ARM

III.3.3. تخليق وتوصيف شحم التشحيم بتحفيز أكاسيد الحديد النانوية:

في هذا العمل قمنا بتصنيع شحم التشحيم بتحفيز أكسيد الحديد النانوية. حيث استخلصنا مركبات نباتية فعالة من نباتات واستخدمناها وسيطًا في عملية التخليق الحيوي لجسيمات أكسيد الحديد النانوية. بعد الحصول على هذه الجسيمات، قمنا بدمجها في أساس شحم التشحيم بهدف دراسة تأثيرها على الخصائص المختلفة للشحم الناتج. ولتقييم هذا التأثير قنا بمقارنة الشحم المُصنَّع بالشحم التجاري، كما قمنا بإجراء تحليل شامل للعينات باستخدام تقنيات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis).

III.3.3.1. تحليل ومقارنة لشحم التشحيم المصنّع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي والتجاري مع المتفاعلات الاولية:

- **تحليل ومقارنة الاطياف الأشعة تحت الحمراء لشحم التشحيم المصنّع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي والتجاري مع المتفاعلات الاولية:**

يظهر الشكل **III..11** طيفي امتصاص بالأشعة تحت الحمراء الكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي والتجاري مع المواد الاولية.

الجدول 4.III : نطاقات امتصاصية المجموعات الوظيفية الرئيسيةلشحم التشحيم في طيف الاشعة تحت الحمراء. [49]

المجموعة الوظيفية	نطاق الامتصاص $سم^{-1}$	نوع الاهتزاز	التعريف
OH(هيدروكسيد)	3500-3200	تمدد اهتزازي واسع	▪ موجودة في الماء وتمتص بقوة بسبب الروابط الهدروجينية. ▪ تشير ايضا الى القدرة على امتصاص الرطوبة.
C-Hالكانات/الكينات	3000-2800	تمدد اهتزازي	تشير الى روابط C-H في الهيدروكربونات مثل الزيوت والشحوم.
C=O(كربونيل)	1700-1600	تمدد اهتزازي قوي	موجودة في الكيتونات والاحماض الدهنية والاسترات.
روابطC-O-C	1300-1000	تمدد اهتزازي	موجودة في الاسترات وتمتص في هذا المجال حسب نوع الاستر.

يظهر من خلال منحنيات أطياف الاشعة تحت الحمراء المعروضة في الشكل 11.III اختلاف وتباين بين مساحات قمم المجموعات الوظيفية للمواد الأولية وشحم التشحيم المصنع بتحفيز اكاسيد الجديد النانوية وشحم التشحيم التجاري حيث في:

- **مجموعات الهيدروكسيدOH (3200-3500) $سم^{-1}$:**

يظهر الصابون الحجري قمة OH قوية وواسعة، بينما زيت السيارات المستعمل والفازلين يظهران قمم ضعيفة. أما شحم التشحيم المصنّع فقمته ضعيفة الشدة تختلف عن النمط الموجود في المتفاعلات الأولية أما بالنسبة لشحم السوق كانت القمة مشابهة لشحم المصنّع. التوافق في شكل وشدة قمة الهيدروكسيد يؤكد أن شحم التشحيم المصنّع ليس مجرد خليط من مكوناته الاولية، بل نتج عن تفاعل كيميائي بينها.

- **روابط C-H (2800-3000) سم$^{-1}$:**

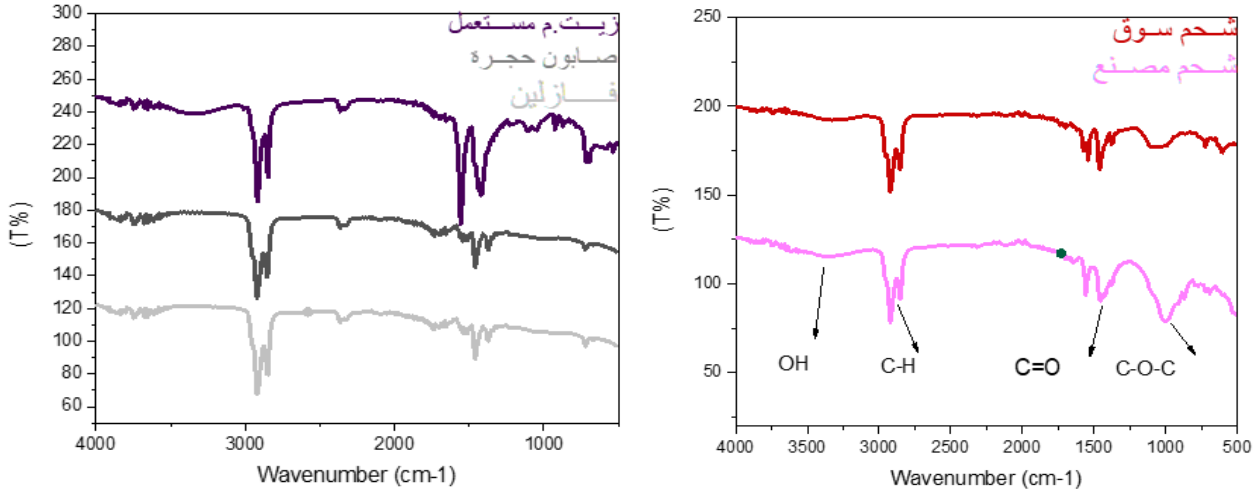
يظهر زيت السيارات المستعمل والفازلين قمم C–H قوية، بينما الصابون يعطي قمة ضعيفة مقارنة بشحم التشحيم المصنّع حيث يظهر نمط وتوزيع مختلف عن المتفاعلات الأولية. اما بالنسبة لشحم التشحيم التجاري فهو متطابق تقريباً مع شحم التشحيم الذي قمنا بتصنيعه.

- **. مجموعات C=O (1600-1700) سم$^{-1}$:**

المتفاعلات الاولية جميعهم يظهرون قمم C=O بمساحات قمم مختلفة مقارنة بشحم التشحيم المصنّع الذي يعطي قمة بنمط مميز ومختلف تماما عن المكونات الأولية للتفاعل. بينما نلاحظ ان شحم التشحيم التجاري قمته مشابهة جداً لشحم التشحيم المصنّع. تغير نمط ومساحات قمم C=O يؤكد حدوث تفاعلات كيميائية أدت إلى تكوين مركب جديد وهو شحم التشحيم.

- **روابط C-O-C (1000-1300) سم$^{-1}$:**

نلاحظ من خلال الشكل ان المكونات الأولية جميعهم أنماطهم متفاوتة وغير متجانسة في قمم COC حيث تظهر في شحم التشحيم المصنّع مطابقة تقريباً لشحم التشحيم التجاري. تناسق وانتظام قمم C–O–C في الشحم المصنّع يختلف عن المكونات الأصلية، مما يؤكد تكون مركب جديد موحد وهو شحم التشحيم.



الشكل III.11: اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من شحم التشحيم المصنع والتجاري مع المواد المتفاعلة الاولية

الاستنتاج:

تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء يؤكد بشكل واضح أن شحم التشحيم المصنّع ليس مجرد خليط فيزيائي من الزيت المستعمل، الصابون الحجري، الفازلين وطين الصلصال واكسيد الحديد النانوي، بل هو منتج كيميائي جديد نتج عن تفاعلات كيميائية بين هذه المكونات.

- **تحليل والمقارنة الاطياف للأشعة فوق البنفسجية (UV-VIs) لشحم التشحيم المصنّع والتجاري مع المواد المتفاعلة الاولية:**

يُعد التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية (UV–Vis) تقنية مناسبة لتوصيف شحم التشحيم الذي يظهر قمم امتصاص واضحة في نطاق 200–320 نانومتر، لا سيما بين 220 و280 نانومتر، مما يسمح بتتبع استقرارها وتأكسدها. [50]

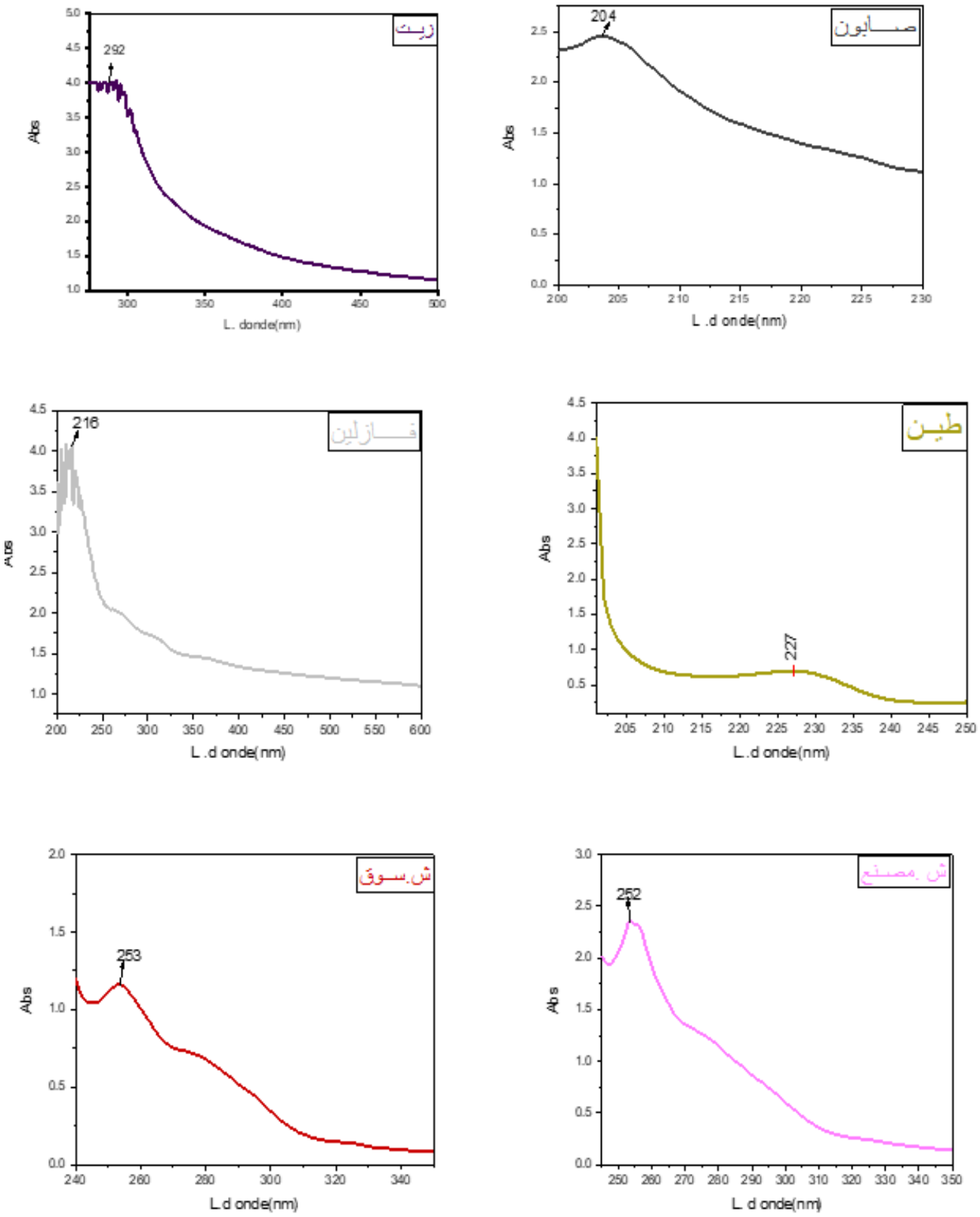
يظهر الشكل III.12 إجراء تحليل طيفي بالأشعة فوق البنفسجية (UV–Vis) لعدة عينات هي: الصابون، الزيت المستعمل، الفازلين، طين الصلصال، شحم التشحيم المصنع، وشحم التشحيم التجاري. الهدف من هذا التحليل هو التحقق من تشكل شحم التشحيم عبر مقارنته بطيف شحم التشحيم التجاري وباقي المواد الأولية.

يمثل الطول الموجي الأقصى للامتصاص خاصية مميزة لكل مادة، حيث يدل موقعه على وجود مجموعات كيميائية معينة، ويُستخدم كأداة فعالة لتحديد المواد أو تأكيد التشابه بينها. عندما تتقارب أطوال الموجة القصوى بين عينتين، فإن ذلك يدل غالبًا على تقارب في التركيب الكيميائي كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول 5.III : الطول الموجي الاقصى للامتصاص لكل المواد الاولية وشحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي والتجاري

المادة	ذروة الامتصاص λ_{max}(nm)
الصابون	204
زيت محركات مستعمل	292
الفازلين	216
طين الصلصال	227
شحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي	252
شحم التشحيم التجاري	253

يظهر من خلال الجدول 5.III التباين الواضح في مواقع الذروات بين شحم التشحيم المصنع وباقي العينات (عدا شحم التشحيم التجاري) يدل على اختلاف البنية. في المقابل، التقارب الكبير بين شحم التشحيم المصنع وشحم التشحيم التجاري من حيث الطول الموجي الأقصى (فقط 1 نانومتر فرق) يدل على تماثل كبير في الخصائص الفيزيائية.



الشكل III.12. اطياف الاشعة فوق البنفسجية لكل من شحم التشحيم المصنع والتجاري مع المواد الاولية

الاستنتاج:

تُظهر النتائج أن الطيف الامتصاصي لشحم التشحيم المصنع بتحفيز أكاسيد الحديد النانوية يتوافق بشكل كبير مع شحم التشحيم التجاري، سواء من حيث موقع الذروة أو شكل المنحنى. بينما العينات الأخرى المتعلقة بالمتفاعلات الاولية تُظهر أطوال موجية مختلفة تدل على اختلاف في البنية الكيميائية. هذا يثبت أن ما نتج عن التفاعل هو بالفعل شحم التشحيم، وليس بقايا زيت أو صابون أو أي مادة أخرى. كما ان استخدام أكسيد الحديد النانوي كمحفز لم يزح التفاعل في اتجاه غير مرغوب فيه.

- **الاستنتاج العام من التحليل الطيفي (UV و FTIR):**

بناءً على نتائج التحاليل الطيفية، يمكن تأكيد أن المادة المنتَجة هي شحم التشحيم. التحليل بالأشعة فوق البنفسجية (UV–VIs) أظهر أن شحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي يمتلك ذروة امتصاص عند 252 نانومتر، وهي قريبة جدًا من الذروة الخاصة بشحم التشحيم التجاري (253 نانومتر)، مما يدل على تشابه كبير في البنية الكيميائية، ويُستبعد بذلك أن تكون المادة مجرد زيت، صابون، أو مادة أولية أخرى.

أما تحليل الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، فقد أظهر طيف شحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي نفس الحزم الامتصاصية المميزة لشحم التشحيم التجاري، مثل حزم الاهتزاز الخاصة بروابط C–H الممتدة في السلاسل الأليفاتية، وحزم الكربوكسيل والإسترات التي تشير إلى وجود تركيب معقد ناتج عن تفاعل بين الأحماض الدهنية والمكونات الأساسية لشحوم التشحيم. هذه الحزم كانت موجودة بنفس الشكل والتوزيع في طيف شحم التشحيم التجاري، مما يعزز من صحة المطابقة.

التقاطع الكبير بين الطيفين (UV و FTIR) لشحم التشحيم المصنع والتجاري، واختلافهما الواضح عن الأطياف المسجلة للمواد الأولية الأخرى مثل الزيت، الصابون، الفازلين وطين الصلصال، يمثل دليلاً قوياً على

نجاح عملية تصنيع شحم التشحيم، ويُثبت أن الناتج يملك خصائص فيزيائية وكيميائية تتوافق مع شحوم التشحيم الصناعية المستخدمة.

III.2.3.3. توصيف شحوم التشحيم باستعمال أربعة أنواع من اكسيد الحديد النانونية كمحفزات:

في هذا القسم قمنا بالتصنيع الأخضر لشحوم التشحيم بتوظيف محفزات أكسيد الحديد النانوية. اعتمدنا على التخليق الحيوي لأربعة أنواع متميزة من جسيمات أكسيد الحديد النانوية بوساطة مستخلصات نباتية وهي الإكليل، والعرعر والجعدة، والشيح. وقد تم توظيف هذه الأنواع الأربعة من الجسيمات النانوية كمحفزات في صناعة شحوم التشحيم، وكان الهدف الأساسي من ذلك هو دراسة تأثير كل نوع منها على خصائص شحم التشحيم المختلفة، بما في ذلك مقاومته للرطوبة.

ولتحقيق هذا الهدف، قمنا بإجراء سلسلة من الاختبارات والتحاليل، من ضمنها تقييم امتصاص الرطوبة، الثبات الحراري والتآكل بالإضافة إلى توصيف شامل لعينات شحم التشحيم باستخدام تقنيات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–VIs) لتقييم أي تغيرات تطرأ على التركيب الكيميائي قد تؤثر على هذه الخاصية.

- **تحليل ومقارنة اطياف الأشعة تحت الحمراء لشحوم التشحيم المصنعة باستعمال أربعة أنواع من اكسيد الحديد النانونية كمحفزات:**

تمثل الأطياف الموضحة في الشكل III.13 للأشعة تحت الحمراء لشحوم التشحيم المخلقة بتحفيز اكاسيد الحديد النانوية. يظهر من خلال هذا الشكل ظهور نفس المنحنى في كل الحالات مع تباين في مساحات قمم المجموعات الوظيفية حيث نلاحظ ما يلي:

- **مجموعات الهيدروكسيد OH (3200-3500) سم $^{-1}$:**

نلاحظ اختلاف وتباين في مساحات قمم مجموعة الهيدروكسيد في منحنيات عينات شحوم التشحيم. حيث يظهر من خلال الشكل ان مساحة هاته القمة تظهر الاوسع في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح يليه العرعر ثم الاكليل على الترتيب. اما بالنسبة لمنحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة كانت مساحته شبه منعدمة دليل على احتوائه على نسبة منخفضة جدا من الرطوبة مقارنة بباقي الشحوم.

- **روابط C–H (2800–3000) سم$^{-1}$:**

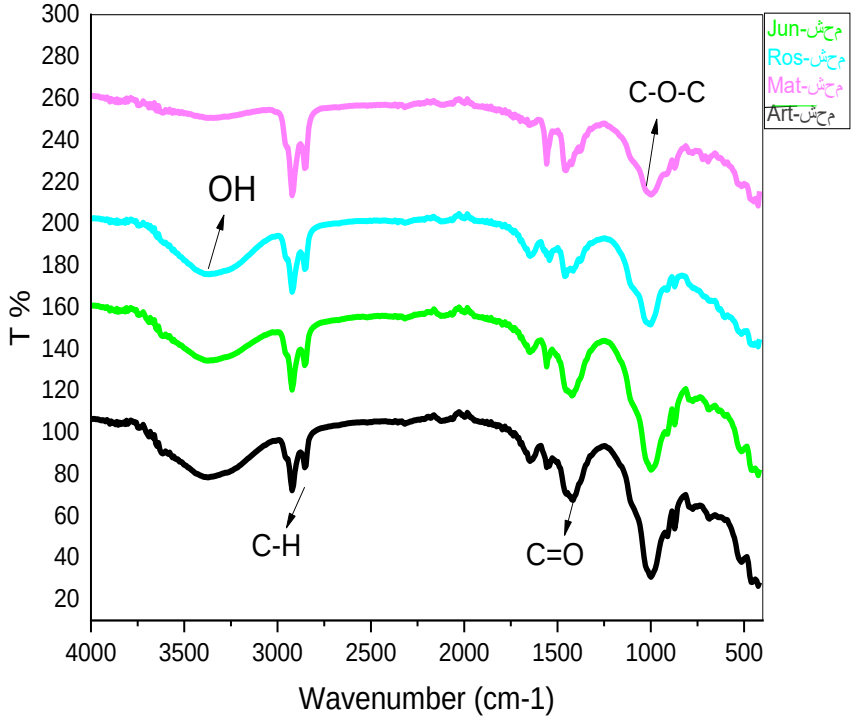
نلاحظ تغير وتباين في مساحات هاته القمم في منحنيات شحوم التشحيم. حيث يظهر من خلال الشكل المساحة تغير واضح في هاته القمة من منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح لأخذها اصغر مساحة يليه كل من الاكليل ثم العرعر على الترتيب. بينما منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة اظهر المساحة الأكبر من بينهم. هاته الرابطة تعبر عن شحم التشحيم. حيث ان كلما زادت مساحتها في المنحنى زادت جودة شحم التشحيم.

- **مجموعاتC=O (1600-1700) سم:$^{-1}$**

نلاحظ اختلاف في مساحات القمم لمجموعة الكربونيل في منحنيات شحوم التشحيم. حيث يظهر من خلال الشكل ان مساحة هاته القمة هي الاصغر في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل يليها العرعرثم الشيح على الترتيب. بينما نلاحظ ظهور مساحة بارزة مميزة لشحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة. هذا دليل على ان شحم التشحيم تشكل عند استخدام أكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة بجودة أفضل من باقي النباتات.

- روابط C–O–C (1000–1300) سم$^{-1}$:

نلاحظ وجود تغيرات واضحة في مساحات هاته القمم في منحنيات شحوم التشحيم. حيث يظهر من خلال الشكل ان مساحة هاته القمة هي الاوسع في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح ثم العرعر بالمقابل تظهر مساحات متوسطة في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل ثم الجعدة على الترتيب. هطا دليل على ان بقايا الزيت اقل في شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكاسيد الحديد المخلقة بوساطة الاكليل والجعدة.



الشكل III.13. اطياف الاشعة تحت الحمراء لشحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوي

الاستنتاج:

يُشير تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء إلى أن إضافة اكسيد الحديد النانونية كمحفزات لها دور كبير في ضبط وتقليل الرطوبة في شحم التشحيم كما هو ملاحظ من خلال مساحات قمم مجموعات الهيدروكسيد حيث ابدى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة أكثر نجاعة في مقاومة الرطوبة يليه شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل ثم العرعر ثم الشيح على الترتيب.

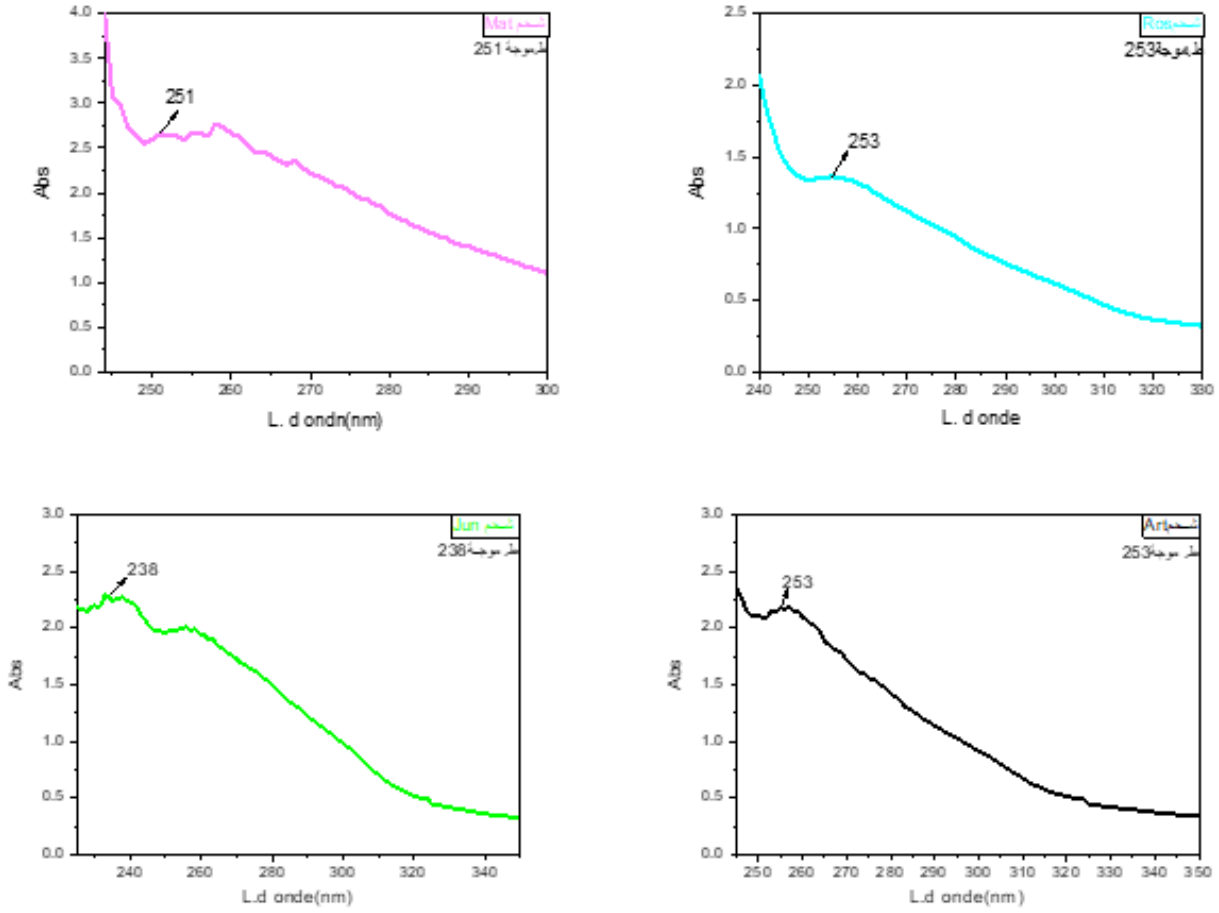
- **تحليل ومقارنة أطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV) لشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوي:**

يوضح الشكل 14.III تحليل طيفي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية لعينات شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز أربعة أنواع من أكسيد الحديد النانوي المخلقة بوساطة نباتات العرعر، الشيح، الجعدة، والإكليل. اظهرت النتائج الموضحة في الجدول التالي ان استخدام اكاسيد الحديد النانوية سبب إزاحة في الطول المودي الاقصى لعينات شحم التشحيم.

الجدول III.6: الطول الموجي الاقصى للامتصاص لكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز انواع من اكسيد الحديد النانوي وشحم التشحيم التجاري

المادة	ذروة الامتصاص λ_{max}(nm)
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الجعدة	251
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الاكليل	253
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الشيح	253
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي العرعر	238
شحم التشحيم التجاري	252

اظهرت النتائج أن شحم التشحيم المُحضَّر باستخدام أكسيد الحديد النانوي كمحفز لم يُحدث تغيرًا ملحوظًا في قيمة الامتصاص العظمى (λ_{max}) لثلاثة محفزات المخلقة بوساطة الجعدة، الشيح، والإكليل، مقارنةً بشحم تجاري ذي λ_{max} تبلغ 252 نانومتر. ويُعزى ذلك إلى أن أكسيد الحديد النانوي لم يؤثر بفعالية على البنية الإلكترونية للمركبات الفعالة ضمن تلك المستخلصات. في المقابل، أدى استخدام نانو العرعر كمحفز إلى حدوث إزاحة في قيمة λ_{max}، غير أن هذه الإزاحة بقيت ضمن النطاق الطيفي الخاص بشحوم التشحيم (320/200 نانومتر) .



الشكل III.14. اطياف الاشعة فوق البنفسجية لشحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي

الاستنتاج:

تشير نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية أن شحوم التشحيم المصنعة باستخدام أكسيد الحديد النانوي بوساطة مستخلصات نباتية لم تُحدث تغيّرًا جذريًا في قيمة الامتصاص العظمى (λ_{max})، حيث تراوحت القيم بين 238 و253 نانومتر، وهي قريبة من قيمة الشحم التجاري (252 نانومتر). يدل هذا على أن أكسيد الحديد النانوي لم يؤثر سلبًا على الاستقرار الإلكتروني للمركبات الفعالة في الوسط. ومع ذلك، فإن تسجيل انزياح طفيف في λ_{max} في حالة بعض المستخلصات النباتية مثل العرعر يعكس تأثيرًا نسبيًا لهذه المستخلصات

على طبيعة الروابط والتوزيع الإلكتروني داخل التركيبة. تشير هذه النتائج إلى أن التحفيز الحيوي بأكسيد الحديد لم يُحدث تشوهًا في البنية البنيوية لجزيئات الشحم، مما يدل على توافق جيد بين المكونات.

- **الاستنتاج العام من التحليل الطيفي (UV و FTIR):**

تُظهر نتائج التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية ثبات البنية الإلكترونية للمركبات الفعالة في شحم التشحيم المحضّر، في حين يكشف تحليل الأشعة تحت الحمراء FTIR عن تفاعلات كيميائية جديدة بين أكسيد الحديد النانوي والمركبات النشطة في الوسط، مما يعزز تشكيل روابط قادرة على تقليل الرطوبة. هذا التكامل بين التحليلين يؤكد أن أكسيد الحديد النانوي المحضّر بوساطة مستخلصات نباتية أدى دورًا مزدوجًا: حافظ على الاستقرار البنيوي الإلكتروني من جهة، وساهم في تحسين الأداء الوظيفي عبر تقليل محتوى الرطوبة وزيادة مقاومة الظروف الخارجية من جهة أخرى. وعليه، فإن دمج التحليلين يؤكد فعالية النظام التحفيزي واستدامته.

III.3.3.3. تخليق شحم التشحيم بتحفيز أربعة أنواع من أكاسيد الحديد النانوية واضافة مضادات الاكسدة BHAوBHT :

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير شحم التشحيم باستخدام أربعة أنواع من أكاسيد الحديد النانوية كمحفزات، مع إضافة مضادات الأكسدة BHA وBHT، وذلك من أجل دراسة تأثير هذه المضادات في وجود أكاسيد الحديد النانوية على خصائص شحم التشحيم المصنع. وقد تم تقييم هذه الخصائص من خلال تحليل أطياف الامتصاص في المجالين تحت الأحمر (FTIR) وفوق البنفسجي (UV)، ومقارنتها.

تحليل ومقارنة الأطياف للأشعة فوق البنفسجية (UV) لشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز أكاسيد الحديد النانوية مضاف اليها مضادات الاكسدة BHAوBHT:

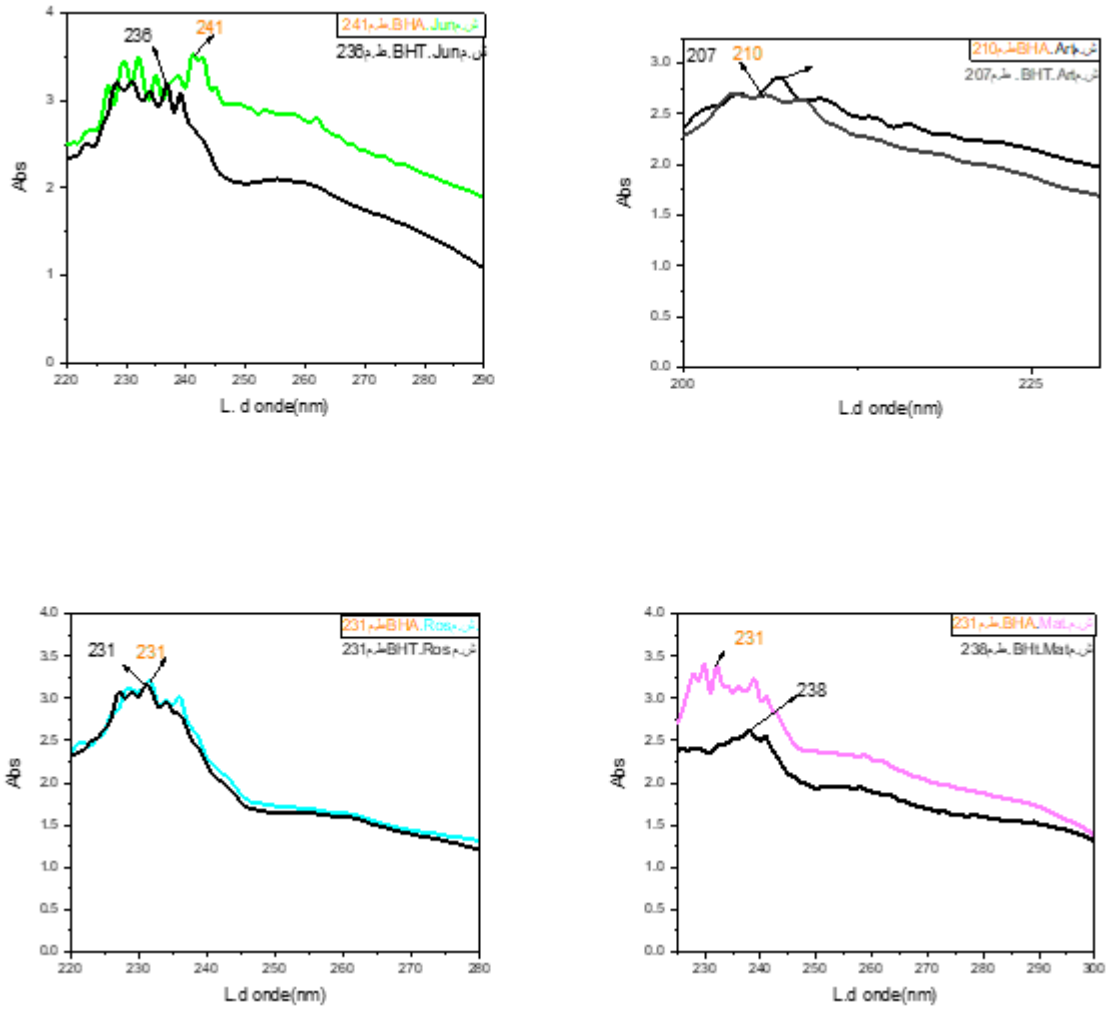
أُجري تحليل طيف الامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية (UV) لعينات شحم التشحيم المصنعة بتحفيز أربعة أنواع من أكسيد الحديد النانوية، وذلك قبل وبعد إضافة مضادات الأكسدة BHA وBHT. وكما يظهر في الشكل 15.III، فقد سُجّلت تغيرات ملحوظة في أطوال الموجات القصوى وامتصاصية العينات .حيث أظهرت نتائج التحليل الموضحة في الجدول التالي ان إضافة مضادات الأكسدة BHAوBHTادت إلى انزياح في ذروة الامتصاص نحو أطوال موجية أقصر لشحم التشحيم المحفزة بأنواع أكسيد الحديد المختلفة. يختلف مقدار هذا الانزياح تبعًا لنوع المحفز ومضاد الأكسدة المستخدم حيث نلاحظ ان:

الجدول 7.III: الطول الموجي الاقصى للامتصاص قبل وبعد اضافة المضادات الاكسدة لشحم التشحيم المصنع بتحفيز انواع من اكسيد الحديد النانوية

نوع المحفز/أكسيد الحديد المخلق بوساطة	ذروة الامتصاص قبل اضافةBHT/BHA	ذروة امتصاص بعد اضافة BHA	ذروة الامتصاص بعد اضافة BHT
الجعدة	251	231	238
الاكليل	253	231	231
الشيح	253	210	207
العرعر	238	241	236

- محفز أكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح: أظهر أكبر انزياح عند إضافة كل من BHA وBHT، مما يشير إلى تفاعل قوي بين مضادات الأكسدة وأكسيد الحديد النانوي المخلق بوساطة هاته النبتة.

- محفز أكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة: أظهر انزياحًا متوسطًا، وكان الانزياح أكبر قليلًا في وجود BHA.
- محفز أكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل: أظهر انزياحًا ملحوظًا، وكان متساويًا تقريبًا في الحالتين عند اضافة كل من BHA و BHT.
- محفز أكسيد الحديد المخلق بوساطة العرعر: كان أكثر ثباتا واعطى تحسنا طفيفا مع BHA وأظهر انزياحًا أقل حدة مع BHT مقارنة بالأنواع الاخرى.



الشكل 15.III اطياف الاشعة فوق البنفسجية للشحم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد النانوي مع اضافة مضادات الاكسدة

الاستنتاج:

من خلال تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية ومقارنة ذروة الامتصاص للعينات، يمكن القول إن التفاعل بين مضادات الأكسدة ومحفزات أكسيد الحديد النانوية يختلف باختلاف مصدر النبات الوسيط المستخدم في تخليق المحفز.

- **تحليل ومقارنة الاطياف الاشعة تحت الحمراء FTIR لشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز أربعة أنواع من أكاسيد الحديد النانوية مضاف اليها مضادات الاكسدةBHT/BHA :**

يظهر الشكل 16.III.منحنيات تحليل FTIR لعينات شحوم التشحيم المخلقة بتحفيز اكاسيد الحديد النانوية المخلقة بوساطة الشيح، الجعدة، العرعر، إكليل الجبل بعد إضافة مضادات الأكسدة BHA وBHT. حيث أظهرت النتائج تغيرات في نسبة الرطوبة داخل شحم التشحيم من خلال تغير مساحات وقمم المجموعات الوظيفية كما يلي:

- **مجموعاتOH (3200-3500) سم$^{-1}$:**

نلاحظ ان هناك تأثيرا بارزا عند اضافة مضادات الاكسدة على الرطوبة في شحم التشحيم حيث انفي منحنى شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة تغيرت شدة الامتصاص واكتسبت رطوبة اعلى عما سبق مما يدل على ان هنالك تأثيرا واضحا لمضادات الاكسدة على الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة في كلتا الحالتين BHA/BHT. بينما يوجد تحسن في شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بوساطة العرعر منخلال نقص نسبة الرطوبة فيه BHA/BHT. نفس الملاحظة لشحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل مع ظهور فعالية أكبر لBHT . قد يفسر هذا بأنBHT و BHA قاما بتثبيط التفاعلات التأكسدية المرتبطة بالرطوبة من خلال تعطيل الجذور الحرة وتقليل التفاعلات

التي تؤدي الى امتصاص الماء داخل بنية شحم التشحيم. كما يحتمل وجود تأزر بين BHT والمركبات الكيميائية الفعالة في مستخلص الاكليل. أخيرا نلاحظ ان الرطوبة في شحم التشحيم المصنع بتحفيز أكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح نقصت أكثر من كل العينات وفي الحالتين في وجودBHA/BHT.

- **روابط C–H(3000–2800) سم$^{-1}$:**

نلاحظ تغيرات في جميع العينات الاربع حيث ظهرت قمم متوسطة المساحات لكل من شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بوساطة الجعدة والعرعر والشيح عما سبق في كلا الحالتينBHA/BHT ولكن القمة الاكثر اتساعا كانت من نصيب شحم التشحيم المخلق بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل. قد يدل هذا على تحسن جودة شحم التشحيم المحفز بنانوي الاكليل أفضل من العينات الأخرى.

- **مجموعات C=O (1700–1600) سم$^{-1}$:**

نلاحظ اختلاف لشحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح عن باقي العينات من حيث حدة مساحة هاته القمة في الحالتين BHA/BHT يليه شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بواسطة العرعر. في حين انشحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بواسطة الجعدة والإكليل اخذا نفس الشكل تقريبا في كلا الحالتين.

- **روابط. C–O–C (1300–1000) سم$^{-1}$:**

نلاحظ سطوع واضح لي مساحات هاته القمة في منحى شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بواسطة الشيح في هذه المنطقة لأخذه اكبر مساحة في الحالتين مع اختلاف طفيف في BHT. يليه كل من شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بواسطة العرعرفي BHA بينما في BHT اقل مساحة.الملاحظة

المهمة هي انه كان هنالك شبه اختفاء لمساحة قمة شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد المخلق بوساطة الاكليل في BHT اما الجعدة كانت متوسطة في الحالتين.

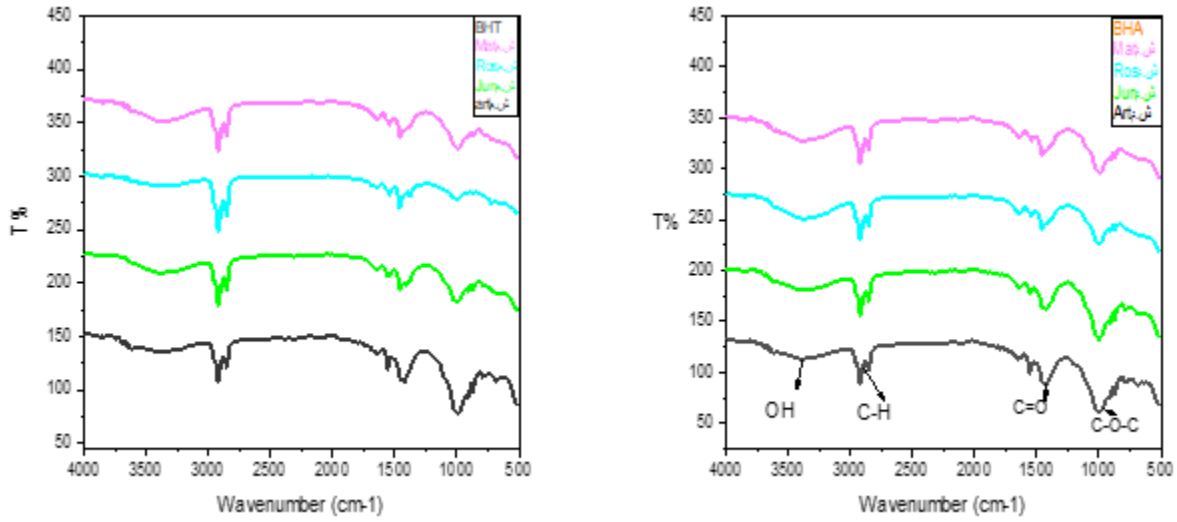
الجدول III.8: تأثيرBHT على تحسين نسبة الرطوبة في شحم التشحيم المصنع بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانوية بوساطة النباتات

النبتة الوسيطة	النشاط التأكسدي	المحفز	تحسن الرطوبة في شحم التشحيم
الاكليل	358.34± 1.46	ROS–FeNPs	جيدة
الجعدة	181.45± 0.80	MAT–FeNPs	اقل من متوسط
العرعر	228.15± 1.12	JUN–FeNPs	متوسط
الشيح	249.56± 0.86	ARM–FeNPs	جيدة

الجدول III. 9: تأثيرBHA على تحسين نسبة الرطوبة في شحم التشحيم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانوية بوساطة النباتات

النبتة الوسيطة	النشاط التأكسدي	المحفز	تحسن الرطوبة في شحم التشحيم
الاكليل	358.34± 1.46	ROS–FeNPs	جيدة
الجعدة	181.45± 0.80	MAT–FeNPs	اقل من متوسط
العرعر	228.15± 1.12	JUN–FeNPs	متوسط
الشيح	249.56± 0.86	ARM–FeNPs	جيدة

نلاحظ ان مقاومة الرطوبة لجميع شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوية بوساطة أربع نباتات تختلف باختلاف النبتة الوسيطة. حيث ان شحم التشحيم المخلق بتحفيز أكسيد الحديد المصنع بوساطة النبتة التي تملك نشاط اكسدة عالي (الاكليل) كانت مقاومة هذا الشحم للرطوبة اقوى وكلما نقص النشاط التأكسدي للنبتة زادت معه نسبة الرطوبة في الشحم في وجود BHA وBHT كما هو ملاحظ في الجدولين 8.III و 9.III.



الشكل 16.III: اطياف الاشعة تحت الحمراء لشحم التشحيم المصنع بتحفيز اربعة انواع مناكاسيد الحديد النانوية مع اضافة مضادات الاكسدة

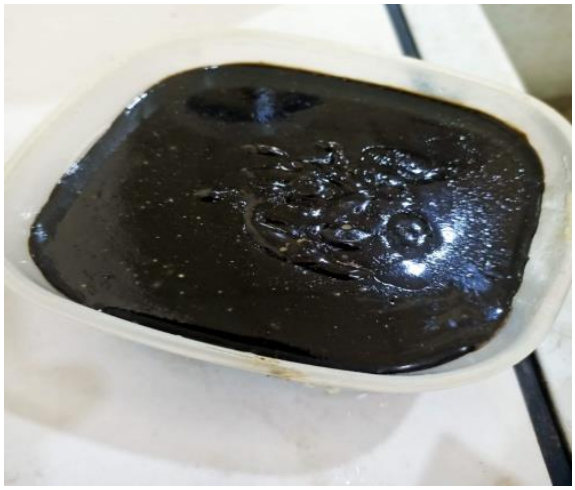
الاستنتاج:

يُظهر طيف FTIR أن هنالك تفاعلات كيميائية حدثت بين محفزات أكسيد الحديد النانوية مع مضادات الاكسدة BHA وBHT في كل الحالات لكن بشدة متفاوتة مما اثرت على أدائها التحفيزي بين مقاومة الاكسدة ومقاومة الرطوبة اثناء صناعة شحم التشحيم.النبتة الوسيطة التي تملك نشاط اكسدة اقوى تساعد في مقاومة الرطوبة أكثر مع مضادات الاكسدة BHA وBHT.

4.III. تقييم توافق عينات شحم التشحيم مع المواصفات القياسية الدولية

1.4.III. الخصائص الفيزيائية والمظهر:

سجل شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكاسيد الحديد النانوية مظهراً متجانساً وأملساً بدون تكتلات، مما يشير إلى نجاح عملية الاستحلاب وتجانس المكونات كما هو موضح في الشكل 17.III يعتبر اللون البني الفاتح ملائماً لهذا النوع من الشحوم وليس له تأثير سلبي على الأداء الوظيفي.



الشكل III. 17: صورة شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوية

1.1.4.III. حساب الكتلة الحجمية للشحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوية :

يظهر الجدول 10.III الكتلة الحجمية لمختلف عينات الشحم المصنع. حيث نلاحظ ان الكتلة الحجمية كانت في النطاق الطبيعي لشحم التشحيم (0.95 غ/مل) بغض النظر عن نوع المحفز. يشير هذا الى ان المحفزات تعمل على تسريع التفاعل وتحقيق العائد دون تغيير في الخصائص الفزيائية لشحم التشحيم.

الجدول III.10: تاثير نوع محفز اكسيد الحديد النانوي على الكتلة الحجمية للشحم المصنع

نوع المحفز أكسيد الحديد/	كتلة الشحم غ	حجم الشحم مل	كتلة الحجمية غ/مل
الجعدة	30	31.5	0.95
اكليل	23	23.25	0.96
العرعر	50	52.63	0.95
شيح	25	25.77	0.97

III.2.4. الثبات الحراري:

تظهر نتائج اختبار نقطة التقطير قيمة مرتفعة (200°م)، وهي أعلى من الحد الأدنى المقبول (180°م)، مما يؤكد قدرة شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكاسيد الحديد النانوية على العمل في بيئات ذات درجات حرارة مرتفعة دون تدهور لخصائصه. كما أن قيمة الاختراقية (265) تضع المنتج في فئة NLGI 2، وهي الفئة الأكثر استخداماً في التطبيقات الصناعية العامة.

III.1.2.4. تحليل ومقارنة اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية قبل وبعد التعرض للحرارة200°م:

يعرضالشكل III.18.. اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية قبل وبعد التعرض للحرارة200°م بهدف تقييم استقرارها الحراري والتغيرات في البنية الكيميائية. حيث يظهر من خلال هذا المنحنيات ان هناك تغيرات طرأت في امتصاصية المجموعات الوظيفية التالية:

- **..مجموعات الهيدروكسيدOH (3500-3200) سم$^{-1}$:**

- **قبل التسخين:** جميع منحنيات شحم التشحيم المصنعة بمحفزات اكاسيد الحديد النانونية بوساطة الجعدة، الإكليل، العرعر، والشيح أظهرت قمم واضحة في هذا النطاق لكن بمساحات قمم مختلفة. نلاحظ ان مساحة هاته القمة كانت الاوسع في المنحنى الخاص بشحم التشحيم المصنع بمحفز اكسيد الحديد بوساطة الشيح ثم العرعر ثم الاكليل بينما شحم التشحيم المصنع بمحفز اكسيد الحديد بوساطة الجعدة كان أصغرهم مساحة دليل على مقاومته الاكبر للرطوبة.
- **بعد التسخين:** نلاحظ انخفاض ملحوظ في مساحات هاته القمم، خاصة في منحنيات شحوم التشحيم المدعمة بمحفزات اكاسيد الحديد النانونية بوساطة الشيح والعرعر والاكليل، مما يدل على تحلل جزئي أو تأكسد هذه المجموعات. أما منحنى شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد النانوي بوساطة الجعدة فقد حافظ على القمة بشكل نسبي، ما يعكس ثباتًا حراريًا أعلى.

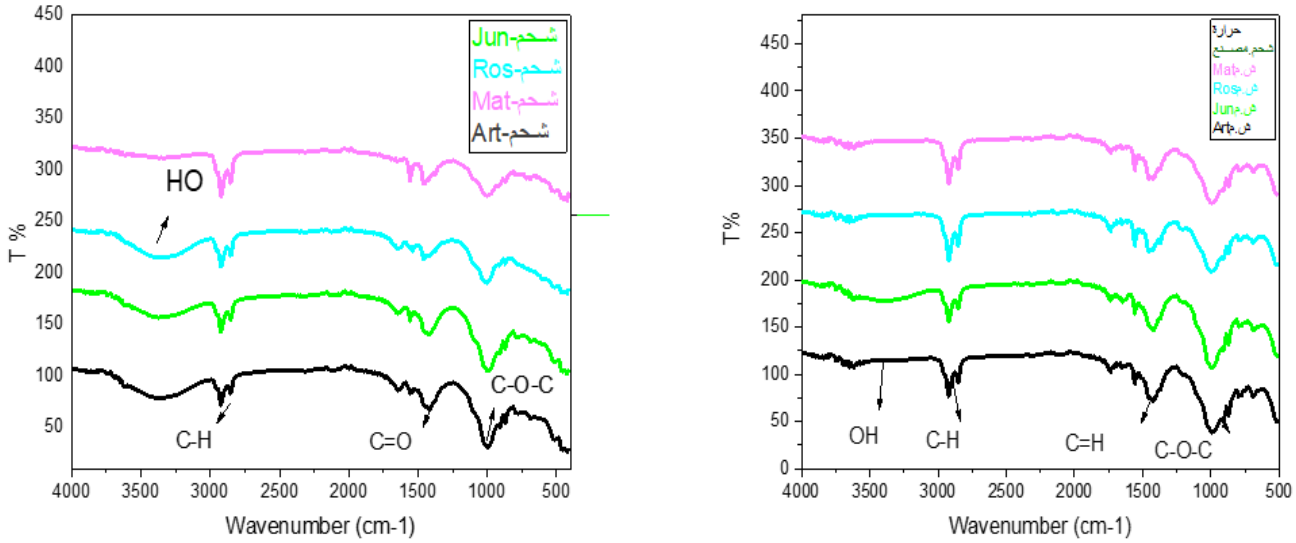
- **روابط C–H (2800–3000) سم$^{-1}$:**
  - **قبل التسخين:** تظهر قمم حادة في جميع النماذج المحفزة بأكاسيد الحديد النانوية.
  - **بعد التسخين:** نلاحظ انخفاض في حدة القمة خاصة في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد المخلق بوساطة الشيح، ما يدل على التحلل في السلاسل الهيدروكربونية، بينما احتفظت باقي المنحنيات بقمة واضحة.
- **مجموعات الكربونيل C=O (1600–1700) سم$^{-1}$:**
  - **قبل التسخين:** نلاحظ قمة مميزة في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوي بواسطة الشيح، وأقل وضوحًا في بقية المنحنيات.

- **بعد التسخين:** نلاحظ ثبات لجميع مساحات القمم لكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح والاكليل والعرعر. بالمقابل، هنالك تغير طفيف في منحى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة حيث تقلصت مساحته قليلا في هاته القمة.

- **قبل التسخين:** نلاحظ وجود تغيرات في مساحات هاته القمم في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح والعرعر حيث يظهران مساحة أكبر من شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الاكليل والجعدة على الترتيب.

- **بعد التسخين:** نلاحظ استمرار وجود هذه القمة في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوي بواسطة الجعدة والاكليل، بينما تراجعت في الشحوم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح والعرعر على الترتيب، مما يشير إلى مقاومة الشحم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة والاكليل لتفكك الروابط الاسترية.

- **روابط C–O–C (1000–1300) سم$^{-1}$:**



الشكل III.18. اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية قبل وبعد التعرض للحرارة

الاستنتاج:

يتضح من خلال المقارنة بين طيف FTIR قبل وبعد التسخين أن شحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد النانوي بواسطة الجعدة هو الأكثر مقاومة للتغيرات الحرارية، حيث حافظ على معظم الروابط الوظيفية بعد التسخين، خاصة مجموعات OH وC–H وC–O–C. بالمقابل، أظهرت الشحوم المصنعة الأخرى، وخاصة شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح، تحسنا واضحًا في التركيب الكيميائي بعد المعالجة الحرارية. بالتالي، يمكن التأكيد أن المحفز اكسيد الحديد النانوي بوساطة الجعدة يوفر أعلى درجة من الاستقرار الكيميائي والحراري للشحم، مع التحسين من شروط التركيب الكيمائي لباقي النماذج.

أظهرت الاختبارات ثباتاً ممتازاً في قوام الشحم بعد تعرضه لدورات التسخين، حيث لم تُسجل تغييرات ملحوظة في الخصائص، وهو ما يتوافق مع المعايير المرجعية التي تسمح بتغير لا يتجاوز 15%. هذا يعزز من موثوقية المنتج وقدرته على الاحتفاظ بخصائصه الوظيفية في ظروف التشغيل المتغيرة.

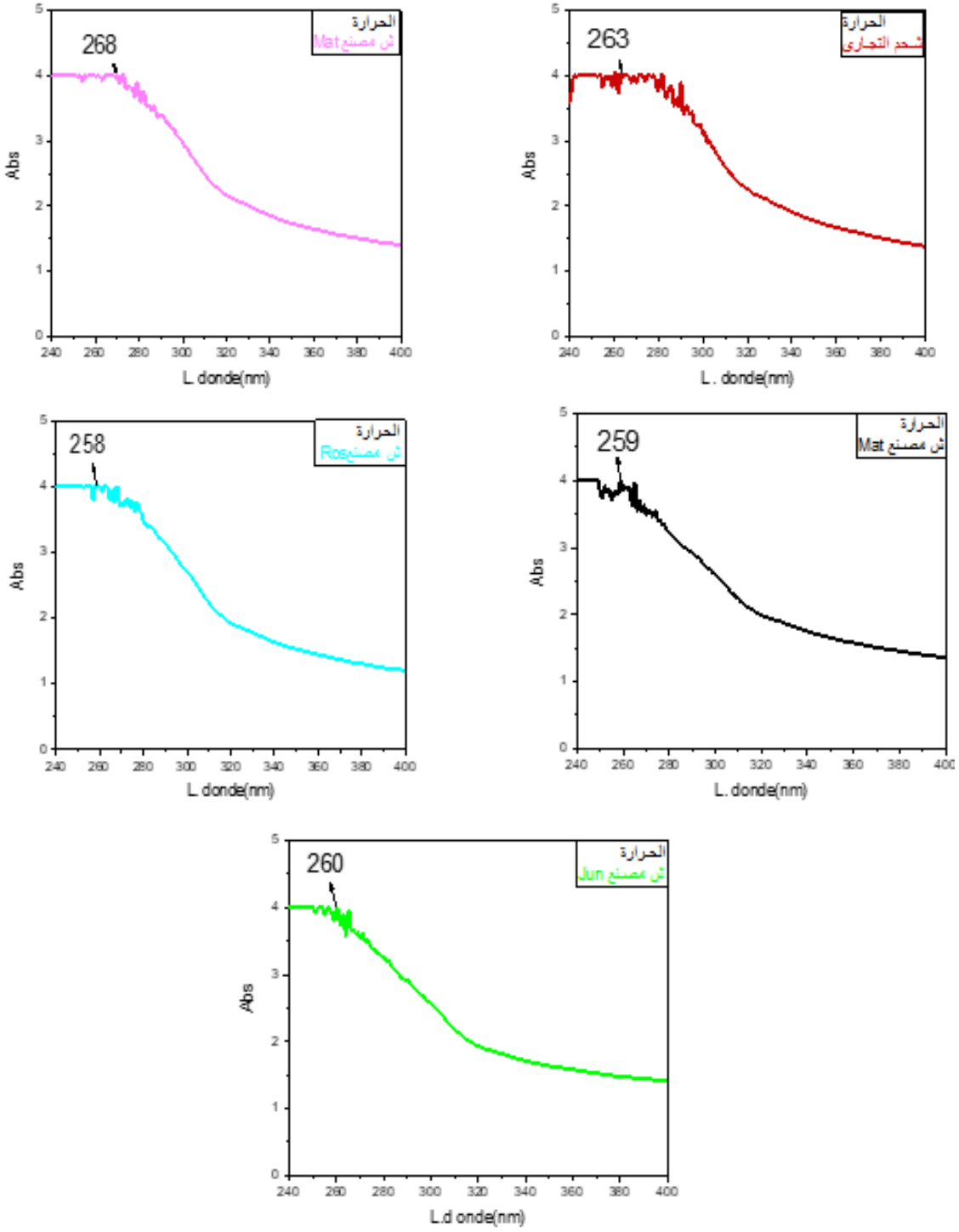
III.2.2.4. تحليل ومقارنة لأطياف الاشعة فوق البنفسجية UV لعينات الشحوم المصنعة بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد التعرض للحرارة:

أُجري تحليل طيف الامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية (UV) لعينات شحم التشحيم المصنعة بتحفيز أربعة أنواع من أكسيد الحديد النانوي والشحم التجاري، وذلك بعد التعرض لدرجة حرارة عالية وكما يظهر في الشكل III.19. ، فقد سُجّلت تغيرات في أطوال الموجات القصوى وامتصاصية العينات .حيث أظهرت نتائج التحليل كما هو موضح في الجدول III.11.

الجدول III.11: الطول الموجي الاقصى للامتصاص لكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز عدة انواع من اكسيد الحديد النانوي وشحم التشحيم التجاري بعد التعرض لدرجة حرارة مرتفعة200 ^{0}م

المادة	ذروة الامتصاصλ_{ma}(نانومتر)
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الجعدة	268
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الاكليل	258
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الشيح	259
شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي العرعر	260
شحم التشحيم التجاري	263

أظهرت أطياف الأشعة فوق البنفسجية لعينات الشحم المصنع بتحفيز نانوي بعد التسخين تحولات واضحة في أطوال الموجات العظمى للامتصاص (λ_{max}).حيث تراوحت بين 258 و 268 مقارنة بالقيمة المرجعية للشحم التجاري بلغت سابقا قبل التسخين 253 نانومتر. في شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الجعدة انتقلت من 251 إلى 268 نانومتر، وهي أكبر إزاحة مسجلة بين العينات، ولكنها بقيت ضمن المجال الطبيعي للامتصاص، دون أن تُظهر علامات اضطراب في التركيبة. بينما في شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الشيح سجلت تحولًا طفيفًا من 253 إلى 259 نانومتر. كذلك في شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي الإكليل أظهرت تغيرًا من 253 إلى 258 نانومتر،ما يعكس تحسنا جيدًا لخصائصه بعد التسخين بسبب فقدان واضح للرطوبة. أخيرا في شحم التشحيم المصنع بتحفيز نانوي العرعر سجلت تحولًا من 238 إلى 260 نانومتر، وهو تغير كبير نسبيًا، وقد يُعزى إلى اضطراب أكثر وضوحًا في البنية بعد التسخين. رغم دخولها ضمن النطاق النموذجي للشحم، إلا أن التغير الكبير نسبيًا قد يشير إلى مقاومة أقل للتغيرات الحرارية.



الشكل III.19: أطياف الاشعة فوق البنفسجية UV لعينات شحوم مصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد التعرض للحرارة

الاستنتاج:

اظهرت نتائج تحليل أطياف الأشعة فوق البنفسجية لعينات الشحم المصنع بتحفيز نانوي، بعد تعريضها للحرارة، أن جميع العينات بقيت ضمن نطاق الامتصاص النموذجي للشحوم (200–320 نانومتر)، رغم التغيرات التي طرأت على أطوال الموجات العظمى للامتصاص (λ_{max}).ويُعد هذا الثبات النسبي في المجال الطيفي مؤشرًا واضحًا على احتفاظ العينات ببنيتها الإلكترونية الأساسية واستقرارها الكيميائي بعد التسخين.

كذلك، أظهرت عينة الشحم التجاري المستخدمة كمادة مرجعية تغيرًا من 253 إلى 263 نانومتر بعد التسخين، مما يؤكد أن حدوث تغير طفيف في λ_{max} أمر متوقع وطبيعي تحت تأثير الحرارة، دون أن يخرج المنتج عن وظيفته أو خصائصه البصرية الأساسية. وبالتالي، فإن بقاء العينات المدروسة ضمن نفس المجال، كما هو الحال مع الشحم التجاري، يُعد دليلاً إضافيًا على كفاءتها ومقاومتها الحرارية.

III.3.2.4. معاينة الاستقرار الكيميائي ومقاومة البيئة:

أظهرت نتائج اختبار فصل الزيت للشحم المصنع عند100^{0}م كما هي موضحة في الجدول –12 التالي ان أشحم التشحيم المحفز بأكسيد الحديد النانوي بوساطة الجعدة والاكليل أفضل أداء من حيث أقل نسبة فصل للزيت لكلاهما (4.6%)، مما يعكس ثباتًا حراريًا عاليًا. وسجل كل من شحم المحفز بأكسيد الحديد النانوي بواسطة العرعر نسبة فصل زيت (4.9%). أما الشحم المحفز بأكسيد الحديد النانوي بواسطة الشيح فقد أظهرت أعلى نسبة فصل للزيت من بينهم(5%).

إذا يمكننا استنتاج ان نسبة الزيت المفصول بالتسخين في جميع الشحوم المحضرة لم تتجاوز المجال الدولي المحدد ما يحقق نجاعته على استقراره الكيميائي.

الجدول 12.III: كمية الزيت المنفصل للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع اكاسيد الحديد النانوية بعد التسخين

نوع المحفز أكسيد الحديد/	كتلة شحم التشحيم المصنع قبل التسخين	كتلة شحم التشحيم المصنع بعد التسخين	حجم زيت منفصل 100درجة مئوية (%≤5الحجم)
الجعدة	30غ	20غ	4.6%
اكليل	23غ	13غ	4.6%
شيح	25غ	15غ	5%
العرعر	50غ	40غ	4.9%

III.4.3. دراسة ثبات خصائص شحم التشحيم بعد غمرها بالماء المالح

III.4.3.1. تحليل ومقارنة لأطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الشحوم مصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد اختبار الغمر في الماء المالح لثلاثة ايام

يظهر الشكل 20.III. اطياف الأشعة تحت الحمراء الشحوم المصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع مضادات الأكسدة (BHT،BHA) وبدونها. يظهر من خلال هذا الشكل انشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانونية بدون مضادات اكسدة تعرضت لتغيرات كيميائية واضحة بعد عملية الغمر بالماء المالح ولكن بنسب متفاوتة. اما شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوية في وجود مضادات اكسدة اظهرت تحسنا وثباتا في تركيبتها مما قلل منضرر التأكسد والتآكل بسبب الماء المالح. لاحظنا هذا من خلال التغيرات التي طرأت في المجموعات الوظيفية حيث:

- **مجموعات OH (3200-3500) سم$^{-1}$**:

نلاحظ وجود عدة تغيرات حدثت في مساحات هاته القمم في جميع الشحوم: حيث ان في منحى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الجعدة بدون مضادات الاكسدة اظهر فعالية جيدة لمقاومة

الرطوبة لاكتسابه مساحة صغيرة كما هو الحال ايضا في وجود BHT. اما مع BHA لاحظنا اتساع مساحة هاته القمة مما يدل على اكتسابها لرطوبة اعلى من قبل. أما بالنسبة لمنحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الشيح يظهر الاوسع مساحة بدون مضادات اكسدة يليه كل من العرعر ثم الاكليل على الترتيب وهو دليل على اكتسابهم جميعا للرطوبة وبتفاوت. لكن في وجود مضادات اكسدة تغيرت المساحات للأصغر. حيث ان منحنى شحم التشحيم بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الاكليل اخذ التغير الاكبر فيBHT لانخفاض مساحة هاته القمة مع تغير بسيط فبوجود BHA. وايضا منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح لاحظنا فعالية مضادات الاكسدة في كلا الحالتين حيث أدى وجودها الى انزياح مساحة هاته القمم بالنقصان يليه الشحم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر الذي كان له انزياحا بنسبة اقل منهم.

- **روابط C-H (2800-3000) سم$^{-1}$:**

نلاحظ اختلاف وتباين في مساحات هاته القمم في كل العينات. حيث ان في منحنى شحم تشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح شاهدنا انزياح ونقصان كبير في مساحتها في غياب مضادات اكسدة يليها كل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر ثم الاكليل بينما شحم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة كان الاقل انزياح حيث حافظ على قمته الاوسع من بينهم جميعا. لكن في وجود مضادات الاكسدة في جميع الشحوم المحفزة وفي كلا الحالتين BHA/BHT كانت هناك تغيرات ملحوظة لمساحات هاته القمم حيث ان في منحنى شحم التشحيم بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الاكليل لوحظ اتساع كبير لهاته القمة يليه بأقل شحم التشحيم بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة العرعر ثم الشيح. بينما في منحنى شحم التشحيم بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الجعدة بقيت مساحة القمة محافظة على ثباتها قبل وبعد اضافة مضادات الاكسدة.

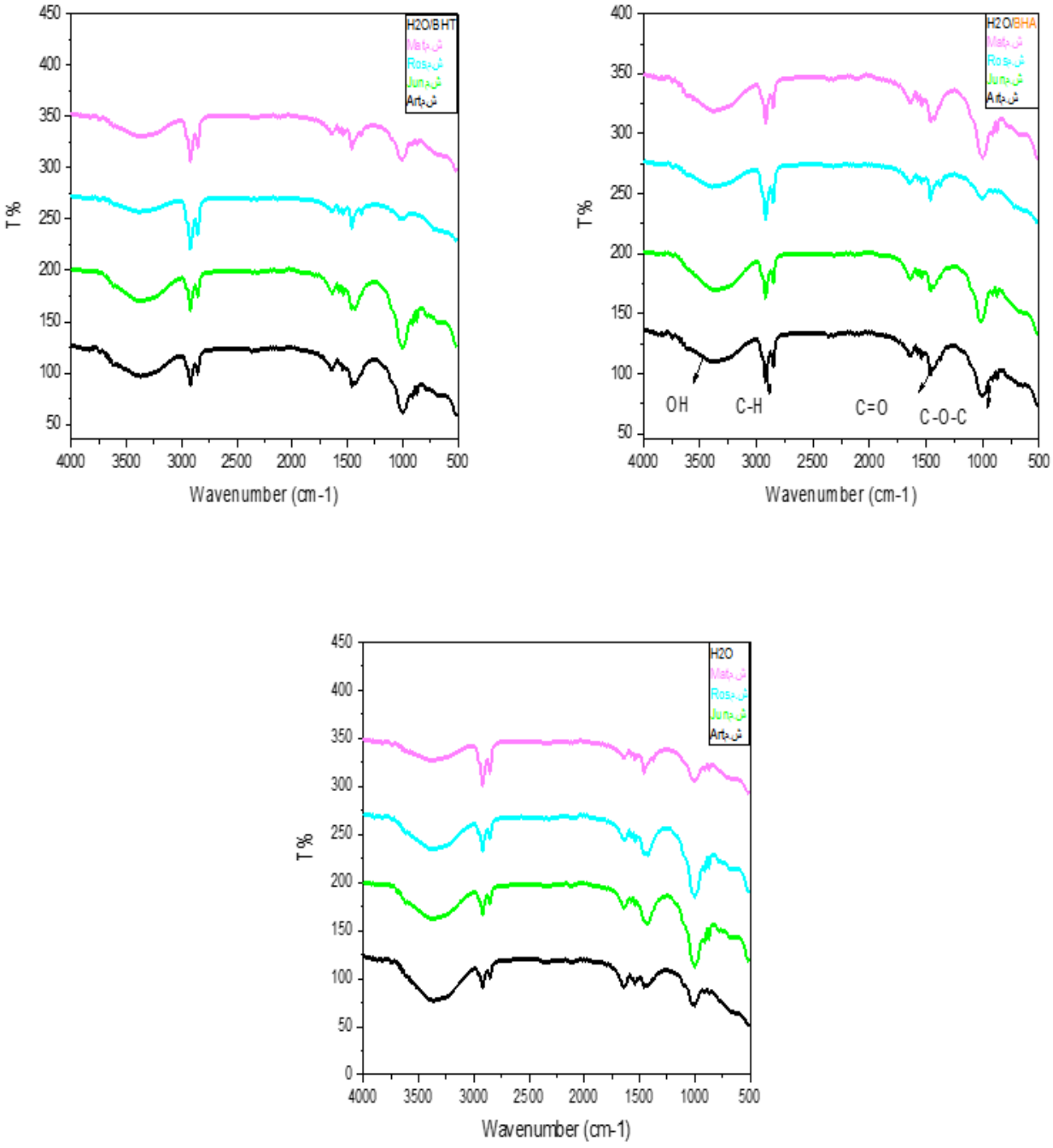
- **مجموعات C=O (1600-1700) سم$^{-1}$:**

نلاحظ وجود تغيرات ملحوظة في مساحات هاته القمم . حيث ان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح كانت القمة شبه مختفية تماما في غياب مضادات الاكسدة يليها شحم تشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة كانت مساحته صغيرة جدا بمقارنتها بشحم تشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الاكليل والعرعر كانا الأكبر مساحة من بينهم جميعا. في وجود مضادات الاكسدة نلاحظ عودة ظهور مساحات هاته القمم في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح في كلا حالتين BHA/BHT وفي BHA اشحم تشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة وبنسبة اقل في BHT . بالمقابل نلاحظ نقصان كبير لمساحة هاتيه القمة في منحى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة اكليل وبأقل نقصان للشحم المصنع والمحفز بأكسيد الحديد بواسطة العرعر في كلا الحالتين.

- **روابط C-O-C (1000-1300) سم$^{-1}$:**

نلاحظ اختلاف وتباين في مساحات هاته القمم. حيث ان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح والجعدة لاحظنا انزياح ونقصان ايضا في مساحتهم لهاتيه القمة في غياب مضادات الاكسدة بينما في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة اكليل والعرعر اخذا اتساع كبير وواضح للمساحات القمم في غياب مضادات الاكسدة. في وجود مضادات الاكسدة نلاحظ عودة ظهور مساحات هاته القمم في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح في كلا حالتين BHA/BHT وفي BHA اشحم تشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة وبنسبة اقل بكثير فيBHT في حين حافظ شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر على مساحة هاته القمة في جميع الحالات.

التغير المشهود أكثر كان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة اكليل حيث اختفت او شبه اختفت مساحة القمة في وجود مضادات الاكسدة وفي كلا الحالتين.



الشكل III.20: اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز أربع انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد الغمر في الماء المالح.

الاستنتاج:

اظهرت نتائج أطياف FTIR بعد اختبار الغمر في الماء المالح أن إضافة مضادات الأكسدة (BHA وBHT) إلى الشحوم المصنعة باستخدام محفزات أكاسيد الحديد النانوية كان لها تأثيرا إيجابيا واضحا في تعزيز استقرار التركيب الكيميائي للشحم. فقد ساعدت هذه المضادات على الحفاظ على المجموعات الوظيفية الأساسية (OH، C=O، C–O)، مما يدل على مقاومة أفضل لعمليات التأكسد والانحلال مقارنة بالعينات غير المحتوية على المضادات.

كما ساهمت مضادات الأكسدة في الحد من امتصاص الرطوبة داخل بنية الشحم أثناء الغمر، كما يتضح من انخفاض شدة نطاقات OH المرتبطة بالماء، مما يؤكد دورها في تقليل التأثر السلبي للرطوبة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية.

ومن المهم الإشارة إلى أن فعالية مضادات الأكسدة تختلف باختلاف نوع الشحم والمحفز المستخدم، حيث لوحظ أن مضاد الأكسدة BHT أظهر أداءا أفضل من BHA في أغلب الشحوم، خاصة تلك المحفزة بأكسيد الجعدة، مما يشير إلى وجود تفاعل نوعي بين مضاد الأكسدة وطبيعة مكونات الشحم. وبالتالي، فإن اختيار نوع مضاد الأكسدة يجب أن يتم بما يتناسب مع تركيب الشحم والمحفز النانوي المستخدم لتحقيق أقصى حماية ممكنة ضد التأكسد والرطوبة.

2.3.4.III. تحليل ومقارنة لأطياف الاشعة فوق البنفسجية UV لعينات شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد اختبار الغمر في الماء المالح:

يوضح الشكل III.21: إلى دراسة تحليل ومقارنة نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis) لعينات شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز أربعة انواع من اكاسيد الحديد بواسطة العرعر، الشيح، الجعدة، والإكليل مضاف اليها مضادات الأكسدة BHA و BHT،. و لتقييم تأثيراتها على الشحوم من خلال احتفاظها ببنيتها الإلكترونية الأساسية واستقرارها الكيميائي قيست اطوال الموجية القصوى للامتصاص قبل وبعد الغمر في الماء المالح لمدة ثلاثة أيام لجميع الشحوم المحفزة. كما هو موضح في الجدول التالي:

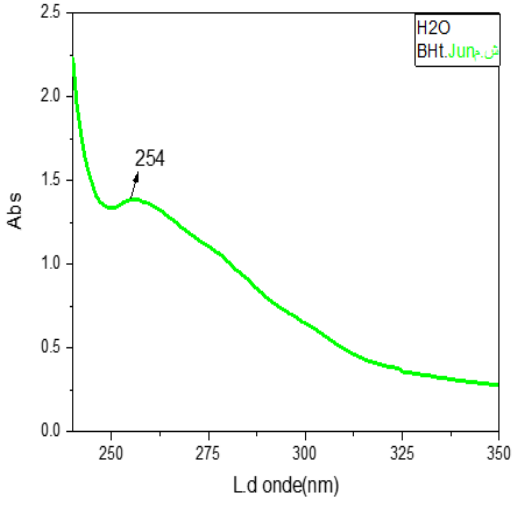
الجدول III. 13: الطول الموجي الاقصى للامتصاص قبل وبعد غمر الشحوم المصنعة باستخدام المحفزات مع اضافة مضادات الاكسدة

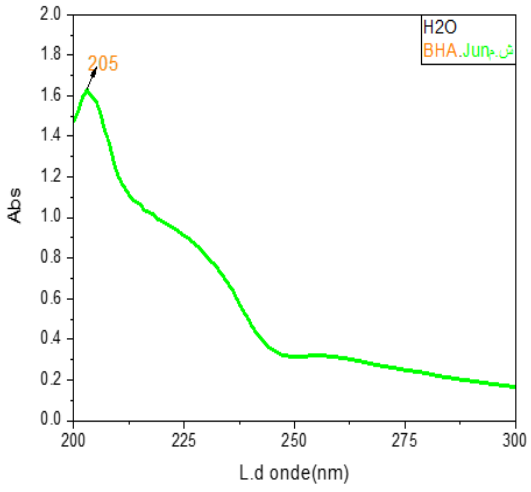
نوع المحفز أكسيد الحديد/	ذروة الامتصاص بدون اضافة BHA/BHT قبل الغمر	ذروة الامتصاص عند اضافة BHA قبل الغمر	ذروة الامتصاص عند اضافة BHT قبل الغمر	ذروة الامتصاص عند اضافة BHA بعد الغمر	ذروة الامتصاص عند اضافة BHT بعد الغمر
جعدة	251	231	238	235	254
اكليل	253	231	231	254	254
شيح	253	210	207	254	253
العرعر	238	241	236	205	254

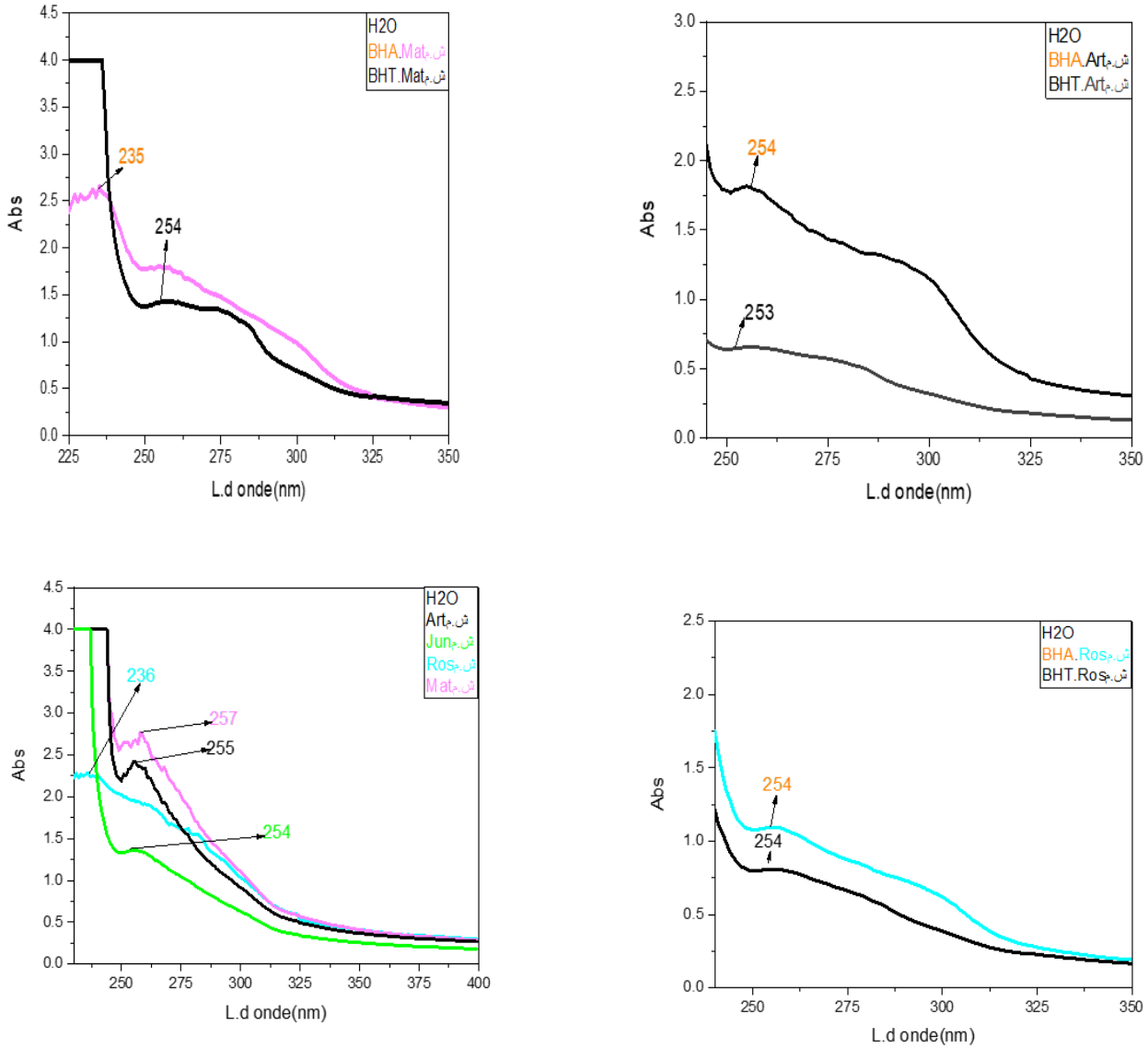
اظهرت قيم الامتصاصية القصوى للشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوية بوساطة الجعدة والاكليل والشيح والعرعر بدون اضافة مضادات الاكسدة وقبل عملية الغمر في الماء المالح. تواجدها ضمن نطاق يتراوح 253/238 نانومتر والتي كانت ضمن مجال الطيفي الدولي للمركبات والذي يمتد من

200/نانومتر320. بعد اضافة مضادات الاكسدة BHT/BHA وبعد عملية الغمر في الماء المالح كما هو موضح في جدول III.13 :

- **BHT** : نلاحظ في معظم الشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة و الاكليل و العرعر و الشيح انهم حافظوا على قيم λ_{max} عند 254 نانومتر مما يدل على فعاليته الواضحة في منع تدهور البنية الالكترونية للشحم بعد الغمر.
- **BHA** : نلاحظ وجود فعالية متفاوتة في بعض شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوية بواسطة الجعدة حيث كانت قيمة λ_{max} عندها 235 نانومتر بينما في شحوم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد النانوي بواسطة الاكليل و الشيح حافظت على استقرارها في 254 نانومتر ولكن في حالة شحم مصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر انخفضت القيمة الى 205 نانومتر مما يشير الى تدهور نسبي.







الشكل III.21: اطياف الاشعة فوق البنفسجية للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد الغمر في الماء المالح

الاستنتاج:

يشير تحليل النتائج بوضوح إلى أن إضافة مضادات الأكسدة تساهم بشكل فعال في تعزيز استقرار شحوم التشحيم المحفزة باكسيد الحديد النانوي بعد تعرضها للغمر في الماء المالح. فقد ساعدت هذه الإضافات في

الحفاظ على طول الموجة القصوى (λ_{max}) ضمن المجال الطبيعي لامتصاص الشحوم العضوية (200–320 نانومتر)، وهو ما يدل على عدم تحطم البنية الكيميائية الأساسية والالكترونية رغم الظروف القاسية.

ومع ذلك، تختلف فعالية مضادات الأكسدة باختلاف نوع المحفز النانوي المستخدم. حيث أثبت BHT أداءً أكثر ثباتًا مقارنة بـ BHA، خصوصًا في الحفاظ على القيم الطيفية بعد الغمر. وبذلك، يُعد BHT خيارًا أفضل عند تصميم شحوم مقاومة للرطوبة والتأكسد في البيئات المالحة.

4.4.III. دراسة تأثير البرد (درجة الحرارة– 16 درجة مئوية) على عينات شحوم التشحيم:

1.4.4.III. تحليل ومقارنة لأطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الشحوم مصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد اختبار البرد:

يظهر الشكل 22.III : اطياف الأشعة تحت الحمراء للشحوم المصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وجود مضادات الأكسدة (BHT،BHA) وبدونها. يظهر من خلال هذا الشكل ان شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانونية بدون مضادات اكسدة تعرضت لتغيرات كيميائية واضحة بعد تعرضها لدرجات حرارة منخفضة ولكن بنسب متفاوتة. اما شحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوية في وجود مضادات اكسدة اظهرت تحسنا وثباتا في تركيبتها مما قلل في تأثير البرد وهذا من خلال التغيرات الملاحظة في امتصاصية المجموعات الوظيفية حيث:

- **مجموعات** OH **(3200–3500)** سم$^{-1}$:

نلاحظ وجود تغيرات في مساحات هاته القمم. حيث ان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة اظهر مساحة في هاته القمة يليها كل من الشيح ثم العرعر على الترتيب بينما لوحظ في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الاكليل اختفاء كلي لمساحة هاته القمة في غياب مضادات الاكسدة. بينما في وجودBHA/BHT نلاحظ في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد

بواسطة جعدة تحسنا في مقاومته للرطوبة حيث تقلصت مساحة قمته وخاصة مع BHT بينما في منحى شحم التشحيم المصنع بمحفز اكسيد الحديد بوساطة الاكليل اعطى مفارقتين حيث قاوم الرطوبة بشكل كبير في BHT بينما مع BHA تدهورت حالته واكتسب رطوبة عالية لأخذه أكبر مساحة من بينهم كما هو ملاحظ. بينما كان هنالك ثبات في مساحة هاته القمة في منحنى شحم التشحيم المصنع بمحفز اكسيد الحديد بوساطة الشيح في كلا الحالتين حيث اكتسب شحم التشحيم المصنع بمحفز اكسيد الحديد بواسطة العرعر مقاومة جيدا مع BHA لأخذه مساحة أصغر في هاته القمة.

- **روابط C–H (2800–3000) سم$^{-1}$:**.

نلاحظ اختلاف وتباين في مساحات هاته القمم. حيث ان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة اظهرت هاتيه القمة انزياح ملحوظ يليها كل من الشيح ثم العرعر ثم اكليل في غياب مضادات الاكسدة. في وجود BHA/BHT نلاحظ في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة جعدة تحسنا في مساحة القمة حيث اخذت شكلا اوسع من قبل خاصة مع BHT يليها شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح ثم العرعر مع BHA. بينما نلاحظ تدهور في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الاكليل في كلا الحالتين وخاصة مع BHA.

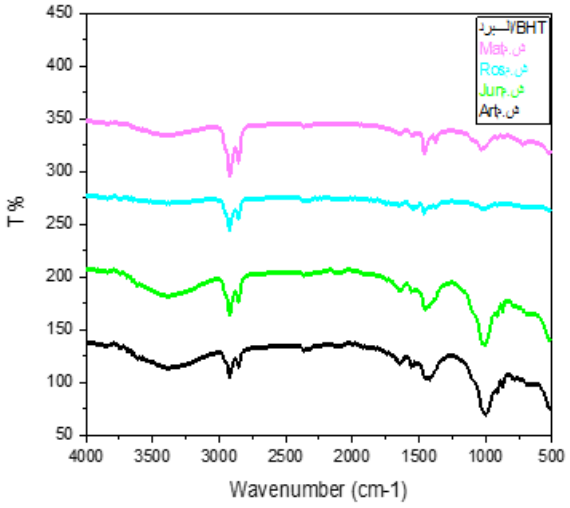
- **مجموعات C=O(1600–1700) سم$^{-1}$:**

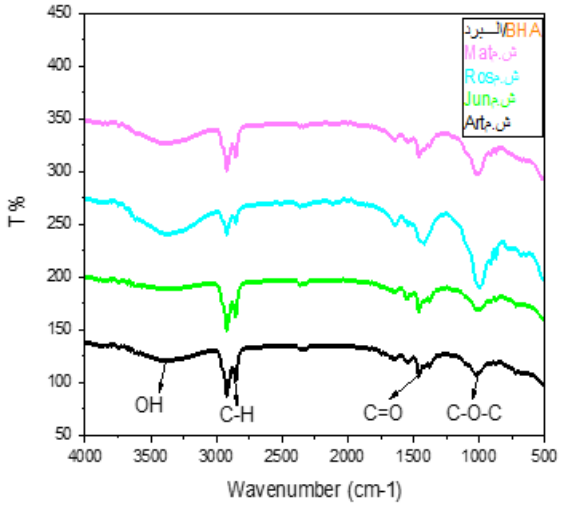
نلاحظ وجود تغيرات في مساحات هاته القمم. حيث ان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الاكليل يظهر شبه اختفاء لهاته القمة. بينما في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الجعدة تظهر مساحة القمة بشكل اوضح بقليل يليها كل من الشيح ثم العرعر بمساحة اقل في غياب مضادات الاكسدة. في وجود BHA/BHT نلاحظ تحسنا في مساحة القمة لظهورها اكثر اتساعا في

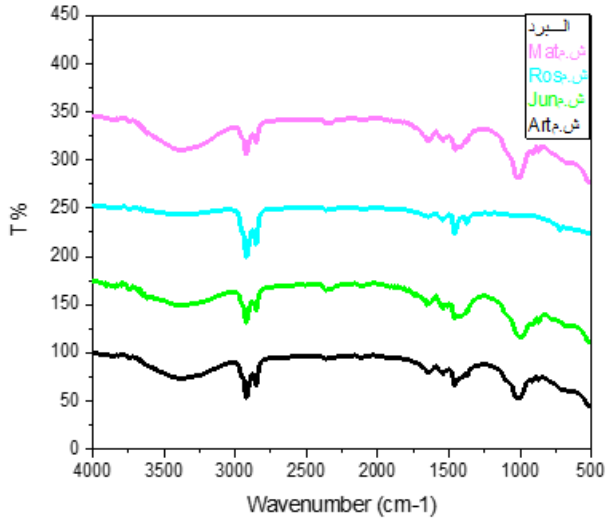
منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الاكليل مع BHA بينما تظهر مساحات محسنة بشكل طفيف لكل من شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح ثم العرعر ثم الجعدة.

- **روابط C-O-C (1000-1300) سم$^{-1}$:**

نلاحظ اختلاف وتباين في مساحات هاته القمم. حيث ان في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة تظهر اكبر مساحة في هاتيه القمة يليها شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر ثم الشيح. بينما يوجد اختفاء في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة اكليل في غياب مضادات اكسدة. في وجود BHA/BHT نلاحظ برز هاتيه القمة في منحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة اكليل مع BHA مع استمرار اختفائها في BHT. وبرزت ايضا فيمنحنى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الشيح والعرعر مع BHT لكلاهما. بينما انزاحت مساحة هاتيه القمة فيمنحى شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الجعدة ومع BHT.







الشكل III.22: اطياف الاشعة تحت الحمراء للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد التعرض للبرد

الاستنتاج:

اظهرت نتائج تحليل أطياف FTIR بعد اختبار تعرض عينات شحم التشحيم لدرجات حرارة منخفضة أن إضافة مضادات الأكسدة (BHA وBHT) إلى الشحوم المصنعة باستخدام محفزات أكاسيد الحديد النانوية كان لها تأثيرا إيجابيا واضحا في تعزيز استقرار التركيب الكيميائي للشحم. فقد ساعدت هذه المضادات على

الحفاظ على المجموعات الوظيفية الأساسية (OH، C=O، C–O)، مما يدل على مقاومة أفضل لعمليات التأكسد والانحلال مقارنة بالعينات غير المحتوية على المضادات. كما ساهمت مضادات الأكسدة في الحد من امتصاص الرطوبة داخل بنية الشحم أثناء البرد، كما يتضح من انخفاض شدة نطاقات OH المرتبطة بالماء، مما يؤكد دورها في تقليل التأثر السلبي للرطوبة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية.

III.2.4.4. تحليل ومقارنة لأطياف الاشعة فوق البنفسجية UV لعينات شحوم مصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية بعد اختبار البرد:

يوضح الشكل III.23 الدراسة إلى تحليل نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis) لمجموعة من الشحوم بعد تعرضها لدرجات حرارة منخفضة (–16لمدة 3ساغات). تشمل المجموعة شحومًا مصنعة بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية (العرعر، الشيح، الجعدة، وإكليل الجبل) مع إضافة مضادات الأكسدة (BHA و BHT). كما هو موضح في الجدول التالي :

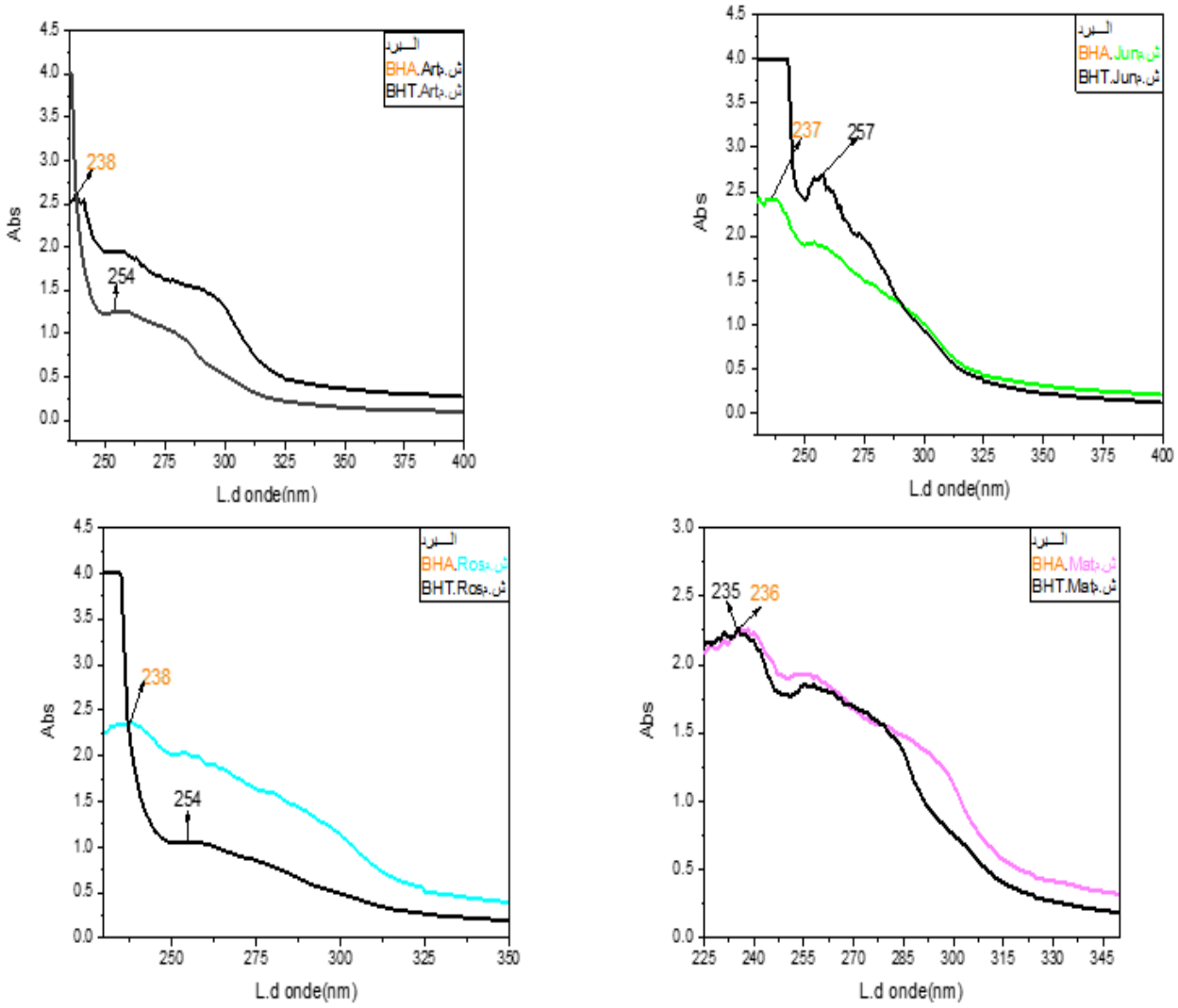
الجدول III. 14: تغيرات الطول الموجي الاقصى للامتصاص قبل وبعد تعرض شحوم التشحيم للبرد قبل وبعد اضافة مضادات الاكسدة

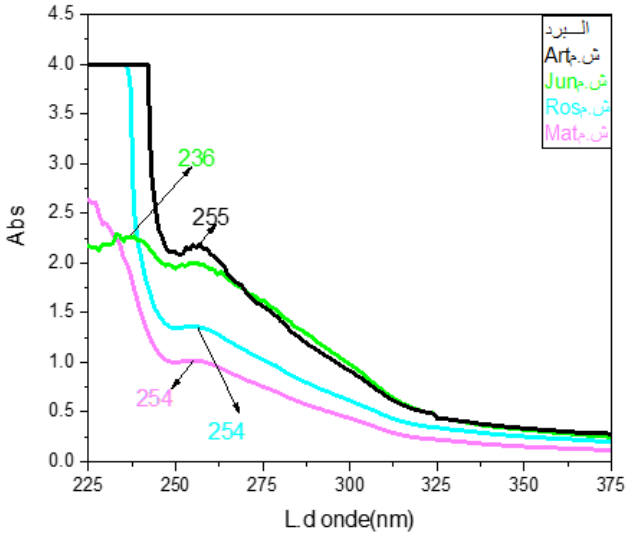
نوع المحفز أكسيد الحديد/	ذروة الامتصاص بدون اضافةBHA/BHT قبل البرد	ذروة الامتصاص عند إضافة BHAقبل البرد	دروة الامتصاص عند اضافةBHTقبل البرد	ذروة الامتصاص عند إضافة BHAبعد البرد	ذروة الامتصاص عند الامتصاص اضافة BHT بعد البرد
الجعدة	251	231	238	236	235
الاكليل	253	231	231	238	254
الشيح	253	210	207	238	254
العرعر	238	241	236	237	257

اظهرت قيم الامتصاصية القصوى للشحوم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد النانوية بوساطة الجعدة و الاكليل و الشيح و العرعر بدون اضافة مضادات الاكسدة وقبل التعرض لدرجات حرارة منخفضة . تواجدها ضمن نطاق يتراوح 253/238 نانومتر حيث قمنا سابق بتثبيت وصحت هاته الاطوال الموجية والتي كانت ضمن المجال الطيفي الدولي للمركبات والذي يمتد من 320/200 نانومتر . حيث ان بعد اضافة مضادات الاكسدة BHT/BHA وبعد التعرض لدرجة حرارة منخفضة كما هي موضحة في الجدول III.14:

- **BHT** : نلاحظ محافظة في قيمة λ_{max}لكل من شحم التشحيم المصنعة بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الاكليل والشيح حيث ثبتت في 254 نانومتر بينما انخفضت قليلا في شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة الجعدة 235 نانومتر حيث سجل كذلك شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر اعلى قيمة 257 نانومتر مما يدل على تحسن خصائصه.

- **BHA** :نلاحظ ان النتائج كانت اقل استقرارا حيث لوحظ انخفاض في شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بوساطة الجعدة من 251 الى نانومتر 236 والاكليل و الشيح من 253 الى نانومتر 238 لكلاهما بينما شحم التشحيم المصنع بتحفيز اكسيد الحديد بواسطة العرعر الاقل انخفاض من 238الى 237 نانومتر .





الشكل 23.III: اطياف الاشعة فوق البنفسجية للشحم المصنع بتحفيز اربعة انواع من اكاسيد الحديد النانونية مع وبدون مضادات الاكسدة بعد التعرض للبرد

الاستنتاج:

أظهرت نتائج التحليل أن شحوم التشحيم المصنعة باستخدام محفزات أكسيد الحديد النانوية (الجعدة، الإكليل، الشيح، والعرعر) حافظت على ثبات طيفي جيد ضمن النطاق النموذجي للامتصاصية في المجال فوق البنفسجي (200–320 نانومتر)، سواء قبل أو بعد التعرض لظرف قاسي كالبرد.

تبيّن أن إضافة مضادات الأكسدة من نوعي BHA وBHT ساهمت بشكل واضح في تعزيز استقرار البنية الكيميائية والالكترونية للشحوم بعد تعرضها للبرد. فقد ساعدت على تقليل التدهور الطيفي المحتمل، ومنعت الانخفاض الحاد في قيمة λ_{max}، مما يدل على دورها الفعال في كبح عمليات الأكسدة وتدهور المركبات العضوية داخل الشحم.

ومع ذلك، أظهرت النتائج أن نجاعة مضادات الأكسدة لم تكن متساوية في جميع الحالات، بل اختلفت حسب نوع المحفز النانوي المستخدم. فقد برزت فعالية مضاد BHT بشكل ملحوظ خصوصًا في شحم العرعر،

حيث سجلت أعلى قيم امتصاصية، مما يدل على توافقه الكبير مع هذا النوع من النظام الشحمي. أما مضاد BHA، فرغم أنه أبدى دورًا حمائيًا، إلا أن تأثيره كان أقل استقرارًا مقارنة بـ BHT.

بوجه عام، تشير هذه النتائج إلى أن الدمج بين محفزات نانوية فعالة ومضادات أكسدة مناسبة يمكن أن يشكل إستراتيجية واعدة لإطالة عمر الشحوم الصناعية وتحسين مقاومتها للظروف البيئية القاسية كالبرد، مع ضرورة انتقاء نوع المضاد وفقًا لنوع المحفز لتحقيق أقصى فعالية.

III.5. تأثير خاصية كره النباتات الوسيطة على الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد النانوي في صناعة شحم التشحيم:

تشير النتائج الموضحة في الجدول III.15 إلى أن فعالية المستخلصات النباتية في تعزيز مقاومة شحوم التشحيم المصنعة باستخدام محفزات أكسيد الحديد النانوية للرطوبة تختلف باختلافها لنوع النبتة الوسيطة. فقد أظهر مستخلص الجعدة أعلى قدرة على إنتاج شحم تشحيم يتمتع بأقل نسبة رطوبة، مما يشير إلى مقاومته المتميزة للماء.

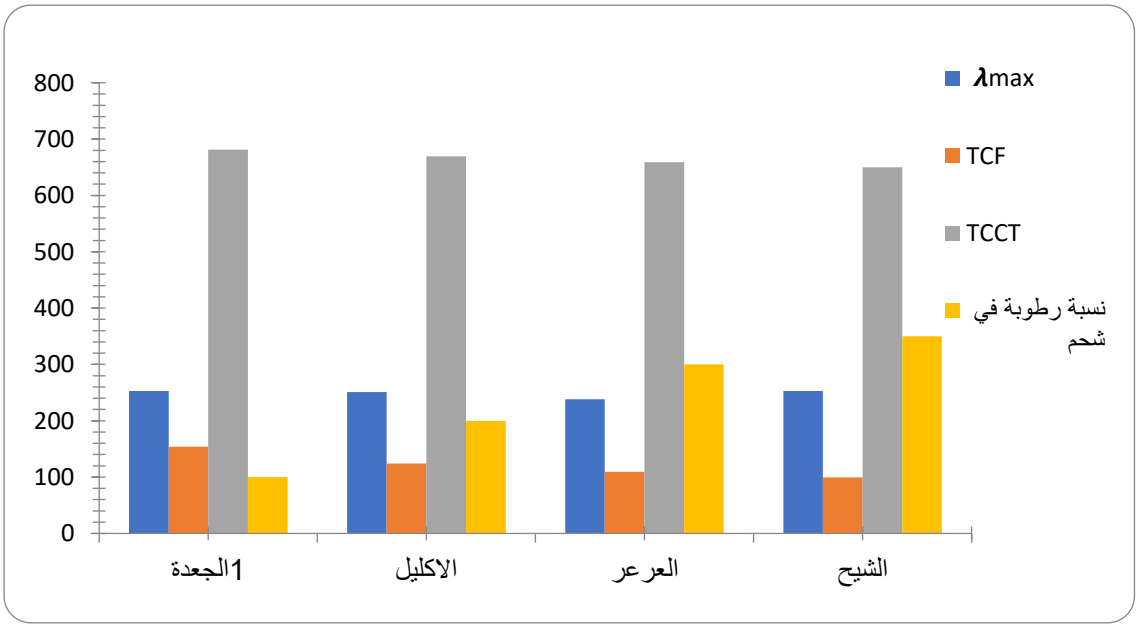
وبمقارنة محتوى الفلافونويدات والتانينات المكثفة وهي مركبات تساهم في خاصية كره الماء (hydrophobIcIty) في مختلف المستخلصات، نلاحظ أن الجعدة تمتلك أعلى تركيز من هذه المركبات. يليها في التأثير على تقليل نسبة الرطوبة مستخلص الإكليل، ، بينما أظهرت مستخلصات العرعر والشيح نسب رطوبة أعلى.

هذا التدرج يشير إلى وجود علاقة بين التركيب الكيميائي للمستخلص النباتي وقدرة المحفز الناتج على مقاومة الرطوبة في شحم التشحيم. فالتركيزات الأعلى من المركبات النشطة TCF و TCCT قد ساهمت في تعزيز خاصية كره الماء بشكل أكبر، مما يؤدي إلى منتج نهائي أقل عرضة لامتصاص الرطوبة وتأثيراتها السلبية على الجودة والأداء.

وبناءً على هذه النتائج، يمكن التأكيد على أن اختيار المستخلص النباتي المناسب، مثل الجعدة الغنية بالفلافونويدات والتانينات المكثفة، يمثل عاملًا حاسمًا في تطوير شحوم تشحيم عالية الجودة تتمتع بمقاومة فائقة للرطوبة.

الجدول III.15 : تأثير المحتوى الكلي للفلافونويدات TCF و التانينات المكثفة TCCT في المستخلصات النباتية الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد على نسبة الرطوبة النهائية في عينات شحم التشحيم

نوع المحفز أكسيد الحديد/	ذروة الامتصاص بدون اضافة المضادات	TCF ملغAGE	TCCT ملغCE	نسبة الرطوبة
الجعدة	253	153.75 ± 1.01	681.05 ± 0.69	ضعيفة
اكليل	251	124.18 ± 1.08	669.30 ± 0.61	فوق المتوسط
العرعر	238	109.58 ± 0.97	659.19 ± 0.76	متوسطة
شيح	253	99.50 ± 0.81	650.04 ± 0.43	متوسطة



الشكل III.24 : مقارنة تاثير نوع المستخلص النباتي ومحتواه الكلي للفلافونويدات TCF و التانينات المكثفة TCCT على نسبة الرطوبة النهائية في شحم التشحيم المحفز باكسيد الحديد النانوي

III.6. الخاتمة:

بيّنت نتائج هذا العمل فعالية الحبيبات النانوية من أكسيد الحديد المُحضّرة بالتخليق الأخضر بوساطة من مستخلصات نباتية طبيعية (الإكليل، الجعدة، الشيح، والعرعر) في تحسين الخصائص البنيوية والكيميائية لشحم التشحيم الصناعي. حيث كُشِف تحليل الأطياف فوق البنفسجية (UV–Vis) عن قمم امتصاص مرتبطة بالجزيئات الفعالة واستقرارها ضمن المجال (320/200 نانومتر)، مما يدلّ على استقرارها داخل الوسط الدهني. كما كشف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) عن تفاعلات كيميائية بين روابط المواد النشطة وبين الحبيبات النانوية ومكونات الشحم، وأظهرت الاختبارات البنيوية والفيزيائية والحرارية مقاومةً للتأكسد، مع تسجيل انخفاض في محتوى الرطوبة، يُعزى إلى الدور المحتمل للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد النانوي في إيقاف امتصاص الماء وتقليل حركته ضمن الوسط.

علاوة على ذلك، يمكن أن تُعزى فعالية النظام التحفيزي إلى خاصية كره الماء للنبتة الوسيطة، والتي تُساهم بدورٍ فعال في تعزيز الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد النانوي، من خلال الحدّ من امتصاص الرطوبة داخل الوسط الدهني، وبالتالي تقليص نسبة الرطوبة النهائية في شحم التشحيم. ويُعزز هذا التأثير الطارد للماء من كفاءة عملية التثبيط، مما ينعكس إيجابًا على استقرار التركيبة تحت ظروف التشغيل المختلفة. وقد أظهرت العينات المحضّرة استقرارًا ملحوظًا أمام مختلف اختبارات التحمل، بما في ذلك التعرض لدرجات حرارة مرتفعة ومنخفضة، والملامسة المباشرة للماء المالح، مما يدل على تماسكها وثبات خصائصها الفيزيائية والكيميائية، ويؤكد إمكانية استخدامها في تطبيقات عملية تتطلب أداءً عاليًا واستدامة طويلة الأمد.

تدعم هذه النتائج إمكانية استخدام محفزات أكاسيد الحديد النانوية النباتية كإضافات فعالة وصديقة للبيئة في صناعة الشحوم، مما يفتح آفاقًا جديدة نحو تطوير مواد تشحيم أكثر استدامة وكفاءة.

خاتمة عامة

تم في هاته الدراسة تصنيع أربع عينات من شحم التشحيم باستغلال وزيوت محرمات مستعملة بتحفيز أكسيد الحديد النانوي المخلق بوساطة أربع نباتات وهي: الجعدة، الاكليل، العرعر والشيح، بهدف دراسة تأثير الأداء التحفيزي لهاته المحفزات على خصائص شحم التشحيم من خلال التقليل من نسبة الرطوبة في شحوم التشحيم ومقاومة الاكسدة، الحرارة، والتآكل.

تم في هاته الدراسة توصيف كل عينات شحوم التشحيم المصنعة بالأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية للتأكد من تشكلها من خلال تحليل المجموعات الوظيفية في منحنيات الاشعة تحت الحمراء وقيم الامتصاص العظمى من خلال تحليل منحنيات الاشعة فوق البنفسجية ومقارنتها مع تحاليل منحنيات شحم التشحيم التجاري. كذلك قمنا بتوصيف كل عينات شحم التشحيم بعد تعرضها للحرارة المرتفعة والمنخفضة وغمرها بالماء المالح بالأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية لدراسة جودة هاته العينات من خلال تحليل المجموعات الوظيفية في منحنيات الاشعة تحت الحمراء وقيم الامتصاص العظمى من خلال تحليل منحنيات الاشعة فوق البنفسجية ومقارنتها للتأكد من ثبات شحم التشحيم من جهة ومن جهة أخرى تحديد نوع المحفز الذي يساهم في ثبات شحم التشحيم اكثر عند تعريضه للإجهادات.

اظهرت النتائج ان توظيف أكسيد الحديد النانوي كمحفز لم يؤثر على تركيبة شحم التشحيم وبشكل ملحوظ في خفض نسبة الرطوبة، مما انعكس إيجابًا على ثبات الشحم في ظروف تشغيل مختلفة، خصوصًا في درجات الحرارة المرتفعة والمنخفضة والبيئات الرطبة والمالحة. كما أظهرت نتائج الاختبارات مقاومة جيدة للانفصال الطوري، واستقرارًا بنيويًا وحراريًا يُقارب أو يتفوّق على بعض المنتجات التجارية المتوفرة.

اثبتت النتائج كذلك أن المستخلصات النباتية تفاوتت في محتواها الكلي من الفلافونويدات والتانينات المكثفة التي تؤثر على الأداء التحفيزي لاكسيد الحديد النانوي في صناعة شحم التشحيم من خلال نسبة الرطوبة فيه،. حيث سجل مستخلص الجعدة أعلى قيمة للتانينات المكثفة بلغت 681.05 ± 0.69 ملغ CE، مصحوبة

بـ 153.75 ± 1.01 ملغ AGE من الفلافونويدات، يليه كل من مستخلص إكليل بقيمًا لـ TCCT بلغت 669.30 ± 0.61 ملغ CE وTCF بلغت 124.18 ± 1.08 ملغ AGE. وفي مستخلص العرعر كانت القيم 659.19 ± 0.76 ملغ CE و 109.58 ± 0.97 ملغ AGE. أما مستخلص شيح فقد سجل 650.04 ± 0.43 ملغ CE لـ TCCT و99.50 ± 0.81 ملغ AGE لـ TCF. تتوافق هاته النتائج مع ترتيب الأداء التحفيزي لأكسيد الحديد النانوي في صناعة شحم التشحيم من خلال تقليل نسبة الرطوبة فيه. تؤكد النتائج أن أكسيد الحديد النانوي يكتسب خاصية

كره الماء من هذه النباتات الوسيطة، حيث تؤثر وبشكل مباشر على نسبة الرطوبة في شحوم التشحيم، وذلك من خلال تحليل مجموعة الهيدروكسيد الوظيفية في اطياف الاشعة تحت الحمراء لعينات شحوم التشحيم. أكسيد الحديد المخلق من نبتة وسيطة تمتاز بأكبر محتوى من المركبات الكارهة للماء (الجعدة) ابدى فعالية تحفيزية اقوى في صناعة شحم التشحيم بنسبة رطوبة اقل من باقي العينات.

يمثل هذا التوجه خطوة فعالة نحو إنتاج شحوم تشحيم مستدامة، صديقة للبيئة، منخفضة التكلفة، وقابلة للتطبيق الصناعي، خاصة في ظل تزايد الحاجة إلى حلول بديلة تعتمد على موارد محلية طبيعية. كما يُمكن لهذه المنهجية أن تفتح آفاقًا جديدة في مجال إعادة تدوير الزيوت المستعملة، مع تقليص الاعتماد على المحفزات الكيميائية التقليدية التي قد تكون مكلفة أو ضارة بيئيًا.

وبذلك، تُسهم هذه الدراسة في إثراء البحث العلمي بمجال مواد التشحيم، وتدعم التوجه نحو الاقتصاد الدائري والابتكار الأخضر، مما يجعلها قاعدة علمية يُمكن البناء عليها مستقبلاً لتطوير تركيبات شحوم أكثر كفاءة وتخصصًا، تلبي متطلبات الصناعات الحديثة بكفاءة عالية واستدامة بيئية.

المراجع

[1]. Pinheiro, C. T., Quina, M. J., & Gando-Ferreira, L. M. (2021). "Management of waste lubricant oil in Europe: A circular economy approach." Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 51(18), 2015-2050.

[2] Tribochemical study of micropitting in tribocorrosive lubricated contacts: The influence of water and relative humidity he Effect of Humidity on Low-Load Frictional Properties of a Bonded Solid Film Lubricant.

[3]. Dowson, D. (1998). History of Tribology. 2nd Edition. Professional Engineering Publishing, London.

[4]. Abdulbari HA, Rosli MY, Abdurrahman HN & Nizam MK, Lubricating grease from spent bleaching earth and waste cooking oil : Tribology properties. International Journal of the Physical Sciences, Vol.6, No.20, (2011), pp.4695–4699,

[5]. Laurentis ND, Kadiric A, Lugt P & Cann P, The influence of bearing grease

composition on friction in rolling/sliding concentrated contacts, Tribiology International, Vol.94, (2016), pp.624–632,

[6]. NLGI (National Lubricating Grease Institute). (2019). Lubricating Greases Guide. NLGI.

[7]. Khonsari, M. M., & Booser, E. R. (2017). Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication. John Wiley & Sons.

[8]. Rudnick, L. R. (2017). Lubricant Additives: Chemistry and Applications. CRC Press.

[9]. Mang, T., & Dresel, W. (2017). Lubricants and Lubrication. Wiley-VCH.

[10]. Honary, L. A. T., & Richter, E. (2018). Biobased Lubricants and Greases. John Wiley & Sons.

[11] .Neale, M.J. C4—Greases. In The Tribology Handbook, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, MA, USA, 1995; pp. C4.1–C4.4. [Google Scholar]

[12]. Lugt, P. M. (2021). Grease Lubrication in Rolling Bearings. John Wiley & Sons

[13]. Salomonsson, L., Stang, G., & Zhmud, B. (2022). Oil/Thickener Interactions and Rheology of Lubricating Greases. Tribology International, 165, 107272.

[14]. Rizvi, S.Q.A. (2009). A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design. ASTM International.

[15]. Shahnazar, S., Bagheri, S., & Hamid, S. B. A. (2016). Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. International Journal of Hydrogen Energy, 41(4), 3153-3170.

[16]. Panchal, T. M., Patel, A., Chauhan, D. D., Thomas, M., & Patel, J. V. (2020). A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 127, 109658 .

[17]. Tariq jan, Javed iqbal, Muhammad ismail, Noor badshah, Qaisar mansoor, Aqsa arshad, Qazi m.ahkam, "synthesis physical properties and antibacterial activity of metal oxides nanostructures ", materials science in semiconductor processing, vol. 21,p. 154–160, (2014).

[18]. Odile bezencenet "propriétés et couplage d'échange dans le système modèle :co/α fe2o3 (0001) ", thèse docteur en science de l'université paris-vi, discipline science des matériaux, 10 septembre (2008).

[19]. L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou, M. Alaoui lamrani, M. Regragui, H. Erguig, " physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis", science sdirect vol. 253, p. 1823–1829, (2006).

[20]. Maneesha Mishra, doo-man chun," α-fe2o3 as a photocatalytic material: a review", science direct, vol.494 , p. 323–343, (2015).

[21]. A. R. West, " basic solid state chemistry ", john wiley and sons, (1999).

[22]. Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung yu, Changzhong Jiang and woo-sik kim, " recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications", science and technology of advanced materials, vol.33 ,

[23]. Bruno Mauvernay, " nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces Etudes de leur elaboration et de leurs proprietes envue de leur utilisation comme materiaux sensibles pour la detection thermique", thèse doctorat de l'université de toulouse, science et génie des matériaux (2007).

[24]. Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxide Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH.

[25]. : Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.

[26]. Butler, R. F. (1992). Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes. Blackwell Scientific Publications.

[27]. Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.

[28]. K. A. Al-saad, M. A. Amr, D. T. Hadi, R. S. Arar, M. M. Al-sulaiti, T. A. Abdulmalik, N. M. Alsahamary, J. C. Kwak, "iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water", arab journal of nuclear sciences and applications, vol. 45, p. 335–343, (2012).

[29]. Zhang, L., Wang, X., Li, H., & Chen, G. (2023). Applications of Iron Oxide Nanoparticles in Petrochemical Industries: A Comprehensive Review. Journal of Nanomaterials for Energy and Environmental Applications, 15(3), 412-429.

[30]. Nanomaterials Science: An Introduction, Introduction to Nanoscience and Nanotechnology"

[31]. Pourghahramani, P., & Forssberg, E. (2007). Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. International Journal of Mineral Processing, 84(1-4), 240-247.

[32]. Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(9), 3027-3046.

[33]. Mattox, D. M. (2010). Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew.

[34]. Liu, Y., Wang, J., & Zhang, H. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using co-precipitation method: A review. Materials Science and Engineering: C, 112, 110924.

[35]. K. Ahmouda and M. T. O. Khaled, "A novel study on enhancing ascorbic acid colorimetric detection: Green synthesis-driven crystallinity, stability, and catalytic performance of iron oxide nanoparticles in Mo(VI)/FeNPs-based biosensors," Preprint submitted to Elsevier, May 22, 2025.

[36]. U. Holzwarth, N. Gibson, The scherrer equation versus the’debye scherrer equation’, Nature nanotechnology 6 (9) (2011) 534–534.

[37]. A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita, How to read and interpret ftir spectroscope of organic material, Indonesian Journal of Science and Technology 4 (1) (2019) 97–118.

[38]. K. M. Kumar, B. K. Mandal, K. S. Kumar, P. S. Reddy, B. Sreedhar,Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticlesusing terminalia chebula aqueous extract, Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy 102 (2013) 128–133.

[39]. B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut, S. Galeas, V. H. Guer-rero, Phytosynthesis and photocatalytic activity of magnetite (fe3o4)nanoparticles using the andean blackberry leaf, Materials Chemistryand Physics 179 (2016) 310–315.

[40]. H. Vald´es, V. A. Solar, E. H. Cabrera, A. F. Veloso, C. A. Zaror, Controlof released volatile organic compounds from industrial facilities usingnatural and acid-treated mordenites: The role of acidic surface sites onthe adsorption mechanism, Chemical Engineering Journal 244 (2014)117.127–

[41]. R. A. Bepari, P. Bharali, B. K. Das, Controlled synthesis of α-and γ-fe2o3 nanoparticles via thermolysis of pva gels and studies on α-fe2o3catalyzed styrene epoxidation, Journal of Saudi Chemical Society 21(2017) S170–S178.

[42]. A. Bashir, C. Furqan, K. Bharuth-Ram, K. Kaviyarasu, M. Tchokont´e,M. Maaza,Structural, optical and m¨ossbauer investigation on thebiosynthesized α-fe2o3: Study on different precursors, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 111 (2019) 152–157.

[43]. E. Parsianpour, M. Gholami, N. Shahbazi, F. Samavat, Influence ofthermal annealing on the structural and optical properties of maghemite(γ-fe2o3) nanoparticle thin films, Surface and Interface Analysis 47(5) (2015) 612–617.

[44]. W. H. Eisa, N. Okasha, et al., Influence of annealing temperature ofα-fe2o3 nanoparticles on structure and optical properties., Journal ofScientific Research in Science 37 (Part 1 (Basic Sciences)) (2020) 73–91.

[45]. M. Singh, M. Goyal, K. Devlal, Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials, Journal of Taibah University for Science 12 (4) (2018) 470–475.

[46]. K. Ahmouda, M. Boudiaf, B. Benhaoua, A novel study on the prefer -ential attachment of chromophore and auxochrome groups in azo dyeadsorption on different greenly synthesized magnetite nanoparticles: in- vestigation of the influence of the mediating plant extract's acidity,Nanoscale Advances 4 (15) (2022) 3250–3271.

[47]. K. Ahmouda, M. Boudiaf, D. Barani, The activity of iron oxide nps against congo red adsorption: the impact of environmental synthesis on surface hydroxyl groups, Biomass Conversion and Biorefinery(2023) 1–16.

[48]. W. Strehlow, E. L. Cook, Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators, Journal of Physi-cal and Chemical Reference Data 2 (1) (1973) 163–200.

[49]. Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. John Wiley & Sons.

[50]. Gergely, Zs., et al. (2015). UV–visible spectrophotometric study of lubricants. Journal of Molecular Structure, 1097, 183–187.