



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من اعداد الطلبة:

1- داودي منى

2- ميسة هنية

3- قزون الرميضاء

## الموضوع

التطبيقات البيئية المستدامة لأكاسيد المعادن النانوية كعوامل محفزة ضوئياً  
لمعالجة المياه الملوثة

نوقشت في:

2025/05/28

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الوادي.	بوعافية عبد الرحمن
مناقشا	جامعة الوادي.	منصهر سهيلة
مشرفا	جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا الجزائر.	حمزة ليلى

الموسم الجامعي: 2025/2024



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من اعداد الطلبة:

1- داودي منى

2- ميسة هنية

3- قزون الرميضاء

## الموضوع

التطبيقات البيئية المستدامة لأكاسيد المعادن النانوية كعوامل محفزة ضوئياً  
لمعالجة المياه الملوثة

نوقشت في:

2025/05/28

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الوادي.	بوعافية عبد الرحمن
مناقشا	جامعة الوادي.	منصهر سهيلة
مشرفا	جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا الجزائر.	حمزة ليلى

الموسم الجامعي: 2025/2024



## الملخص

مكنتنا عملية التصنيع الحيوي من تحضير جسيمات نانوية لأكسيد المغنيزيوم (NPs) وكذلك المركب النانوي لأكسيد الحديد-أكسيد الباريوم باستخدام مستخلص أوراق شجر الزيتون. تم دراسة خصائص هذه المواد المحضرة باستعمال عدة تقنيات تحليل اشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية-المرئية (UV-VIS) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). حيث تبين من خلال تحليل (XRD) تشكل جسيمات نانوية MgO بمتوسط حجم  $25\text{ nm}$ . أما بالنسبة لمركب (FeO-BaO) أظهر تشكل مزيج من BaO و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . كما تم تقدير طاقة الفجوة بحوالي  $4,35\text{ eV}$  و  $4,2\text{ eV}$  لكل من MgO NPs و FeO-BaO على التوالي. أظهرت هذه المواد كفاءة عالية في إزالة صبغتي برتقالي الميثيل (Methyl Orange) و وردي البنغال (Rose Bengal) تحت أشعة الشمس. بلغت نسبة إزالة الصبغات  $97\%$  و  $90\%$  باستخدام MgO، في حين وصلت إلى  $98\%$  و  $94\%$  باستخدام المركب  $\text{FeO} - \text{BaO}$ ، خلال فترة زمنية بلغت 120 دقيقة.

**الكلمات المفتاحية:** المواد النانوية؛ أكاسيد المعادن؛ أكسيد المغنيزيوم؛ أكسيد الحديد؛ أكسيد الباريوم؛ إزالة الأصباغ؛ التصنيع الأخضر.

## *Abstract*

---

### *Abstract*

This work reports the green synthesis of magnesium oxide nanoparticles (MgO NPs) and a nanocomposite of iron oxide–barium oxide (FeO-BaO) using olive leaf extract. Characterization via XRD, UV-VIS spectroscopy analysis, and FTIR demonstrate the formation of MgO NPs with an average size of about 25 nm. However, for FeO-BaO nanocomposite a mixture containing BaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was formed. The estimated band gaps energy were 4.35 eV and 4.2 eV for MgO NPs FeO-BaO nanocomposite respectively. Both materials showed high photocatalytic efficiency in degrading Methyl Orange and Rose Bengal dyes under sunlight, The dye removal rates reached 97% and 90% using MgO, while they reached 98% and 94% using the FeO-BaO composite, within a time period of 120 minutes.

**Keywords** : Nanomaterials; Metal Oxides; Magnesium oxide; Iron Oxide; Barium Oxide; Dyes degradation; Green synthesis;

## الإهداء

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه

اهدي ثمرة جهدي هذا

إلى من كان دعاؤهم لي ورضاهم عني سبب توفيقتي...

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار.. إلى من علمني العطاء بدون انتظار... إلى من أحمل اسمه بكل افتخار.. أرجو  
الله أن يد في عمرك لتري قطافا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوما اهتدي بها اليوم  
وفي الغد والى الأبد... والدي العزيز.

إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب والى معنى الحنان... إلى بسمة الحياة وسر الوجود إلى من كان  
دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أعلى الجبابب... أمي العزيزة.

إلى من وقف بجانبني وساندني في إتمام رسالتي على أكمل وجه إلى من حبهم يلهج في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي  
إلى... إخوتي وأخواتي

إلى من سرنا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع... إلى زميلاتي حبيباتي  
إلى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر... إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا  
سيرة العلم والنجاح.

داودي منى

## الإهداء

أولاً لك الحمد ربي على كثير فضلك و جميل عطائك و جودك،  
الحمد لك ربي و مهما حمدنا فلن نستوفي حمدك و الصلاة  
والسلام على من لا نبي بعده  
أهدي ثمرة جهدي و خلاصة عملي  
الى أعز ما أملك في الوجود قرة عيني و سبب وجودي  
الى الذين ناضلوا لتربيتي و سعادتني و تعلّمي لبلوغ أسمى المراتب  
أمي و أي حفظكما الله و أطال الله عمركما  
الى من غرس في حب العلم و العمل، جدي المجاهد إبراهيم ناوي حفظه الله  
إلى من حبهم يملأ قلبي و نورهم يملأ حياتي  
أخواتي و أخوتي و بنت اختي  
الى كل العائلة الكريمة كل باسمه  
الى كل الأحباب و الأصحاب  
الى رفيقات الدرب و خير الصحب منى و الرميضاء  
الى كل طالب علم

ميسه هنية

## الإهداء

الحمد لله الذي أنار لي طريقي ووفقني لتتمين هذه الخطوة في مسيرتي الدراسية،  
والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وآله ومن وفى

أهدي ثمرة الجهد والنجاح هذه إلى التي أرجو أن أكون قد نلت رضاها،  
إلى أمي الغالية وإلى من ساندني وكان شمعة تضيء طريقي،  
إلى من أكن له مشاعر التقدير والاحترام،  
إلى أبي الغالي، أطال الله لي في عمرهما  
إلى أحبتي الأقرين الذين كانوا لي سندًا وعاونًا في كل المراحل، وأخص بالذكر  
شقيقتي ومؤنستي،  
عمتي العزيزة، التي أحاطتني بدعائها وعطفها،  
وإخوتي الأعزاء، لكم كل الشكر والمحبة على دعمكم الصادق  
إلى رفيقات دربي،  
أسأل الله لهن التوفيق والنجاح  
إلى كل هؤلاء، أهدي هذا العمل المتواضع،  
وأسأل الله عز وجل أن يوفقنا لما فيه الخير لنا ولوطننا،  
إنه نعم المولى ونعم النصير.

قزون الرميضاء

## الشكر والتقدير

الحمد لله الذي وفقنا لإنجاز هذا العمل المتواضع وإتمامه والوصول الى خاتمة المشوار والحمد لله الذي وضع لنا في طريقنا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم.

نخص بالشكر كل من الأستاذ رئيس القسم **لعويني صلاح الدين** و الأستاذ **فرحات فؤاد** اللذان قدما لنا كل التسهيلات من اجل سيرورة العمل التطبيقي.

نتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى الأستاذة المشرفة الدكتورة **ليلى حمزة** كذلك الأستاذة **سهيلة منصر**، كما نشكر كل من دعمنا وإرشادنا طوال فترة البحث، فبارك الله لكم.

## جدول المحتويات

أ	الملخص .....
ج	الإهداء .....
د	الشكر .....
ذ	قائمة الأشكال .....
ز	قائمة الجداول .....
س	قائمة المختصرات .....
2	المقدمة العامة .....
4	المراجع .....
5	الفصل الأول : عموميات حول المواد النانوية وتطبيقاتها.....
6	1.I.تمهيد.....
6	2.I.المواد النانوية .....
7	3.I.تصنيف المواد النانوية .....
8	1.3.I.التصنيف البعدي للمواد النانوية.....
8	1.1.3.I.المواد النانوية صفرية الأبعاد.....
8	2.1.3.I.المواد النانوية أحادية الأبعاد .....
9	3.1.3.I.المواد النانوية ثنائية الأبعاد .....
9	4.1.3.I.المواد النانوية ثلاثية الأبعاد.....
10	4.I.طرق تصنيع المواد النانوية .....
11	1.4.I.الطرق من الأعلى إلى الأسفل ( Top- down method).....
11	2.4.I.الطرق من الأسفل إلى الأعلى (bottom up-method).....
11	5.I.التصنيع الحيوي للمواد النانوية.....
13	6.I.نبات الزيتون في التصنيع الحيوي للمواد النانوية.....
14	7.I.أكاسيد المعادن .....

16.....	1.7.I. أكسيد الحديد
17.....	2.7.I. أكسيد المغنيزيوم
17.....	3.7.I. أكسيد الباريوم
18.....	8.I. التحفيز الضوئي
18.....	1.8.I. آلية التحفيز الضوئي
19.....	2.8.I. العوامل المؤثرة على التحفيز الضوئي
19.....	1.2.8.I. التركيز الابتدائي
20.....	2.2.8.I. كتلة التحفيز
20.....	3.2.8.I. درجة الحرارة
20.....	4.2.8.I. درجة pH
21.....	5.2.8. المساحة السطحية وحجم الجسيمات
21.....	9.I. تطبيقات أكسيد المعادن النانوية في امتزاز الملوثات
23 .....	10.I. الخاتمة
24.....	المراجع
31.....	الفصل الثاني: طرق التحضير وتقنيات التحليل
32.....	1.II. تمهيد
32.....	2.II. المواد الكيميائية المستعملة
33.....	3.II. تحضير مستخلص ورق شجرة الزيتون
34.....	4.II. تحضير جسيمات أكسيد المغنيزيوم (MgO NPs)
35.....	5.II. تحضير جسيمات المركب النانوي أكسيد الحديد- أكسيد الباريوم (FeO-BaO)
36.....	6.II. اختبارات التحفيز الضوئي FeO-BaO و MgO NPs
36.....	1.6.II. الملونات
37.....	2.6.II. تقييم النشاط التحفيزي الضوئي FeO-BaO و MgO NPs
37.....	7.II. طرق التحليل

37.....	1.7.II.انعراج الأشعة السينية(XRD).
38.....	1.1.7.II.جهاز الأشعة السينية(XRD).
39.....	2.1.7.II.مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة (XRD).
41.....	3.1.7.II.حساب متوسط حجم البلورات.....
42.....	2.7.II.مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
44.....	1.2.7.II.جهاز الأشعة تحت الحمراء(FTIR).
44.....	2.2.7.II.مبدأ الأشعة تحت الحمراء(FTIR).
45.....	3.7.II.مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS) ..
45.....	1.3.7.II.جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية(UV-VIS).
46.....	2.3.7.II.مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية(UV-VIS).
48.....	3.3.7.II.نتائج تحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية(UV-VIS).
50.....	المراجع .....
51.....	الفصل الثالث : النتائج والمناقشة.....
52.....	1.III.التمهيد .....
52.....	2. III.تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD) .....
52.....	1.2.III.أكسيد المغنيزيوم النانوي (MgO NPs) .....
53.....	2.2. III.مركب أكسيد الحديد_أكسيد الباريوم النانوي (FeO-BaO).....
55.....	3.III.مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS.....
55.....	1.3.III.أكسيد المغنيزيوم النانوي (MgO NPs).....
56.....	2.3. III.مركب أكسيد الحديد- أكسيد الباريوم (FeO-BaO).....
57.....	4.III.التحليل الطيفي ( FTIR).....
57.....	1.4.III.أكسيد المغنيزيوم النانوي(MgO NPs).....
58.....	2.4.III.مركب أكسيد الحديد_أكسيد الباريوم (FeO-BaO).....
59.....	5.III.دراسة امتزاز الملونات.....

60.....	1.5. III أكسيد المغنزيوم (MgO NPs)
62.....	2.5. III مركب أكسيد الحديد _ أكسيد الباريوم (FeO-BaO)
64.....	6.III الخاتمة
66.....	المراجع
69.....	الخاتمة العامة

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
15	أمثلة عن أكاسيد المعادن المصنعة بطريقة التصنيع الحيوي وتطبيقاتها	الجدول 1.I
22	أمثلة عن أكاسيد المعادن المستخدمة في امتزاز الملوثات من المحاليل المائية	الجدول 2.I
33	خصائص المواد الكيميائية المستعملة	الجدول 1.II

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
10	مخطط توضيحي لطرق تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام المنهجيتين من الأعلى إلى الأسفل ومن الأسفل إلى الأعلى	الشكل I.1
13	رسم يوضح لآلية التصنيع الحيوي باستخدام النباتات كعوامل اختزال	الشكل I.2
34	صورة توضح مستخلص أوراق شجرة الزيتون في بداية التجربة وبعد مرور ساعة تقريبا	الشكل II.1
35	مخطط يوضح عملية التصنيع الحيوي وشروط التجربة المتبعة لتحضير كل من MgO NPs و FeO-BaO	الشكل II.2
39	جهاز انعراج الأشعة السينية	الشكل II.3
40	مخطط توضيحي لتجربة انعراج الاشعة السينية (XRD)	الشكل II.4
41	توضيح حيود الأشعة السينية وفق قانون Bragg	الشكل II.5
44	مخطط توضيحي لجهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	الشكل II.6
46	جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)	الشكل II.7
47	مخطط توضيحي لعمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)	الشكل II.8
53	طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لجسيمات (MgO NPs)	الشكل III.1
54	طيف انعراج الأشعة السينية للمركب النانوي (FeO-BaO)	الشكل III.2

55	(a) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) لجسيمات أكسيد المغنيزيوم النانوي (b) منحنى Tauc لتحديد فجوة الطاقة	الشكل III.3
56	(a) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) لمركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (FeO-BaO) (b) منحنى Tauc لتحديد فجوة الطاقة	الشكل III.4
57	طيف FTIR لأكسيد المغنيزيوم (MgO) النانوي	الشكل III.5
58	طيف FTIR مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (FeO-BaO)	الشكل III.6
60	مخطط توضيحي لدراسة المحفزات الضوئية النانوية	الشكل III.7
61	طيف الامتصاص UV-VIS لكل من BR (a) و MO (b) تحت تأثير أشعة الشمس بوجود جسيمات MgO النانوية	الشكل III.8
62	(a) منحنى امتزاز RB و MO بالنسبة للزمن, (b) منحنى الحركية للعلاقة بين $\ln(C_0/C_t)$ والزمن في وجود MgO النانوي	الشكل III.9
63	طيف الامتصاص UV-VIS لكل من RB (a) و MO (b) تحت تأثير أشعة الشمس بوجود مركب الحديد - أكسيد الباريوم FeO-BaO النانوي	الشكل III.10
64	(a) منحنى نسبة امتزاز RB و MO بالنسبة لزمان, (b) منحنى الحركية للعلاقة بين $\ln(C_0/C_t)$ والزمن في وجود مركب الحديد - أكسيد الباريوم FeO-BaO النانوي	الشكل III.11

## قائمة الإختصارات

قائمة الإختصارات	
الترميز	المعنى
NP <sub>s</sub>	الجسيمات النانوية
XRD	حيود الأشعة السينية
UV	الأشعة فوق البنفسجية
VIS	الأشعة المرئية
FTIR	الأشعة تحت الحمراء
VB	نطاق التكافؤ
E <sub>g</sub>	طاقة الفجوة
CB	نطاق التوصيل
MO	بريتقالي الميثيل
RB	وردي البنغال
BM	ازرق المثلين
MeO	أكاسيد المعادن النانوية
I-O NP <sub>s</sub>	أكسيد الحديد

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

التلوث البيئي من أبرز التحديات التي تهدد استقرار التوازن البيئي وصحة الإنسان والحيوان. يعتبر التطور التكنولوجي والصناعي في العصر الحديث من أبرز الأسباب التي أدت الى تزايد التلوث البيئي. حيث يظهر التلوث في أشكال متعددة، أهمها تلوث الهواء والمياه والتربة، حيث تتدفق المواد العضوية واللاعضوية الضارة إلى هذه البيئات سواء عبر الانبعاثات الغازية الصناعية والمخلفات الزراعية كالأسمدة الكيميائية أو النفايات السكانية. هذا ما يسبب زيادة تركيز المركبات الكيميائية الاصطناعية مثل المعادن الثقيلة أو نقص الأكسجين الذائب في المسطحات المائية مما يخل بالتوازن الحيوي.

التلوث المائي من أخطر أشكال التلوث على الإطلاق فالماء يمثل الدعامة الأولى للحياة على سطح الأرض. لذلك فإن تلوث المياه يشكل خطورة كبيرة على الحياة والبيئة، حيث يؤدي الى نشر الأمراض بين البشر والحيوانات، تلف التربة وقتل الحيوانات المائية. تتعدد مصادر التلوث المائي لكن من اخطرها المياه الغير معالجة التي تشمل مياه الصرف الصناعية التي تحتوي على مواد عضوية أو غير عضوية (الأصباغ، الأسمدة، المبيدات الحشرية، المركبات الدوائية وغيرها) [1]. تؤدي زيادة تركيز الملوثات الكيميائية في المياه إلى تغير خصائصها لتصبح خطرا على الحياة كل الكائنات.

الاصباغ العضوية تعتبر من الملوثات التي تشكل تحديا في التعامل معها، ذلك يعود كونها مكون أساسي في الصناعة حيث تصنع بمقدار  $7.10^5$  طن سنويا و بعض هذه الأصباغ يكون مقاوم للحرارة و كذلك لمواد التنظيف و العديد منها يكون ساما [3][2]. هذا ما استلزم إيجاد طرق لمعالجة المياه من الأصباغ، حيث ازداد عدد الدراسات التي تهدف الى تطوير تقنيات صديقة للبيئة لإزالة الملوثات [6][5][4].

تهدف هذه الدراسة الى تحضير بطريقة ايكولوجية صديقة للبيئة (التصنيع الحيوي) باستخدام مستخلص أوراق شجر الزيتون أكسيد المغنيزيوم ومركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية لهذه المركبات النانوية باستخدام تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة فوق بنفسجية (UV-VIS) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). وكذلك ودراسة تقييمية لفاعلية هذه المركبات النانوية كمحفزات ضوئية لامتزاز الأصباغ برتقالي الميثيل (Methyl Orange) ووردي البنغال (Rose Bengal).

يحتوي هذا العمل على ثلاث فصول، الفصل الأول هو الإطار النظري الذي يعتبر مدخل يشمل عموميات حول مواد النانوية، تصنيفها، طرق تصنيعها مع التركيز على خصائص أكاسيد المعادن النانوية تطبيقاتها. الفصل الثاني نوضح فيه المنهجية التجريبية لتحضير مستخلص النباتي وتصنيع الجسيمات النانوية ومبدأ تقنيات التحليل المستعملة. أما الفصل الثالث تعرض فيه نتائج ومناقشة التحليل البنيوي والخاص الضوئية للمركبات النانوية وكذلك تقييم كفاءتها في امتصاص الملونات.

## المراجع

- [1] T. Shen, L. Liu, Y. Li, Q. Wang, J. Dai, and R. Wang, “Long-term effects of untreated wastewater on soil bacterial communities,” *Sci. Total Environ.*, vol. 646, pp. 940–950, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.223>.
- [2] S. Adhikari and D. Sarkar, “Metal oxide semiconductors for dye degradation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 72, pp. 220–228, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.009>.
- [3] J. Lin *et al.*, “Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater,” *Nat. Rev. Earth Environ.*, vol. 4, no. 11, pp. 785–803, 2023, doi: [10.1038/s43017-023-00489-8](https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8).
- [4] A. Chakravorty and S. Roy, “A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials,” *Sustain. Chem. Environ.*, vol. 8, p. 100155, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>.
- [5] U. Kumar *et al.*, “Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 131, pp. 122–166, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.020>.
- [6] S. Kumar, M. Kumar, V. Chauhan, and D. Kaushal, “Recent trends in the plant based metal oxide nanoparticles and their application in biomedical and waste water remediation - A review,” *Hybrid Adv.*, vol. 10, p. 100475, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2025.100475>.

# الفصل الأول

عموميات حول المواد النانوية

وتطبيقاتها

**1.1. تمهيد**

يشهد مجال النانو تكنولوجيا تطوراً متسارعاً في العقود الأخيرة، حيث أصبح أحد الركائز الأساسية للتقدم العلمي والتقني. تعتبر دراسة وتصنيع المواد النانوية مهمة جداً نظراً لما تتميز به من خصائص فريدة على مستوى البنية والحجم مقارنة بنظيراتها التقليدية، فقد أدى هذا التميز إلى فتح آفاق واسعة لاستخدامها في تطبيقات متنوعة تشمل الطب، والبيئة، والطاقة، والزراعة والصناعة.

في هذا الفصل، سيتم تسليط الضوء على المبادئ العامة المتعلقة بالمواد النانوية، بدءاً من التعريف والخصائص الأساسية، مروراً بتصنيفاتها المتعددة من حيث الشكل والتركيب والأصل، وصولاً إلى طرق تصنيعها التقليدية والمستدامة. كما سيتم التطرق إلى أهم تطبيقاتها في المجالات الحيوية، مع التركيز على أكاسيد المعادن النانوية التي أثبتت فعاليتها في تطبيقات متعددة من أهمها إزالة الملوثات من الأوساط المائية.

**1.2. المواد النانوية**

المواد النانوية أو النانوية تمثل مجموعة متميزة من المواد المتقدمة التي تتميز بأبعاد أو أحجام داخلية تتراوح بين 1 نانومتر و100 نانومتر. هذه الأحجام الصغيرة تجعل تلك المواد تظهر سلوكاً مختلفاً عن نظيراتها ذات الأبعاد الأكبر، والتي تتجاوز 100 نانومتر، حيث تمتلك خصائص فريدة لا توجد نظيراتها من المواد التقليدية [1]. إنشاء المواد في النطاق النانوي يجعلها تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية استثنائية مثل زيادة المساحة السطحية النوعية، والتفاعل السريع، والتوصيل الكهربائي المحسن، بالإضافة إلى سلوك بصري غير تقليدي ناجم عن تأثيرات الكم. تعدد خصائص هذه المواد يجعلها خياراً مثالياً لمجموعة واسعة من التطبيقات، تشمل المجالات الطبية (كأنظمة توصيل الأدوية وتشخيص الأورام)،

والبيئية (كإزالة الملوثات وتحلية المياه)، والطاقة (كتحسين كفاءة الخلايا الشمسية وتصنيع بطاريات نانوية)، بالإضافة إلى الإلكترونيات المتقدمة (مثل الترانزستورات النانوية والشاشات عالية الدقة [3][2]). تعتبر المواد النانوية مؤشرا للتقدم العلمي والتقني للأمم حيث تنسم هذه المواد بتنوع مصادرها فهي قد تكون عضوية أو غير عضوية، طبيعية أو اصطناعية. وتشمل جميع أنواع المواد المعروفة، بدءاً من العناصر المعدنية وسبائكها وصولاً إلى أشباه الموصلات والأكاسيد. وقد شهدت هذه المواد تحسينات كبيرة وغير مسبوقة في الأداء التكنولوجي خلال القرن الحالي. تعد تكنولوجيا النانو مجالاً معقداً ومتشعباً، إذ تقوم على دمج علوم النانو مع الفيزياء والكيمياء والبيولوجيا بشكل مبتكر، مع تسخير أدوات وتقنيات متطورة لتركيب المواد على المستوى الذري وإعادة ترتيب الذرات والجزيئات بدقة عالية.

### 3.1. تصنيف المواد النانوية

يعد تصنيف المواد النانوية مهماً لفهم خصائص هذه المواد وسلوكها في المجال النانوي لتحديد مجال استخدامها. يمكن اعتماد عدة معايير لتصنيف المواد النانوية من أبرزها البعد النانوي الذي يحدد ما إذا كانت المادة ذات بعد صفري (0D)، أحادي (1D)، ثنائي (2D) أو ثلاثي (3D). كما يمكن استخدام الأصل كـمعيار تصنيفي الذي يميز بين المواد الطبيعية والصناعية. أما وفق التركيب الكيميائي فهي تشمل مجموعة واسعة من المواد المعدنية، البوليميرية، السيراميكية، العضوية أو الغير عضوية والمركبة. إلى جانب ذلك يمكن تصنيف المواد النانومترية حسب طرق التصنيع والتي تقسم إلى طريقتين رئيسيتين طريقة من الأعلى إلى الأسفل (Top-down) أو الأسفل إلى الأعلى (Bottom-up) [4].

الشكل 1.1. يمثل رسم توضيحي لتصنيف المواد النانوية استناداً على هذه المعايير المختلفة.

### 1.3.I. التصنيف البعدي للمواد النانوية

#### 1.1.3.I. المواد النانوية صفرية الأبعاد

تعد المواد النانوية ذات البعد الصفري (*0D Nanomaterials*) من أبسط أشكال المواد النانوية، حيث تكون أبعادها الثلاثة ضمن النطاق النانوي، أي أقل من 100 نانومتر. ومن أبرز أمثلتها النقاط الكمومية (*Quantum Dots*)، الفوليرينات (*Fullerenes*)، والجسيمات النانوية (*Nanoparticles*). تتميز هذه المواد بتنوع كبير في بنيتها؛ فقد تكون غير متبلور (*Amorphous*) أو بلورية (*Crystalline*)، إما أحادية التبلور أو متعددة التبلور، كما يمكن أن تأخذ أشكالاً وهيئات متعددة. إضافةً إلى ذلك، قد تكون هذه المواد معدنية أو سيراميكية من حيث التركيب الكيميائي. بفضل هذه الخصائص، تُستخدم المواد *0D* بشكل واسع في التطبيقات الإلكترونية والطبية والتقنيات البصرية بسبب سلوكها الكمومي الفريد وقدرتها العالية على التفاعل [5].

#### 2.1.3.I. المواد النانوية احادية الأبعاد

تتميز المواد النانوية أحادية الأبعاد (*1D*) بأنها تتمك بعددين فقط في المجال النانوي أما البعد الثالث يكون أكبر من  $100\text{ nm}$ . من أهم الأمثلة لهذه الفئة الأنابيب النانوية الكربونية (*Carbon Nanotubes*) والأسلاك النانوية (*Nanowires*)، والأشرطة النانوية (*Nanoribbons*). تمتاز هذه المواد بخصائص فريدة مثل التوصيل الكهربائي والحراري العالي، والمرونة الميكانيكية. وقد تكون هذه المواد معدنية أو شبه موصلة أو عازلة، وتُستخدم على نطاق واسع في تطبيقات النانو

إلكترونيات، والخلايا الشمسية، وأجهزة الاستشعار الدقيقة، نظرًا لكفاءتها العالية وسلوكها المميز عند هذا المقياس الصغير [5].

### I.3.1.3. المواد النانوية ثنائية الأبعاد

المواد النانوية ثنائية البعد ( $2D$ ) تتميز بامتدادها في بعدين فقط، الطول والعرض، بينما لا يتجاوز سمكها بضع نانومترات أو حتى طبقة ذرية واحدة، ما يمنحها مساحة سطحية هائلة ونسبة سطح إلى حجم عالية جدًا. هذا التكوين الاستثنائي يؤدي إلى ظهور خصائص كهربائية وميكانيكية وبصرية غير تقليدية. يعد الغرافين، وهو طبقة واحدة من ذرات الكربون المرتبة بشكل سداسي، أشهر مثال على هذه المواد، لما يتمتع به من توصيل كهربائي فائق، ومرونة ميكانيكية، وشفافية عالية. تتمتع المواد ثنائية البعد بخصائص متنوعة تجعلها مناسبة لتطبيقات متعددة مثل الإلكترونيات المرنة، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار، أنظمة تخزين الطاقة، والدوائر النانوية [6].

### I.4.1.3. المواد النانوية ثلاثية الأبعاد

تعرف المواد النانوية ثلاثية الأبعاد ( $3D$ ) بأنها مواد نانوية لا تكون محصورة في المدى النانومتري في أي من أبعادها الرئيسية، حيث تتجاوز أبعادها الثلاثة غالبًا حاجز الـ 100 نانومتر. ومع ذلك، فإن هذه المواد تتكون من وحدات أو كتل أساسية نانوية (1-100 نانومتر)، ما يمنحها خصائص نانوية مميزة على الرغم من حجمها الكلي الأكبر. تشمل هذه الفئة أنواعًا متعددة من التركيبات مثل الجسيمات النانوية المتناثرة، حزم الأنابيب والأسلاك النانوية، والطبقات النانوية المتعددة التي تتفاعل فيما بينها لتشكل واجهات متشابكة. كما تندرج الأغشية الرقيقة ذات المسامية على المستوى الذري، الغرويات (*colloids*) والجسيمات الحرة النانوية ذات الأشكال المتنوعة ضمن المواد النانوية ثلاثية الأبعاد. ما يميز هذه المواد

هو قدرتها على دمج العناصر البنيوية الصفرية (0D)، أو أحادية البعد (1D)، أو ثنائية البعد (2D) ضمن بنية ثلاثية الأبعاد متماسكة، مما يفتح المجال أمام استخدامها في تطبيقات متعددة تشمل التحفيز، وتخزين الطاقة، وتوصيل الدواء، والبيئة، بفضل تنوع أشكالها وزيادة التفاعل بين أسطحها النانوية [7].

#### 4.I طرق تصنيع المواد النانوية

نظرا لأهمية المواد النانوية وتطبيقاتها في جميع المجالات، فانه من الضروري تطوير تقنيات تصنيع المواد على المستوى النانوي، بحيث تسمح بتطوير المواد النانوية لتكتسب الخصائص البنيوية، الميكانيكية، الممغنطيسية، البصرية او الكترونية المطلوبة. يتم تقسيم الطرق الفيزيائية، الكيميائية والعضوية المستخدمة في تصنيع المواد النانوية إلى مجموعتين (الشكل 1.I)، الأولى من الأعلى إلى الأسفل (Top-down method) والثانية من الأسفل إلى الأعلى (bottom-up method) [8].

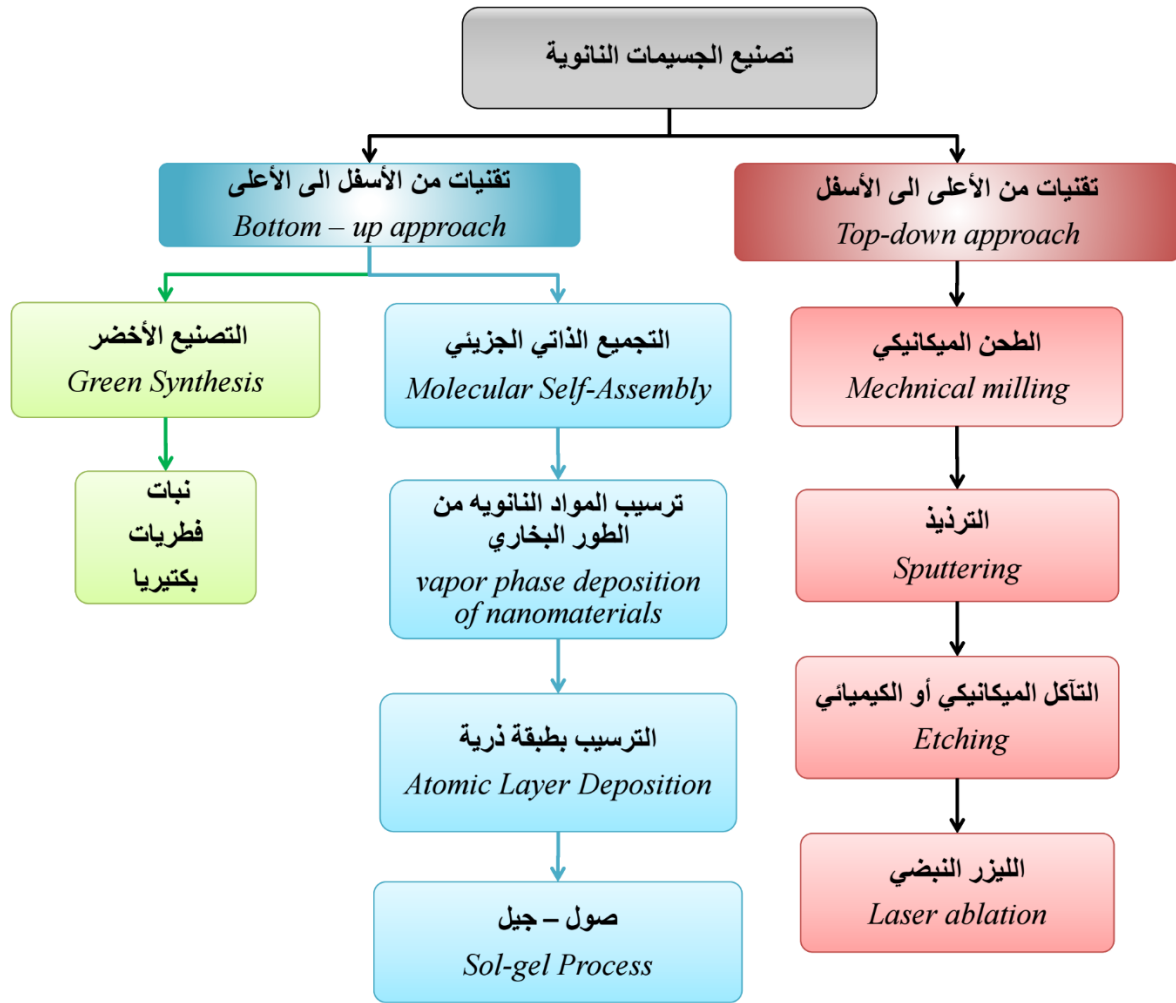
##### 1.4.I الطرق من الأعلى إلى الأسفل (Top-down method)

تعتمد هذه المجموعة على تقليص المواد الصلبة من ابعاد كبيرة الى ابعاد نانومترية باستعمال عدة تقنيات مثل الطحن الميكانيكي (mechanical milling)، طريقة الليزر النبضي (Laser Ablation)، التآكل الميكانيكي أو الكيميائي (Etching)، التريذ (Sputtering). هذه المجموعة تمتاز بإنتاج جسيمات نانومترية ذات شكل وحجم منتظم وكذلك كفاءتها في الإنتاج الواسع. و الحفاظ على التبلور العالي [9].

##### 2.4.I الطرق من الأسفل إلى الأعلى (bottom-up method)

تعتبر الطرق من الأسفل إلى الأعلى من التقنيات الحديثة والواعدة في تصنيع الجسيمات النانوية. تعتمد آليتها على تجميع الذرات او الجزيئات الصغيرة لتشكيل تراكيب نانوية اكثر تعقيدا باستخدام التجميع الذاتي الموجه او باستخدام اليات و تقنيات متقدمة [10]. من بين اهم التقنيات لهذه المجموعة التجميع

الذاتي الجزيئي (*Molecular Self-Assembly*)، ترسيب المواد النانومترية من الطور البخاري (*vapor phase deposition of nanomaterials*)، الترسيب بطبقة ذرية (*Atomic Layer Deposition*)، وتصنيع المواد النانو مترية بطريقة الصول -جيل (*Sol-Gel Nanofabrication*)



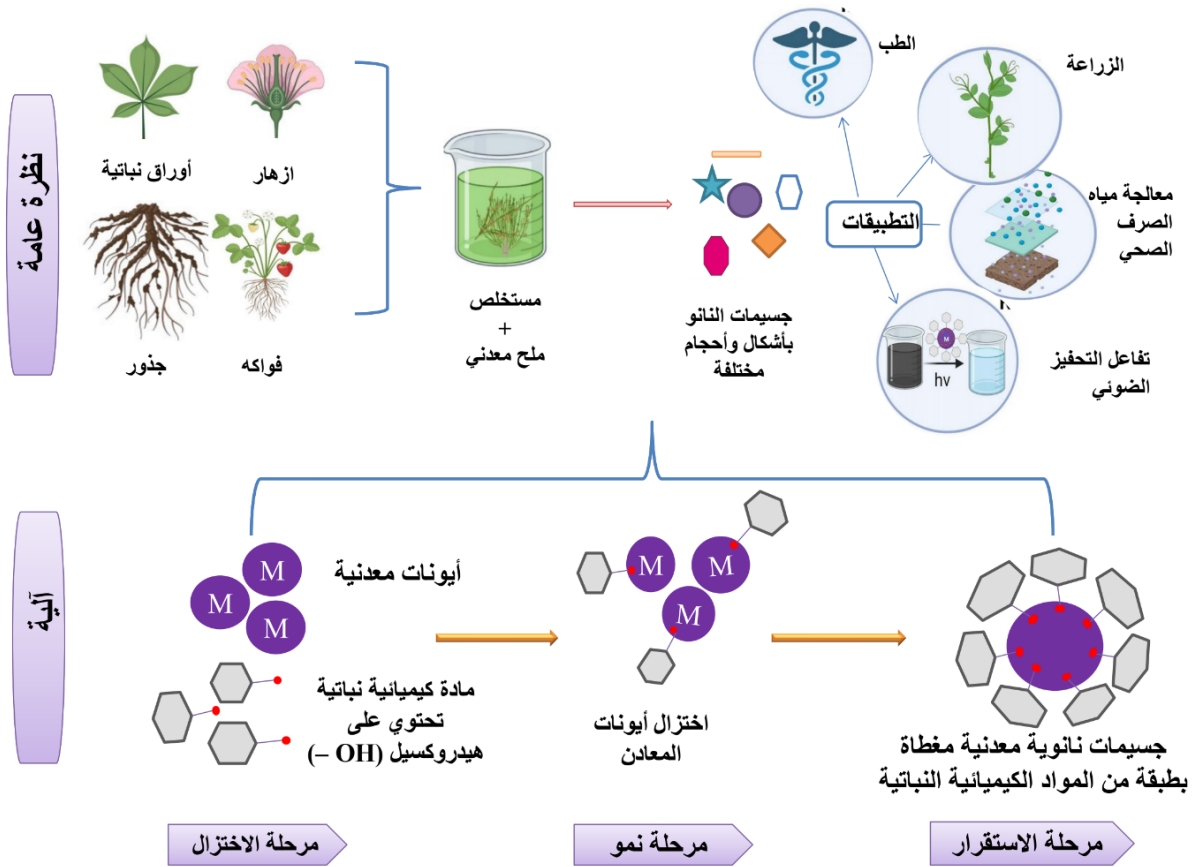
الشكل 1.I مخطط توضيحي لطرق تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام المنهجيتين من الأعلى إلى الأسفل ومن الأسفل إلى الأعلى.

## 5.I. التصنيع الحيوي (الأخضر) للمواد النانوية (*Green synthesis of Nanoparticles*)

في الآونة الأخيرة، ومع تزايد التركيز على الأساليب المستدامة والصديقة للبيئة، أحرزت عملية تصنيع الجسيمات النانوية تقدماً كبيراً، حيث يعتبر التصنيع الحيوي بديلاً مبتكراً ومستداماً لإنتاج المواد النانوية بأقل تأثير بيئي وصحي ممكن. في هذه الطريقة، يتم استخدام تقنيات مستدامة وصديقة للبيئة لتصنيع مواد مختلفة، بما في ذلك الجسيمات النانوية. والهدف الأساسي منها هو تقليل الأثر البيئي لعملية التصنيع من خلال استخدام موارد متجددة، وأساليب فعالة في استهلاك الطاقة، مع تقليل أو القضاء على النواتج الثانوية الخطرة [11]. الطرق التقليدية لتصنيع تؤدي غالباً إلى إنتاج مخلفات ثانوية خطيرة على صحة الإنسان و البيئة، فعلى سبيل المثال استخدام عوامل اختزال قوية مثل (*sodium borohydride*) يمكن ان يؤدي الى انبعاث غازات سامة و مشكلات في التخلص من النفايات [12].

في المقابل، تركز طرق التصنيع الحيوي على استخدام مذيبات غير ضارة مثل الماء أو الإيثانول، والتي تتميز بانخفاض السمية وقابليتها للتحلل البيولوجي، أو استخدام عوامل اختزال مشتقة طبيعياً مثل المستخلصات النباتية أو الكائنات الدقيقة لتحويل أيونات المعادن إلى جسيمات نانوية [13]. تلعب هذه العوامل دوراً مزدوجاً، فهي تعمل على اختزال أيونات المعادن لتشكيل الجسيمات النانوية وتثبيتها في الوقت نفسه لمنع تكثفها [14]. وقد استخدمت بعض أجزاء النباتات مثل الأوراق، والثمار، والجذور، والسيقان، والبذور في تحضير أنواع مختلفة من الجسيمات النانوية، وذلك نظراً لاحتوائها على مركبات نباتية مثل القلويدات، والفينولات، والفلافونويدات، والصابونينات، والتانينات، والترينويدات، والستيرويدات، والجليكوسيدات، والأنثوسيانينات التي تعمل كعوامل اختزال وتثبيت [15].

يعتمد التصنيع الحيوي على استخدام الموارد المتجددة، فعلى سبيل المثال، يمكن أن تُستخدم نفايات الزراعة مثل قشور الأرز أو قشور الفواكه كمصادر وفيرة ومستدامة في تخليق الجسيمات النانوية (الشكل 2.I). علاوة على ذلك، تلعب الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات أدوارًا محورية في عمليات التخليق الحيوي، حيث تمتلك القدرة الطبيعية على اختزال أيونات المعادن والمشاركة في إنتاج الجسيمات النانوية، وذلك ضمن إطار الاستدامة البيئية [16].



الشكل 2.I رسم توضيحي لآلية التصنيع الحيوي (الأخضر).

## 6.I. نبات الزيتون في التصنيع الحيوي للمواد النانوية

تنمو شجرة الزيتون (*Olea europaea*) في المناطق شبه استوائية وهي شجرة دائمة الخضرة حيث تنتشر زراعتها على نطاق واسع من مناطق البحر الأبيض المتوسط (موطنها الأصلي) مع أجزاء من العراق، وتكون زراعة الزيتون ناجحة في المناطق المحصورة بين 30 و45 درجة شمال خط الاستواء، ويتلاءم مع المناخ المعتدل الممطر في الشتاء والحر الجاف في الصيف. يتراوح طول شجرة الزيتون بين 8 إلى 15 متر وقد يصل أحيانا إلى 22 مترا وتتميز بطول العمر وقد يمتد إلى عدة قرون.

لقد استخدمت أوراق الزيتون في عدة دراسات سابقة لإنتاج العديد من المواد النانوية مثل أكسيد الزنك، أكسيد النحاس وأكسيد الفضة [17]. في دراسة أخرى استعملت نوى الزيتون لتصنيع أكسيد النحاس النانوي [18]. كما استعملت مخلفات تصنيع زيت الزيتون لتصنيع مواد نانومترية التي أظهرت كفاءة ملحوظة في توصيل الأدوية إلى الخلايا السرطانية [19]. ، ولقد اثبتت التحاليل الفيتو كيميائية لهذه ان هذه المستخلصات تحتوي على مجموعة متنوعة من المركبات النشطة بيولوجياً.

## 7.I. أكاسيد المعادن

حظيت المواد النانوية غير العضوية، وخاصة أكاسيد المعادن (*MeO*)، باهتمام متزايد في الآونة الأخيرة مقارنة بالمواد النانوية العضوية. تتميز أكاسيد المعادن النانوية بعدد من الخصائص الفريدة التي تجعلها محط اهتمام واسع في العديد من التطبيقات العلمية والطبية. من أبرز هذه الخصائص النسبة العالية بين السطح والحجم، والتي تمنحها قدرة كبيرة على التفاعل، مما ينعكس إيجابا على كفاءتها كمحفزات في التفاعلات الكيميائية. كما تتميز هذه الجسيمات بإمكانية تحميل المركبات النشطة بكفاءة، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات توصيل الأدوية.

تشير عبارة "أكسيد" (*Oxide*) " بدقة إلى المركبات الكيميائية التي تحتوي على ذرة أكسجين واحدة على الأقل ( $O_2$ ) مرتبطة بعنصر آخر ضمن الصيغة الكيميائية أو الجزيئية. كما يمكن اعتبارها أيضا أنيونا ثنائيا ( $O^{-2}$ ) ، أي أن الأكسجين يحمل شحنة سالبة مقدارها (-2). وبالتالي، فإن مركبات أكاسيد المعادن (*MeO*) تتكوّن غالبًا من أنيون أكسجين ( $O^{-2}$ ) مرتبط بعنصر فلزي يحمل حالة أكسدة موجبة، بحيث يكون التوازن بين الشحنات محققًا داخل المركب. يمكن تصنيف مركبات أكاسيد المعادن (*MeO*) بناء على عدد ذرات الأكسجين المرتبطة بالعنصر المعدني أو على حالة الأكسدة الدقيقة للفلز المكون لها. وتُظهر هذه المركبات تنوعا واسعا في تركيبها البنوي، إذ تتراوح بنياتها من جزيئات منفردة ومميزة إلى هياكل بوليمرية وأخرى بلورية معقدة. يعكس هذا التنوع البنوي قدرة مركبات (*MeO*) على التكيف مع ظروف مختلفة، مما يؤهلها للاستخدام في العديد من المجالات مثل التخفيض الكيميائي، وتخزين الطاقة، وتوصيل الأدوية، والتطبيقات البيئية. وتعد حالة الأكسدة الخاصة بالفلز عاملا حاسما في تحديد نوعية التفاعل وخصائص الأكسيد الناتج، مما يتيح إمكانية التحكم الدقيق في خصائص المركب عن طريق ضبط مكونات التخليق.

في السنوات الأخيرة، تمت تحضير العديد من أكاسيد المعادن النانوية باستخدام طرق التصنيع الحيوي (جدول 1.I). حيث بينت الدراسات ان خصائص هذه المواد تتعلق بعدة عوامل من أهمها تركيز المستخلص، تركيبه الكيميائي و كذلك الحموضة ( $pH$ ) كذلك درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل [20]. حيث اكدت الدراسات ان هذه الأكاسيد النانوية المصنعة بطرق صديقة للبيئة تتميز بعدة خصائص تجعلها مهمة في عدة تطبيقات بيئية، صناعية، زراعية و كذلك طبية.

جدول 1.I أمثلة عن أكاسيد المعادن المصنعة بطريقة التصنيع الأخضر و تطبيقاتها.

المراجع	التطبيقات	حجم الجسيمات (nm) /الهيئة الشكلية	المستخلص النباتي	MeO NPs
[21]	إزالة الملوثات	37/ جسيمات كروية	ورق الغار	MgO
[22]	إزالة الملوثات	20-42/ جسيمات كروية	قشور الليمون	ZnO/Ag
[23]	إزالة الملوثات	42/ جسيمات كروية	النعناع البري	FeO
[24]	إزالة الملوثات	-	أوراق الشاي الأخضر	FeO
[25]	تحويل ثاني أكسيد الكربون إلى وقود (الميثان)	39/ جسيمات كروية	أوراق اكليل الجبل	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CoO
[26]	مضاد للبكتيريا	37/ جسيمات كروية	ورق الغار	CFZ@MgO/PEG
[27]	إزالة الملوثات	توزيع غير منتظم	نبات الثومبي	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[28]	مضاد للفطريات مضاد للخلايا السرطانية	40-80/ اشكال سداسية على هيئة صفائح	الخرنوب البري	ZnO
[29]	تنشيط نمو البكتيريا	15	البابايا	AgO
[30]	مضاد للبكتيريا	50-70	الرمان	AuO
[31]	إزالة الملوثات	88/كروية	الالكاليتوس	CuO
[32]	إزالة الملوثات	20	أوراق الهيل	NiO
[33]	مضاد للبكتيريا مضاد للخلايا السرطانية	21	قشور البرتقال	TiO <sub>2</sub>
[34]	إزالة الملوثات	70-90	جذور نبات الخزامى	SnO <sub>2</sub>
[35]	إزالة الملوثات	80	ورق اليوكا	MnO <sub>2</sub>

### 1.7.I. أكسيد الحديد

يملك أكسيد الحديد الطبيعي عدة أشكال حيث يعتبر المغنتيت (*Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*) ، الماجميت (*Maghemite, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) و الهيماتيت (*Hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) الأكثر شيوعا [36]. يتأكسد المغنتيت إلى الماجميت من خلال تحويل جميع أيونات الحديد الثنائية  $Fe^{2+}$  إلى أيونات الحديد الثلاثية  $Fe^{3+}$  وتتمثل نتيجة عملية الأكسدة في ظهور فراغات كاتيونية داخل الشبكة البلورية نتيجة الإزالة الجزئية للحديد لتحقيق التوازن في الشحنات الموجبة [51]. يظهر المغنتيت ذو البنية البلورية المكعبة نمط انعكاس عند مستويات الشبكة (220)، (311)، (400)، (511)، و(440) [52]، بينما تظهر قمم إضافية للماجميت عند المستويين (210) و(211) [53]. يملك الماجميت بنية بلورية من

نوع سببيل مماثلة للمغنيتيت، غير أنه يحتوي على فراغات في الشبكة الكاتيونية. يتم ملء حوالي ثلثي المواقع بأيونات  $Fe^{+3}$  مرتبة بشكل منتظم، بحيث يتبع موقعين ممتلئين موقع واحد غير ممتلئ. أما الهيماتيت، فيوجد في النظام البلوري السداسي المائل وله بنية وتظهر قمم الحيود للهيماتيت عند مستويات الشبكة التالية: (012)، (104)، (110)، (024)، و(116) [37].

يعد أكسيد الحديد مادة منتشرة في الطبيعة ولها أهمية كبيرة في الأنشطة البيولوجية والحيولوجية. وقد حظيت جسيمات أكسيد الحديد النانوية (*IO-NPs*) باهتمام متزايد من قبل العلماء بفضل قابليتها للتحلل الحيوي وتوافقها البيولوجي. إضافة إلى ذلك، فهي منخفضة التكلفة، صديقة للبيئة، ومستقرة، وتتميز هذه الجسيمات بخواص مغناطيسية فريدة تختلف عن المواد الضخمة بسبب صغر حجمها ونسبة السطح إلى الحجم العالية. لقد اثبتت الدراسات ان جسيمات أكسيد الحديد النانوية المصنعة بطرق التصنيع الأخضر تمتلك خصائص فوتوكيميائية ، مضادة للبكتيريا و مضادة للأكسدة حيث يمكن استخدام هذه الجسيمات في تطبيقات طبية، غذائية و صناعية [38].

### 2.7.1. أكسيد المغنيزيوم (MgO)

من بين مجموعة واسعة من أكاسيد المعادن، تمتلك جسيمات أكسيد المغنيسيوم النانوية *MgO* خصائص متميزة تجعلها متعددة الاستخدامات في المجالات الصناعية والعلمية. من أبرز خصائصه أنه يمتاز بثبات كيميائي وضوئي عالٍ، مما يمنحه مقاومة كبيرة للتحلل أو التغير في الظروف البيئية المختلفة. كما يتميز بامتلاكه فجوة نطاق إلكترونية واسعة (*large band gap*)، وهو ما يجعله مناسباً للاستخدام في التطبيقات الإلكترونية والضوئية. بالإضافة إلى ذلك، يتمتع بثابت عازل منخفض ومعامل انكسار مرتفع، وهما خاصيتان مهمتان في تصميم المواد العازلة والمكونات البصرية. وبفضل هذه الصفات، يتم استخدام

MgO على نطاق واسع في مجالات مثل التحفيز الصناعي، وصناعة المواد المضادة للميكروبات والبكتيريا، مما يعزز من أهميته كخيار فعال وصديق للبيئة في العديد من الابتكارات التقنية والطبية [39].

### 3.7.1 أكسيد الباريوم BaO

يعد أكسيد الباريوم (BaO) من المواد النانوية التي حظيت باهتمام واسع في السنوات الأخيرة نظراً لخصائصه الفريدة وتعدد استخداماته. يصنف أكسيد الباريوم ضمن أشباه الموصلات من النوع II-VI، ويتميز بامتلاكه فجوة نطاق مباشرة (*direct band gap*)، مما يجعله فعالاً في التطبيقات التي تتطلب انتقالاً مباشراً للإلكترونات. وتعد هذه الفجوة الواسعة إحدى أهم خصائصه، حيث تمنحه استقراراً إلكترونياً وفعالية عالية في عدة مجالات. يُستخدم أكسيد الباريوم في إنتاج الطاقة الكهربائية، والتحفيز الصناعي، والأجهزة ذاتية التنظيف، وأجهزة الاستشعار. كما يتمتع بقدرة فريدة على إصدار الإلكترونات، ما يجعله مادة واعدة في مجالات الانبعاث الإلكتروني، والتصوير التشخيصي، ومستشعرات الغازات، وتحويل الطاقة الشمسية، والأجهزة الإلكترونية والبصرية. هذه الخصائص تجعل منه عنصراً مهماً في تطوير الأجهزة الحديثة، خاصة في الصناعات الإلكترونية والبصرية المتقدمة [40].

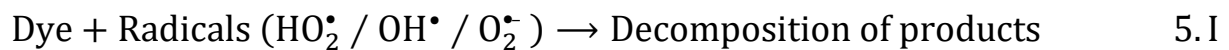
### 8.1 التحفيز الضوئي

منذ أواخر القرن العشرين، تطورت تقنية التحفيز الضوئي إلى تكنولوجيا قابلة للتطبيق في مجالات متعددة، وقد أدى تطوير المواد المحفزة ضوئياً، بما في ذلك ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) أو أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) وأشباه الموصلات الأخرى إلى توسيع نطاق التحفيز الضوئي ليشمل مجالات مثل التصنيع العضوي، تحويل الطاقة، ومعالجة البيئة. في الوقت الحاضر، تستخدم هذه التقنية في مجالات متعددة مثل معالجة مياه الصرف، تنقية الهواء، الخلايا الضوئية. لا تزال الأبحاث مستمرة لاكتشاف مواد محفزة

ضوئياً جديدة وآليات تفاعل أكثر كفاءة وتطبيقات أوسع مع التركيز على تحسين الكفاءة وتحقيق الاستدامة البيئية [41].

### 1.8.I. آلية التحفيز الضوئي

التحفيز الضوئي هو تحويل طاقة ضوئية الى طاقة كيميائية بوجود محفزات ضوئية. تعد الشمس والاشعة فوق بنفسجية والضوء المرئي من مصادر الطاقة المستعملة في عملية التحفيز الضوئي. عندما تتعرض اشباه الموصلات المحفزة للضوء مثل FeO, BaO, MgO او غيرها سواءاً لضوء الشمس او لأي مصادر ضوئية صناعية مثل المصابيح الفلورية فاذا كانت طاقة الضوء اكبر او تساوي فجوة الطاقة الخاصة بالمادة فان الضوء يعطي الطاقة للالكترونات الموجودة في نطاق التكافؤ (VB)، فتنقل الى نطاق التوصيل (CB). وبالتالي تتكون الالكترونات حرة  $e^-$  في نطاق التوصيل و تترك فجوات موجبة  $h^+$  في نطاق التوصيل. تكوين هذه الأزواج الكترون-فجوة هو أساس التفاعل حيث تتفاعل الفجوات مع جزيئات الماء ( $H_2O$ ) لتشكل جذور هيدروكسيل ( $OH \bullet$ ) ، و هو جزيء نشط جدا قادر على تفكيك الملوثات. الالكترون الموجود في نطاق التوصيل يمكنه ان يتفاعل مع جزيئات الاكسجين ( $O_2$ ) الموجودة في الوسط ( الماء او الهواء) مما يؤدي الى تكوين انيون فائق الاكسيد ( $O_2^{\bullet -}$ ) وهو نوع من الجذور الحرة القوية التي تساهم في تفكيك الملوثات كما هو موضح في المعادلات التالية [42].



## 2.8.I. العوامل المؤثرة على التحفيز الضوئي

## 1.2.8.I. التركيز الابتدائي للملوث

تركيز الملوث الابتدائي من بين العوامل الأساسية التي تؤثر على كفاءة التحفيز الضوئي في إزالة الملوثات العضوية. فقد أظهرت الدراسات أن التفاعل يتبع غالباً نموذج لانغموير-هينشيلوود (*Langmuir-Hinshelwood*) الذي يستخدم لتفسير آلية الامتزاز على سطح المحفز الضوئي. هذا النموذج يفترض أن عدد مواقع الامتزاز على سطح المحفز ثابت، وأن كل موقع يمكنه امتزاز جزيء واحد فقط من الملوث، وأن طاقة الامتزاز متساوية في جميع المواقع. عندما يكون تركيز الملوث منخفضاً، يتمكن الضوء من الوصول بسهولة إلى سطح المحفز، وتكون نسبة الجزيئات الممتزة مناسبة لتحقيق تفاعل فعال. لكن عند ارتفاع تركيز الملوث، تزداد كمية الجزيئات الممتزة على السطح، مما يؤدي إلى تشبع المواقع الفعالة وتشكيل طبقة كثيفة تمنع اختراق الفوتونات الضوئية. هذا يعيق التفاعل بين الضوء وسطح المحفز، ويُقلل من إنتاج الأنواع التفاعلية مثل الجذور الحرة، وبالتالي تنخفض كفاءة عملية التحفيز الضوئي في تفكيك الملوثات.

## 2.2.8.I. كتلة المحفز

من العوامل المؤثرة أيضاً على فعالية التحفيز الضوئي هي كمية أو كتلة المحفز الضوئي المستخدم. حيث تعتمد سرعة تفكيك الملوثات جزئياً على تركيز المحفز في الوسط التفاعلي. وقد أظهرت الدراسات أن زيادة تركيز المحفز الضوئي تؤدي غالباً إلى زيادة في معدل التفاعل، نظراً لزيادة عدد المواقع الفعالة المتاحة على سطح المحفز لامتزاز الملوثات وامتصاص الفوتونات.

**3.2.8.I درجة الحرارة**

تُعد درجة الحرارة عاملاً له تأثير محدود على الظواهر الإلكترونية التي تحدث خلال عملية التحفيز الضوئي. إذ لا يتطلب النظام التحفيزي الضوئي توفير حرارة خارجية، لأنه يعتمد أساساً على تنشيط ضوئي (فوتوني) وليس حراري. كما أن معظم التفاعلات الضوئية لا تتأثر بشكل كبير بالتغيرات الطفيفة في درجة الحرارة. وتعتبر غياب الحاجة إلى تسخين أو إنتاج حرارة أثناء التفاعل ميزة هامة في تطبيقات معالجة المياه، حيث لا تكون هناك حاجة إلى تبريد المياه بعد انتهاء المعالجة، مما يجعل العملية أكثر اقتصادية وبسيطة من الناحية التشغيلية.

**4.2.8.I درجة pH**

يمكن أن تتغير شحنة سطح المحفز الضوئي حسب قيمة pH ، فقد يكون السطح مشحوناً بشكل موجب أو سالب أو متعادلاً. ووفقاً لدراسة سابقة، فإن ارتفاع pH إلى ما فوق 10 يؤدي إلى زيادة في معدل التفاعل، ويعود ذلك إلى زيادة في تكوين جذور الهيدروكسيل النشطة ( $\text{OH}\cdot$ ) ، وهي المسؤولة عن تفكيك الملوثات العضوية [43]. كما تعتمد فعالية الامتزاز والتفاعل أيضاً على طبيعة المركب العضوي المراد تفكيكه. فمثلاً، أظهرت دراسة ان صبغة أزرق الميثيلين (BM) تحقق أفضل معدل تفكك عند pH مرتفع، حيث تكون على شكل أيونات موجبة، مما يسهل امتزازها على سطح  $\text{TiO}_2$  المشحون سالباً في هذه الحالة. أما بالنسبة إلى الصبغة البرتقالية (Orange G)، والتي تكون سالبة الشحنة، فقد أعاق التنافر الكهربائي عملية امتزازها على سطح  $\text{TiO}_2$  عند pH مرتفع، مما أدى إلى انخفاض كفاءتها في التحلل الضوئي [44].

**5.2.8.I. المساحة السطحية وحجم الجسيمات**

تعتبر المساحة السطحية وحجم الجسيمات من العوامل المهمة التي تؤثر بشكل مباشر على فعالية التحفيز الضوئي. فهناك علاقة عكسية بين حجم الجسيمات والمساحة السطحية النوعية؛ أي أنه كلما صغر حجم الجسيمات، زادت المساحة السطحية. هذا الأمر يلعب دوراً مهماً في تحسين الأداء التحفيزي، حيث إن تقليل حجم الجسيمات يساهم في تقليل احتمال اتحاد أزواج الإلكترون والفجوة ( $e^-/h^+$ )، وهي ظاهرة غير مرغوبة تقلل من كفاءة التفاعل. بالإضافة إلى ذلك، فإن زيادة المساحة السطحية توفر عدداً أكبر من المواقع النشطة على سطح المحفز، مما يعزز من معدلات الامتزاز ونقل الشحنة بين السطح والمواد الملوثة، وبالتالي يرفع من كفاءة عملية التفكيك الضوئي للملوثات.

**9.I. تطبيقات اكاسيد المعادن النانوية في امتزاز الملوثات**

تعد تقنية الامتزاز (*Adsorption*) من أكثر تقنيات معالجة المياه فعالية في إزالة الملوثات، وخاصة الأصباغ الصناعية، وذلك لما تتمتع به من سهولة في التطبيق، وكفاءتها العالية، ومرونة الاستخدام عبر نطاق واسع من التراكيز. وعلى الرغم من ذلك، فإن المواد الممتزة التقليدية مثل الطين الأحمر والكربون المنشط تواجه العديد من التحديات، أبرزها ارتفاع التكلفة، وانخفاض كفاءة الامتزاز، وبطء التفاعلات [45]. وقد أظهرت الدراسات أن كفاءة الامتزاز ترتبط بشكل مباشر بوجود مواقع نشطة وفيرة ومساحة سطحية كبيرة، وهي خصائص توجد بشكل ملحوظ في بعض المواد مثل الكربون المنشط واكاسيد المعادن النانوية.

جدول 2.I أمثلة عن أكاسيد المعادن المستخدمة في امتزاز الملوثات من المحاليل المائية.

المرجع	نسبة الامتزاز (%)	الملوث	العنصر الممتز
[46]	70	Congo Red	<b>CuO NPs</b>
[47]	92	Fluorescein Sodium	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs</b>
	95	Crytal Violet	
[22]	90	Toluidine blue	<b>ZnO/Ag</b>
	86	Congo Red	
[48]	99,9	Methylene Blue	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub></b>
[49]	97	Methylene Blue	<b>ZnO – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
	98	Rose Bengal	<b>MgO NPs</b>
[21]	95	Toluidine Blue	
	86,6	Malachite Green	
[50]	95	Congo Red	<b>BaO NPs</b>
	94	Nitro Phenol	
[51]	–	Heavy metal Cd	<b>NiO NPs</b>
[52]	–	Heavy metal	<b>SnO<sub>2</sub></b>
[53]	–	Heavy metal	<b>Ga – ZnO</b>

تعد جسيمات أكاسيد المعادن النانوية (MeO NPs) من المواد الممتازة الواعدة لما تتميز به من انتقائية عالية وسعة امتزاز كبيرة، ويعود ذلك إلى تأثير الحجم الكمي والمساحة السطحية الكبيرة [54]. بالإضافة إلى ذلك، تمتلك أكاسيد المعادن النانوية تركيبات فريدة، وتتنوع في حجم المسام، وقابلية ذوبان منخفضة، ويمكن تصنيعها بطرق بسيطة منخفضة التكلفة. وتمتاز أيضا بثباتها الكيميائي والميكانيكي تحت ظروف مختلفة، مما يجعلها مثالية في إزالة الأصباغ العضوية من المياه [55]. وقد أظهرت الدراسات الحديثة أن دمج خاصية الامتزاز مع التحفيز الضوئي، باستخدام أكاسيد المعادن النانوية، يساهم بشكل كبير في تحسين كفاءة إزالة الملوثات، حيث تعمل هذه الجسيمات تحت تأثير الضوء على تحفيز التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تفكيك الأصباغ العضوية، مما يعزز من سرعة الامتزاز وفعاليتها. وتتميز هذه

المواد كذلك بعائد مرتفع نسبياً، وسرعة امتزاز عالية، وقابلية لإعادة الاستخدام، مما يعزز من كفاءتها الاقتصادية والبيئية في تطبيقات معالجة المياه (جدول 2.1).

## 10.I. خاتمة

المواد النانوية تمثل أحد أهم الركائز في التقدم العلمي والتقني الحديث، لما تتميز به من خصائص فريدة على مستوى البنية والحجم، والتي تمنحها إمكانات واسعة في التطبيقات الطبية، البيئية، الصناعية والإلكترونية. إن تنوع مصادر هذه المواد، سواء كانت طبيعية أو صناعية، عضوية أو غير عضوية، إضافة إلى اختلاف أشكالها وأبعادها النانوية، يتيح إمكانيات هائلة في تطوير حلول فعالة ومستدامة للتحديات المعاصرة. كما أن طرق تصنيعها، سواء التقليدية أو الخضراء، تفتح آفاقاً جديدة نحو الابتكار البيئي والاقتصادي. بذلك.

## المراجع

- [1] A. Jawed, S. Sharma, A. K. Golder, and L. M. Pandey, "Chapter 6 - Plant-polyphenol-mediated synthesis of iron oxide nanomaterials for heavy metal removal: a review," M. P. Shah, S. Rodriguez Couto, and V. B. T.-N. T. in R. of H. M. from I. W. Kumar, Eds., Elsevier, 2021, pp. 115–129. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822965-1.00006-4>.
- [2] S. S. U. Ahmed and M. Z. Rahman, "7.11 - Metal- and metal oxide-based nanomaterials: From synthesis to applications," S. B. T.-C. M. P. (Second E. Hashmi, Ed., Oxford: Elsevier, 2024, pp. 236–254. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96020-5.00282-X>.
- [3] L. V Hublikar, S. V Ganachari, F. A. Shilar, and N. Raghavendra, "Recent advances in transition metal oxide nanomaterials for solar cell applications: A status review and technology perspectives," *Mater. Res. Bull.*, vol. 187, p. 113351, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113351>.
- [4] B. Mekuye, R. Höfer, and B. B. T.-R. M. in M. S. and M. E. Abera, "Nanomaterials: Terms, Definition and Classification," Elsevier, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95486-0.00039-9>.
- [5] B. Mekuye and B. Abera, "Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications," *Nano Sel.*, vol. 4, no. 8, pp. 486–501, Aug. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>.
- [6] V. B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, E. R. Mbuta, and A. ullah khan, "Graphene synthesis, characterization and its applications: A review," *Results Chem.*, vol. 3, p. 100163, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- [7] C. Buzea and I. Pacheco, "Nanomaterials and their Classification BT - EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials," A. K. Shukla, Ed., New Delhi: Springer India, 2017, pp. 3–45. doi: [10.1007/978-81-322-3655-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-81-322-3655-9_1).
- [8] N. Abid *et al.*, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," *Adv.*

- 
- Colloid Interface Sci.*, vol. 300, p. 102597, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [9] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, “Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 170, no. 1, pp. 2–27, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>.
- [10] K. Ariga, J. P. Hill, M. V Lee, A. Vinu, R. Charvet, and S. Acharya, “Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, p. 14109, Jan. 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/1/014109.
- [11] H. Singh *et al.*, “Revisiting the green synthesis of nanoparticles: uncovering influences of plant extracts as reducing agents for enhanced synthesis efficiency and its biomedical applications,” *Int. J. Nanomedicine*, pp. 4727–4750, 2023.
- [12] U. T. Khatoon, A. Velidandi, and G. V. S. Nageswara Rao, “Sodium borohydride mediated synthesis of nano-sized silver particles: Their characterization, anti-microbial and cytotoxicity studies,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 294, p. 126997, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126997>.
- [13] S. Jadoun, R. Arif, N. K. Jangid, and R. K. Meena, “Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 1, pp. 355–374, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01074-x.
- [14] R. Javed, M. Zia, S. Naz, S. O. Aisida, N. ul Ain, and Q. Ao, “Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects,” *J. Nanobiotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 172, 2020, doi: 10.1186/s12951-020-00704-4.
- [15] K. B. Narayanan and N. Sakthivel, “Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, no. 2, pp. 59–79, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.004>.
- [16] C. Pandit *et al.*, “Biological agents for synthesis of nanoparticles and their applications,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 34, no. 3, p. 101869, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101869>.

- [17] T. A. Seaf Elnasr *et al.*, “Olive leaf extract-derived chitosan-metal nanocomposite: Green synthesis and dual antimicrobial-anticancer action,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 270, p. 132252, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132252>.
- [18] A. Forte-Castro *et al.*, “New Copper(I) oxide biocatalyst based on functionalized olive stone for the synthesis of 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles under very mild conditions,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 42, p. 101832, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101832>.
- [19] I. S. Afonso, B. Cardoso, G. Nobrega, G. Minas, J. E. Ribeiro, and R. A. Lima, “Green synthesis of nanoparticles from olive oil waste for environmental and health applications: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 5, p. 114022, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114022>.
- [20] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. K. Tripathy, and G. E. Poinern, “Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities,” *Materials*, vol. 8, no. 11, pp. 7278–7308, 2015. doi: 10.3390/ma8115377.
- [21] H. A. Mohammed Mohammed, M. Souhaila, L. S. Eddine, G. G. Hasan, I. Kir, and M. S. Mahboub, “A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 19, pp. 57076–57085, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-26422-6.
- [22] L. Hamza *et al.*, “Biosynthesis of ZnO/Ag nanocomposites heterostructure for efficient photocatalytic degradation of antibiotics and synthetic dyes,” vol. 238, no. 9, pp. 1599–1622, 2024, doi: doi:10.1515/zpch-2023-0379.
- [23] S. Meneceur *et al.*, “Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 14, no. 4, pp. 5357–5372, 2024, doi: 10.1007/s13399-022-02734-4.
- [24] A. Jawed, A. K. Golder, and L. M. Pandey, “Synthesis of iron oxide nanoparticles mediated by *Camellia sinensis* var. *Assamica* for Cr(VI) adsorption and detoxification,” *Bioresour. Technol.*, vol. 376, p. 128816, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128816>.
- [25] G. G. Hasan *et al.*, “Green synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CoO nanocomposites using

- Rosmarinus officinalis L. extract for enhanced photocatalytic hydrogen production and CO<sub>2</sub> conversion,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 5, p. 113911, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113911>.
- [26] H. A. Mohammed *et al.*, “Biosynthesis and Characterization of Cefazolin-Loaded Magnesium Oxide/Polyethylene Glycol Nanocomposites: Antimicrobial Efficacy, Anticoagulant Potential, and In Vivo Toxicity Studies,” *ChemistrySelect*, vol. 10, no. 3, p. e202404984, Jan. 2025, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.202404984>.
- [27] H. C. Manjunatha *et al.*, “Photocatalytic, shielding and cytotoxic properties of reduced graphene oxide and barium ferrite nanocomposite synthesized via green combustion method,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 7, no. 3, p. 100442, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100442>.
- [28] A. Miri, N. Mahdinejad, O. Ebrahimi, M. Khatami, and M. Sarani, “Zinc oxide nanoparticles: Biosynthesis, characterization, antifungal and cytotoxic activity,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 104, p. 109981, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109981>.
- [29] D. Jain, H. Daima, S. Kachhwala, and S. Kothari, “Synthesis of Plant-Mediated Silver Nanoparticles using Papaya Fruit Extract and Evaluation of their Anti Microbial Activities,” *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 4, pp. 557–563, Sep. 2009.
- [30] D. Shah, H. Rajput, and A. Kedia, “Sustainable Synthesis Of Gold Nanoparticles From Fruit Waste And Their Potential As Antibacterial And Antioxidants Section A-Research Paper Eur,” *Eur. Chem. Bull.*, vol. 11, pp. 1279–1291, Jul. 2022, doi: [10.53555/ecb/2022.11.9.158](https://doi.org/10.53555/ecb/2022.11.9.158).
- [31] Z. Alhalili, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globulus leaf extract: Adsorption and design of experiments,” *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 103739, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103739>.
- [32] A. Kiran *et al.*, “Green synthesis of NiO and NiO@graphene oxide nanomaterials using Elettaria cardamomum leaves: Structural and electrochemical studies,” *Heliyon*, vol. 10, no. 20, p. e38613, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38613>.
- [33] A. Mobeen Amanulla and R. Sundaram, “Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications,”

- Mater. Today Proc.*, vol. 8, pp. 323–331, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.118>.
- [34] D. Lingaraja, S. Praveen Kumar, T. Aravind, T. K. Srinivasan, S. Ramya, and G. Dinesh Ram, “Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using *Chrysopogon Zizaniodes* root extract to degrade the methylene blue dye,” *Mater. Today Proc.*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.029>.
- [35] V. Hoseinpour, M. Souiri, and N. Ghaemi, “Green synthesis, characterisation, and photocatalytic activity of manganese dioxide nanoparticles,” *Micro Nano Lett.*, vol. 13, no. 11, pp. 1560–1563, Nov. 2018, doi: <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5008>.
- [36] “Crystal Structure,” in *The Iron Oxides*, 2003, pp. 9–38. doi: <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch2>.
- [37] I. S. Okeke, E. O. Echeweozo, A. C. Ogu, P. Y. Aondona, and F. I. Ezema, “Iron oxide Nanoparticles; A Review on the role of Transition Metal doping on its magnetic properties and particle size for imaging and therapeutic applications,” *Hybrid Adv.*, vol. 7, p. 100322, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100322>.
- [38] S. Ashrafi-Saiedlou, M. Rasouli-Sadaghiani, and M. Fattahi, “Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Thymus migricus* for multifunctional applications in antioxidant, antimicrobial, photocatalytic, and seed priming processes,” *Heliyon*, vol. 11, no. 5, p. e42933, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42933>.
- [39] P. V Patil *et al.*, “*Terminalia bellirica* (Gaertn.) Roxb. extract-mediated green synthesis of magnesium oxide nanoparticles for multifunctional applications,” *Plant Nano Biol.*, vol. 8, p. 100069, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.plana.2024.100069>.
- [40] S. K. Godara *et al.*, “Green synthesis of magnetic nanoparticles of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrites using tomato pulp: structural, morphological, optical, magnetic and dielectric traits,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 34, no. 20, p. 1516, 2023, doi: [10.1007/s10854-023-10859-z](https://doi.org/10.1007/s10854-023-10859-z).
- [41] Z. W. Heng, W. C. Chong, Y. L. Pang, and C. H. Koo, “An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, p. 105199, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jce.2021.105199>.

- 
- <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105199>.
- [42] A. Chakravorty and S. Roy, "A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials," *Sustain. Chem. Environ.*, vol. 8, p. 100155, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>.
- [43] J.-M. HERRMANN, "WATER TREATMENT BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS," in *Environmental Catalysis*, in Catalytic Science Series, vol. Volume 1. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1999, pp. 171–194. doi: [doi:10.1142/9781848160613\\_0009](https://doi.org/10.1142/9781848160613_0009).
- [44] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, and J.-M. Herrmann, "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 27–36, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00016-9).
- [45] N. M. Hosny, I. Gomaa, and M. G. Elmahgary, "Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review," *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 15, p. 100395, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100395>.
- [46] M. Batool, M. Z. Qureshi, F. Hashmi, N. Mehboob, and W. M. Daoush, "Adsorption of Congo Red (Acid Red 28) Azodye on Biosynthesized Copper Oxide Nanoparticles," *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 3 SE-Articles, pp. 707–713, Feb. 2019, doi: [10.14233/ajchem.2019.21752](https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21752).
- [47] V. Golthi and J. Kommu, "An eco-friendly and sustainable method for producing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using Jatropha podagrica leaf extract for efficient dye degradation and antibacterial uses," *Hybrid Adv.*, vol. 4, p. 100110, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100110>.
- [48] R. M. Tumbelaka, N. I. Istiqomah, T. Kato, D. Oshima, and E. Suharyadi, "High reusability of green-synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst nanoparticles for efficient degradation of methylene blue dye," *Mater. Today Commun.*, vol. 33, p. 104450, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104450>.
- [49] Y. C. López, P. Acevedo-Peña, G. A. Ortega, and E. Reguera, "Unraveling the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

- NPs role in self-assembled magnetic zinc oxide nanorods for methylene blue photodegradation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 421, p. 113514, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113514>.
- [50] F. Naz and K. Saeed, “Synthesis of barium oxide nanoparticles and its novel application as a catalyst for the photodegradation of malachite green dye,” *Appl. Water Sci.*, vol. 12, no. 6, p. 121, 2022, doi: 10.1007/s13201-022-01649-9.
- [51] S. M. Roopan *et al.*, “Sunlight mediated photocatalytic degradation of organic pollutants by statistical optimization of green synthesized NiO NPs as catalyst,” *J. Mol. Liq.*, vol. 293, p. 111509, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111509>.
- [52] K. Y. Kumar, T. N. V. Raj, S. Archana, S. B. B. Prasad, S. Olivera, and H. B. Muralidhara, “SnO<sub>2</sub> nanoparticles as effective adsorbents for the removal of cadmium and lead from aqueous solution: Adsorption mechanism and kinetic studies,” *J. Water Process Eng.*, vol. 13, pp. 44–52, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.007>.
- [53] I. Ghiloufi, J. El Ghouli, A. Modwi, and L. El Mir, “Ga-doped ZnO for adsorption of heavy metals from aqueous solution,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 102–106, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.047>.
- [54] W. Li, T. Sun, and F. Li, “Highly Efficient Iron Nanocatalyst Stabilized by Double-Walled Carbon Nanotubes and Mixed Metal Oxides for Degradation of Cationic and Anionic Dyes by a Fenton-like Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 47, pp. 18095–18103, Nov. 2014, doi: 10.1021/ie503300r.
- [55] T. Naseem and T. Durrani, “The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review,” *Environ. Chem. Ecotoxicol.*, vol. 3, pp. 59–75, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.12.001>.

## الفصل الثاني

# طرق التحضير وتقنيات التحليل

**1.II. تمهيد**

يعرض هذا الفصل الجوانب التجريبية المتعلقة بالمواد النانوية، حيث تم أولاً تقديم نظرة شاملة حول المواد الكيميائية المستخدمة في عمليات التحضير، مع التركيز على خصائصها الفيزيائية والكيميائية. بعد ذلك، يتم التطرق إلى الطريقة المعتمدة في تحضير المواد النانوية، مع توضيح المفصل للظروف التجريبية مثل درجة الحرارة، الزمن، الوسط الكيميائي. حيث نتطرق إلى تفاصيل عملية تحضير MgO NPs و FeO-BaO النانوية بطريق التصنيع الحيوي التي تمثل بديلاً مستداماً للطرق التقليدية لما توفره من استهلاك للطاقة والمواد الكيميائية الضارة. كما يتضمن هذا الفصل شرحاً لطريقة تحضير الملونات الصناعية التي تعتبر من أبرز الملوثات البيئية مع استعراض طريقة امتزاجها بالمحفزات الضوئية النانوية تحت تأثير أشعة الشمس.

وفي الختام، يقدم هذا الفصل شرحاً لمختلف تقنيات التحليل المعتمدة لتوصيف المواد النانوية المحضرة مثل انعراج الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية الأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) وذلك من أجل دراسة وفهم بنيتها، تركيبها، وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

**2.II. المواد الكيميائية المستعملة**

تم الحصول على كلوريد الحديد II ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) من طرف شركة (AnalaR NORMAPUR)، كلوريد الباريوم من طرف شركة (SIGMA-ALDRICH)، بالنسبة لأكسيد الباريوم ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، الملونات *Rose Bengal* و *Methyl Orange* تم الحصول عليهم من طرف شركة (BIOCHEM Chymopharma). أوراق الزيتون تم جمعها من ولاية الوادي - الجزائر. الجدول 1.II يوضح خصائص هذه المواد.

## جدول 1.II خصائص المواد الكيميائية المستعملة.

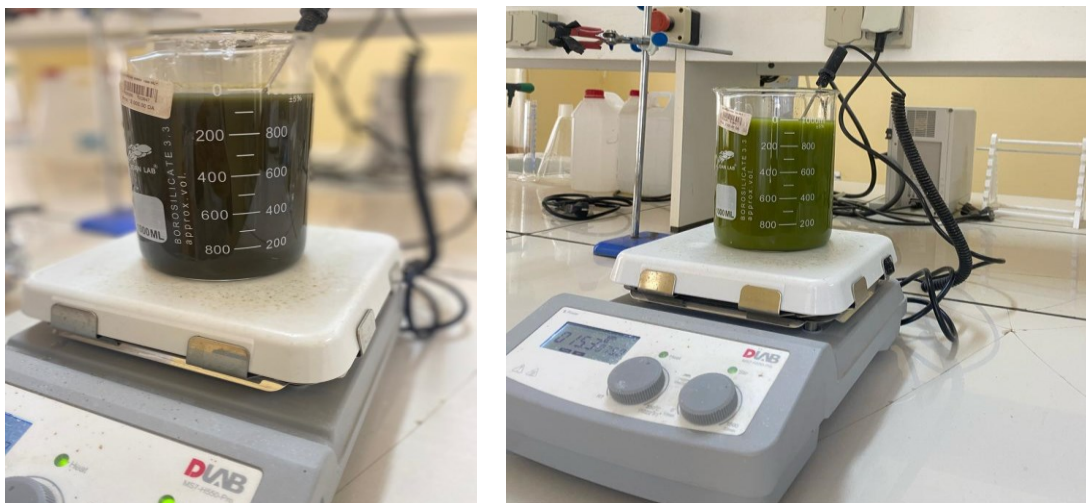
المصدر	الكتلة المولية g/mol	الصيغة الكيميائية	اسم المادة
AnalaR NORMAPUR	198,81	FeCl <sub>2</sub> -4H <sub>2</sub> O	Iron Chloride II tetrahydrate
SIGMA-ALDRICH	244,26	BaCl <sub>2</sub> -2H <sub>2</sub> O	Barium Chloride Dihydrate
BIOCHEM Chymopharma	40	NaOH	Sodium hydroxide
BIOCHEM Chymopharma	203.31	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Magnesium chloride hydrates
BIOCHEM Chymopharma	1017,64	C <sub>20</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> I <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rose Bengale
BIOCHEM Chymopharma	327,33	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	Methyl Orange

## 3.II. تحضير مستخلص ورق شجرة الزيتون

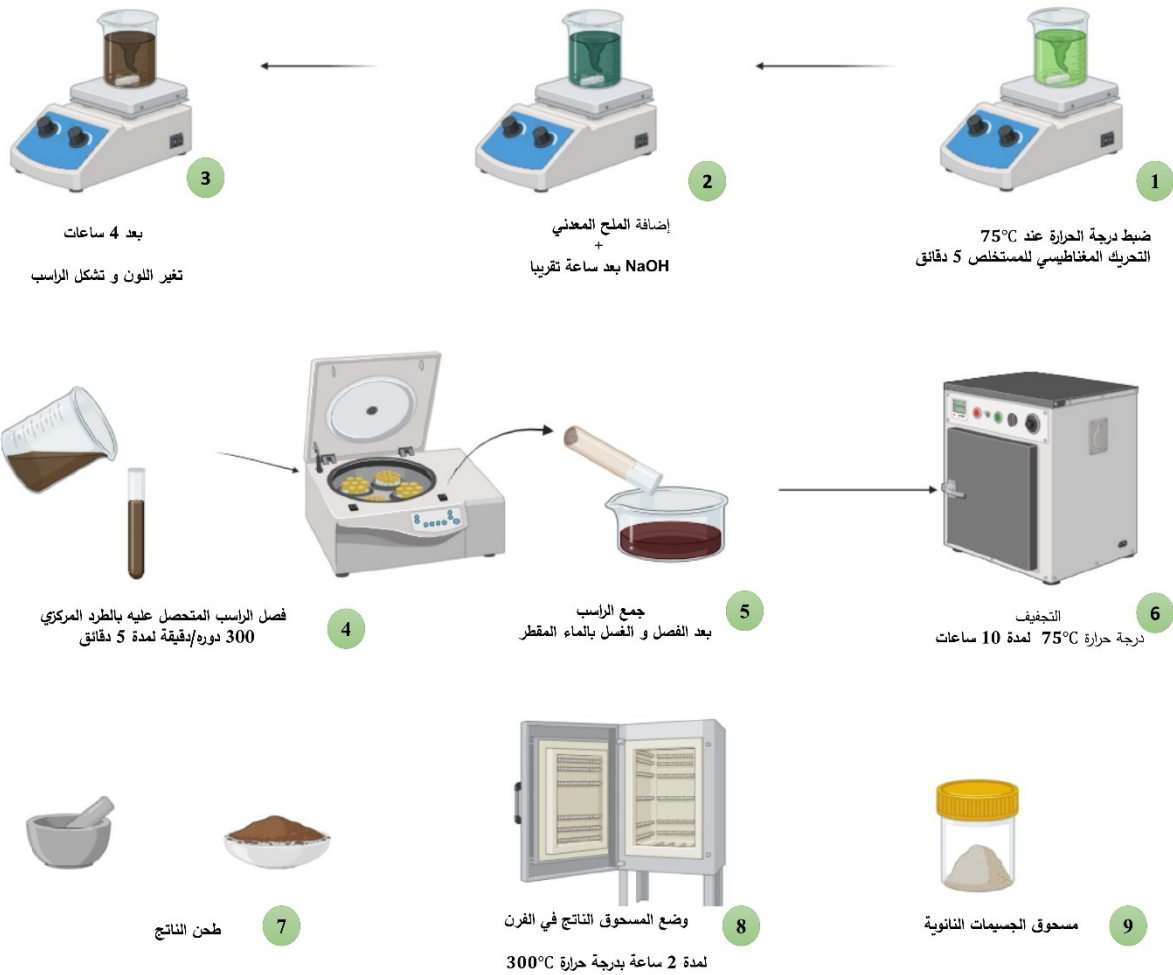
تغسل أوراق الزيتون للتخلص من الغبار والبقايا الغير مرغوب فيها وبعد ذلك تجفف. لتحضير مستخلص اوراق الزيتون الاخضر نقوم بطحن 100 غرام من الاوراق الزيتون في لتر من الماء المقطر، ونترك الخليط لمدة ليلة كاملة في مكان مظلم. بعد ذلك نصفي السائل ونحفظه في قارورة زجاجية محكمة الغلق.

## 4.II. تحضير جسيمات أكسيد المغنيزيوم النانوية (MgO NPs)

نضع في بيشر 1 لتر من مستخلص أوراق شجر الزيتون ثم نقوم بوضعه على جهاز التسخين الحراري (مع التحريك المغناطيسي) ونثبت الجهاز على  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  وعند وصول المستخلص لدرجة الحرارة المطلوبة نضيف له 0,01 مولاري من من ملح كلوريد المغنيزيوم ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). نترك المزيج على درجة حرارة  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  مع التحريك لمدة أربع ساعات تقريبا. خلال هذه المدة نقوم بإضافة قطرات من محلول (NaOH) بتركيز 1 مولاري. بمرور الوقت نلاحظ تغير لون المزيج الى البني الداكن (شكل 1.II). يتم فصل الراسب المتشكل بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 300 دورة في الدقيقة لمدة 5 دقائق ثم الغسل عدة مرات بالماء المقطر. بعد الغسل يتم تجفيف الراسب عند درجة حرارة  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  لمدة 10 ساعات تقريبا. أخيرا يتم تليدين (تسخين) المركب المتحصل عليه في الفرن عند درجة حرارة 300 درجة مئوية لمدة 2 ساعة وذلك لتحقيق استقرار المركب النانوي الناتج. حيث نتحصل على مسحوق نانوي ابيض اللون لجسيمات MgO NPs.



الشكل 1.II صورة توضح مستخلص أوراق الزيتون في بداية التجربة و بعد مرور ساعة تقريبا.



الشكل II. 2 مخطط توضيحي لعملية التصنيع الأخضر و الشروط التجريبية المتبعة لتحضير كل من

FeO-BaO و MgO NPs.

## II.5. تحضير جسيمات المركب النانوي أكسيد الحديد - أكسيد الباريوم (FeO-BaO)

تم تحضير مركب (FeO-BaO) بإضافة 0,01 مولاري من من ملح كلوريد الحديد (FeCl<sub>2</sub>-4H<sub>2</sub>O) و 0,01 كذلك مولاري من ملح كلوريد الباريوم (BaCl<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O) في نفس الوقت الى المستخلص النباتي. نترك المزيج على درجة حرارة 75 C° مع التحريك لمدة ساعتين تقريبا، نضيف قطرات من محلول (NaOH) بتركيز 1 مولاري خلال هذه المدة. بعد تغير لون المزيج الى البني الداكن. يتم فصل الراسب المتشكل بواسطة جهاز

الطرد المركزي بسرعة 300 دورة في الدقيقة لمدة 5 دقائق ثم الغسل عدة مرات بالماء المقطر. بعد الغسل يتم تجفيف الراسب عند درجة حرارة  $85^{\circ}\text{C}$  لمدة 10 ساعات تقريبا. أخيرا يتم تليدين (تسخين) المركب المتحصل عليه في الفرن عند درجة حرارة 300 درجة مئوية لمدة 2 ساعة وذلك لتحقيق استقرار المركب النانوي الناتج  $\text{FeO}/\text{BaO}$ . هذه الخطوات مكنتنا من الحصول على مسحوق نانوي للمركب  $\text{FeO}-\text{BaO}$  بلون بني فاتح. الشكل II. 2. يمثل مخطط توضيحي لعملية التصنيع الأخضر و الشروط التجريبية المتبعة لتحضير كل من  $\text{MgO}$  NPs و  $\text{FeO}-\text{BaO}$ .

## 6.II. اختبارات التحفيز الضوئي $\text{FeO}-\text{BaO}$ و $\text{MgO}$ NPs

### 6.II.1. الملونات

تعتبر الملونات الصناعية ذات أهمية كبيرة ضمن المركبات الصناعية العضوية ذلك لأنها ذات استخدامات صناعية متعددة، حيث يكاد لا يستغنى عنها، فهي تستعمل بكميات كبرى في صناعة الحبر، النسيج، البلاستيك، مواد التجميل وغيرها. لهذا تعتبر الملونات والأصباغ من الملوثات الصناعية الشائعة [1]. تصريف هذه الملونات في الأنظمة المائية يؤدي الى اضرار بيئية جسيمة [2]. العديد من الدراسات ركزت إيجاد طرق فعالة لمعالجة و إزالة الملوثات بأقل تكلفة ممكنة وذلك باستخدام عمليات كيميائية، فيزيائية، كيميائية-حيوية، بيولوجية [3]. من بين هذه الطرق، تعتبر الطرق الفيزيائية فعالة و اكثر بساطة حيث تشمل الترسيب، الاشعاع، الترشيح الغشائي و الامتزاز [4]. اثبتت العديد من الدراسات امكانية إزالة الملوثات عن طريق امتزازها و تحللها باستخدام التحفيز الضوئي المعتمد على اشباه الموصلات النانوية [5].

## 2.6.II. تقييم النشاط التحفيزي الضوئي FeO-BaO و MgO NPs

تم تقييم النشاط التحفيزي الضوئي للجسيمات النانوية المحضرة FeO-BaO و MgO NPs باستخدام كل من وردي البنغال (Rose Bengale) وبرتقالي الميثيل (Methyl Orange). تم تحضير محول لكل صبغة بتركيز 10 ppm أي انه تم مزج 10 mg من الصبغة لكل 1L من الماء المقطر. نقوم بأخذ سبع عينات كل عينة تحتوي على 5 ml من الصبغة و 5 mg من MgO Nps النانوية. تعرض العينات لأشعة الشمس لفترات مختلفة ( 15، 30، 45، 60، 75، 90، 120 دقيقة). نعيد العملية بتغيير الصبغة وكذلك المادة النانوية FeO-BaO. تم متابعة تغير تركيز الملونات و تحللها مع مرور الوقت من خلال قياس الامتصاصية للأصباغ من خلال جهاز المطيافية الضوئية للأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS).

## 7.II. طرق التحليل

تعد تقنيات التحليل الحديثة أساسية في دراسة المواد، حيث تمكننا من الفهم الدقيق لخصائص المواد على المستوى الذري والجزئي. من أهم هذه التقنيات انعراج الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التي تعتبر من التقنيات الأكثر فعالية واستخداما والتي تساعد في الكشف عن التركيب البلوري، والتفاعلات الكيميائية، والخصائص البصرية والهيكلية للمواد، مما يجعلها ضرورية لتطوير مواد جديدة وفهم سلوكها في مختلف التطبيقات [6].

## 1.7.II. انعراج الأشعة السينية (XRD)

انعراج الأشعة السينية هو التقنية الأساسية للحصول على معلومات حول التركيب الذري للمواد الصلبة البلورية، يعد من التقنيات المخبرية القياسية الرئيسية. انعراج الأشعة السينية هو ظاهرة فيزيائية تحدث عندما تمر الأشعة

السينية خلال مادة بلورية، مما يؤدي إلى انحرافها أو تشتتها نتيجة التفاعل مع المستويات الذرية المنتظمة في البلورة. تستخدم هذه الظاهرة على نطاق واسع في دراسة المواد، حيث توفر معلومات دقيقة عن ترتيب الذرات داخل البلورات. تم اكتشاف هذه الظاهرة في أوائل القرن العشرين، وأسهمت في تطور علم البلورات بشكل كبير. تعتمد تقنية انعراج الأشعة السينية على قانون براج، الذي يربط بين زاوية الانعراج والمسافة بين المستويات الذرية. يستخدم هذا المبدأ في تحليل البنية الجزيئية للمواد مثل المعادن، والبروتينات، والمواد العضوية. كما تعد أداة أساسية في مجال النانوتكنولوجيا [7]. تسمح هذه التقنية بالكشف عن الشوائب، وتحديد الطور البلوري، ودراسة التغيرات البنيوية تحت ظروف مختلفة [8].

## II.1.1.7. جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) من ثلاث مكونات رئيسية تعمل على تحليل البنية البلورية للمواد بدقة (الشكل II.3). أول هذه المكونات هو حامل العينة، وهو الجزء الذي توضع عليه العينة المراد تحليلها بشكل ثابت لضمان دقة القياسات. يلي ذلك كاشف الأشعة السينية، والذي يستخدم لقياس شدة الأشعة المنعكسة أو المنعرجة عن العينة عند زوايا مختلفة، ما يساعد في تحديد نمط الحيود. أما المكون الثالث فهو مقياس الزاوية، وهو جهاز دقيق يتحرك عليه الكاشف لالتقاط البيانات عند زوايا مختلفة بدقة عالية، مما يسمح برسم نمط الحيود الذي يستخدم لاحقاً لتحديد التركيب البلوري للمادة. حيث تعرض النتائج على شكل مخطط انعراج يعرف باسم (Diffraction). يمثل هذا المخطط شدة الفوتونات المنعرجة كدالة للزاوية ( $2\theta$ ). باستخدام المعلومات المتوفرة في بنك المعطيات (JCPDS-ASTM)، يمكن تحديد طبيعة الطور البلوري الموجود في العينة وطريقة تبلوره من خلال مقارنة الأطياف الناتجة مع الأطياف المرجعية المحفوظة في البطاقات.



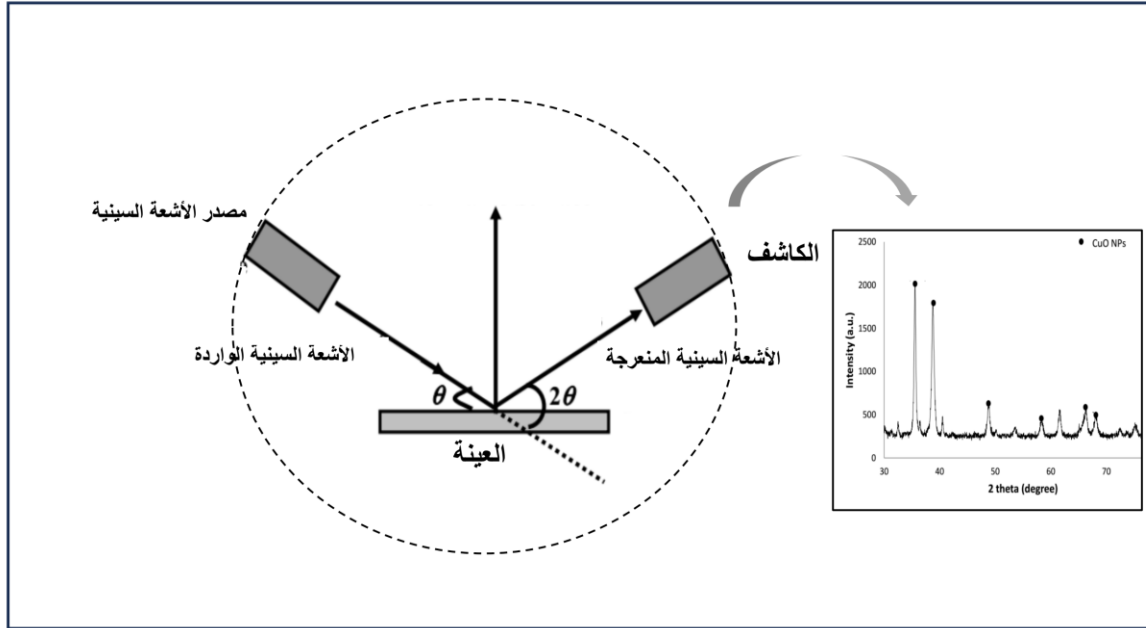
الشكل 3. II جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)

## II.1.7.2. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)

يتم توليد الأشعة السينية باستخدام أنبوب أشعة كاثودية، في هذه العملية، يتم تسخين الفتيلة (الأنود) لإنتاج الإلكترونات، ومن ثم يتم تسريع هذه الإلكترونات عبر تطبيق جهد كهربائي عالي. عندما تصطدم الإلكترونات المتسارعة بالهدف، فإنها تملك طاقة كافية لإزاحة الإلكترونات من المدارات الداخلية للذرات في الهدف. هذا يؤدي إلى انبعاث الأشعة السينية من الهدف. تكون هذه الأشعة السينية لها طاقات مميزة مرتبطة بالعناصر الموجودة في الهدف ثم يتم تركيز الأشعة السينية المنبعثة وتوجيهها إلى العينة. أثناء تدوير العينة والكاشف، يحدث حيود (انكسار) للأشعة السينية بسبب ترتيب البلورات في المادة.

عندما تسقط الأشعة السينية (X) على بلورة، تتفاعل هذه الموجات الكهرومغناطيسية مع المستويات البلورية داخل البلورة، مما يؤدي إلى تشتتها ثم تداخلها، مما ينتج عنه ظاهرة تعرف بالانعراج (حيث تتحرف الحزمة الواردة). عند سقوط الموجات الكهرومغناطيسية على البلورة، تخترق هذه الموجات داخل البلورة، ويعكس كل مستوى بلوري جزءا منها. تتداخل الموجات المنعكسة من المستويات البلورية مع بعضها البعض، مما يؤدي

إلى تكوين حزمة منعرجة في اتجاه محدد، تحدد بدقة من خلال الزاوية بين اتجاه الانعراج واتجاه سقوط الأشعة (2θ) (الشكل II.4) .



الشكل II.4 مخطط توضيحي لتجربة انعراج الأشعة السينية.

يحدث الانعراج فقط في اتجاهات معينة تشكل زاوية (2θ) مع اتجاه سقوط الأشعة. ترتبط هذه الزاوية (2θ) بالطول الموجي (λ) للشعاع السيني وبالمسافة بين المستويات البلورية  $d_{hkl}$  المسؤولة عن الانعكاس والتي تعبر عن المستوى البلوري (hkl) (الشكل II.5) . يتم التعبير عن هذه العلاقة بالمعادلة الشهيرة (Bragg).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1.II)$$

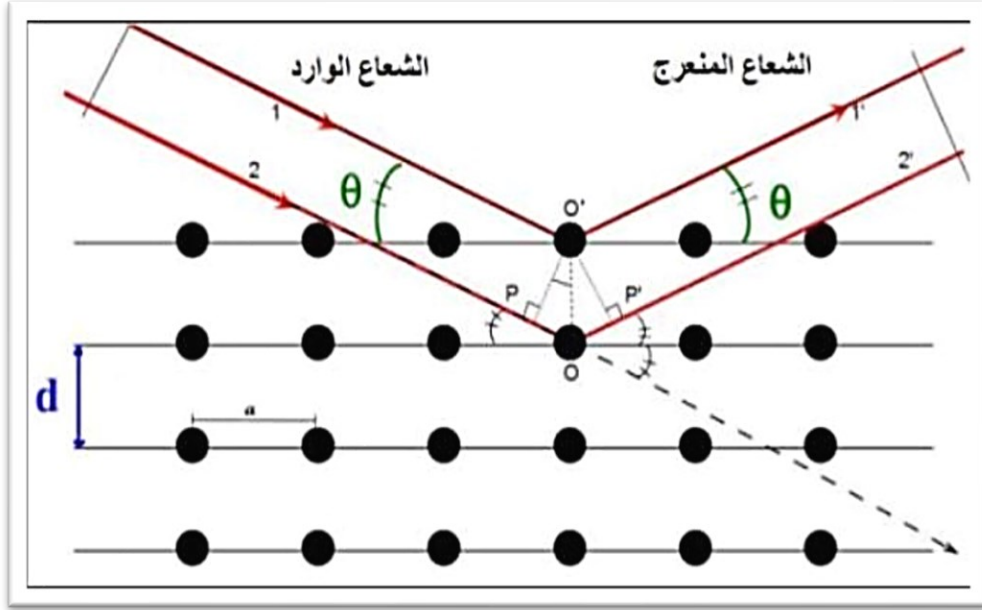
حيث:

• n هو ترتيب الانعراج (عدد صحيح).

•  $\lambda$  هو الطول الموجي للأشعة السينية.

•  $d_{hkl}$  هي المسافة بين المستويات البلورية.

•  $\theta$  هي زاوية سقوط الأشعة.



الشكل 5.II توضيح حيود الأشعة السينية وفق قانون Bragg.

### 3.1.7.II حساب متوسط حجم البلورات

يمكن من خلال تحليل انعراج الأشعة السينية تقدير متوسط حجم البلورات في المواد وذلك بناء على تحليل نمط حيود الأشعة السينية، وذلك من خلال قياس توسع الخط في الذروة الانعكاسية. حيث يمكن اعتبار توسع الخط (Line Broadening) مؤشرا على متوسط حجم البلورات باستخدام معادلة شيرر (Scherrer) كما في

المعادلة (2.II)

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad 2.II$$

حيث :

- $D$  هو متوسط حجم الجسيمات،
- $\lambda$  هو الطول الموجي للإشعاع،
- $\beta$  هو العرض الكامل عند نصف القيمة العظمى (FWHM) للذروة الانعكاسية التي تمتلك نفس شدة الذروة في نمط الحيود (العرض التكاملي للذروة الواقعة عند الزاوية  $\theta$ )،
- $K$  هو ثابت شيرر.

يعتمد ثابت شيرر ( $K$ ) في المعادلة على شكل الجسيم، وعادة ما يؤخذ بقيمة  $K = 0.9$  تعطي هذه المعادلة الحجم الظاهري أو متوسط حجم الجسيمات للمادة. وبما أن مساحيق المواد غالبا ما تكون تجمعات من جسيمات أصغر، فإنها تتكون من توزيع في الأحجام الجزيئية.

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) للدراسة البنيوية لكل من جسيمات أكسيد المغنيزيوم (MgO) NPs النانوية وكذلك المركب النانوي أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (FeO-BaO) باستخدام جهاز من شركة Proto Manufacturing نموذج Benchtop ، الولايات المتحدة الأمريكية.

## 2.7.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR

تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) تستخدم لتحليل المجموعات الوظيفية للمواد الكيميائية. تستخدم أدوات FTIR المتخصصة للكشف عن الجزيئات الحيوية المختلفة التي تستخدم في تغليف وتثبيت الجسيمات النانوية المصنعة. تعد تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) واحدة من أهم التقنيات التحليلية المستخدمة في الكيمياء والعلوم الحيوية لتحديد التركيب الجزيئي للمواد. تعتمد هذه

التقنية على امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء عند ترددات معينة ترتبط بالروابط الكيميائية داخلها، مما يتيح إمكانية التعرف على المجموعات الوظيفية المختلفة في العينة.

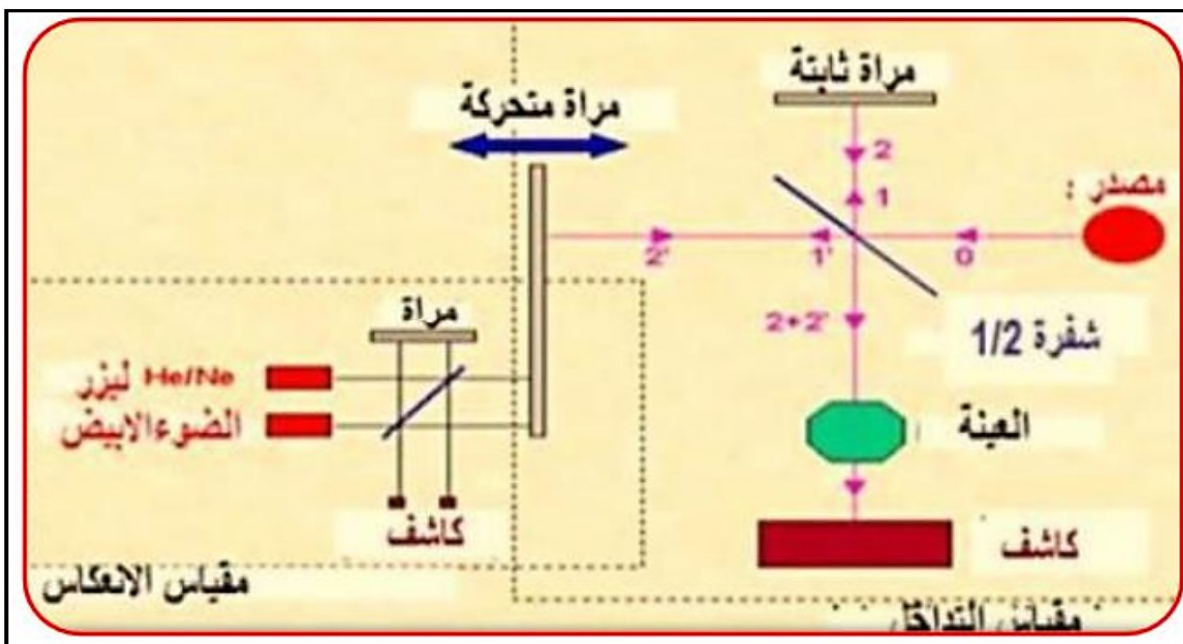
تقسم الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة نطاقات رئيسية وفقا لتردها، النطاق القريب (من 14000 إلى 4000 سم<sup>-1</sup>)، والنطاق الأوسط (من 4000 إلى 400 سم<sup>-1</sup>)، والنطاق البعيد (من 400 إلى 10 سم<sup>-1</sup>). يعد النطاق الأوسط الأكثر استخداما في التحاليل الطيفية، نظرا لأنه يحتوي على معظم الاهتزازات الجزيئية التي تستخدم لتحديد البنية الكيميائية للمركبات. من خلال هذا النطاق

تتميز FTIR بالدقة العالية، وسهولة الاستخدام، وسرعة الحصول على النتائج، كما تستخدم بشكل واسع في التطبيقات الصناعية، والبحثية، والبيئية، خاصة في مجال دراسة الجسيمات النانوية والتأكد من تغليفها أو تثبيتها بجزيئات حيوية.

## 1.2.7.II. جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR

يستخدم جهاز FTIR للحصول على الطيف الخاص بالعينة من خلال قياس امتصاصها أطوال موجية محددة، مما يسبب اهتزازات في الروابط الكيميائية داخل الجزيئات، ثم مقارنة النتائج مع أطياف المواد المعروفة لتحديد هوية المادة. يتكون الجهاز من ثلاثة مكونات رئيسية، وهي مصدر الإشعاع، وهو عبارة عن مادة صلبة خاملة تُسخن كهربائيا لتوليد انبعاث حراري يغطي نطاق الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي؛ وموحد اللون (Monochromator)، الذي يعمل على تحليل أو فصل الأشعة تحت الحمراء ذات الطيف الواسع إلى ترددات ضيقة ومحددة، تُمكن من دراسة استجابة العينة بدقة عند كل تردد؛ وأخيرا الكاشف (Detector)، الذي يُسجل الأشعة الممتصة ويحولها إلى إشارات كهربائية. وتُعالج هذه الإشارات باستخدام برامج وخوارزميات

حاسوبية للحصول على الطيف النهائي الذي يستخدم في تحليل بنية المادة. توجد أنواع متعددة من الكواشف، من أهمها الكواشف الحرارية التي تعتمد على التغير في درجة الحرارة، والكواشف الكمية (أو الفوتونية) التي تعتمد على الامتصاص المباشر للفوتونات. وتعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء أداة لا غنى عنها في التعرف على المركبات، التحقق من نقاوتها، ودراسة التفاعلات الكيميائي (الشكل 6.II).



الشكل 6.II مخطط توضيحي لجهاز الأشعة تحت الحمراء.

## 2.2.7.II مبدأ الأشعة تحت الحمراء FTIR

مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه تغطي نطاقا طيفيا يتراوح بين 400 و 4000 سم<sup>-1</sup>. تستخدم أدوات FTIR المتخصصة للكشف عن الجزيئات الحيوية المختلفة. يعتمد مبدأ عمل مطيافية تحويل فورييه

على فحص الإشعاع الكهرومغناطيسي المرسل إلى جهاز يعرف باسم "المتداخل الضوئي" (interferometer). بعد ذلك، يتم قياس القدرة الضوئية الخارجة من المتداخل كدالة لاختلاف طول الذراعين، باستخدام كاشف ضوئي (photodetector). يتحكم في هذا الاختلاف عادة من خلال تحريك مرآة بدقة لمسافة محددة. إذا كان الضوء الداخل إلى المتداخل أحادي اللون، فسينتج عن ذلك تذبذب جيبي في القدرة الضوئية، ويعكس تردد هذا التذبذب التردد البصري. أما إذا كان الضوء متعدد الألوان، فإن المخطط الناتج يسمى "المخطط التداخلي (interferogram)"، وهو عبارة عن تراكب لمكونات بترددات مختلفة.

### II.3.7.3. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)

المطيافية في المجال فوق البنفسجي - المرئي (UV-VIS) هي تقنية تحليل طيفية، كمية، نوعية وغير مدمرة، تعتمد على تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي. تعتبر مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية تقنية فعالة، بسيطة، متعددة الاستخدامات، وغير تدميرية، وهي مناسبة لطيف واسع من المركبات العضوية وبعض الأنواع غير العضوية. يقيس جهاز المطياف UV-VIS امتصاص أو انتقال الضوء المار خلال وسط ما كدالة للطول الموجي.

### II.1.3.7. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)

يستخدم جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لقياس امتصاص المركبات الكيميائية للأشعة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200-400 نانومتر) والأشعة المرئية (400-800 نانومتر). يعتمد مبدأ عمل الجهاز على انتقال الإلكترونات داخل الجزيئات من مستويات طاقة منخفضة إلى مستويات طاقة أعلى عند امتصاصها لطاقة ضوئية مناسبة. يتكوّن الجهاز عادة من مصدر ضوء (مثل مصباح الديوتيريوم للأشعة فوق

البنفسجية ومصباح التنغستن للأشعة المرئية)، وموزع طيفي (مثل موشور أو شبكة حيود) لفصل الأطوال الموجية، وحجرة لاحتواء العينة، وكاشف (مثل ثنائي ضوئي أو كاشف صفيق ثنائي الأبعاد) لقياس شدة الضوء المر أو الممتص. توضع العينة عادة في خلايا شفافة من الكوارتز أو الزجاج، ويتم تسجيل طيف الامتصاص الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والطول الموجي. يوفر هذا التحليل معلومات حول التركيب الإلكتروني للجزيئات، ويستخدم في تحديد تركيز المركبات، ودراسة التفاعلات الكيميائية (الشكل 6.II).



الشكل 6.II جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS).

### 2.3.7.II مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)

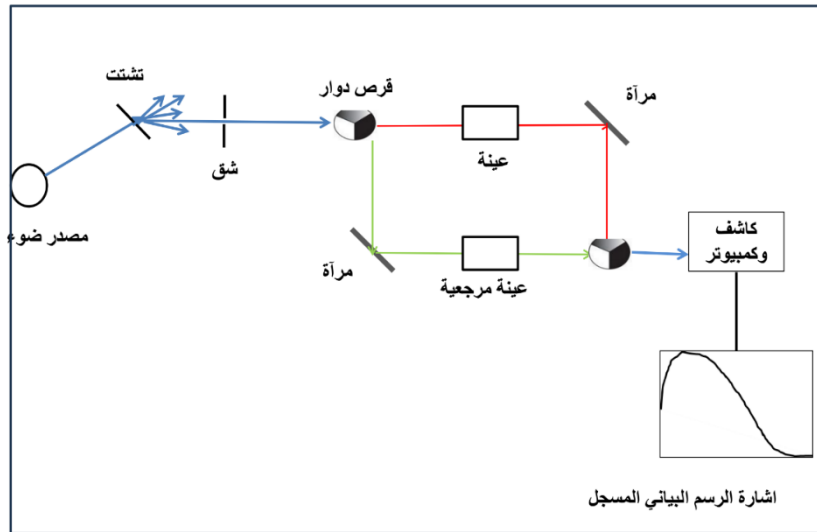
تستخدم هذه التقنية لقياس كمية الضوء الممتص والمبعثر من قبل عينة معينة. وهي تطبق على مجموعات ذرية قادرة على امتصاص الإشعاع في مجال الأشعة فوق البنفسجية (200-400 نانومتر) والضوء المرئي (400-800 نانومتر) من الطيف الكهرومغناطيسي. توفر هذه التقنية معلومات حول الخصائص البصرية للعينة المدروسة مثل: النفاذية (T)، والامتصاصية (A)، والانعكاسية (R) للضوء. وتعتمد كمية الامتصاص

على شدة الضوء عند الأطوال الموجية المختلفة، ويتم قياس الامتصاصية (Absorbance) التي ترتبط بتركيز المادة في العينة بواسطة قانون بير-لامبرت، حيث يكون الامتصاص متناسب مع التركيز وطول المسار الضوئي.

$$A = \epsilon . C . L \quad 3.II$$

حيث:

- $A$  هو الامتصاصية.
- $\epsilon$  هو معامل الامتصاص المولي.
- $C$  هو تركيز المادة في العينة.
- $L$  هو طول المسار الضوئي الذي يمر فيه الضوء عبر العينة.



الشكل 7.II مخطط توضيحي لعمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS).

تم تقييم الخصائص البصرية في النطاق 200–800 نانومتر لكل من جسيمات أكسيد المغنيزيوم (MgO NPs) النانوية وكذلك المركب النانوي أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (FeO-BaO) باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS) من نوع SECOMAM، الطراز 9600، فرنسا.

### II.3.3.7. نتائج تحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)

من خلال تحليل العينة باستخدام تقنية UV-VIS، يتم الحصول على منحنيات طيفية تظهر تغيرات الامتصاصية (Absorbance) بدلالة الطول الموجي ضمن نطاقي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. تعرف هذه المنحنيات باسم أطيف الامتصاص، وتستخدم لاستخلاص معلومات كمية ونوعية عن المادة المدروسة. من أهم الخصائص التي يمكن تحديدها من خلال هذه الأطيف هي الفاصل الطاقى (Band Gap - Eg)، وهو مقدار الطاقة المطلوب لانتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، ويستخدم بشكل خاص في دراسة المواد شبه الموصلة مثل أكاسيد المعادن. كما يمكن حساب معامل الامتصاص (Absorption Coefficient) الذي يعبر عن كفاءة المادة في امتصاص الضوء عند أطوال موجية معينة. تعد هذه البيانات أساسية لفهم الخواص الضوئية والإلكترونية للمواد، مما يجعل هذه التقنية مفيدة بشكل خاص في مجالات أبحاث المواد النانوية، والخلايا الشمسية، والمستشعرات الضوئية.

معامل الامتصاص (Absorption Coefficient,  $\alpha$ )، فهو يعكس قدرة المادة على امتصاص الضوء عند

طول موجي معين، ويُحسب عادة من العلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{A \times 2,303}{d} \quad 4. II$$

حيث  $A$  هي الامتصاصية، و  $d$  هو سُمك العينة (أو المسار الضوئي، عادة  $1$  سم في الخلايا القياسية). يُستخدم معامل الامتصاص في توصيف أداء المواد النانوية، والمواد البصرية، وقياس كفاءتها في التطبيقات الضوئية مثل الخلايا الشمسية والمستشعرات.

**الفاصل الطاقى (Band Gap - Eg)** ، واحدة من أهم هذه الخصائص لأشباه الموصلات وهو الفارق في الطاقة بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل في المادة، ويعتبر مؤشرا رئيسيا لتحديد ما إذا كانت المادة موصلة، شبه موصلة، أو عازلة. لحساب الفاصل الطاقى من طيف UV-VIS ، يتم عادة تحويل الطول الموجي إلى طاقة فوتونية (eV)، ثم يتم استخدام مخطط توك (Tauc Plot)، الذي يعتمد على نوع الانتقال الإلكتروني (مباشر أو غير مباشر)، لرسم العلاقة بين  $(ahv)^n$  والطاقة  $h\nu$ ، حيث  $\alpha$  هو معامل الامتصاص،  $h\nu$  هو طاقة الفوتون، و  $n$  يساوي  $\frac{1}{2}$  أو  $2$  حسب نوع الانتقال.

## المراجع

- [1] L. D. Ardila-Leal, R. A. Poutou-Piñales, A. M. Pedroza-Rodríguez, and B. E. Quevedo-Hidalgo, “A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases,” *Molecules*, vol. 26, no. 13. 2021. doi: 10.3390/molecules26133813.
- [2] L. Pereira and M. Alves, “Dyes—environmental impact and remediation,” in *Environmental protection strategies for sustainable development*, Springer, 2011, pp. 111–162.
- [3] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- [4] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, 2018.
- [5] U. Kumar *et al.*, “Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 131, pp. 122–166, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.020>.
- [6] P. Singh Jassal, D. Kaur, R. Prasad, and J. Singh, “Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Development and applications,” *J. Agric. Food Res.*, vol. 10, p. 100361, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100361>.
- [7] A. Ahmad *et al.*, “9 - Role of XRD for nanomaterial analysis,” in *Micro and Nano Technologies*, F. Verpoort, I. Ahmad, A. Ahmad, A. Khan, and C. Y. B. T.-N. M. and A. Chee, Eds., Elsevier, 2021, pp. 149–161. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820773-4.00008-1>.
- [8] F. Adams, “X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION | Overview,” P. Worsfold, A. Townshend, and C. B. T.-E. of A. S. (Second E. Poole, Eds., Oxford: Elsevier, 2005, pp. 365–377. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00668-3>.

**الفصل الثالث**

**النتائج والمناقشة**

### 1.III. تمهيد

يعرض هذا الفصل نتائج تحليل أكسيد المغنيزيوم MgO NPs، ومركب FeO – BaO النانوية المحضر بطريقة التصنيع الحيوي. حيث نعرض الخصائص البنيوية والضوئية لهذه المركبات التي تمت دراستها بتقنية تحليل انعراج الأشعة السينية، (XRD)، وتحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS)، تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). كما يستعرض هذا الفصل نتائج تقييم المواد النانوية في امتزاز الملوثات (الملونات) من المحاليل المائية تحت أشعة الشمس.

### 2.III. تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD)

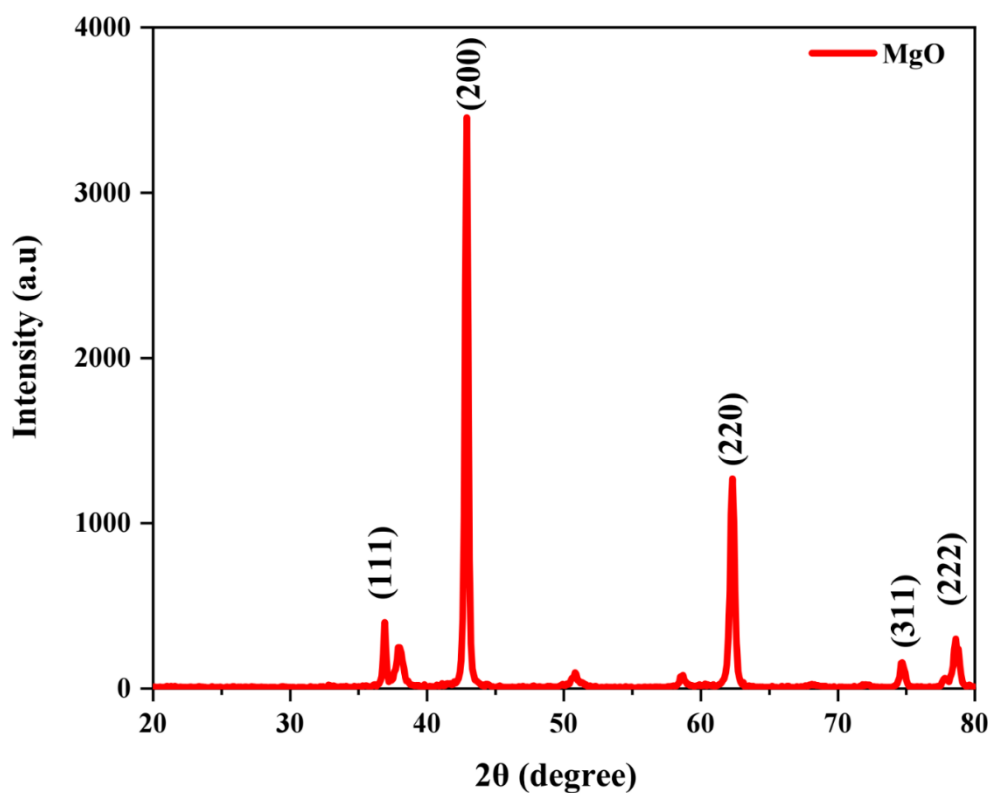
#### 1.2.III. أكسيد المغنيزيوم النانوي (MgO NPs)

تم دراسة تركيب البنية البلورية لجسيمات MgO النانوية المحضرة باستخدام مستخلص أوراق الزيتون باستخدام تقنية XRD، في مدى الزاوية  $2\theta$  من  $20^\circ$  إلى  $80^\circ$ . أظهرت أنماط XRD قمم حيود عند الزوايا  $36.87^\circ$ ،  $42.81^\circ$ ،  $62.33^\circ$ ،  $74.63^\circ$ ،  $78.62^\circ$  والتي تتوافق مع المستويات (111)، (002)، (222)، (113)، (202) على التوالي (الشكل 1.III). تدل هذه النتائج على تشكيل أكسيد المغنيزيوم ببنية مكعبة (*cubic configuration*) مع ثابت شبكي  $a = 4.2136 \text{ \AA}$ ، ومجموعة فراغية  $Fm - 3m$ ، كما تم تأكيد ذلك من خلال بطاقة 01 (JCPDS - 087 - 0653) Card no. تتطابق الأنماط البلورية والزوايا المحصل عليها مع القيم المرجعية الموجودة في دراسات سابقة [1].

تم تقدير متوسط الحجم البلوري لجسيمات MgO — الذي تبين أنه حوالي 25 نانومتر — بالاعتماد على قمم حيود الأشعة السينية، باستخدام معادلة ديبي-شيرر".

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad 1. III$$

حيث إن  $D$  هو حجم المتوسط للجسيم البلوري، و  $k$  هو ثابت شيرر (0.9)، و  $\lambda$  هو طول موجة الأشعة السينية (0.15406 nm)، و  $\beta$  هو عرض قمة XRD عند نصف الارتفاع، و  $\theta$  هو زاوية حيود "Bragg".



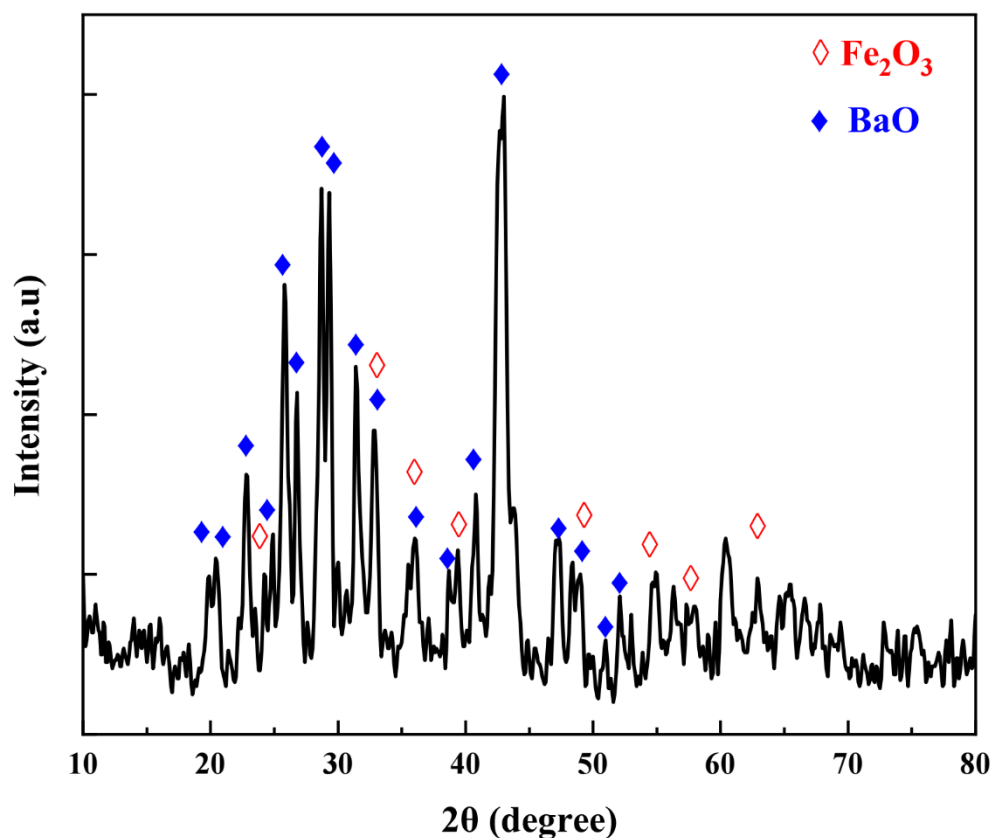
الشكل 1.III طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لجسيمات MgO NPs.

### 2.2.III. مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم النانوي (FeO – BaO)

يوضح الشكل 2.III طيف انعراج الأشعة السينية (DRX) للمركب النانوي (FeO-BaO)، حيث نلاحظ القمم عند  $19,9^\circ$ ،  $20,27^\circ$ ،  $22,75^\circ$ ،  $24,84^\circ$ ،  $25,78^\circ$ ،  $26,78^\circ$ ،  $28,54^\circ$ ،  $29,37^\circ$ ،  $31,2^\circ$ .

32,9°، 36,34°، 40,85°، 43,05°، 47,26°، 51,12° و 51,92° التي تتوافق مع المستويات (111)، (021)، (120)، (002)، (012)، (200)، (112)، (112)، (220)، (122)، (230)، (103)، (311)، (330)، (060) و (004) على التوالي. تدل هذه النتائج على تشكل BaO التي تتوافق مع البطاقة رقم (JCPDS card No. 89-8425)، التي تم تأكيدها بنتائج لدراسات سابقة [2].

بالنسبة للقمم البارزة عند 24,12°، 32,77°، 36,06°، 39,9°، 40,71°، 48,9°، 54,8° و 62,7° التي تتوافق مع المستويات (012)، (104)، (110)، (113)، (024)، (116)، (214) التي تمثل  $Fe_2O_3$  حسب البطاقة رقم (JCPDS Card No. 00-024-0072).



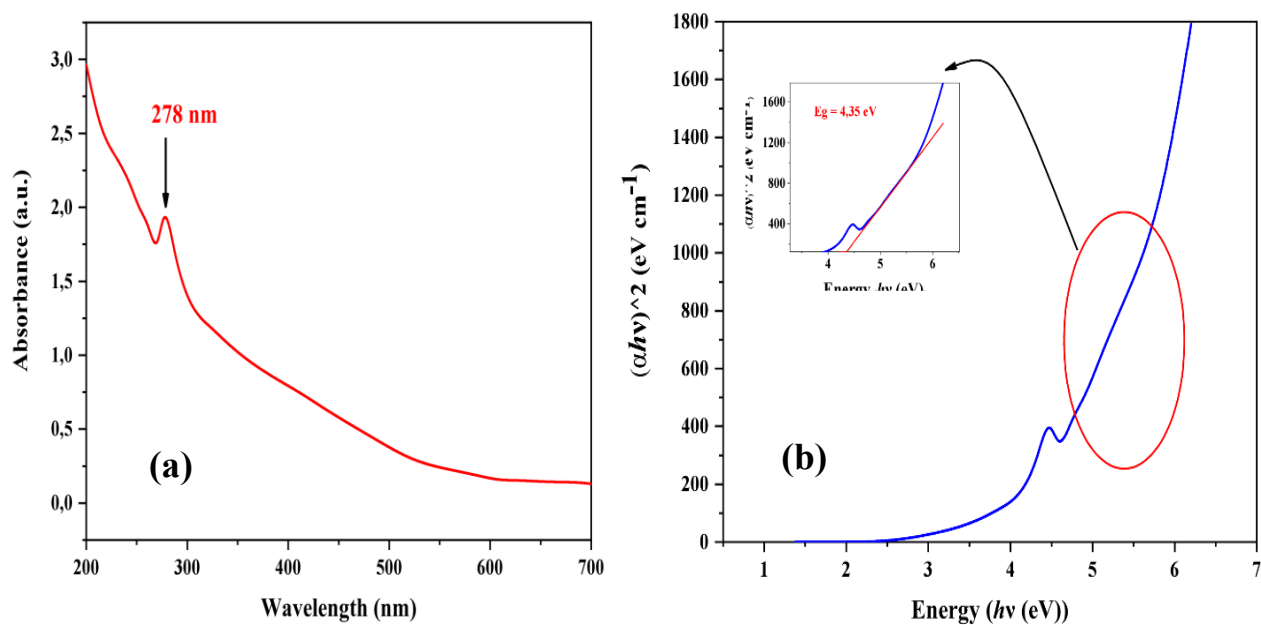
الشكل 2.III طيف انعراج الأشعة السينية للمركب النانوي FeO-BaO.

### 3.III. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)

تعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من التقنيات التحليلية المهمة في دراسة المواد الكيميائية، خاصة أكاسيد المعادن. فهي تتيح الكشف عن الانتقالات الإلكترونية داخل الذرات أو الأيونات المعدنية، مما يساعد في تحديد تركيب المادة. حيث تمكننا هذه التقنية من حساب طاقة الفجوة لأكاسيد المعادن المحضرة.

#### 1.3.III. أكسيد المغنيزيوم النانوي (MgO NPs)

يوضح (الشكل 3.III (a) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية  $UV - VIS$  لجسيمات أكسيد المغنيزيوم النانوي. تظهر قمة امتصاص عريضة عند 278 نانومتر، ما يدل على وجود جسيمات MgO. وهذه النتائج تتوافق مع دراسات سابقة لأكسيد المغنيزيوم [3].

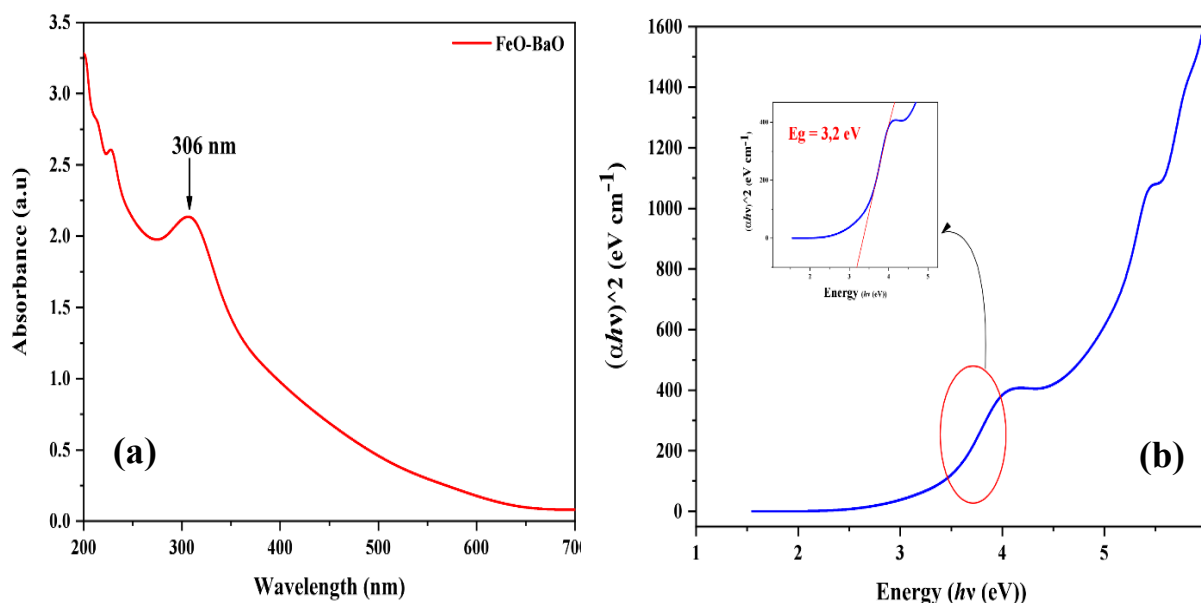


الشكل 3. III (a): طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية  $UV - VIS$  لجسيمات أكسيد المغنيزيوم النانوي (b) منحنى  $Tauc$  لتحديد فجوة الطاقة.

كما يمكن استخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) لحساب طاقة الفجوة الإلكترونية (Band Gap Energy) لأشباه الموصلات وأكاسيد المعادن حيث تم حساب طاقة الفجوة الإلكترونية لأكسيد المغنيسيوم من خلال رسم  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$  (الشكل 3.III ، (b)) ، حيث  $\alpha$  هو معامل الامتصاص، من خلال هذا الرسم يتم تحديد طاقة الفجوة عند تقاطع الامتداد الخطي لمنحنى الامتصاص مع محور الطاقة. وقد قدرت طاقة الفجوة لأكسيد المغنيسيوم بحوالي  $4.35 \text{ eV}$ .

### III.2.2. مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم ( $\text{FeO} - \text{BaO}$ )

يظهر الشكل 4.III (a) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية  $UV - VIS$  لمركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم  $\text{FeO} - \text{BaO}$  و (b) منحنى  $Tauc$  لتحديد فجوة الطاقة. يمكن ملاحظة قمة امتصاص عند  $306 \text{ nm}$  نانومتر التي تؤكد تشكيل الأكسيد المعدني  $\text{FeO} - \text{BaO}$ . طاقة الفجوة لمركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم  $3.2 \text{ eV}$ . حسب دراسات سابقة فان هذه القيمة هي اقل من طاقة الفجوة لأكسيد الباريوم النانو متري [4]. كما انها اكبر من طاقة الفجوة لأكسيد الحديد النانو متري [5].

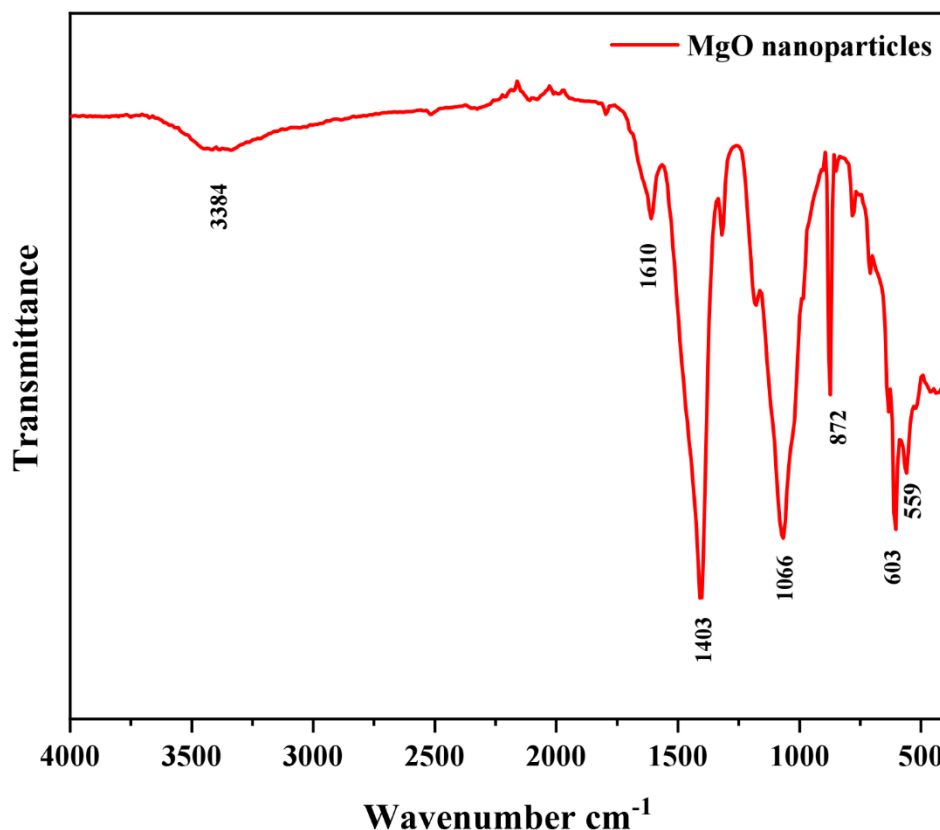


الشكل 4.III (a) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية  $UV - VIS$  لمركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم  $\text{FeO} - \text{BaO}$  و (b) منحنى  $Tauc$  لتحديد فجوة الطاقة.

## 4.III التحليل الطيفي FTIR

## 1.4.III أكسيد المغنيزيوم النانوي (MgO NPs)

تم إجراء تحليل الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه FTIR للتحقق من الجزيئات الممتصة والمجموعات الوظيفية على سطح أكسيد المغنيسوم ( $MgO$ ) النانوي. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يساهم أيضًا في دراسة آلية التحضير المحتملة لأكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) النانوي في وجود المواد الحيوية. يوضح الشكل 5.III طيف الأشعة تحت الحمراء التي يعود ظهورها الى وجود العديد من الجزيئات الحيوية في المركب.

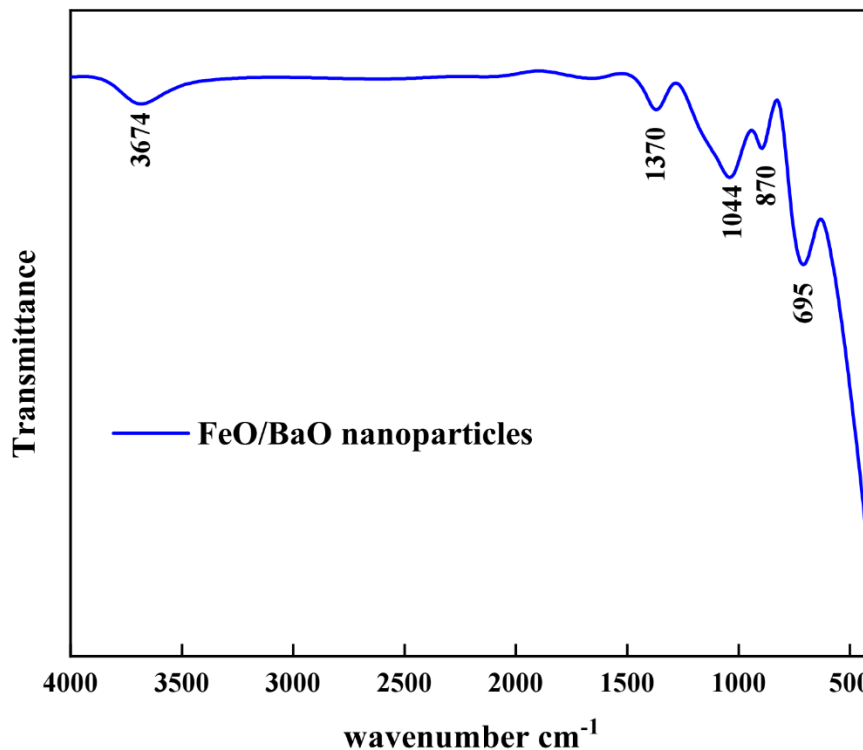


الشكل 5.III طيف FTIR لأكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) النانوي.

يظهر طيف *FTIR* لأكسيد المغنيزيوم (*MgO*) النانوي القمة عند  $559,1\text{ cm}^{-1}$  و  $603\text{ cm}^{-1}$  تشير إلى اهتزاز تمددي خاص لرابطة  $Mg - O$  [6]. الذروة الامتصاصية عند  $872,197\text{ cm}^{-1}$  تمثل الرابطة  $N - H$ . تمت ملاحظة الذروات المميزة لأشكال التمدد الخاصة بروابط  $C = O$  و  $C - O$  في المنطقتين  $1066\text{ cm}^{-1}$  و  $1403\text{ cm}^{-1}$  على التوالي. بينما القمة عند  $1610\text{ cm}^{-1}$  و  $3384\text{ cm}^{-1}$  تمثل الاهتزاز التمددي البطيء للماء ( $-OH$ ) [7].

### 2.4.III. مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (*FeO - BaO*)

يظهر الشكل 6.III أطياف *FTIR* لمركب أكسيد الحديد المطعم بأكسيد الباريوم. تدل القمة الظاهرة عند  $695\text{ cm}^{-1}$  نتيجة اهتزاز الرابطة  $Ba - O$  [8][9].



الشكل 6.III طيف *FTIR* لمركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (*FeO - BaO*).

القمة  $870 \text{ cm}^{-1}$  فهي تعود الى نمط الاهتزاز التمديدي للرابطة  $C=C$  [10]. نلاحظ ان الاهتزاز التمديدي للرابطة  $O - O$  يكون عند القمة  $1044 \text{ cm}^{-1}$  يمكن اعتبار القمة البارزة عند  $1370 \text{ cm}^{-1}$  انها تدل على تشكل كربونات الباريوم الناتجة عن امتصاص الباريوم لجزيئات  $CO_2$  من الهواء. القمة عند  $3674 \text{ cm}^{-1}$  ترتبط بالاهتزاز الجزيئي للرابطة  $O - H$ .

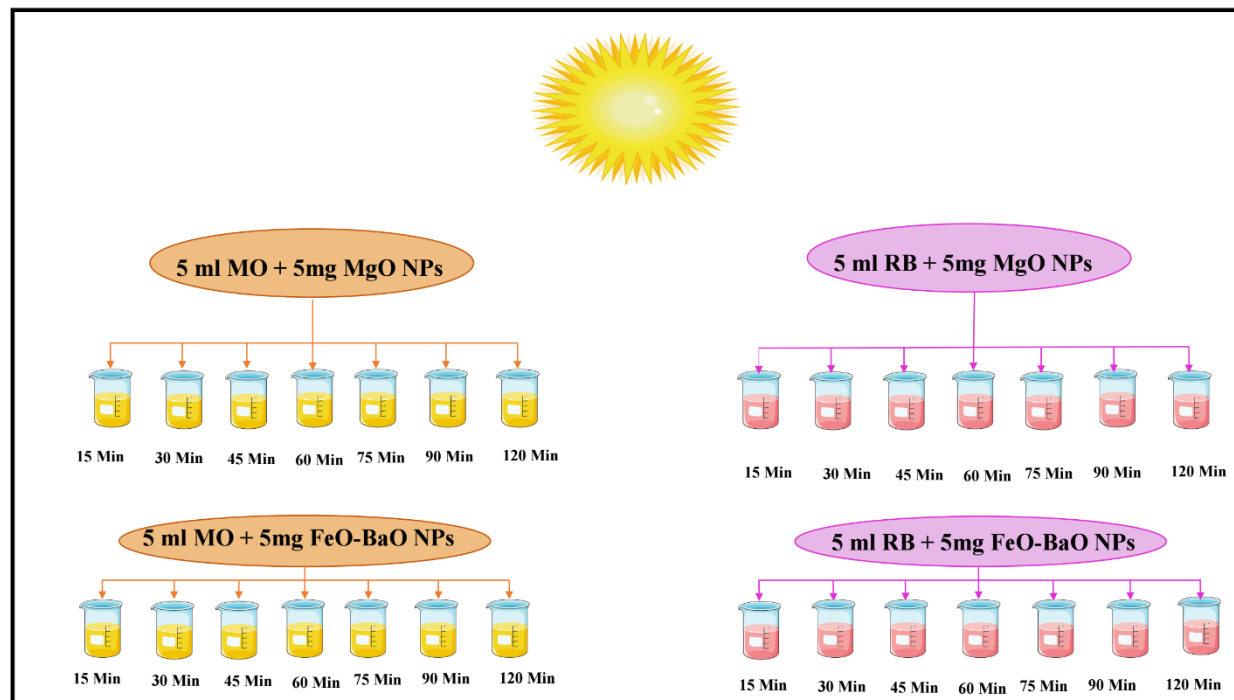
### 5.III.دراسة امتزاز الملونات

تم تقييم قدرة جسيمات أكسيد المغنيزيوم ومركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم كمحفز ضوئي لإزالة الاصباغ من خلال دراسة الامتزاز لكل من صبغة *Rose Bengal, (RB)* وصبغة *Methyl Orange, (MO)* باستخدام  $MgO$  و  $FeO - BaO$  النانوية تحت اشعة الشمس كمصدر للطاقة لتحفيز التفاعل الكيميائي. التحفيز الضوئي باستخدام عملية الإشعاع يؤدي إلى توليد أزواج من الإلكترونات والفجوات ( $electron - hole pairs$ )، يتبعها تفاعل أكسدة-اختزال ( $Redox$ ) على سطح الجسيمات النانوية، مما يؤدي إلى إنتاج جذور الهيدروكسيل ( $\bullet OH$ ) حيث تتميز هذه الجذور بقدرتها العالية كمؤكسدات، مما يمكنها من تحليل الأصباغ الضارة.

تم تحضير محول لكل صبغة بتركيز  $10 \text{ ppm}$  أي انه تم مزج  $10 \text{ mg}$  من الصبغة لكل  $1L$  من الماء المقطر. اظهرت مطيافية  $UV - VIS$  ان الامتصاص الأعظمي يكون عند طول موجة  $\lambda_{max} = 542 \text{ nm}$  و  $\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$  لصبغة  $RB$  وصبغة  $MO$  على التوالي.

لدراسة الامتزاز قمنا بأخذ عدة عينات كل عينة تحتوي على  $5 \text{ ml}$  من الصبغة و  $5 \text{ mg}$  من المادة النانوية. لمتابعة تفكك الاصباغ بمرور الوقت نقوم بتعريض العينات لأشعة الشمس لفترات زمنية مختلفة  $15, 30, 45, 60, 75, 90, 120$  دقيقة (الشكل 7.III). بعد انتهاء كل فترة زمنية يتم فصل المادة النانوية

الصلبة عن السائل الذي يحتوي على الصبغة المتحللة عن طريق الطرد المركزي لمدة 5 دقائق ثم يتم تحليل الجزء السائل بواسطة مطياف الامتصاص  $UV - VIS$ .



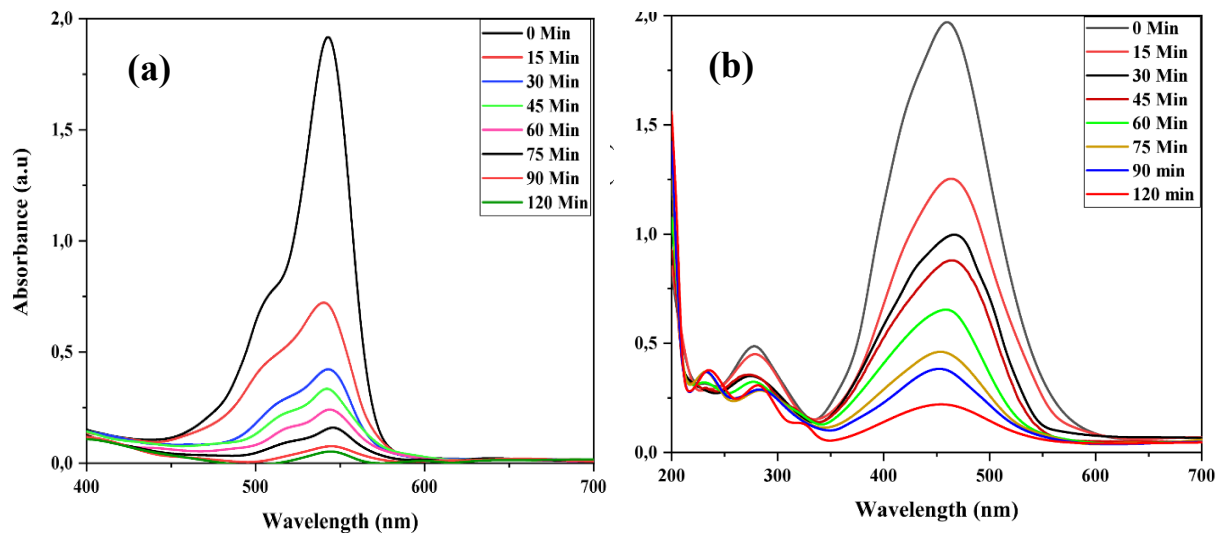
الشكل 7.III مخطط توضيحي دراسة المحفزات الضوئية النانوية.

### 1.5.III أكسيد المغنيزيوم النانوي (MgO NPs)

الشكل 8.III يوضح طيف  $UV - VIS$  لكل من  $MO$  و  $RB$  تحت تأثير اشعة الشمس بوجود جسيمات  $MgO$  النانوية. نلاحظ تناقص تدريجي للقمة الاعظمية المميزة لكل صبغة بدلالة الزمن بدون أي إزاحة لطول الموجة، مما يشير الى تحلل ملحوظ لكلا الصبغتين. أظهرت النتائج ان غالبية الصبغتين تم ازلها بعد 120 دقيقة كما هو موضح في الشكل 9.III. أظهرت جسيمات أكسيد المغنيزيوم النانوية قدرتها العالية في

امتزاز كل من الصبغة *MO* و *RB* ، بنسبة 90% و 97% بعد 120 دقيقة على التوالي. تعود كفاءة

التحلل الضوئي الى زيادة عدد المواقع النشطة على سطح المحفز.



الشكل 8.III طيف الامتصاص *UV – VIS* لكل من *RB* (a) و *MO* (b) تحت تأثير اشعة الشمس

بوجود جسيمات *MgO* النانوية.

تعد دراسة الحركية الكيميائية لعملية التحلل الضوئي من الجوانب الأساسية لفهم آلية التفاعل وتقييم كفاءة

المواد المحفزة. حيث تم تطبيق نموذج (*Pseudo-first-order kinetic model*)، والذي يعبر عنه

بالمعادلة:

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} \right) = kt$$

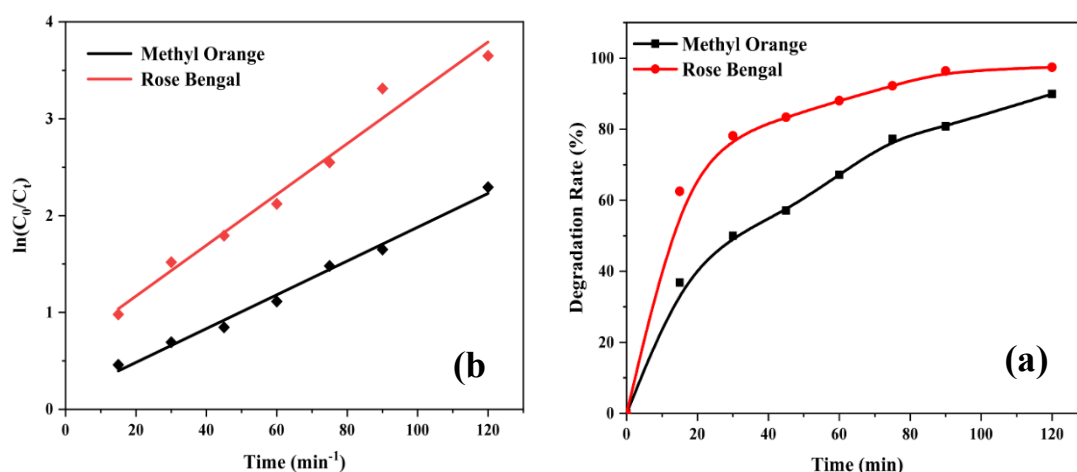
حيث

$C_0$  تركيز الصبغة الابتدائي

$C_t$  تركيز الصبغة عند الزمن  $t$

$k$  ثابت معدل التحلل الضوئي ( $min^{-1}$ )

تم رسم العلاقة بين  $\ln(C_0/C_t)$  و الزمن، وأظهر المنحنى سلوكاً خطياً، مما يؤكد أن عملية التحلل تتبع حركية من الدرجة الأولى ( الشكل 9.III). لقد قدر ثابت التحلل  $k$  بـ  $0,017 min^{-1}$  لصبغة  $MO$  و  $0,025 min^{-1}$  لصبغة  $RB$ . هذا النتائج تشير الى ان تحلل صبغة  $RB$  اسرع من تحلل صبغة  $MO$ .



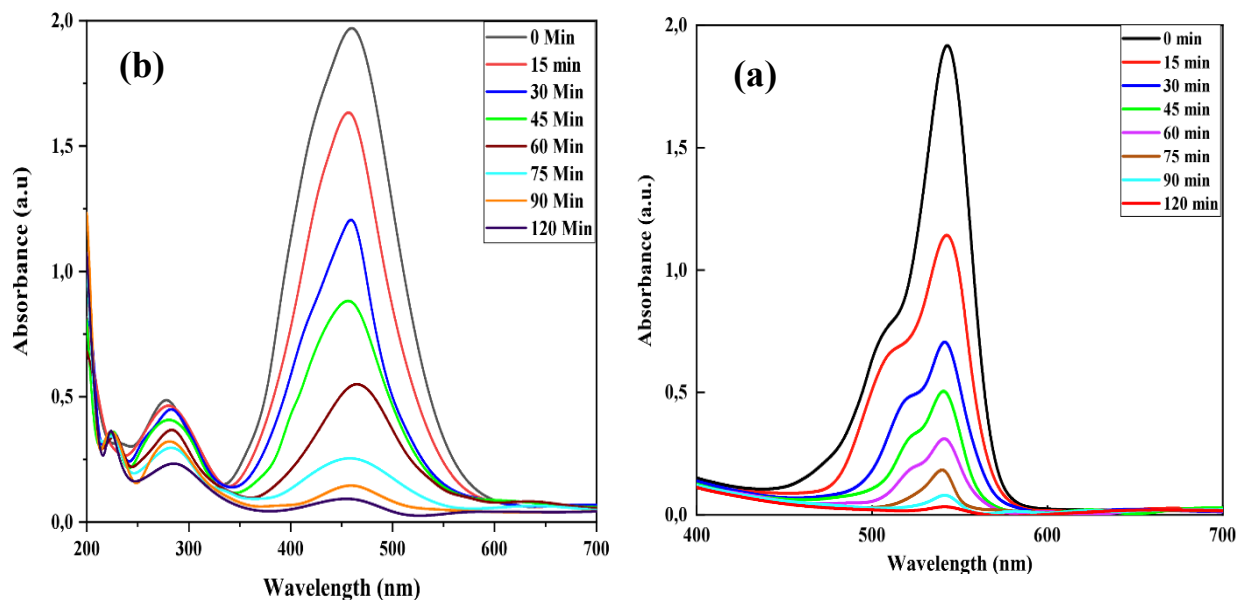
الشكل 9.III (a) منحنى نسبة امتزاز  $MO$  و  $RB$  بالنسبة للزمن، (b) منحنى الحركية للعلاقة بين  $\ln(C_0/C_t)$  و الزمن في وجود  $MgO$  النانوي.

### 2.5.III مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم ( $FeO - BaO$ )

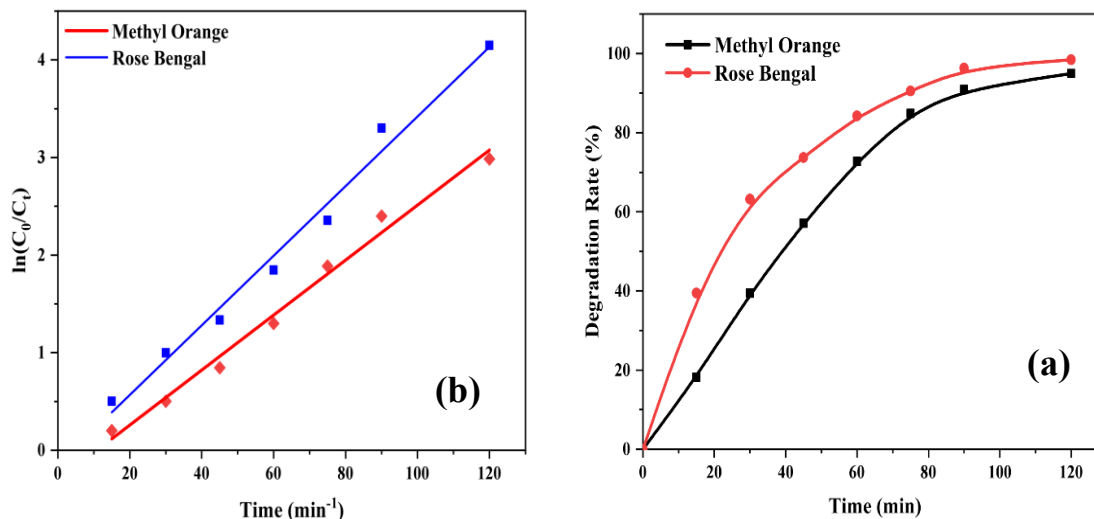
يعتبر كل من أكسيد الحديد و أكسيد الباريوم فعالان في امتزاز الاصباغ و الملوثات [11] [4]. الشكل 10.III يوضح طيف  $UV - VIS$  لكل من  $MO$  و  $RB$  تحت تأثير اشعة الشمس بوجود المركب النانوي

$.FeO - BaO$

نلاحظ تناقص القمة الاعظمية المميزة لكل صبغة بمرور الزمن حيث أظهر المركب النانوي  $FeO - BaO$  قدرته على امتزاز 94% و 98% كل من الصبغة  $MO$  و  $RB$ . ثابت التحلل  $k = 0,028 \text{ min}^{-1}$  لصبغة  $MO$  و  $0,035 \text{ min}^{-1}$  لصبغة  $RB$  (الشكل 11.III). هذا النتائج تشير الى ان تحلل صبغة  $RB$  اسرع من تحلل صبغة  $MO$ . تبين هذه النتائج ان المركب النانوي  $FeO - BaO$  يظهر كفاءة تحفيزية ضوئية اعلى من أكسيد المغنيزيوم النانوي. اختلاف قدرة الامتزاز للمواد النانومترية يعود الى عدة عوامل  $pH$  المحلول ، درجة الحرارة ، المرفولوجية البنيوية للمركب و كذلك الحجم البلوري [12].



الشكل 10.III طيف الامتصاص  $UV - VIS$  لكل من  $RB$  (a) و  $MO$  (b) تحت تأثير اشعة الشمس بوجود مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم ( $FeO - BaO$ ) النانوي.



الشكل 11.3 (a) منحنى نسبة امتزاز *MO* و *RB* بالنسبة للزمن، (b) منحنى الحركة للعلاقة بين  $\ln(C_0/C_t)$  و الزمن في وجود مركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (*FeO - BaO*) النانوي.

### 5.3. خاتمة

تم تحضير أكسيد المغنيزيوم النانوي *MgO* ومركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم *FeO - BaO* بطريقة التصنيع الحيوي. كما تمت دراسة خصائصها باستخدام تقنيات تحليلية متعددة، بهدف فهم التركيبة البنيوية للمادتين، كذلك تقييم قدرتهما كمحفزات ضوئية لإزالة الأصباغ العضوية من المحاليل المائية. من خلال تحليل حيود الأشعة السينية (*XRD*)، تم التأكد من التكوين البلوري النانوي للمركبات المحضرة، حيث أظهرت النتائج أن أكسيد المغنيزيوم يمتلك بنية مكعبة مستقرة مع حجم بلوري يقدر بحوالي 25 نانومتر. أما بالنسبة ومركب أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم *FeO - BaO* أظهرت النتائج انها تحتوي على كل من *BaO* وكذلك  $Fe_2O_3$ .

أما فيما يخص الخصائص البصرية، فقد أظهرت مطيافية  $UV - VIS$  وجود فجوة طاقة لأكسيد المغنيزيوم تقدر بـ 4.35 إلكترون فولت، في حين كانت لمركب أكسيد الحديد-باريوم حوالي 3.2 إلكترون فولت. تشير هذه الفجوة إلى إمكانية استخدام كلا المركبين في التطبيقات الضوئية، مع أفضلية واضحة لمركب  $FeO - BaO$  بسبب قدرته على امتصاص أطوال موجية ضمن نطاق أوسع من الطيف.

تحليل  $FT - IR$  أكد وجود مجموعات وظيفية نشطة على سطح الجسيمات، والتي من المرجح أنها تلعب دوراً مهماً في التفاعل مع الملوثات العضوية. لوحظت قمم امتصاص تدل على وجود روابط مثل  $Mg-O$  و  $Ba-O$ ، إضافة إلى روابط أخرى ناتجة عن الامتزاز الحيوي للمركبات الطبيعية المستخدمة في التحضير. بالنسبة إلى كفاءة التحلل الضوئي، أظهرت جسيمات  $MgO$  و  $FeO - BaO$  فعالية كبيرة في إزالة صبغتي *Rose Bengal* و *Methyl Orange* تحت تأثير أشعة الشمس. بلغت كفاءة إزالة الصبغات 97% و 90% باستخدام  $MgO$ ، في حين وصلت إلى 98% و 94% باستخدام المركب  $FeO - BaO$ ، خلال فترة زمنية بلغت 120 دقيقة. كما أظهرت الحركية الضوئية أن تحلل الصبغات يتبع نموذج التفاعل من الدرجة الأولى، حيث كان معدل التحلل أسرع باستخدام مركب  $FeO - BaO$ ، مما يثبت كفاءته الأعلى كمحفز ضوئي.

بناء على ما سبق، يمكن استنتاج أن كلا المركبين النانويين يمتلكان خصائص هيكلية وبصرية وكيميائية تؤهلها لاستخدامات بيئية مهمة، خاصة في مجال معالجة المياه الملوثة بالصبغات العضوية. إلا أن مركب  $FeO - BaO$  يظهر تفوقاً نسبياً من حيث الكفاءة الضوئية، مما يجعله خياراً محتملاً أكثر فاعلية في التطبيقات الصناعية المستقبلية.

## المراجع

- [1] B. Das *et al.*, “Biosynthesis of magnesium oxide (MgO) nanoflakes by using leaf extract of *Bauhinia purpurea* and evaluation of its antibacterial property against *Staphylococcus aureus*,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 91, pp. 436–444, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.059>.
- [2] Y. Masubuchi *et al.*, “High-pressure behavior of tetragonal barium carbodiimide, BaNCN,” *J. Alloys Compd.*, vol. 918, p. 165632, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165632>.
- [3] H. A. Mohammed Mohammed, M. Souhaila, L. S. Eddine, G. G. Hasan, I. Kir, and M. S. Mahboub, “A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 19, pp. 57076–57085, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-26422-6.
- [4] F. Naz and K. Saeed, “Synthesis of barium oxide nanoparticles and its novel application as a catalyst for the photodegradation of malachite green dye,” *Appl. Water Sci.*, vol. 12, no. 6, p. 121, 2022, doi: 10.1007/s13201-022-01649-9.
- [5] R. Ashraf, T. Mahmood, S. Riaz, and S. Naseem, “Study of the structural and electronic properties of FeO at the LDA and GGA level,” *Chinese J. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 1135–1141, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.05.026>.
- [6] L. Umaralikhan and M. Jamal Mohamed Jaffar, “Green Synthesis of MgO Nanoparticles and its Antibacterial Activity,” *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 477–485, 2018, doi: 10.1007/s40995-016-0041-8.
- [7] M. K. Alam, M. Sahadat Hossain, S. Tabassum, N. M. Bahadur, and S. Ahmed, “Green synthesis of nano-MgO using lemon juice for amplified photocatalytic degradation of organic pollutants,” *Open Ceram.*, vol. 19, p. 100625, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100625>.
- [8] M. Ansari and N. Jahan, “Structural and Optical Properties of BaO Nanoparticles Synthesized by Facile Co-precipitation Method,” *Mater. Highlights*, vol. 2, Mar. 2021,

---

doi: 10.2991/mathi.k.210226.001.

- [9] V. Quintana Mejia, R. C. Hadechini, A. H. Barros, and Z. Caamaño De Ávila, “Synthesis and characterization of BaO nanorods using azadirachta indica (neem) leaf extract for environmental applications,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 52, pp. 189–199, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2025.02.007>.
- [10] H. C. Manjunatha *et al.*, “Photocatalytic, shielding and cytotoxic properties of reduced graphene oxide and barium ferrite nanocomposite synthesized via green combustion method,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 7, no. 3, p. 100442, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100442>.
- [11] P. Rama *et al.*, “Preparation, characterization of green synthesis FeO nanoparticles and their photocatalytic activity towards Basic Fuschin dye,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 101, no. 4, p. 101142, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101142>.
- [12] N. M. Gupta, “Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, pp. 585–601, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.086>.

الخاتمة العامة

## الخاتمة العامة

التصنيع الحيوي مكننا من تحضير جسيمات نانوية لأكسيد المغنيزيوم (MgO NPs) وكذلك مركب النانوي أكسيد الحديد-أكسيد الباريوم (FeO-BaO) باستخدام مستخلص أوراق شجر الزيتون بطريقة صديقة للبيئة. هذه المركبات تم دراسة خائصها باستعمال تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية-المرئية (UV-VIS) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). حيث بينت دراسة (XRD) تشكل جسيمات MgO NPs بحجم متوسط يقدر بحوالي 25 نانومتر. أما بالنسبة FeO-BaO فهو مزيج من BaO و  $Fe_2O_3$ . كما قدرت طاقة الفجوة بحوالي 4,35 eV و 4,2 eV لكل من MgO NPs و FeO-BaO على التوالي.

بالنسبة لاختبار الجسيمات MgO و FeO-BaO كمحفزات ضوئية، أظهرت النتائج كفاءة عالية لهذه المركبات في إزالة صبغتي برتقالي الميثيل (*Methyl Orange*) ووردي البنغال (*Rose Bengal*) تحت تأثير أشعة الشمس. بلغت نسبة إزالة الصبغات 97% و 90% باستخدام MgO NPs ، في حين وصلت إلى 98% و 94% باستخدام المركب FeO-BaO ، خلال فترة زمنية بلغت 120 دقيقة. كما أظهرت الحركية الضوئية أن تحلل الصبغات يتبع نموذج التفاعل من الدرجة الأولى، حيث كان معدل التحلل أسرع باستخدام مركب  $FeO - BaO$  ، مما يثبت كفاءته الأعلى كمحفز ضوئي.