



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية التكنولوجيا

أطروحة لنيل شهادة دكتوراه ل م د

ميدان : التكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة المواد

من إعداد الطالب :

عون عبد الرزاق

عنوان الأطروحة:

تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية وهياكل عضوية معدنية
لتقليل الانبعاثات الكربونية ومعالجة المياه

نوقشت يوم: 2024/12/11

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	MCA	موسى بوضياف
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	MCA	عبد العزيز بوهريرة
مناقشا	جامعة محمد خيضر –بسكرة-	Pr	فيصل جاني
مناقشا	جامعة محمد خيضر –بسكرة-	MCA	رشيد مخلوفي
مشرفا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	Pr	عمار بن مية
مشرفا مساعدا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	MCA	جمال براني

الموسم الجامعي: 2025/2024

شكر وعرفان

أود في مستهل هذه الأطروحة أن أعبر عن خالص شكري وامتناني لأعضاء لجنة المناقشة الموقرين، الذين كان لدعمهم وتوجيهاتهم الفضل الكبير في إتمام هذا العمل.

أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الدكتور موسى بوضياف، أستاذ محاضر (أ) بجامعة الوادي ورئيس اللجنة، على قبوله رئاسة اللجنة.

كما أخص بالشكر الجزيل الأستاذ عمار بن مية، أستاذ التعليم العالي بجامعة الوادي، على تأطيره السخي والمستمر طوال فترة البحث، حيث كانت توجيهاته العلمية أساساً لهذا الإنجاز.

وأعبر عن عميق امتناني للدكتور جمال براني، أستاذ محاضر (أ) بجامعة الوادي ومؤطر مساعد، على دعمه العلمي ومتابعته المتواصلة التي أغنت هذه الدراسة.

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ فيصل جاني، أستاذ التعليم العالي بجامعة بسكرة والدكتور رشيد مخلوفي، أستاذ محاضر (أ) بجامعة بسكرة، على قبولهم عضوية اللجنة وتعشمهم عناء السفر والتنقل من أجل مناقشة الأطروحة.

ولا أنسى أن أتقدم بخالص الشكر للدكتور عبد العزيز بوهريرة، أستاذ محاضر (أ) بجامعة الوادي، على مساهمته في تكويننا وقبوله عضوية اللجنة، كما أتوجه بالشكر إلى البروفيسور صلاح الدين لعويني، رئيس لجنة التكوين في الدكتوراه، على دعمه المتواصل، وإلى كل أعضاء لجنة التكوين في الدكتوراه، طلابه وأعضاء مخبره، وإلى مهندسي ومهندسات المخبر، خاصة قروي رجاء، بره جميلة، دية وحيدة، الويزة فوناس، إبراهيم العايب، وعبد الحق.

أخص بالشكر أيضاً زملاء الدفعة فرداً فرداً، وأسرة قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء، وكذلك أساتذة كلية علوم الطبيعة والحياة ومخبرها البيداغوجي، وكلية العلوم الدقيقة في قسمي الكيمياء والفيزياء.

كما لا يفوتني أن أعبر عن شكري العميق للبروفيسور الصادق محبوب والدكتورة حفيظة ترعة على دعمهم ونصائحهم القيمة.

أتقدم بالشكر لكل من قدم لي دعماً مباشراً أو غير مباشر، وأعتذر عن عدم تمكني من ذكر الجميع هنا.

قائمة الرموز

المقصد	الإختصار
شوارد الزنك	Zn ²⁺
درجة الحموضة	pH
ثاني أكسيد الكربون	CO ₂
ثنائي أمين الإيثيلين تتراسيتيك أسيد	EDTA
العرض الكامل في نصف كحد أقصى	FHWM
التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء	FTIR
المركز الدولي لبيانات الحيود	JCPDS
المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية	UV-visible
طيف حيود الأشعة السينية	XRD
جسيمات الزنك النانوية	ZnO NPs
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FTIR
شاردة الكالسيوم	+Ca ²
الهياكل العضوية المعدنية	MOFs
طول موجة الأشعة السينية	λ
حجم البلورة	D
ثابت شيرر	K
بيتا	β
زاوية الحيود	θ
مجموعة الكربونيل	C-H
مجموعة الهيدروكسيل	O-H
مجموعة الكربوكسيل	C=O
مجموعة الأمين	N-H
زنك	Zn
نحاس	Cu
حديد	Fe
القدرة على الامتزاز	q
ثنائي الأبعاد	2D

قائمة الصور والأشكال

- صورة 1: تصنيف المواد حسب حجمها 6
- صورة 2: مركب الفلافونويد 7
- صورة 3: الآلية البيوكيميائية لتحضير المواد النانوية باستخدام مستخلصات النبات, 8
- صورة 4: التركيب ثنائي البعد 2D لمادة MOF وفي الأسفل تطبيقه في التقاط ثاني أكسيد الكربون. 11
- صورة 5: مبدأ عمل تقنية حيود الأشعة السينية. 21
- صورة 6: مبدأ عمل جهاز مطيافية تحت الحمراء, 23
- صورة 7: مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح 26
- صورة 8: مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. 28
- صورة 9: جهاز التبخير الحراري. 35
- صورة 10: آلة الطحن الميكانيكي. 39
- صورة 11: صورة البروفيسور عمر ياغي صاحب فكرة الهياكل المعدنية العضوية. 56
- صورة 12: التركيبة الكيميائية للأوكاليتول. 62
- الشكل 13: خطوات عملية التخليق الأخضر لجسيمات ZnO النانوية باستخدام مستخلص أوراق الكاليتوس. 66
- الشكل 14: حيود الأشعة السينية لعينة مسحوق ZnO. 70
- الشكل 15: صور المجهر الإلكتروني الماسح لعينة مسحوق ZnO. 72
- صورة 16: طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة مسحوق ZnO. 74
- الشكل 17: نسبة إزالة الكالسيوم بدلالة كمية ZnO المضافة. 76
- الشكل 18: نسبة الإزالة بدلالة وقت التماس بين الماء وعينة ال ZnO. 77
- الشكل 19: نمط حيود الأشعة السينية لمادة Zn-EDTA. 81
- صورة 20: مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR لعينة ال Zn-EDTA. 83
- الشكل 21: صورة التركيب التجريبي لطريقة انزياح الماء. 84
- المخطط 22: كمية CO₂ الممتص ونسبة الالتقاط بدلالة كمية ال Zn-EDTA المضاف. 87
- المخطط 23: المخطط الذي يعطي قيمة القدرة الإمتزازية للمادة Zn-EDTA. 88

فهرس محتويات الأطروحة

الصفحة	المحتوى
	قائمة الرموز
	قائمة الصور والأشكال
	قائمة الجداول
3	مقدمة عامة
	الجزء النظري
6	1.1. مقدمة
7	1.1.1. المستخلصات النباتية ودورها في تحضير الجسيمات النانوية
7	1.2.1. الآلية البيوكيميائية لعمل المستخلصات النباتية
8	3.1.1. أمثلة على النباتات المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية
9	2. استخدام الكائنات الدقيقة
9	1.2.1. الآلية البكتيرية في تخليق جسيمات أكسيد الزنك
9	1.1.2. إنتاج الإنزيمات والبروتينات
9	2.1.2. استقرار الجسيمات النانوية
9	3.1.2. خصائص الجسيمات المحضرة
10	2.2. استخدام الفطريات في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية
10	3.2. استخدام الطحالب في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية
10	3. الهياكل العضوية المعدنية: التركيب، الخصائص، والتطبيقات
11	1.3.1. التصنيف والتسمية
12	1.3.1. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على النحاس
12	2.1.3. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الزنك
12	3.1.3. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على النيكل
12	4.1.3. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الحديد
12	5.1.3. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الكاديوم
13	6.1.3. الهياكل العضوية المعدنية متعددة المعادن (سلسلة MOF-74)

13	1.3.1. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الزركونيوم
13	1.3.2. طرق تحضير الهياكل العضوية المعدنية MOFs
13	1.3.2. الطحن بمساعدة السائل (LAG)
14	1.3.2. الطحن بمساعدة الأيونات والسوائل (ILAG)
14	1.3.2.4. الطحن بمساعدة الملح (SAG)
14	1.4. تأثير نوع المصدر المعدني
14	1.4.1. الأملاح
15	1.4.2. الأكاسيد
15	1.4.3. الهيدريدات
15	1.4.4. الوحدات البنائية الثانوية (SBU) من مجموعات الأكسجين المعدنية
15	1.5. تأثير ظروف التفاعل
19	1.6. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ MOFs
19	1.6.1. الخصائص الكيميائية-النشاط التحفيزي
20	1.6.2. التوجهات البحثية الجديدة
21	1.7. طرق توصيف المواد النانوية
21	1.7.1. حيود الأشعة السينية.
22	1.7.2. استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء
25	1.7.3. المجهر الإلكتروني الماسح SEM
27	1.7.4. تطبيقات المطيافية فوق البنفسجية-المرئية
32	مقدمة تاريخية حول أكسيد الزنك النانوي
33	II. 2. تطور طرق تحضير الجسيمات النانوية من ZnO
33	II. 2. 1. التقنيات التقليدية:

33	II. 1.1.2. طريقة التبخير الحراري
36	II. 2.1.2. طريقة الطحن الميكانيكي
39	II. 3.1.2. طريقة التحضير بالترسيب المشترك
41	II. 4.1.2. طريقة التحضير غروي - هلام
43	II. 5.1.2. طريقة التحضير بالاحتراق

45	3. II . التقنيات الحديثة لتحضير المواد
45	1. 3. II . الطرق المائية الحرارية
47	2. 3. II . التقنيات الكيميائية الخضراء
50	3. II . دراسة كرونولوجية عن تحسين كفاءة تحضير الجسيمات النانوية من ZnO
52	4. II . تطبيقات أكسيد الزنك النانوي وتطوره في الأبحاث
55	5. II . تاريخ الهياكل العضوية المعدنية (MOFs)
	الجزء العملي
61	1. III . مقدمة
62	2. III . 1 استخلاص مستخلص أوراق الكالبتوس
64	2.2. III . تحضير ZnO NPs
66	7.2. III . توصيف ZnO NPs
69	3. III . نتائج ومناقشة
69	1. 3. III . تحليل حيود الأشعة السينية
71	2. 3. III . المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
72	3. 3. III . 3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
74	4. III . إزالة الكالسيوم من الماء باستخدام ZnO NPs
75	5. III . نتائج التطبيق
78	1. IV . تحضير الهيكل المعدني العضوي Zn-EDTA
80	2. IV . نتائج توصيف مادة Zn-EDTA المحضرة
80	1.2. IV . حيود الأشعة السينية
82	2.2. IV . مطيافية تحت الحمراء
83	3. IV . قياس قدرة MOFs على التقاط غاز CO ₂
86	4. IV . تقييم كفاءة MOFs
86	5. IV . النتائج المتحصل عليها
91	الخلاصة العامة
93	قائمة المراجع
	الملحق المقال العلمي
	الملخص

مقدمة

ألمة

تعد مشكلة انبعاثات ثاني أكسيد الكربون من أهم التحديات البيئية التي تواجه العالم في الوقت الحاضر، فهذا الغاز يعتبر المساهم الرئيسي في ظاهرة الاحتباس الحراري وما يترتب عليها من تغيرات مناخية خطيرة تهدد الحياة على كوكب الأرض، وقد أدت الزيادة المستمرة في انبعاثات ثاني أكسيد الكربون الناتجة عن الأنشطة البشرية، خاصة حرق الوقود الأحفوري، إلى ارتفاع متوسط درجة حرارة الأرض بشكل ملحوظ خلال العقود الماضية، و إن تقليل انبعاثات ثاني أكسيد الكربون أمر حيوي للحفاظ على التوازن البيئي وحماية النظم الإيكولوجية الهشة، فوفقاً لتقرير الأمم المتحدة السنوي لتغير المناخ 2019، يجب الحفاظ على ارتفاع درجة الحرارة العالمية عند 1.5 درجة مئوية فوق مستويات ما قبل الصناعة لتجنب العواقب الكارثية على النظام البيئي العالمي، ويتطلب تحقيق هذا الهدف جهوداً متضافرة على المستويات الفردية والمؤسسية والحكومية لخفض الانبعاثات الكربونية بشكل كبير، تشمل الآثار السلبية لارتفاع مستويات ثاني أكسيد الكربون ذوبان الجليد القطبي، وارتفاع مستوى سطح البحر، وزيادة تواتر وشدة الظواهر المناخية المتطرفة كالأعاصير والفيضانات والجفاف، كما يؤثر تغير المناخ سلباً على التنوع البيولوجي، والإنتاج الزراعي، وتوافر المياه العذبة، مما يهدد الأمن الغذائي والمائي لملايين البشر حول العالم[1].

تعد المواد النانوية من أهم الابتكارات العلمية في العصر الحديث، حيث تتميز بخصائص فريدة تجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات البيئية، هذه المواد تتراوح أبعادها بين 1 و100 نانومتر، مما يمنحها مساحة سطحية كبيرة نسبة إلى حجمها، بالإضافة إلى خصائص فيزيائية وكيميائية متميزة، بفضل هذه الخصائص، أصبحت المواد النانوية أداة قوية لتحسين نوعية البيئة ومعالجة العديد من التحديات البيئية، من أبرز تطبيقات المواد النانوية في المجال البيئي هو استخدامها في معالجة المياه، حيث تعتمد هذه التقنية على جسيمات نانوية مثل أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم لتنقية المياه من الملوثات العضوية وغير العضوية، تتميز هذه المواد بقدرتها العالية على امتصاص الملوثات وتخفيف تحللها، مما يجعلها وسيلة فعالة لتحسين جودة المياه، كما تساهم المواد النانوية بشكل كبير في تنقية الهواء، فقد تم تطوير أنظمة فعالة تعتمد على المواد النانوية لتنقية الهواء من الملوثات الغازية والجسيمات الدقيقة، على سبيل المثال، تُستخدم الأغشية النانوية في عمليات فلترة الهواء، حيث تعمل بكفاءة عالية على إزالة الشوائب وتحسين جودة الهواء المحيط[2].

وفيما يتعلق بالتغير المناخي، تلعب الهياكل المعدنية العضوية (MOFs) دوراً محورياً في التقاط غاز ثاني أكسيد الكربون، هذه المواد تتميز بمساميتها العالية وقدرتها على تخصيص الوظائف، مما يجعلها فعالة في امتصاص كميات كبيرة من هذا الغاز الضار وتقليل تأثيره على البيئة.

وفي مجال إنتاج الطاقة النظيفة، تستخدم المواد النانوية لتحسين كفاءة الخلايا الشمسية وتطوير تقنيات تخزين الطاقة، هذه المواد تسهم في تحسين أداء البطاريات والمكثفات الفائقة، مما يزيد من استدامة الأنظمة القائمة على الطاقة المتجددة ويعزز الاعتماد على مصادر طاقة نظيفة، أيضاً، تساهم أجهزة الاستشعار النانوية في تسهيل عمليات الرصد البيئي من خلال الكشف السريع والدقيق عن الملوثات في الهواء والماء والتربة، هذه الأجهزة توفر وسائل فعالة لمراقبة جودة البيئة والاستجابة السريعة في حال حدوث تلوث.

وأخيراً، تستخدم المواد النانوية، مثل ثاني أكسيد التيتانيوم، في التحفيز الضوئي لتحليل الملوثات العضوية في المياه والهواء باستخدام الطاقة الشمسية، هذا الأسلوب يتيح معالجة الملوثات بشكل طبيعي ومستدام باستخدام ضوء الشمس كمصدر للطاقة، مما يقلل من الحاجة إلى مصادر طاقة تقليدية ويعزز الحفاظ على البيئة.

يعد أكسيد الزنك النانوي من المواد الواعدة في مجال معالجة المياه والتقاط ثاني أكسيد الكربون، نظراً لخصائصه الفريدة وتطبيقاته المتعددة، في مجال معالجة المياه، يتميز أكسيد الزنك النانوي بقدرته العالية على إزالة الملوثات العضوية وغير العضوية، فقد أثبتت الدراسات فعاليتها في تنقية المياه من التلوث بالمعادن الثقيلة مثل الكروم والزرنيخ، وهي مواد مسرطنة يمكن أن تمتص من قبل الجهاز الهضمي للإنسان، تعود كفاءة أكسيد الزنك النانوي في معالجة المياه إلى طبيعته الفريدة ثنائية الأبعاد، ووجود مجاميع وظيفية على سطحه، بالإضافة إلى مساحته السطحية الكبيرة، هذه الخصائص تمكنه من اختراق منطقة التلوث وحصول عملية الامتزاز بكفاءة عالية، كما يمكن استخدام أكسيد الزنك النانوي في تشجيع المياه وتنقيتها من الجراثيم، مما يجعله بديلاً فعالاً للمبيدات الجرثومية التقليدية، أما في مجال التقاط ثاني أكسيد الكربون، فإن أكسيد الزنك النانوي يلعب دوراً مهماً كمادة أساسية في تصنيع الهياكل المعدنية العضوية (MOFs) هذه الهياكل تتميز بقدرتها العالية على امتزاز الغازات، بما في ذلك ثاني أكسيد الكربون، يمكن استخدام أكسيد الزنك النانوي كمصدر للزنك في تركيب هذه الهياكل، حيث يتم دمجها مع مواد عضوية مثل EDTA لإنتاج بوليمرات هيكلية قادرة على التقاط ثاني أكسيد الكربون من الهواء بكفاءة عالية، من الجدير بالذكر أن تحضير أكسيد الزنك النانوي باستخدام طرق صديقة للبيئة، مثل استخدام مستخلصات النباتات، يعزز من قيمته البيئية، فهذه الطرق تتوافق مع مبادئ الكيمياء الخضراء وتنتج جسيمات نانوية خالية من الملوثات الكيميائية، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات البيولوجية والطبية [3].

تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير مواد نانوية متقدمة لمعالجة مشكلتين بيئيتين رئيسيتين: تلوث المياه الجوفية وانبعاثات ثاني أكسيد الكربون، تتمحور الأهداف الرئيسية حول تحضير وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام

طرق خضراء، وتطبيقها في معالجة المياه، ثم استخدامها كمادة أساسية لتصنيع هياكل معدنية عضوية لالتقاط ثاني أكسيد الكربون، يتكون هيكل الأطروحة من أربعة فصول رئيسية:

الفصل الأول يركز على تحضير وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية، سيتم استكشاف طرق التحضير الحيوي، مع التركيز على استخدام مستخلص أوراق الكاليتوس كعامل مختزل صديق للبيئة، سيتم توصيف الجسيمات المحضرة باستخدام تقنيات متقدمة مثل XRD و SEM و AFM لدراسة خصائصها البنيوية والمورفولوجية.

الفصل الثاني يتناول تطبيق أكسيد الزنك النانوي في معالجة المياه الجوفية، مع التركيز على إزالة الكالسيوم الزائد، سيتم دراسة تأثير عوامل مختلفة مثل التركيز ودرجة الحرارة وزمن التفاعل على كفاءة إزالة الكالسيوم، وتحليل آلية عمل أكسيد الزنك النانوي في هذه العملية.

الفصل الثالث يتناول تحضير وتوصيف الهيكل المعدني العضوي (MOF) المعتمد على الزنك، سيتم استخدام الزنك المستخلص من أكسيد الزنك النانوي و EDTA كمادة عضوية لتصنيع هذا الهيكل، سيتم دراسة الخصائص البنيوية والوظيفية للهيكل المعدني العضوي المحضر باستخدام تقنيات التوصيف المناسبة.

الفصل الرابع يركز على تطبيق الهيكل المعدني العضوي في التقاط ثاني أكسيد الكربون، سيتم دراسة قدرة الهيكل على امتزاز ثاني أكسيد الكربون تحت ظروف تشغيلية مختلفة، وتحليل حركية وثرموديناميكية عملية الامتزاز، سيتم مقارنة أداء الهيكل المحضر مع مواد أخرى مستخدمة في التقاط ثاني أكسيد الكربون، وتقييم إمكانية تطبيق هذه التقنية على نطاق واسع.

الإطار النظري للأطروحة

الفصل الأول

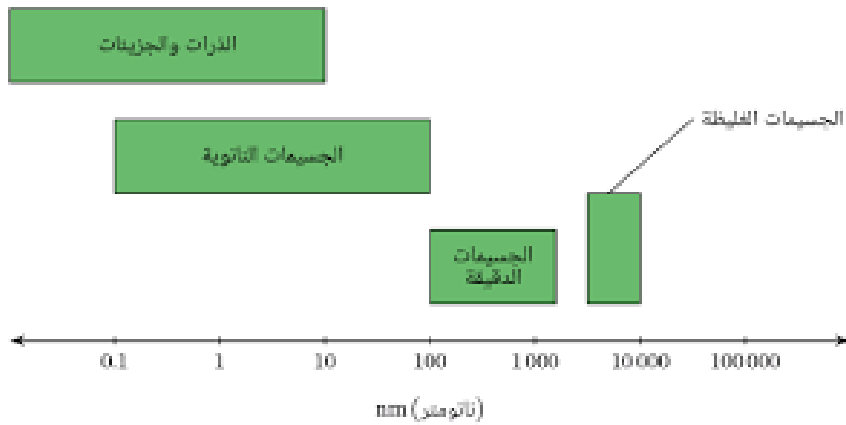
جسيمات أكسيد الزنك النانوية

والمبازل المعدنية العضوية، تحضيرها

وتطبيقاتها

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمبازل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها 1.I. مقدمة

الجسيمات النانوية (صورة 1) هي مواد دقيقة جدًا يتراوح حجمها بين 1 و100 نانومتر، وهو مقياس يعادل جزء من مليار جزء من المتر، بفضل هذا الحجم الصغير للغاية، تمتلك الجسيمات النانوية خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة تختلف بشكل ملحوظ عن المواد ذات الأبعاد الأكبر، على المستوى الذري، تتميز الجسيمات النانوية بنسبة سطح إلى حجم عالية، مما يزيد من تفاعلها الكيميائية وقدرتها على الامتصاص ويمنحها خصائص ميكانيكية وكهربائية ومغناطيسية متقدمة، تعتمد خصائص الجسيمات النانوية على عدة عوامل، بما في ذلك الشكل، والحجم، والمواد المكونة لها، بالإضافة إلى البيئة التي توجد فيها، تُستخدم الجسيمات النانوية في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل الطب والصيدلة وتوصيل الأدوية، والإلكترونيات، وتكنولوجيا المعلومات، ومعالجة المياه، والطاقة الشمسية، يُعزى الاهتمام المتزايد بها إلى قدرتها على تحسين الأداء والكفاءة في العديد من المنتجات الصناعية والطبية [4].



صورة 1: تصنيف المواد حسب حجمها

أكسيد الزنك النانوي (ZnO) هو مثال شائع للجسيمات النانوية ويتميز بخصائص فريدة تجعله مادة متعددة الاستخدامات في مختلف المجالات، يتكون أكسيد الزنك النانوي من جسيمات دقيقة تتراوح أبعادها بين 10 و50 نانومتر، وهو معروف بخصائصه الضوئية، والإلكترونية، والمضادة للبكتيريا. بفضل صغر حجمه وارتفاع نسبة السطح إلى الحجم.

يمتاز ZnO النانوي بقدرته العالية على امتصاص وتشتت الضوء، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات واقيات الشمس ومستحضرات التجميل، بالإضافة إلى ذلك، يُستخدم أكسيد الزنك النانوي في التطبيقات البيئية والصناعية، مثل تنقية المياه ومعالجة الملوثات، بفضل قدرته على التفاعل مع المواد الكيميائية وإزالة الشوائب، في المجال الطبي، تُستخدم

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

جسيمات ZnO النانوية نظرًا لنشاطها المضاد للميكروبات، حيث يمكن إدماجها في الضمادات والمستحضرات الطبية للحد من العدوى وتعزيز التئام الجروح، كما تُستغل خصائصه الضوئية في تطوير الأجهزة الإلكترونية والكهروضوئية مثل أجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية [5].

1.1.1.1. المستخلصات النباتية ودورها في تحضير الجسيمات النانوية

في العقود الأخيرة، شهد مجال التكنولوجيا النانوية تطوراً كبيراً بسبب الإمكانيات الهائلة التي تقدمها هذه التقنية في مجموعة واسعة من التطبيقات، بدءاً من الطب والصيدلة إلى الزراعة والطاقة، ومع ذلك، فإن التحضير التقليدي للجسيمات النانوية غالباً ما يتطلب مواد كيميائية سامة وضارة بالبيئة، مما يستدعي البحث عن طرق بديلة ومستدامة لتحضير هذه الجسيمات، واحدة من أبرز هذه الطرق هي استخدام المستخلصات النباتية كمحفزات طبيعية لعمليات الاختزال والتثبيت في تحضير الجسيمات النانوية، تعتبر هذه الطريقة بديلاً بيئياً وآمناً مقارنةً بالأساليب الكيميائية التقليدية.

تستخدم المستخلصات النباتية من أوراق، جذور، أو ثمار النباتات بشكل واسع لتحضير الجسيمات النانوية. تحتوي هذه المستخلصات على مواد فعالة بيولوجياً مثل البوليفينولات والفلافونويدات (صورة 2)، والتي تلعب دوراً حاسماً في عمليات الاختزال والتثبيت أثناء تحضير الجسيمات. تعتبر هذه المركبات بمثابة عوامل مختزلة طبيعية تساهم في تحويل أيونات المعادن إلى جسيمات نانوية مستقرة وذات أحجام صغيرة ومحددة [6].



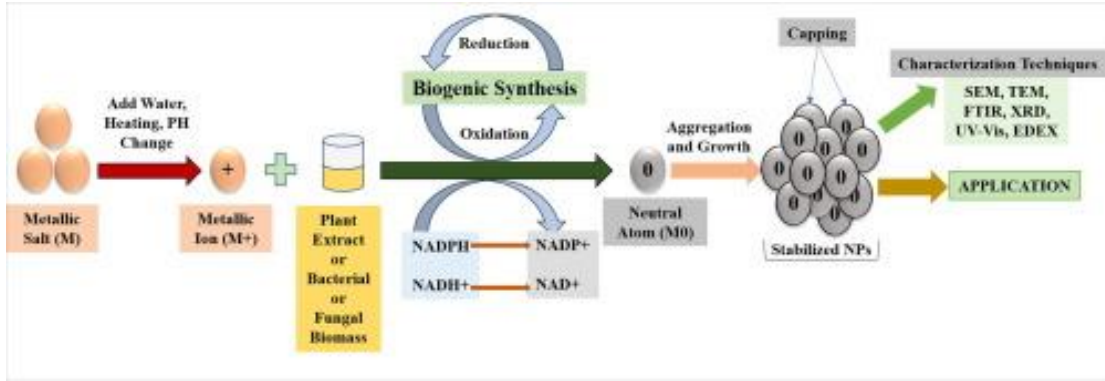
صورة 2: مركب الفلافونويد

1.1.1.2. الآلية البيوكيميائية لعمل المستخلصات النباتية

يتم تحضير المستخلص النباتي عادة عن طريق نقع الأوراق أو الجذور أو الثمار في ماء أو مذيبات أخرى، لاستخلاص المركبات النشطة بيولوجياً. هذه المركبات، وخاصة الفلافونويدات والبوليفينولات، تعمل كعوامل مختزلة، حيث تقوم بإمداد الإلكترونات إلى أيونات المعادن، مثل أيونات الزنك أو الفضة، مما يحولها إلى جسيمات نانوية معدنية.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

بالإضافة إلى ذلك، فإن هذه المركبات تعمل أيضًا كعوامل مثبتة للجسيمات النانوية الناتجة، حيث تشكل طبقة واقية حول الجسيمات وتمنع تكتلها أو نموها إلى أحجام أكبر، وبالتالي تحافظ على استقرار الجسيمات في المحلول وتمنحها خصائص فريدة مثل النشاط العالي والقدرة على التفاعل بشكل فعال في تطبيقات مختلفة [7].



صورة 3: الآلية البيوكيميائية لتحضير المواد النانوية باستخدام مستخلصات النبات [8].

3.1.1. أمثلة على النباتات المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية

توجد العديد من الأمثلة التي توضح استخدام المستخلصات النباتية في تحضير الجسيمات النانوية بفعالية، فقد تم استخدام مستخلص أوراق شجرة الكاليتوس في تحضير جسيمات أكسيد الزنك (ZnO) النانوية بنجاح. يحتوي هذا المستخلص على مركبات البوليفينولات التي تعمل كعوامل مختزلة ومثبتة للجسيمات النانوية، وأظهرت الجسيمات المحضرة بهذه الطريقة خصائص مميزة مثل النشاط المضاد للبكتيريا والقدرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، مما يجعلها مناسبة للاستخدام في مستحضرات التجميل والمنتجات الصيدلانية [9]، كما يُعتبر مستخلص أوراق الشاي الأخضر مصدرًا غنيًا بمضادات الأكسدة مثل البوليفينولات، والتي تم استخدامها لتحضير جسيمات نانوية من الفضة والذهب، هذه الجسيمات أظهرت خصائص مضادة للبكتيريا وفعاليتها عالية في تطبيقات طبية مثل مكافحة العدوى والتئام الجروح [10].

تحتوي أوراق شجرة النيم على مركبات نشطة بيولوجيًا مثل مركبات التيربينويدات والبوليفينولات، والتي تستخدم في تحضير جسيمات نانوية من الفضة والذهب وغيرها من المعادن، وقد أظهرت الجسيمات النانوية المحضرة باستخدام مستخلص أوراق النيم خصائص قوية مضادة للميكروبات والفطريات، مما جعلها مناسبة للاستخدام في التطبيقات الطبية والصناعية [11]، كما تم استخدام مستخلص قشور البرتقال الغني بفيتامين C والمركبات الفينولية في تحضير جسيمات نانوية من الفضة، أظهرت هذه الجسيمات خصائص مضادة للبكتيريا والأكسدة، مما يجعلها مفيدة في التطبيقات البيئية والطبية، مثل معالجة المياه وتنقية الهواء [12].

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

I. 2. استخدام الكائنات الدقيقة

الكائنات الدقيقة مثل البكتيريا، الفطريات، والطحالب تمتلك آليات بيولوجية تجعلها قادرة على إنتاج الجسيمات النانوية، تقوم هذه الكائنات بإنتاج مجموعة متنوعة من البروتينات والإنزيمات التي تعمل كعوامل محترقة أو مثبتة، حيث تقوم بتحويل أيونات المعادن إلى جسيمات نانوية مستقرة.

عند تعرض هذه الكائنات الدقيقة لأيونات المعادن مثل أيونات الزنك (Zn^{2+})، تقوم الإنزيمات والبروتينات التي تنتجها الخلايا بتثبيت أيونات الزنك واختزالها إلى شكلها المعدني أو النانوي، بالإضافة إلى ذلك، فإن الغشاء الخلوي للكائنات الدقيقة قد يلعب دورًا مهمًا في تثبيت الجسيمات النانوية ومنع تكتلها، مما يؤدي إلى تشكيل جسيمات نانوية بأحجام موحدة ومستقرة.

البكتيريا تعتبر أحد أفضل الكائنات الدقيقة المستخدمة في تخليق الجسيمات النانوية نظرًا لقدرةها على إنتاج مواد عضوية وإنزيمات نشطة بيولوجيًا تساعد في عملية الاختزال. على سبيل المثال، تم استخدام بكتيريا *Lactobacillus sporogony's* بنجاح في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية، هذه البكتيريا تنتج بروتينات وإنزيمات تساعد على تقليص حجم أيونات الزنك وتحويلها إلى جسيمات نانوية بأحجام تتراوح بين 5 و15 نانومتر [8].

I. 2. 1. الآلية البكتيرية في تخليق جسيمات أكسيد الزنك [13]:

I. 2. 1. إنتاج الإنزيمات والبروتينات: تقوم بكتيريا *Lactobacillus sporogony's* بإنتاج إنزيمات وبروتينات تعمل على تفاعل معقد مع أيونات الزنك الموجودة في المحلول، هذه الإنزيمات تحفز عملية الاختزال، حيث يتم تحويل Zn^{2+} إلى أكسيد الزنك (ZnO).

I. 2. 1. 2. استقرار الجسيمات النانوية: بعد تكوين الجسيمات النانوية، تساهم البروتينات المنتجة من البكتيريا في تثبيت هذه الجسيمات ومنعها من التجمع أو التكتل، مما يساهم في إنتاج جسيمات مستقرة وذات أحجام صغيرة.

I. 2. 1. 3. خصائص الجسيمات المحضرة: أظهرت الدراسات أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية المحضرة باستخدام هذه البكتيريا تتمتع بنشاط مضاد للبكتيريا بفضل صغر حجمها وتفاعلها العالي، بالإضافة إلى قدرتها على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، مما يجعلها مناسبة للاستخدام في مستحضرات التجميل والطب.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمباني المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

I. 2. 2. استخدام الفطريات في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية

الفطريات هي كائنات دقيقة أخرى تستخدم في تخليق الجسيمات النانوية. تمتاز الفطريات بقدرتها على إفراز كميات كبيرة من البروتينات والإنزيمات التي تعزز عملية الاختزال، و تعتبر الفطريات أكثر فعالية من البكتيريا في إنتاج الجسيمات النانوية بسبب حجمها الأكبر، مما يسمح لها بإفراز كميات أكبر من المواد الحيوية.

أحد الأمثلة المعروفة هو استخدام فطر *Aspergillus Niger* في تخليق جسيمات أكسيد الزنك النانوية، هذا الفطر يفرز إنزيمات قوية تساعد في تحويل Zn^{2+} إلى ZnO بطريقة فعالة إلى جانب ذلك، يوفر الفطر بيئة مستقرة لتشكيل الجسيمات النانوية ومنع تكتلها، مما يؤدي إلى إنتاج جسيمات متجانسة بحجم صغير [14].

I. 2. 3. استخدام الطحالب في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية

الطحالب هي كائنات دقيقة أخرى تمتاز بقدرتها العالية على إنتاج الجسيمات النانوية. الطحالب، خصوصًا الطحالب الدقيقة، تحتوي على مكونات بيولوجية مثل البروتينات والسكريات المتعددة التي تلعب دورًا في تفاعلات الاختزال وتثبيت الجسيمات النانوية.

أحد الأمثلة على ذلك هو استخدام الطحالب الخضراء في تخليق جسيمات أكسيد الزنك النانوية، هذه الطحالب لديها القدرة على امتصاص أيونات الزنك من البيئة المحيطة بها، وتخفيض عملية الاختزال الحيوي لإنتاج أكسيد الزنك [15].

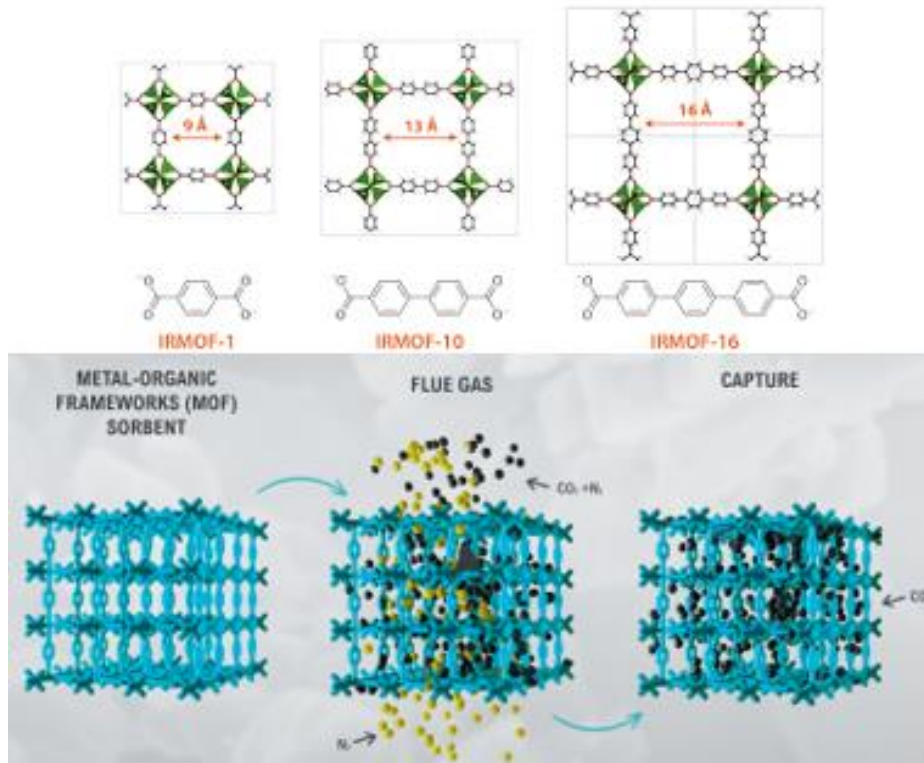
I. 3. الهياكل العضوية المعدنية: التركيب، الخصائص، والتطبيقات

الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) هي أنظمة بلورية عالية التنظيم تتكون من عقد معدنية مرتبطة بوصلات عضوية على شكل روابط، مما يشكل هياكل مسامية ذات مساحة سطحية فائقة. تتميز هذه الهياكل بقدرتها على تكوين شبكات ثنائية وثلاثية الأبعاد، اعتمادًا على طبيعة الروابط والبوليمرات التساندية المستخدمة، تكمن أهمية الهياكل العضوية المعدنية في قدرتها الفريدة على تخزين جزيئات مختلفة داخل مساماتها، مما يجعلها مثالية لتطبيقات متنوعة في مجالات العلوم والصناعة، على سبيل المثال، يمكن استخدامها لتخزين الغازات مثل الهيدروجين وثنائي أكسيد الكربون، مما يفتح آفاقًا واعدة في مجال تخزين الطاقة النظيفة في مجال الطاقة، تبرز الهياكل العضوية المعدنية كحل محتمل لتحديات تخزين الهيدروجين والميثان، مما يساهم في تطوير مصادر الطاقة النظيفة.

كما تلعب دورًا هامًا في جهود مكافحة التغير المناخي من خلال قدرتها على امتصاص واحتجاز غازات الاحتباس الحراري، خاصة ثاني أكسيد الكربون، قبل وصولها إلى الغلاف الجوي (صورة 4).

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والميائل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

في الصناعة، تستخدم الهياكل العضوية المعدنية في تنقية الغازات وفصلها، مما يعزز كفاءة العمليات الصناعية، كما تجد تطبيقات في مجال التحفيز، حيث تساعد في تسريع التفاعلات الكيميائية وتحسين إنتاجيتها، تمتد أهمية الهياكل العضوية المعدنية إلى مجال الاستشعار، حيث تستخدم كحساسات دقيقة قادرة على الكشف عن مواد محددة بكفاءة عالية، هذه القدرة تفتح المجال لتطبيقات متقدمة في مجالات مثل الرصد البيئي والكشف عن الملوثات، منذ اختراعها في أوائل التسعينيات، أصبحت الهياكل العضوية المعدنية محور اهتمام كبير في الأوساط العلمية والصناعية، وتواصل هذه المواد الفريدة جذب الانتباه نظرًا لإمكاناتها الواعدة في معالجة بعض أهم التحديات العالمية في مجالات الطاقة والبيئة والصناعة [16].



صورة 4: التركيب ثنائي البعد 2D لمادة MOF وفي الأسفل تطبيقه في التقاط ثاني أكسيد الكربون.

I. 1.3. التصنيف والتسمية

تم تصنيف أنواع الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) وفقًا لمصدر المعدن، الرابط العضوي، وطريقة التحضير، فيما يلي الأنواع الرئيسية وكيف تم تسميتها وتصنيفها [17]:

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والميائل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

I. 3. 1. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على النحاس:

$\text{Cu}(\text{INA})_2$ و HKUST-1 (Cu-BTC): تم تسميتها بناءً على الروابط العضوية المستخدمة (حمض الأيزوفثاليت في $\text{Cu}(\text{INA})_2$ والبنزين ثلاثي الكربوكسيلات في HKUST-1) والمعدن المركزي (النحاس)، تم تسمية HKUST-1 نسبةً إلى جامعة هونغ كونغ للعلوم والتكنولوجيا.
 MOF-14 (Cu-BTB): يستخدم بنزين ثلاثي البنزوات كالرابط والنحاس كمصدر للمعدن.

I. 3. 2. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الزنك:

MOF-5 : هو مركب معروف للزنك يستخدم التيريفثاليت (BDC) كالرابط العضوي.
 ZIF-8 : جزء من سلسلة الهياكل الإيميدازولية (ZIFs)، يتميز باستخدام الإيميدازولات كرابط عضوي والزنك كمصدر للمعدن.
 $\text{Zn}_2(\text{FMA})_2(\text{BPY})$: يستخدم حمض الفورماريك (FMA) والباييريدين (BPY) كرابطين.

I. 3. 3. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على النيكل:

$\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_4$: تم تسميته بناءً على تركيبه الذي يستخدم حمض الأديبيك (ADC) كرابط والنيكل كمعدن مركزي.

I. 3. 4. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الحديد:

MIL-100 (Fe): جزء من سلسلة "مواد معهد لافوازييه" (MIL)، نسبةً إلى المعهد الفرنسي الذي تم تطويره فيه، يستخدم حمض التريميثريك (BTC) كرابط عضوي والحديد كمصدر للمعدن.

I. 3. 5. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الكاديوم:

TMU-8 و TMU-9 : تم تطويرها باستخدام الكاديوم كمعدن، وسميت نسبةً إلى جامعة تربيت مدرس في طهران، هذه الهياكل تستخدم روابط عضوية مثل البنزين ديكاربوكسيليت.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمباني المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

I. 3. 1. 6. الهياكل العضوية المعدنية متعددة المعادن (سلسلة MOF-74):

الأنواع مثل ZnMg-MOF-74 ، ZnCu-MOF-74 ، و NiZn-MOF-74 تم تسميتها بناءً على مزيج المعادن المستخدمة (مثل الزنك، المغنيسيوم، النحاس) والإطار الهيكلي MOF-74.

I. 3. 1. 7. الهياكل العضوية المعدنية القائمة على الزركونيوم:

UiO-66 ونظائرها: "UiO" تشير إلى جامعة أوسلو، حيث تم تطوير هذه السلسلة، يستخدم UiO-66 حمض التيريفثاليت كرابط.

PCN-223 و MOF-525: تعتمد هذه الهياكل على أطر بورفيرينية، حيث يشير "PCN" إلى شبكة التنسيق المسامية. يتم التحكم في المراحل المختلفة باستخدام إضافات محددة.

تُميز هذه الهياكل العضوية المعدنية غالبًا بناءً على المعادن المركزية المستخدمة (مثل النحاس، الزنك، الحديد)، الروابط العضوية (مثل BTC الإيميدازول)، والمؤسسة البحثية أو المنهجية المستخدمة لتطويرها.

I. 3. 2. طرق تحضير الهياكل العضوية المعدنية MOFs

من بين طرق التصنيع المختلفة، برز الطحن الكروي كتقنية واعدة بسبب صداقته للبيئة وفعالته من حيث التكلفة وقدرته على إنتاج MOFs على نطاق واسع مع استخدام الحد الأدنى من المذيبات وأوقات تفاعل قصيرة [18].

I. 3. 2. 1. الطحن الجاف (NG)

يتضمن الطحن الجاف طحن المواد المتفاعلة مباشرة دون أي إضافات مساعدة. تم استخدام هذه الطريقة بنجاح لتصنيع MOFs مختلفة، بما في ذلك Cu(INA)₂ و HKUST-1 و MOF-14 و MOFs القائمة على الزنك مثل MOF-5 و ZIF-8. على سبيل المثال، قام Pichon وآخرون أولاً بتصنيع Cu(INA)₂ المسامي بواسطة الطحن الكروي الميكانيكي في عام 2006. وأجرت دراسات لاحقة من قبل Pichon وآخرون استكشاف تفاعل 60 نوعًا من أملاح المعادن والروابط العضوية، مما أسفر عن 38 منتجًا بلوريًا، مع 29 تفاعلًا كيميائيًا [19].

I. 3. 2. 2. الطحن بمساعدة السائل (LAG)

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

يمكن أن تعزز إضافة كمية صغيرة من السائل بشكل كبير من نشاط التفاعل، مما يؤدي إلى طريقة الطحن بمساعدة السائل (LAG) تشمل المذيبات المساعدة الشائعة الاستخدام الماء والإيثانول و DMF ومزيجها ، درس Yang وآخرون تأثير كميات مختلفة من المذيب على تصنيع $Cu_3(BTC)_2$ باستخدام مذيب مختلط من الماء/الإيثانول، ووجدوا أن إضافة كمية مناسبة من المذيب الخارجي تحسن من بلورية المنتج التفاعلي [20].

درس Stolar و آخرون بشكل منهجي تأثير 19 مذيبًا شائعًا على تصنيع HKUST-1 ، وكشفوا أن المضافات السائلة البروتونية تسهل بشكل كبير تكوين HKUST-1 ، حيث تعتبر الكحولات هي الأكثر فعالية [21].

I. 3. 2. 3. الطحن بمساعدة الأيونات والسوائل (ILAG)

يتضمن ILAG استخدام الأيونات والسوائل في وقت واحد للمساعدة في التصنيع الميكانيكي الكيميائي ل MOFs أظهر Friščić وآخرون أن الكمية الحفازة من الأملاح البسيطة يمكن أن تسرع من تصنيع MOF باستخدام ZnO كمصدر معدني و H₂BDC و DABCO كروابط مختلطة. كما درسوا تفاعل ZnO مع روابط الإيميدازول المختلفة في ظل الظروف المساعدة للمذيبات والأملاح المختلفة، ووجدوا أن أملاح الأمونيوم تعزز تصنيع ZIF حتى في غياب السائل [22].

I. 3. 2. 4. الطحن بمساعدة الملح (SAG)

يستخدم SAG الملح كمذيب صلب للمساعدة في التصنيع الميكانيكي الكيميائي ل MOFs. استخدم Yang وآخرون NaCl كمذيب صلب وقالب لتصنيع وتعديل ما بعد التصنيع بكفاءة ل HKUST-1 ذو المسامية الهرمية الدقيقة والمتوسطة والكبيرة [23].

وجد Steenhaut وآخرون أن طريقة SAG ينتج عنها مواد بها عيوب هيكلية مقارنة بعينات LAG والبلورات الفردية [24].

I. 4. تأثير نوع المصدر المعدني [25]

I. 4. 1. الأملاح

يمكن تصنيف أنواع الأملاح المستخدمة كمصادر معدنية إلى أملاح الأحماض غير العضوية وأملاح الأحماض العضوية ، أكثر أملاح الأحماض غير العضوية استخدامًا هي النترات والكبريتات والكربونات، بينما أكثر أملاح الأحماض

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

العضوية استخدامًا هي الأسيتات والأسيتات المشتقة والكربوكسييلات الأخرى ، لا تُظهر الأنيونات المضادة في أملاح الأحماض غير العضوية عمومًا تأثيرًا كبيرًا في تفاعل الطحن الكروي. تتمتع أملاح الأحماض الضعيفة بنشاط أعلى من أملاح الأحماض القوية، وأنواع المعادن التي يمكن أن تتفاعل أكثر وفرة ، مما ينتج عنه المزيد من أنواع MOFs.

I. 4. 2. الأكاسيد

ركزت دراسة الأكاسيد كمصدر معدني على ZnO تم استكشاف مجموعة متنوعة من الروابط للتفاعل مع ZnO، بما في ذلك H2BDC والروابط المختلطة DABCO وحمض الفيوماريك وروابط الإيميدازول المختلفة ، و يعتبر ZnO أكسيد نشط للغاية ثنائي الخواص، مما يسمح له بالتفاعل بسرعة مع الروابط في ظروف الطحن الكروي.

I. 3. 4. الهيدريدات

هناك حالة واحدة فقط مبلغ عنها لاستخدام الهيدريد كمصدر معدني، حيث استخدم Singh وآخرون YH3 لدراسة التفاعل مع H3BTC في ظروف LAG ، والحصول على MIL-78

I. 4. 4. الوحدات البنائية الثانوية (SBU) من مجموعات الأكسجين المعدنية

يمكن أن يسهل استخدام SBUs المجمع مسبقًا تصنيع MOFs على سبيل المثال، قام Lewinski وآخرون أولاً بتصنيع سلائف الزنك لتصنيع MOF-5 بالطحن الكروي ، قام Užarević وآخرون بتصنيع سلائف الزركونيوم، مجموعات $Zr_6O_4(OH)_4$ ، ثم أضافوا الرابط لتفاعل الطحن الكروي لتحضير UiO-66 ونظائره.

I. 5. تأثير ظروف التفاعل

I. 1. 5. التردد أو سرعة الدوران

هي أحد العوامل الحاسمة في عملية الطحن الميكانيكي عند تصنيع الأطر المعدنية العضوية (MOFs) ، حيث تلعب دورًا رئيسيًا في التحكم في الطاقة الحركية الموجهة إلى جزيئات المواد المتفاعلة، بشكل عام، تُظهر الأبحاث أن MOFs القائمة على النحاس والزنك، مثل Cu-MOFs و

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

Zn-MOFs، تُصنَّع عادةً عند ترددات منخفضة تتراوح بين 25-50 هرتز، هذا التردد المنخفض يوفر طاقة كافية لتفكيك المواد المتفاعلة وتشكيل الروابط العضوية المعدنية المطلوبة دون الحاجة إلى مستويات طاقة أعلى قد تؤدي إلى تحلل المكونات أو فقدان البلورية.

في المقابل، تحتاج الأطر المعدنية العضوية التي تعتمد على الحديد، مثل Fe-MOFs، إلى طاقة أعلى لضمان نجاح التفاعل، ويتطلب تصنيعها ترددات دوران أعلى بشكل ملحوظ، عادة حوالي 2500 دورة في الدقيقة (RPM) هذه السرعة العالية ضرورية بسبب الخصائص الفريدة لأملح الحديد، حيث أن الكتلة المولية الأكبر ونشاطها الكيميائي المختلف يتطلبان طاقة حركية أعلى لتفكيك الروابط القديمة وتشكيل الروابط الجديدة.

تفسير ذلك يمكن أن يرتبط بعدة عوامل، على سبيل المثال، المعادن مثل النحاس والزنك تمتاز بتفاعلية أعلى نسبيًا وتحتاج إلى طاقة أقل للتفاعل مع الروابط العضوية المرافقة في MOFs من جهة أخرى، الحديد يمتلك تفاعلية أقل وقد يتطلب زيادة في قوة التصادم بين جزيئات المتفاعلات لضمان تفاعلات فعالة.

التردد العالي في تصنيع Fe-MOFs يمكن أيضًا أن يعزز الانتظام في التركيب البلوري ويقلل من العيوب البنوية التي قد تظهر في حال استخدام ترددات منخفضة، كما يمكن أن يؤثر في الحجم النهائي للجسيمات، حيث أن زيادة سرعة الدوران ترتبط عادة بتقليل حجم الجسيمات وتحسين المساحة السطحية، وهو ما يعد أمرًا حيويًا في التطبيقات العملية مثل الامتزاز وتخزين الطاقة.

بالتالي، اختيار التردد أو سرعة الدوران المثلى يعتمد على طبيعة المعدن المستخدم في تصنيع MOF، وخصائص المواد المتفاعلة، والمطلوبات النهائية من ناحية التركيب البلوري والحجم الجسيمي [26].

2.5.1. وقت التفاعل

هو عامل مهم يؤثر بشكل مباشر على نسبة التحول في التفاعلات الكيميائية، وخاصة عند تحضير الأطر المعدنية العضوية (MOFs) باستخدام تقنيات الطحن الكروي، في معظم الأحيان، يرتبط وقت التفاعل بطول المدة التي يتعرض فيها المتفاعلات للطاقة الحركية الناتجة عن عملية الطحن، مما يزيد من فرص التفاعل وتحويل المتفاعلات إلى المنتجات المطلوبة.

ومع ذلك، فإن تأثير وقت التفاعل لا يقتصر فقط على معدل التحويل، بل قد يكون له تأثير ملحوظ على نوعية المنتج النهائي، في ظل ظروف معينة، قد يؤدي وقت التفاعل الأطول إلى تحولات هيكلية في بنية MOFs على

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

سبيل المثال، في بعض التفاعلات، قد يتسبب التفاعل المطول في تغير نوعية المنتج، حيث يمكن أن تظهر هياكل بلورية مختلفة أو أشكال متعددة من MOF بسبب التغير في الظروف التفاعلية مع مرور الوقت.

أحد المخاطر التي قد تنجم عن التفاعلات ذات الوقت الطويل، خاصة في حالات الطحن الكروي المستمر، هو تحول بنية MOF إلى شكل غير متبلور. يحدث ذلك عندما تتعرض المادة لتأثير مفرط للطاقة الحركية على مدى طويل، مما يؤدي إلى تدمير الترتيب البلوري الدقيق الذي يعتبر ضروريًا للحفاظ على خصائص MOFs المميزة، هذا التأثير يمكن أن يؤثر سلبيًا على التطبيقات المستهدفة للمواد، مثل الامتزاز وتخزين الغازات، حيث يعتمد الأداء على وجود شبكة بلورية منتظمة.

من ناحية أخرى، إذا كان وقت التفاعل قصيرًا جدًا، فقد لا يتم تحقيق التفاعل الكامل بين المكونات، مما ينتج عنه مركبات ناقصة التبلور أو ذات خصائص فيزيائية غير ملائمة، في بعض الحالات، يمكن أن تكون التفاعلات غير مكتملة مما يؤدي إلى تشكيل منتجات ثانوية أو بنى هجينة غير مرغوبة.

لذلك، يعد ضبط وقت التفاعل بشكل دقيق أمرًا ضروريًا للحصول على MOFs بجودة بلورية عالية. تحديد المدة المثلى يضمن تحقيق التوازن بين تحويل التفاعل الكامل والحفاظ على التركيب البلوري المطلوب، تختلف هذه المدة حسب نوع المركبات المعدنية والروابط العضوية المستخدمة، فضلاً عن التقنية المستخدمة في التحضير (مثل الطحن الجاف أو الرطب)[27].

3.5.1. نسبة الكرات إلى الكتلة (Ball-to-Mass Ratio)

هي عامل مؤثر في عمليات الطحن الكروي التقليدي، حيث يشير إلى العلاقة بين كتلة الكرات المستخدمة في الطحن وكتلة المواد المتفاعلة، رغم أن هذا العامل يحظى باهتمام كبير في عمليات التصنيع المختلفة، إلا أنه نادرًا ما يتم التركيز عليه بشكل كافٍ في أبحاث تصنيع الأطر العضوية المعدنية (MOFs).

في دراسة أجراها Patrick A. Julien وآخرون حول آلية تصنيع

MOF-74 باستخدام كرات بأوزان مختلفة، أظهرت النتائج أن زيادة نسبة الكرات إلى الكتلة تعزز من سرعة التفاعل، هذا التأثير يرجع إلى أن نسبة الكرات الأعلى تزيد من طاقة التصادم بين الكرات والمواد المتفاعلة، مما يؤدي إلى تفكيك أفضل للمواد وتسريع التفاعلات الكيميائية اللازمة لتشكيل الأطر المعدنية العضوية.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

في الواقع، كلما زادت نسبة الكرات إلى الكتلة، زادت قوة الطحن المطبقة على المواد المتفاعلة، هذه القوة الإضافية تسمح بتحطيم الروابط القديمة بشكل أسرع، مما يزيد من سرعة التفاعل ويعزز تكوين الأطر البلورية المطلوبة بسرعة أكبر، وهذا مهم بشكل خاص في تحضير MOFs، حيث تعتمد عملية التفاعل على توفير طاقة حركية كافية لدمج المعدن مع الروابط العضوية بطريقة مناسبة لتشكيل البنية البلورية.

ومع ذلك، يجب مراعاة أن زيادة نسبة الكرات إلى الكتلة بشكل مفرط قد يكون لها تأثيرات سلبية على نوعية المنتج النهائي، قد تؤدي هذه الزيادة إلى توليد طاقة حركية زائدة يمكن أن تتسبب في تدمير بنية MOFs البلورية أو جعلها غير متبلورة، مما يؤثر على الخصائص المطلوبة مثل المسامية والقدرة على الامتزاز، بالإضافة إلى ذلك، قد تتسبب نسب الكرات العالية في زيادة درجة الحرارة داخل جهاز الطحن، مما يؤثر على استقرار المركبات العضوية الحساسة للحرارة المستخدمة في تشكيل MOFs .

لذلك، يعتبر اختيار النسبة المثلى للكرات إلى الكتلة أمرًا حاسمًا لضمان تحقيق التفاعل الكامل مع الحفاظ على جودة المنتج البلوري. يتطلب هذا التوازن ضبطًا دقيقًا اعتمادًا على نوع MOF المراد تحضيره، وكذلك نوع المادة المعدنية والرابطة العضوية المستخدمة في التفاعل [28].

I.4.5 مقارنة طريقة الطحن الكروي وطريقة المحلول

تعتبر طريقة الطحن الكروي طريقة تصنيع خضراء وسريعة مقارنة بالطرق الحرارية المائية التقليدية، يمكن أن توفر MOFs جديدة تم تحضيرها حصريًا بواسطة الطحن الكروي أو تم تحضيرها لأول مرة، يمكن أن تدخل طريقة الطحن الكروي المزيد من العيوب في MOFs، مما يجعل مساحة سطحها النوعية أكبر وبنية المسام أغنى، وهو ما يفيد تطبيقها في الامتزاز والتحفيز.

طريقة الطحن الكروي لتصنيع MOFs بسيطة وسهلة ولكن لا تزال محدودة في أنواع MOFs التي يمكن استكشافها، يعد ضبط الظروف المختلفة لتفاعل الطحن الكروي لتحقيق تحضير منخفض التكلفة وواسع النطاق ل MOFs ذات قيمة فعلية عالية اتجاهًا بحثيًا مهمًا، يمكن أن يحسن استخدام وسائل مساعدة سائلة (و/أو أيونية) من نشاط المواد الخام التفاعلية، يعد التصنيع المسبق للسلائف التي تحتوي على وحدات بنائية ثانوية طريقة فعالة لتسهيل تصنيع MOFs، كما هو موضح في MOFs الزنك والزركونيوم. تعتبر المراقبة في الموقع ل MOFs بواسطة الطحن الكروي ضرورة لفهم آلية التفاعل، وتتمتع طريقة الطحن الكروي بأهمية كبيرة لتحقيق التحضير

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمباني المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

الصناعي واسع النطاق لـ MOFs ولكنها لا تزال تواجه تحديات مثل عائد التفاعل واستخدام المذيبات وإزالة الأيونات. يعد تعزيز البحث في الطحن الكروي أمرًا بالغ الأهمية للتطبيق العملي لـ MOFs [29].

6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ MOFs

تتميز الهياكل المعدنية العضوية (MOFs) بمجموعة استثنائية من الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تجعلها مواد واعدة للعديد من التطبيقات التكنولوجية المتقدمة: الخصائص الفيزيائية: المسامية وسعة الامتزاز: تتميز MOFs بمسامية فائقة تصل إلى 90% من حجمها الكلي، مما يمنحها مساحة سطحية هائلة قد تتجاوز 7000 م²/غ، هذه المسامية العالية تمنح MOFs قدرة امتزاز استثنائية للغازات والسوائل. تتكون بنية المسام من ثلاثة أنواع رئيسية: المسام الدقيقة (أقل من 2 نانومتر)، والمسام المتوسطة (2-50 نانومتر)، والمسام الكبيرة (أكبر من 50 نانومتر)، وتلعب المسام الدقيقة دورًا محوريًا في عملية الامتزاز، حيث تشكل الجزء الأكبر من السطح الداخلي وتساهم في معظم حجم المسام. الثباتية الحرارية والكيميائية: تعتمد ثباتية MOFs بشكل كبير على قوة الروابط بين العقد المعدنية والوصلات العضوية، تظهر بعض MOFs ثباتية حرارية عالية تصل إلى 300-400 درجة مئوية، يمكن تحسين الثباتية الكيميائية من خلال اختيار الوصلات العضوية المناسبة والعقد المعدنية ذات التكافؤ العالي، على سبيل المثال تظهر MOFs المعتمدة على معادن الزركونيوم ثباتية كيميائية أعلى مقارنة بتلك المعتمدة على معادن الزنك.

1.6.I الخصائص الكيميائية: النشاط التحفيزي

تظهر MOFs نشاطًا تحفيزيًا متميزًا بسبب وجود مواقع نشطة على العقد المعدنية والوصلات العضوية. يمكن تعديل هذه المواقع النشطة لتحفيز تفاعلات كيميائية محددة بكفاءة عالية، تسمح البنية البلورية لـ MOFs بدراسة توزيع المواقع النشطة داخل الهيكل وتقييم تأثير الإطار الهيكلي على النشاط التحفيزي على سبيل المثال، تم استخدام MOFs في تحفيز تفاعلات الأكسدة والاختزال وتفاعلات تكوين الروابط الكربونية-الكربونية الانتقائية للمواد المختلفة: تتميز MOFs بانتقائية عالية لامتزاز وفصل الغازات والمذيبات المختلفة، ويمكن تصميم حجم المسام وطبيعتها الكيميائية لتكون انتقائية بشكل خاص للجزيئات معينة مثل ثاني أكسيد الكربون أو الهيدروجين، تعتمد عملية الامتزاز على التفاعلات بين الجزيئات الممتزة وسطح MOF، حيث تلعب قوى فان دير فالس دورًا مهمًا في هذه العملية، على سبيل المثال، تم تطوير MOFs قادرة على فصل الغازات الخفيفة مثل الهيدروجين والميثان بكفاءة عالية [29].

2.6.I التوجهات البحثية الجديدة

المباني المعدنية العضوية الهجينة (Hybrid MOFs) هي فئة متقدمة من المواد التي تجمع بين خصائص MOFs التقليدية ومكونات إضافية لتحسين أدائها وتوسيع نطاق تطبيقاتها ، تتميز هذه المواد الهجينة بإمكانية تصميمها بدقة لتلبية متطلبات محددة في مجالات متنوعة، أحد الأمثلة البارزة على MOFs الهجينة هو دمج الجسيمات النانوية المعدنية داخل هيكل MOF في دراسة حديثة، تم تطوير هجين من جسيمات الذهب النانوية المدججة في UiO-66 ، مما أدى إلى تحسين كبير في النشاط التحفيزي لتفاعلات الأكسدة، أظهر هذا الهجين استقرارًا عاليًا وقابلية لإعادة الاستخدام، مما يجعله واعدًا للتطبيقات الصناعية ، في مجال تخزين الطاقة، تم تطوير MOFs هجينة تجمع بين الخصائص المسامية لـ MOFs والموصلية الكهربائية للمواد الكربونية، على سبيل المثال، تم تصنيع هجين من MOF-5 والجرافين، مما أدى إلى تحسين كبير في سعة تخزين الهيدروجين وسرعة الشحن والتفريغ هذه المواد الهجينة تفتح آفاقًا جديدة لتطوير أنظمة تخزين الطاقة عالية الكفاءة. في مجال التطبيقات البيئية ، تم استخدام MOFs الهجينة لتحسين كفاءة إزالة الملوثات من المياه. في دراسة حديثة، تم تطوير هجين

من UiO-66 ومادة البوليمر المغناطيسي، مما أدى إلى تحسين كبير في قدرة امتزاز المعادن الثقيلة وسهولة استرداد المادة الماصة باستخدام مجال مغناطيسي، أما فيما يتعلق باستخدام MOFs في تطبيقات الذكاء الاصطناعي والتحسس الذكي، فقد شهد هذا المجال تطورات مثيرة في السنوات الأخيرة. تتميز MOFs بقدرتها على الاستجابة للمؤثرات الخارجية مثل الضوء والحرارة والضغط، مما يجعلها مثالية لتطوير أجهزة استشعار ذكية. في مجال الاستشعار الكيميائي، تم تطوير MOF قادر على الكشف الانتقائي عن مركبات عضوية متطايرة محددة باستخدام تقنيات التعلم الآلي، في هذه الدراسة، تم استخدام خوارزميات الذكاء الاصطناعي لتحليل استجابة MOF للمركبات المختلفة، مما أدى إلى تطوير جهاز استشعار عالي الدقة والانتقائية. في مجال الطب، تم استخدام MOFs لتطوير أنظمة ذكية لتوصيل الأدوية، في دراسة حديثة، تم تصميم MOF يستجيب للحموضة ويمكن التحكم فيه عن بعد باستخدام الموجات فوق الصوتية. تم استخدام تقنيات الذكاء الاصطناعي لتحسين نمط إطلاق الدواء وتحقيق الاستهداف الدقيق للخلايا السرطانية، في مجال إنترنت الأشياء، تم دمج MOFs في أجهزة استشعار لمراقبة جودة الهواء ، و تم استخدام تقنيات التعلم العميق لتحليل البيانات الواردة من أجهزة الاستشعار المعتمدة على MOFs ، مما أدى إلى تطوير نظام ذكي قادر على التنبؤ بمستويات التلوث وإصدار تحذيرات في الوقت الفعلي ، هذه الأمثلة توضح الإمكانيات الهائلة لـ MOFs الهجينة في التطبيقات المتقدمة، وكذلك قدرتها على الاندماج مع تقنيات

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

الذكاء الاصطناعي لتطوير أنظمة ذكية ومتطورة ، مع استمرار البحث والتطوير في هذا المجال، من المتوقع أن نشهد المزيد من الابتكارات التي ستغير وجه العديد من الصناعات والتطبيقات التكنولوجية [30].

7.I طرق توصيف المواد النانوية

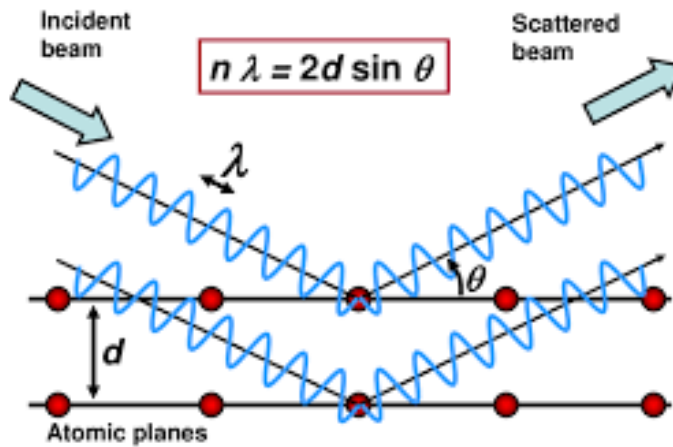
1.7.I حيود الأشعة السينية (XRD) X-RAY Diffraction

حيود الأشعة السينية هو تقنية تُستخدم لدراسة المادة على المستوى الذري، و تُوجه الأشعة السينية على العينة، وعند تفاعلها مع البلورات في المادة، تنعكس الأشعة في اتجاهات محددة تُسمى نمط الحيود، يستخدم XRD في تحديد طبيعة المادة وتركيبها البلوري ، حيث يوضح نمط الحيود الأبعاد الداخلية وتوزيع الذرات داخل البلورات.

تعتمد تقنية XRD على قانون براج (Bragg's Law) الذي يصف العلاقة بين زاوية السقوط وطول موجة الأشعة السينية والمسافة بين المستويات الذرية في البلورة، القانون هو:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

حيث n هو عدد صحيح، و λ هو طول موجة الأشعة السينية، و d هو المسافة بين المستويات الذرية، و θ هي زاوية الانعكاس، عندما تتوافق الأشعة الساقطة والمنعكسة مع قانون براج ، يحدث حيود، مما يُنتج نمطاً يمكن تحليله لمعرفة تفاصيل البنية البلورية للماد [31].



صورة 5: مبدأ عمل تقنية حيود الأشعة السينية.

تُستخدم تقنية XRD بشكل واسع لتوصيف المواد النانوية، وتشمل هذه الاستخدامات ما يلي [32]:

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمباني المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

○ تحليل التركيب البلوري: تُظهر أنماط XRD معلومات حول الشبكة البلورية للمواد النانوية، مثل التماثل البلوري والثوابت الشبكية، يمكن معرفة إذا كانت المادة نانوية بلورية أو غير متبلورة (amorphous) بناءً على الأنماط الملاحظة.

○ حساب حجم البلورات: يمكن لتقنية XRD أن تحدد حجم البلورات النانوية باستخدام معادلة شيرر (Scherrer Equation)، والتي تعتمد على عرض قمة الحيود وزاوية الحيود، وحجم البلورات يمكن أن يُعطى بالمعادلة:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث D هو حجم البلورة، و K هو ثابت شيرر، و λ هو طول الموجة، و β هو عرض القمة عند نصف الارتفاع، و θ هي زاوية الحيود.

○ دراسة التشوهات البلورية: يمكن تحليل نمط XRD لاكتشاف التشوهات في الشبكة البلورية، مثل العيوب أو الانحناءات التي قد تحدث في البلورات النانوية بسبب الحجم الصغير أو التفاعل مع العوامل الخارجية.

○ تحليل المواد النانوية المعدنية: يُستخدم XRD لتحديد بنية المواد النانوية مثل أكسيد الزنك النانوي (ZnO) وجسيمات الذهب النانوية، وهو ما يساعد في تحسين خصائصها لأغراض تطبيقية مثل التحفيز الكيميائي والبصريات.

○ دراسة البوليمرات النانوية: يمكن استخدام XRD لتحليل البنية النانوية للبوليمرات ودراسة مدى انتظام ترتيب سلاسل البوليمر ودرجة التبلور، مما يؤثر على خصائص المادة الميكانيكية والحرارية.

○ تحليل المواد النانوية في مستحضرات التجميل: تُستخدم تقنية XRD لفحص جزيئات النانو المستخدمة في مستحضرات التجميل، مثل ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، للتحقق من توافق التركيب البلوري مع المتطلبات الخاصة بالتطبيقات التجميلية.

2.7.1 استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR في دراسة خصائص المواد

المطيافية تحت الحمراء بتحويل فورييه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) هي تقنية تحليلية قوية تُستخدم بشكل واسع في دراسة الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) تلعب هذه التقنية دورًا

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

أساسياً في تحليل الخصائص الكيميائية والتركيبية للـ MOFs من خلال تحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية الموجودة في المادة [33].

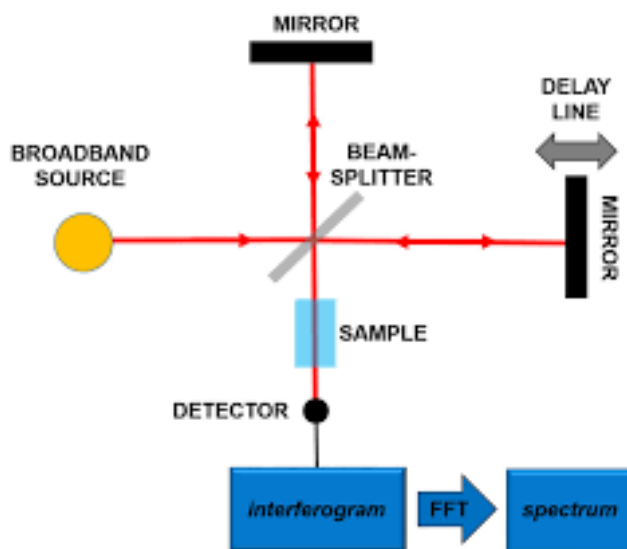
تعتمد تقنية FTIR على امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل المادة لتحليل تركيبها الكيميائي، يتم توجيه الأشعة تحت الحمراء على العينة، وتتحرك الذرات والجزيئات بطرق مميزة عند امتصاصها لأطوال موجية محددة، مما يُنتج طيفاً يمكن تحليله لتحديد المجموعات الوظيفية والروابط الموجودة (صورة 6)

تُعتبر هذه التقنية مناسبة جداً لدراسة المواد العضوية والمعدنية الهجينة مثل MOFs، حيث يمكنها كشف التفاعلات بين الأيونات المعدنية والروابط العضوية.

يُستخدم FTIR لتسجيل امتصاص الأشعة تحت الحمراء من خلال تفاعل الإشعاع مع الذرات والجزيئات في العينة، مما يؤدي إلى تغيرات في حركتها الاهتزازية والدورانية.

الطيف الناتج يحتوي على قمم امتصاص محددة تعبر عن نوع الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية مثل C=O الكربونيل (C-H)، O-H،

وN-H، وغيرها، هذه القمم يمكن تحليلها لفهم التركيب الكيميائي للمادة.



صورة 6: مبدأ عمل جهاز مطيافية تحت الحمراء،

1.2.7.I استخدام FTIR في دراسة خصائص MOFs [34]

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

- تحديد الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية: يمكن استخدام FTIR لتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في الروابط العضوية للـ MOFs مثل الكربوكسيلات والإيميدات والأمينات، وتساعد هذه المعلومات في تأكيد نوعية الروابط ومدى ترابطها مع الأيونات المعدنية.
- الكشف عن التفاعلات بين المعادن والروابط FTIR: يمكن أن يكشف عن التفاعلات التنسيقية بين الأيونات المعدنية) مثل Zn أو Cu أو Fe) والروابط العضوية. على سبيل المثال، يمكن ملاحظة تغير في امتصاص الرابطة الكربوكسيلية عند ارتباطها بأيون معدني، مما يشير إلى تكوين إطار MOF جديد.
- تحليل استقرار المواد: يمكن استخدام FTIR لمراقبة ثباتية MOFs تحت ظروف بيئية أو حرارية مختلفة. عندما تتعرض المادة لتغيرات حرارية، يمكن أن تتغير القمم في الطيف، مما يوفر معلومات حول مدى استقرار المادة.
- تحليل مواد MOFs الكربوكسيلية: يمكن استخدام FTIR لتحديد الامتصاصات المميزة للروابط الكربوكسيلية (C=O) و (C-O) في الروابط العضوية للـ MOFs. هذا يساعد في تأكيد تكوين الإطار البلوري الصحيح والتحقق من النقاء.
- دراسة التفاعلات السطحية: يمكن استخدام FTIR للكشف عن التفاعلات التي تحدث على سطح MOFs، مثل امتصاص الجزيئات (الغازات أو السوائل) داخل المسام، مما يساعد في فهم كيفية تحسين خصائص الامتزاز لهذه المواد.
- تحديد تعدد الأشكال (Polymorphism): بعض المواد قد تتواجد في أشكال بلورية متعددة (Polymorphs)، ويمكن أن يُظهر FTIR قممًا مختلفة بناءً على شكل المادة، مما يساعد في تمييز هذه الأشكال المختلفة وفهم التغيرات في التركيب.

2.7.I. دراسة حالات عملية لتطبيق FTIR على MOFs

- تحليل UiO-66: يمكن استخدام FTIR لدراسة MOF المعروف باسم UiO-66 يحتوي هذا المركب على روابط كربوكسيلية يمكن تمييزها بسهولة في طيف FTIR، حيث يمكن مراقبة التغيرات في قمة C=O لتأكيد الترابط مع أيونات الزركونيوم وتحديد التفاعلات الأخرى.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل العضوية المعدنية، تحضيرها وتطبيقاتها

- **دراسة MOF-5:** يُعتبر MOF-5 نموذجًا ممتازًا للتحليل باستخدام FTIR ، حيث يمكن الكشف عن التفاعلات بين روابط التيريفثاليت (BDC) والزنك ، و يمكن مراقبة القمم في FTIR لتحديد إذا ما كانت المادة نقية أم لا، ومعرفة إذا ما كان هناك أي تفاعلات جانبية أو عيوب بلورية.

تُعد تقنية FTIR أداة فعالة وأساسية في دراسة خصائص الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) ، حيث توفر معلومات تفصيلية حول التركيب الكيميائي والروابط والمجموعات الوظيفية، و بفضل هذه التقنية ، يمكن للباحثين تحليل وتطوير مواد MOFs بخصائص محسنة تلائم تطبيقات صناعية وبيئية وطبية متنوعة، ورغم بعض التحديات المتعلقة بتفسير الطيف والحساسية تجاه الرطوبة، تظل FTIR واحدة من أكثر التقنيات فعالية في تحليل وتوصيف MOFs بدقة وسرعة.

3.7.1 المجهر الإلكتروني الماسح SEM

يُعد المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope - SEM) من التقنيات الأساسية والفعّالة في دراسة الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) ، حيث يوفر معلومات مفصلة عن البنية السطحية والخصائص المورفولوجية للمواد بدقة عالية. يُستخدم SEM لتحليل سطح المادة النانوية والتعرف على الشكل البلوري، حجم الجسيمات، والمسامات، مما يساعد في تقييم جودة وتطوير MOFs لتناسب تطبيقات محددة مثل الامتزاز، التحفيز، وتوصيل الأدوية.

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو أداة تستخدم حزمة من الإلكترونات لمسح سطح المادة وتحليل التفاصيل الدقيقة على المستوى النانوي، عندما تصطدم الإلكترونات بالعينة، تُنتج إشارات تكشف عن تضاريس السطح، تركيب المادة، والمكونات الكيميائية [35].

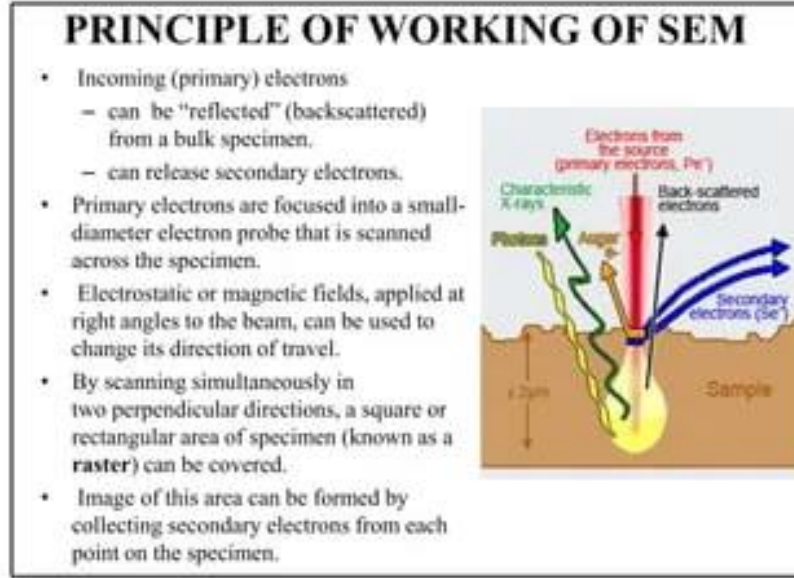
- تُستخدم هذه التقنية لتقديم صور عالية الدقة تُظهر شكل وحجم الجسيمات، بالإضافة إلى تحليل الخصائص الميكروية لأسطح المواد، مما يجعلها مثالية لدراسة المواد النانوية مثل MOFs.

1.3.7.I مبدأ عمل SEM (صورة 7)

- يتم تسليط حزمة من الإلكترونات المركزة على سطح العينة، مما يؤدي إلى إنتاج إلكترونات ثانوية تنبعث من السطح، و تُجمع هذه الإلكترونات لتشكيل صورة تكشف عن تفاصيل السطح الميكروية.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمباني المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

- تُظهر الصور الملتقطة بال SEM تضاريس السطح والخصائص المورفولوجية مثل المسامات والتشوهات والعيوب البلورية، وهي جوانب مهمة لتحليل جودة MOFs.



صورة 7: مبدأ عمل المجهر الإلكتروني المسح

2.3.7.I استخدام SEM في دراسة خصائص MOFs

- تحليل البنية السطحية والمورفولوجيا: يمكن لتقنية SEM أن تكشف عن شكل وحجم الجسيمات البلورية في MOFs، مما يساعد في تقييم مدى انتظام الأطر البلورية وتوزيع المسامات داخل المادة.
- تحديد حجم الجسيمات: باستخدام SEM، يمكن قياس حجم البلورات الفردية في MOFs بدقة، وهو أمر ضروري لتحديد خصائص المادة مثل مساحة السطح الفعالة وقدرتها على الامتزاز.
- الكشف عن العيوب البلورية: يمكن استخدام SEM لاكتشاف العيوب في البنية السطحية لـ MOFs مثل التشققات، الفراغات غير المتناسقة، أو التكتلات، مما يوفر معلومات حول جودة تصنيع المادة و يتيح تحسين العملية الإنتاجية.
- دراسة المسامية: الصور التي يُنتجها SEM يمكن أن تكشف عن طبيعة وحجم المسامات في MOFs، مما يساعد في فهم مدى تفاعل المادة مع الجزيئات الأخرى وتقييم كفاءتها في التطبيقات مثل تخزين الغاز أو الامتزاز.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

يمكن استخدام SEM لتحليل مواد مثل MOF-5 و HKUST-1 و UiO-66، حيث تُظهر الصور خصائص السطح والتوزيع البلوري للمواد، و يمكن تحديد إذا ما كانت المادة تحتوي على مسامات منتظمة وتوزيع متناسق للجسيمات.

عند استخدام MOFs في تطبيقات مثل تنقية المياه أو تخزين الغاز، يمكن استخدام SEM لمراقبة التغيرات التي تطرأ على سطح المادة بعد التفاعل مع الملوثات أو الجزيئات المستهدفة، مما يساعد في تقييم فعاليتها وتحديد مدى قدرتها على التحمل.

يمكن استخدام SEM لمراقبة التغيرات في البنية السطحية للـ MOFs بعد تعريضها لظروف معينة (مثل درجات حرارة مرتفعة أو محاليل كيميائية)، مما يساعد في فهم التفاعلات السطحية وتحليل مدى ثباتية المادة [36].

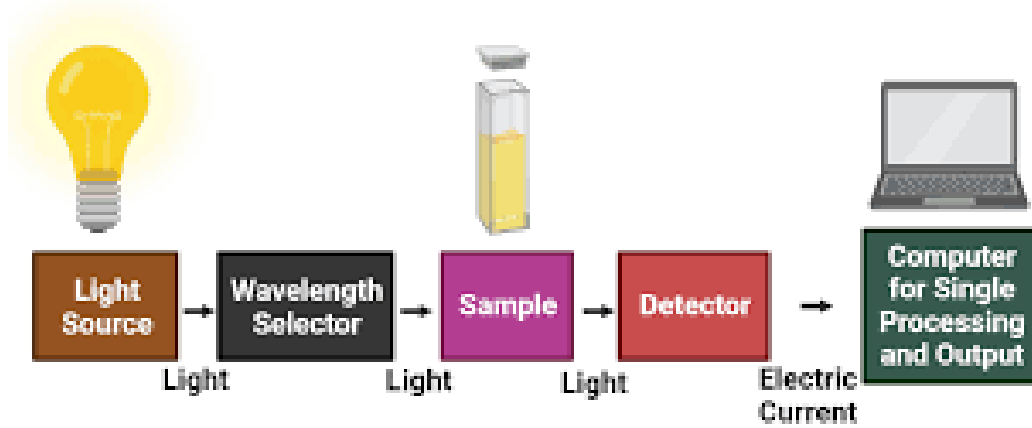
يعتبر المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أداة لا غنى عنها في دراسة خصائص الهياكل العضوية المعدنية (MOFs)، حيث يوفر معلومات شاملة عن البنية السطحية، المسامية، والخصائص المورفولوجية للمواد. بفضل هذه التقنية، يمكن للباحثين تحسين تصميم وتطوير MOFs لتناسب مجموعة واسعة من التطبيقات الصناعية والبيئية والطبية. ورغم بعض التحديات المتعلقة بتحضير العينات والتأثيرات البيئية، تظل SEM واحدة من أكثر الطرق فعالية في تحليل وتوصيف MOFs بدقة وسرعة.

4.7.I تطبيقات المطيافية فوق البنفسجية-المرئية

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis Spectroscopy) هي تقنية تحليلية قوية تُستخدم على نطاق واسع في دراسة خصائص المواد، وخاصة المواد النانوية والهياكل العضوية المعدنية (MOFs) تتيح هذه التقنية للباحثين فهم التفاعلات بين الضوء والمادة على المستوى الجزيئي وتحليل الخصائص الضوئية والإلكترونية للمواد، مثل الامتصاصية والنشاط الضوئي والتحفيزي (صورة 8).

تعتمد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية على قياس كمية الضوء الممتص أو المنعكس بواسطة المادة في نطاق الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية (200-400 نانومتر) والأشعة المرئية (400-800 نانومتر).

Ultraviolet-Visible Spectroscopy



صورة 8: مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

تُستخدم هذه التقنية لتحديد الخصائص الضوئية والإلكترونية للمواد، مثل الفجوة الطاقية (Band Gap)، مما يساعد في فهم سلوك المادة عند تعرضها للضوء وتطبيقاتها المحتملة في التحفيز الضوئي والخلايا الشمسية [37].

عندما تتعرض المادة لضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، يمكن للإلكترونات في الجزيئات أو الذرات امتصاص الطاقة الضوئية والانتقال من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى أعلى. يسجل الجهاز الطيف بناءً على الأطوال الموجية التي تمتصها المادة، ويعبر الطيف الناتج عن بصمة مميزة للمادة.

تُستخدم المعلومات المستخلصة من الطيف في تحديد الفجوة الطاقية، وهي مقياس لمدى قدرة المادة على امتصاص الضوء وتحويله إلى طاقة.

1.4.7.I استخدام UV-Vis في دراسة خصائص المواد

- **تحليل الفجوة الطاقية:** تُعد الفجوة الطاقية من الخصائص الأساسية التي يمكن قياسها باستخدام UV-Vis. يمكن معرفة مدى قدرة المادة على امتصاص الضوء من خلال تحديد طول الموجة التي تبدأ عندها المادة بامتصاص الضوء، وهي مرتبطة بشكل مباشر بالفجوة الطاقية.
- **تقييم النشاط الضوئي والتحفيزي UV-Vis:** مفيدة في دراسة المواد التي تُستخدم في التحفيز الضوئي، حيث يمكن من خلال تحليل الطيف تقييم قدرة المادة على امتصاص الضوء وتحفيز التفاعلات الكيميائية، مثل تكسير الملوثات في المياه أو تنقية الهواء.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

- تحليل التفاعلات السطحية: يمكن لمطيافية UV-Vis الكشف عن التفاعلات التي تحدث على سطح المادة عند تعرضها لظروف معينة مثل درجات الحرارة المرتفعة أو التعرض للمذيبات. يمكن أن يؤدي هذا إلى تغيرات في الطيف تعبر عن كيفية استجابة المادة للتغيرات البيئية.
- تقييم الامتصاصية الضوئية للمواد النانوية: يُستخدم UV-Vis لتحديد قدرة المواد النانوية على امتصاص الضوء في نطاقات مختلفة من الأطوال الموجية، مما يساعد في تطوير مواد مناسبة للتطبيقات الضوئية مثل الخلايا الشمسية والمواد الحفازة.
- تحليل المواد العضوية وغير العضوية: يُمكن استخدام UV-Vis لتحليل المواد العضوية والمعدنية، بما في ذلك الأصباغ، البوليمرات، والهياكل العضوية المعدنية (MOFs) يمكن تحديد المجموعات الوظيفية النشطة ومراقبة التغيرات الكيميائية.
- دراسة تأثير البيئة على المواد UV-Vis: مفيدة في تحليل المواد عند تعرضها لظروف بيئية معينة (مثل التفاعل مع المذيبات أو التغيرات الحرارية)، مما يوفر معلومات حول مدى ثباتية المادة وقدرتها على التحمل.

2.4.7.I. دراسة حالات عملية لتطبيق UV-Vis على المواد [38]

- تحليل المواد النانوية: يمكن استخدام UV-Vis لدراسة الفجوة الطاقية للمواد النانوية مثل أكاسيد المعادن أو الهياكل الكربونية. يمكن للطيف أن يُظهر قدرة المادة على الامتصاص وتحديد مدى كفاءتها في تطبيقات التحفيز الضوئي.
- دراسة البوليمرات العضوية: تستخدم UV-Vis لتحليل سلاسل البوليمر ومعرفة تأثير التغيرات الكيميائية أو التحسينات التركيبية على امتصاص الضوء، وهو أمر مهم في تطبيقات مثل الأصباغ والمستشعرات.
- تحليل المواد تحت ظروف بيئية UV-Vis: مفيدة في مراقبة كيفية تغير امتصاصية المواد عند تعرضها لعوامل خارجية مثل الحرارة أو التفاعلات الكيميائية، مما يوفر فهماً عميقاً حول ثباتية وكفاءة المواد في البيئات المختلفة.

الفصل الأول: جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمياكل المعدنية العضوية، تحضيرها وتطبيقاتها

تُعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) أداة قوية في دراسة خصائص المواد بشكل عام، حيث توفر معلومات تفصيلية حول الفجوة الطاقية، النشاط الضوئي، والتفاعلات السطحية. بفضل هذه التقنية، يمكن للباحثين تطوير وتحسين المواد لاستخدامات متنوعة في مجالات مثل التحفيز، الطاقة الشمسية، ومعالجة المياه.

الفصل الثاني

أهم الدراسات في تحضير الجزيئات

النانوية من أكسيد الزنك وتطبيقاتها

في الهياكل العضوية المعدنية

العضوية المعدنية

الفصل الثاني: أهم الدراسات في تحضير الجزيئات النانوية من أكسيد الزنك وتطبيقاتها في المياكل
العضوية المعدنية

II. 1 مقدمة تاريخية حول أكسيد الزنك النانوي (ZnO)

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة كيميائية تم اكتشافها واستخدامها منذ آلاف السنين، حيث كان معروفًا بخصائصه الفريدة في مجالات مثل الطب، والصناعة، ومستحضرات التجميل. يُعتبر ZnO مركبًا غير عضوي يتبلور في أشكال متعددة، وهو يتميز بلونه الأبيض وخصائصه الكيميائية والفيزيائية المتعددة. كان يُعرف في الحضارات القديمة، وخاصة في الصين والهند، بقدرته على علاج الجروح والأمراض الجلدية، كما استُخدم في تحضير الدهانات والمواد المقاومة للحريق. في العصور الوسطى، بدأت أوروبا في استخدام أكسيد الزنك كمادة أساسية في صناعة الطلاء الأبيض والأصباغ، مما ساهم في انتشار استخدامه في مختلف التطبيقات الصناعية، مع تقدم العلم في القرن التاسع عشر، أصبح ZnO أكثر شيوعًا كمادة خام في الصناعات الكيميائية والبناء، واستخدم كعامل مضاد للأكسدة وكمواد واقية في مستحضرات التجميل.

مع دخول القرن العشرين، بدأ الاهتمام يتزايد نحو دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية لأكسيد الزنك، حيث اكتُشف أنه يتمتع بخصائص شبه موصلة، مما جعله مادة واعدة للاستخدام في أجهزة الإلكترونيات والبصريات، كان ZnO يُستخدم في تصنيع الصمامات الثيرمونية وأجهزة الأشعة السينية، كما بدأ العلماء في دراسة تأثير الإشعاع فوق البنفسجي على أكسيد الزنك، مما أسهم في تطوير واقيات الشمس ومنتجات العناية بالبشرة. ورغم تلك التطورات، كانت المواد المصنوعة من ZnO في تلك الفترة تعتمد على الجزيئات الكبيرة، ولم تُستغل الخصائص الكاملة لهذه المادة حتى ظهور تكنولوجيا النانو في العقود الأخيرة.

مع ظهور تكنولوجيا النانو في أواخر القرن العشرين، أصبح بالإمكان تقليص حجم الجزيئات إلى نطاق النانو

(بين 1 و 100 نانومتر)، مما أتاح فرصة استغلال الخصائص الفريدة التي تظهر عند تقليص حجم المادة إلى هذا النطاق، في حالة أكسيد الزنك، أدى تصغير حجمه إلى ظهور خصائص جديدة وغير متوقعة، مما جعل العلماء يعيدون النظر في استخداماته التقليدية ويبحثون عن تطبيقات جديدة في مجالات متنوعة.

واحدة من أهم الخصائص التي تُستغل عند تحضير ZnO في صورة نانوية هي زيادة نسبة السطح إلى الحجم بشكل كبير، مما يؤدي إلى زيادة التفاعل الكيميائي والنشاط الحفزي لهذه الجسيمات. على سبيل المثال، عند تقليص حجم

العضوية المعدنية

جسيمات ZnO إلى نطاق النانو، تصبح أكثر فعالية كعوامل حفازة في التحفيز الضوئي وتكسير الملوثات العضوية في المياه، مما فتح آفاقاً جديدة في مجال حماية البيئة. كما أن الجسيمات النانوية من ZnO تمتلك خواص بصرية محسنة، مثل قدرتها على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية بشكل فعال، وهو ما جعلها مادة أساسية في تطوير واقيات الشمس ذات الكفاءة العالية.

البحث العلمي في مجال ZnO النانوي قد توسع بشكل كبير في العقدين الأخيرين، حيث بدأت الدراسات تركز على كيفية تحسين وتحضير الجسيمات النانوية بأحجام وأشكال مختلفة لتحقيق التطبيقات المطلوبة. على سبيل المثال، اهتم الباحثون بتحضير الجسيمات النانوية في صورة قضبان نانوية، وأنيب نانوية، وحتى صفائح نانوية، حيث تمتلك كل من هذه الأشكال خصائص فريدة يمكن استغلالها في التطبيقات المختلفة. القضبان النانوية على سبيل المثال تُستخدم في تصنيع مستشعرات الغاز والأجهزة الإلكترونية الدقيقة، في حين أن الأنابيب النانوية والصفائح تُستخدم في تطوير الخلايا الشمسية وتحسين كفاءتها [39].

II. 2. تطور طرق تحضير الجسيمات النانوية من ZnO

بدأت الأبحاث الأولى في تحضير الجسيمات النانوية من ZnO في أواخر التسعينيات وبداية الألفية الجديدة، حيث تم استخدام تقنيات بدائية نسبياً لتحقيق أحجام صغيرة للجسيمات، مثل التبخير الحراري، والترسيب الكيميائي، والطحن الميكانيكي. ورغم أن هذه التقنيات كانت فعالة إلى حد ما في تقليص حجم الجسيمات، إلا أنها لم توفر التحكم الدقيق في الحجم والشكل، وكانت تفتقر إلى القدرة على إنتاج جسيمات ذات استقرار طويل الأمد [40].

II. 2. 1. التقنيات التقليدية

II. 1.1.2. طريقة التبخير الحراري (Thermal evaporation) لتحضير الجسيمات النانوية

طريقة التبخير الحراري تُعد من أقدم وأشهر الطرق المستخدمة لتحضير الجسيمات النانوية والمعادن النقية والأكاسيد. تعتمد هذه الطريقة على تبخير المادة الصلبة ثم تكثيف البخار في بيئة محكمة لتشكيل الجسيمات النانوية. لقد استخدمت على نطاق واسع في تحضير مواد مثل أكاسيد المعادن مثل ZnO والكربيدات والتبريدات، وذلك نظراً لبساطتها وفعاليتها في إنتاج جسيمات نانوية بأحجام وأشكال مختلفة، و يتميز التبخير الحراري بقدرته على إنتاج مواد ذات نقاوة عالية وخصائص فيزيائية مميزة، مما يجعله مناسباً للتطبيقات الصناعية والتكنولوجية المختلفة.

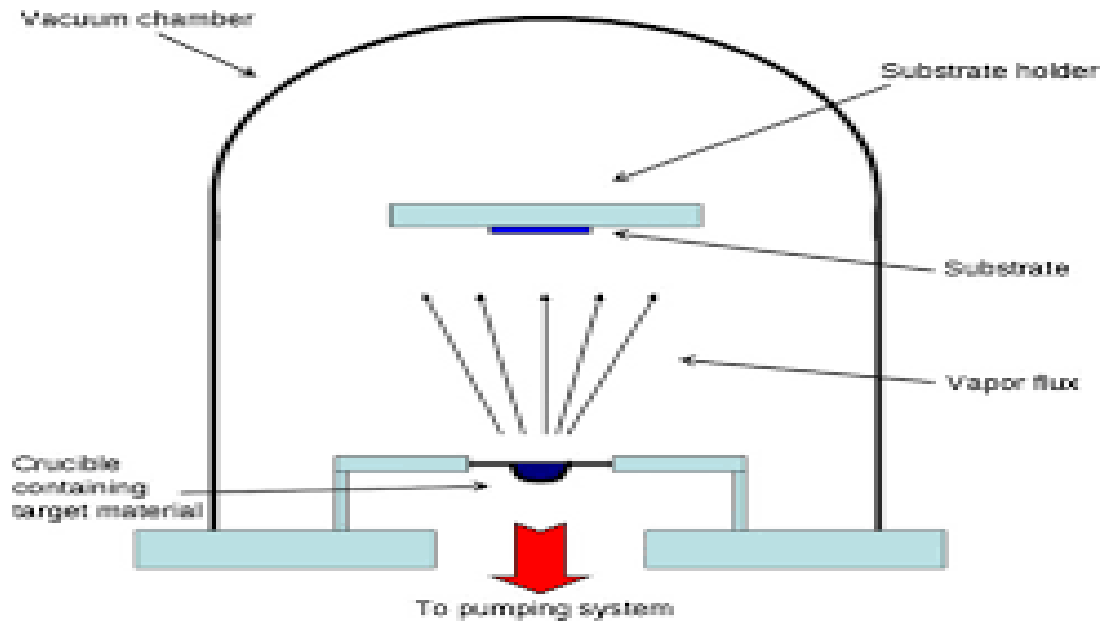
العنصرية المعدنية

تعتمد طريقة التبخير الحراري على تبخير المادة الأولية تحت تأثير الحرارة العالية ثم تكثيف البخار الناتج للحصول على الجسيمات النانوية. يتم تسخين المادة الصلبة داخل غرفة مفرغة من الهواء أو تحتوي على غاز حامل (مثل الأرجون أو النيتروجين) لمنع التفاعل مع الأكسجين وتقليل احتمالية الأكسدة غير المرغوبة، بعد التبخير، ينتقل البخار المتكون إلى منطقة أبرد في النظام، حيث يتكثف ويطرسب على سطح المستهدف أو الجدران الداخلية للغرفة ليشكل الجسيمات النانوية [41].

يتكون جهاز التبخير الحراري عادة من المكونات التالية (صورة 9):

- **مصدر الحرارة:** يمكن أن يكون هذا المصدر فرنًا كهربائيًا أو شعلة بلازما أو مقاومات حرارية عالية، يتم استخدامه لرفع درجة حرارة المادة الصلبة حتى تتحول إلى بخار.
- **غرفة التبخير:** عبارة عن حجرة مفرغة من الهواء أو مملوءة بغاز حامل، و تساعد هذه الغرفة في التحكم بظروف التبخير، مثل الضغط والحرارة، لضمان تكوين الجسيمات بالطريقة المطلوبة.
- **المصدر الصلب (المادة الأولية):** المادة التي يتم تبخيرها، مثل معدن أو أكسيد أو خليط كيميائي، و يجب أن تكون هذه المادة نقية وخالية من الشوائب لتحقيق أفضل نتائج ممكنة.
- **نظام التبريد والتكثيف:** يتم تصميم هذا النظام لتوفير مناطق باردة حيث يمكن للبخار المتكون أن يتكثف ويطرسب على شكل جسيمات نانوية، يمكن أن يتم التبريد باستخدام الماء أو غازات باردة أو باستخدام سطح معدني بارد.
- **مضخة الفراغ:** تُستخدم لتفريغ الغرفة من الهواء وتوفير بيئة مناسبة خالية من الأكسجين والغازات التفاعلية. يمكن استخدام مضخات توربينية أو مضخات نشرية لتحقيق هذا الهدف.

العنوية المعدنية



صورة 9: جهاز التبخير الحراري.

تمر عملية التبخير الحراري عادةً بالخطوات التالية [42]:

- **التسخين والتبخير:** يتم تسخين المادة الأولية داخل الغرفة المفرغة أو المحتوية على غاز خامل حتى تصل إلى درجة حرارة كافية لتبخيرها. تختلف درجة الحرارة المطلوبة بناءً على نوع المادة؛ فالمعادن تتطلب درجات حرارة أعلى من الأكاسيد.
- **انتشار البخار:** ينتشر البخار المتكون في الغرفة، حيث يتحرك بحرية نتيجة للضغط المنخفض أو الغاز الخامل الذي يملأ الغرفة.
- **التكثيف والترسيب:** عندما يصل البخار إلى المنطقة الباردة داخل النظام (مثل السطح المعدني أو جدار الغرفة)، يتكثف ويترسب على شكل جسيمات نانوية. يتم ضبط درجة حرارة هذه المنطقة بعناية للتحكم بحجم وشكل الجسيمات المتكونة.
- **جمع الجسيمات النانوية:** بعد انتهاء عملية التبخير والتكثيف، يتم جمع الجسيمات النانوية المترسبة على السطح المستهدف أو داخل الغرفة. يمكن استخدام تقنيات مختلفة لجمع الجسيمات، مثل الكشط أو الشفط.

العضوية المعدنية

يمكن التحكم في عدة عوامل لضبط خصائص الجسيمات النانوية المتكونة باستخدام التبخير الحراري، من بينها [43]:

• **درجة الحرارة**: كلما زادت درجة الحرارة، زادت سرعة تبخير المادة وزادت كمية البخار المتكون، و يمكن التحكم في درجة الحرارة للحصول على جسيمات بأحجام مختلفة أو لتشكيل أشكال معينة مثل الأنابيب أو الصفائح النانوية.

• **الضغط داخل الغرفة**: يُعد ضغط الفراغ أو ضغط الغاز الحامل داخل الغرفة من العوامل الحاسمة في عملية التبخير. عند استخدام ضغط منخفض جدًا، يكون التبخر أسرع، مما يسهم في إنتاج جسيمات ذات حجم صغير.

• **معدل التبريد**: يؤثر معدل التبريد على حجم الجسيمات النانوية المتكونة؛ حيث يؤدي التبريد السريع إلى تكوين جسيمات صغيرة ومنتظمة، في حين يؤدي التبريد البطيء إلى تكوين جسيمات أكبر.

• **الوقت**: يُعتبر الوقت أيضًا عاملاً مهمًا، يُمكن أن يؤدي التبخير لفترات أطول إلى تكوين كميات أكبر من الجسيمات النانوية، ولكنه قد يؤدي أيضًا إلى نمو غير منتظم إذا لم يتم التحكم في العوامل الأخرى.

تُعد طريقة التبخير الحراري من أقدم الطرق وأكثرها استخدامًا في تحضير الجسيمات النانوية، وذلك بفضل بساطتها وفعاليتها في إنتاج مواد نقية وذات خصائص مميزة. ومع تطور التقنيات الحديثة، أصبح بالإمكان تحسين دقة وفعالية هذه الطريقة لتناسب متطلبات الأبحاث العلمية والتطبيقات الصناعية المتقدمة.

II. 2.1.2. طريقة الطحن الميكانيكي (Mechanical Milling)

الطحن الميكانيكي هو تقنية شائعة وفعالة تُستخدم لتحضير الجسيمات النانوية والمعادن والمركبات النانوية، تعتمد هذه التقنية على استخدام طاقة ميكانيكية عالية، عبر كرات طحن مصنوعة من مواد صلبة جدًا، لسحق وطحن المواد الخام وتحويلها إلى جزيئات صغيرة تصل إلى النطاق النانوي، تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في إنتاج الجسيمات النانوية للعديد من المواد، مثل الأكاسيد والمعادن، وذلك بسبب بساطتها النسبية وفعاليتها من حيث التكلفة. يمكن استخدامها لتحضير الجسيمات النانوية في مختلف المجالات مثل علم المواد.

العضوية المعدنية

الطحن الميكانيكي هو عملية فيزيائية تعتمد على الطاقة الحركية للكرات المستخدمة في طحن وسحق المواد، تتم هذه العملية داخل مطحنة كروية أو جهاز مشابه، حيث تُوضع المادة المراد طحنها مع الكرات في أسطوانة دوارة. عند تشغيل الجهاز، تدور الأسطوانة وتؤدي حركة الكرات إلى تصادمات متكررة مع المادة، مما يُسبب تحطيم الجسيمات وتقليص حجمها حتى الوصول إلى الحجم المطلوب. تُعد هذه الطريقة مرنة ويمكن تطبيقها على نطاق واسع من المواد، من المعادن الصلبة إلى المركبات الكيميائية والأكاسيد [44].

1 المبادئ الأساسية للطحن الميكانيكي

- **المطحنة الكروية:** تعتمد العملية بشكل أساسي على استخدام مطحنة كروية، وهي عبارة عن أسطوانة معدنية تحتوي على كرات صلبة (عادة مصنوعة من الفولاذ أو السيراميك أو مواد أخرى عالية الصلابة). تدور هذه الأسطوانة حول محور ثابت، مما يؤدي إلى تحريك الكرات داخلها وضغط المادة الخام.
- **التأثير الحركي للكرات:** عندما تدور المطحنة، تصطدم الكرات بالمادة الخام بقوة عالية، مما يؤدي إلى سحق وتكسير الجسيمات تدريجياً حتى تصل إلى حجم النانو، و تعتمد فعالية العملية على سرعة الدوران ووزن الكرات ونسبة المادة إلى الكرات المستخدمة.
- **الطحن الجاف والرطب:** يمكن إجراء عملية الطحن بشكل جاف أو باستخدام مذيبات لتحسين العملية (الطحن الرطب). في الطحن الجاف، لا يتم استخدام مذيبات، بينما في الطحن الرطب يتم إضافة مذيبات لتقليل الاحتكاك وتحسين توزيع الجسيمات.

2 عملية الطحن الميكانيكي، مراحلها وآلياتها

- **التحضير الأولي:** يتم أولاً تحضير المادة الخام ووضعها في المطحنة الكروية مع الكرات، يتم اختيار الكرات والمادة الخام بناءً على صلابتها وخصائصها الكيميائية لضمان عدم تفاعلها مع بعضها البعض.
- **تشغيل المطحنة:** تُشغل المطحنة الكروية لتدور عند سرعة محددة تتيح للكرات التصادم والتحرك بشكل مستمر مع المادة الخام، تُضبط السرعة بحيث تكون كافية لتوفير طاقة كافية لطحن المادة، دون تجاوز حد معين قد يؤدي إلى تلف المطحنة أو الكرات.

الخصوية المعدنية

- الطحن المستمر: تستمر العملية لفترة زمنية محددة بناءً على نوع المادة والحجم المطلوب، تتكرر التصادمات بين الكرات والمادة، مما يؤدي إلى تكوين جسيمات أصغر تدريجيًا.
- الفصل والجمع: بعد انتهاء عملية الطحن، يتم فصل المادة عن الكرات باستخدام مناخل أو أجهزة فصل مغناطيسية، ثم تُجمع الجسيمات النانوية الناتجة لاستخدامها أو معالجتها بشكل إضافي حسب الحاجة.

3 العوامل المؤثرة في الطحن الميكانيكي

- سرعة الدوران: تُعد سرعة الدوران من أهم العوامل التي تؤثر في كفاءة الطحن، السرعة المنخفضة قد لا تكون كافية لتوليد طاقة كافية للطحن، بينما السرعة العالية جدًا قد تؤدي إلى توليد حرارة زائدة أو تلف الكرات.
- وزن الكرات: الكرات الثقيلة تولد طاقة أعلى عند الاصطدام بالمادة الخام، مما يزيد من فعالية الطحن، لكن يجب اختيار وزن الكرات بعناية لتجنب التلف.
- نسبة المادة إلى الكرات: يجب تحقيق توازن دقيق بين كمية المادة وكمية الكرات المستخدمة لضمان توزيع طاقة الطحن بشكل فعال.
- مدة الطحن: كلما زادت مدة الطحن، كلما أصبحت الجسيمات أصغر، لكن الطحن لفترات طويلة قد يؤدي إلى تكوين جسيمات غير منتظمة أو تشوه في البلورات.

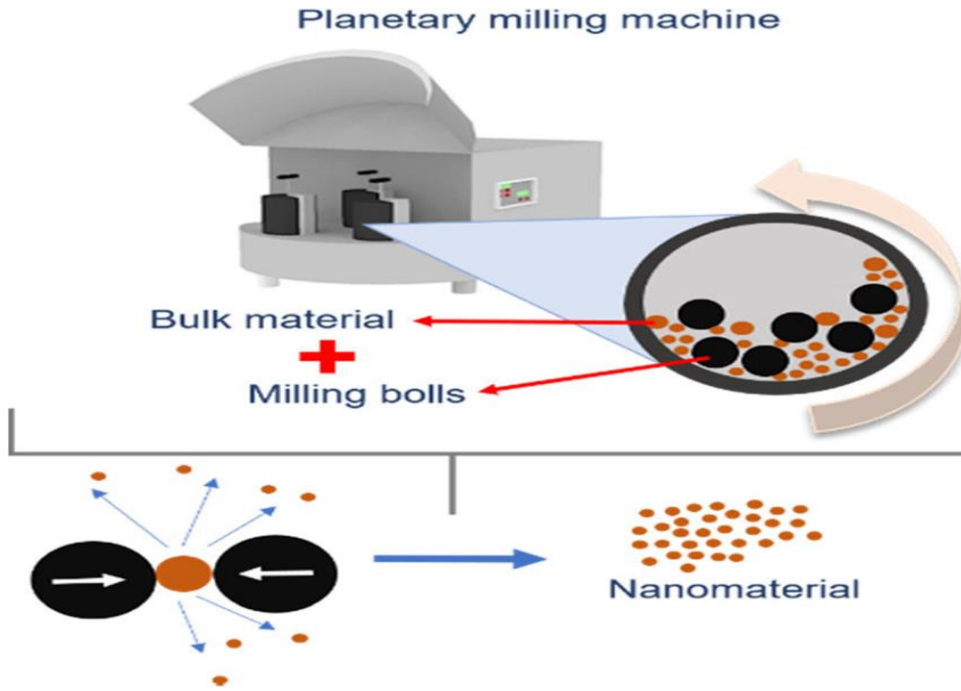
4 تطبيقات الطحن الميكانيكي في تحضير الجسيمات النانوية

- تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع لتحضير أكاسيد المعادن النانوية مثل أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد التيتانيوم (TiO₂) لتحسين خصائصها لاستخدامات مثل التحفيز الضوئي وتخزين الطاقة.
- يمكن استخدام الطحن الميكانيكي لإنتاج سبائك نانوية عن طريق طحن خليط من المعادن المختلفة حتى تتجانس تمامًا وتتحول إلى جسيمات نانوية.
- تُستخدم أيضًا هذه التقنية في طحن البوليمرات لتقليل حجمها وزيادة تفاعلها السطحي، مما يجعلها أكثر فعالية في التطبيقات مثل الأدوية والتحفيز الكيميائي.

العضوية المعدنية

• يُمكن استخدام الطحن الميكانيكي لتحضير مركبات نانوية تجمع بين مكونات مختلفة (مثل المواد العضوية وغير العضوية) لإنتاج مواد ذات خصائص فريدة.

يُعتبر الطحن الميكانيكي (صورة 10) من الطرق الأساسية والفعّالة في تحضير الجسيمات النانوية، حيث يتميز بمرونته وقدرته على إنتاج كميات كبيرة من المواد النانوية بتكلفة منخفضة.



صورة 10: آلة الطحن الميكانيكي.

II. 3.1.2. طريقة التحضير بالتترسيب المشترك (Co-precipitation Method)

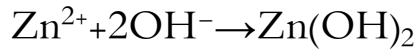
واحدة من الطرق الفعّالة لتحضير هذه الجسيمات هي طريقة التترسيب المشترك ، والتي تتميز ببساطتها وفعاليتها العالية ، تعتمد هذه الطريقة على تفاعل كيميائي بين محاليل مائية من أملاح الزنك ومحلول قلوي لإنتاج هيدروكسيد الزنك، الذي يتحول إلى أكسيد الزنك بعد عملية المعالجة الحرارية.

طريقة التترسيب المشترك هي عملية كيميائية يتم فيها ترسيب مادتين أو أكثر معًا من محلول مائي يحتوي على أيونات معدنية باستخدام عامل قلوي، مثل هيدروكسيد الصوديوم أو الأمونيا في هذه الطريقة، يتم استخدام محاليل أملاح الزنك، مثل نترات الزنك $(Zn(NO_3)_2)$ أو كلوريد الزنك $(ZnCl_2)$ ، وتضاف إلى محلول قلوي لإنتاج هيدروكسيد الزنك. بعد ذلك، يتم تحويل هيدروكسيد الزنك إلى أكسيد الزنك عبر المعالجة الحرارية [45].

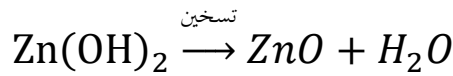
❖ خطوات تحضير أكسيد الزنك باستخدام طريقة التترسيب المشترك:

العضوية المعدنية

1. تحضير محلول مائي من أملاح الزنك : يتم في هذه الخطوة تحضير محلول مائي يحتوي على أيونات الزنك باستخدام أملاح الزنك القابلة للذوبان، مثل نترات الزنك أو كلوريد الزنك، يتم إذابة الملح في ماء مقطر للحصول على محلول متجانس يحتوي على Zn^{2+} .
2. إضافة المحلول القلوي : بعد تحضير المحلول المائي من أملاح الزنك، يتم إضافة محلول قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو الأمونيا (NH_4OH) إلى المحلول المائي، يؤدي هذا إلى تكوين راسب من هيدروكسيد الزنك ($Zn(OH)_2$) التفاعل الكيميائي الذي يحدث هو كالتالي:



3. ترسيب هيدروكسيد الزنك : خلال هذه الخطوة، يبدأ هيدروكسيد الزنك في الترسيب على شكل جزيئات نانوية غير متبلورة في قاع الإناء ، يعتمد حجم وشكل الجسيمات النانوية المنتجة على تركيز المحلول ودرجة الحرارة والسرعة التي يضاف بها المحلول القلوي.
4. الغسيل والتصفية : يتم غسل راسب هيدروكسيد الزنك المترسب بالماء المقطر للتخلص من أيونات الصوديوم أو الأمونيوم المتبقية ، ثم يتم تصفية الراسب وفصله عن المحلول.
5. المعالجة الحرارية : بعد غسل الراسب وتجفيفه، يتم تحويل هيدروكسيد الزنك إلى أكسيد الزنك عن طريق التسخين في درجات حرارة مرتفعة (تتراوح بين 300 و 500 درجة مئوية). التفاعل الحراري التالي يحدث أثناء التحويل:



يتم تحويل هيدروكسيد الزنك إلى أكسيد الزنك الصلب، الذي يتميز بحجم نانوي وخصائص فيزيائية وكيميائية محسنة.

❖ **العوامل المؤثرة في عملية الترسيب الكيميائي**

- **درجة الحرارة :** تؤثر درجة الحرارة بشكل كبير على سرعة التفاعل وعلى حجم الجسيمات الناتجة، زيادة درجة الحرارة عادةً ما تؤدي إلى تسريع التفاعل وتقليل حجم الجسيمات.

العضوية المعدنية

- الرقم الهيدروجيني (pH) يُعتبر التحكم في الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل في الترسيب الكيميائي، حيث يؤثر على شكل وحجم البلورات المتكونة، يمكن أن يؤدي تعديل pH إلى تغيير طبيعة الأيونات المتفاعلة، مما يساعد في التحكم في حجم الجسيمات وشكلها.
- تركيز المواد المتفاعلة: كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة في المحلول، زاد معدل الترسيب، ولكنه قد يؤدي أيضًا إلى تكوين جزيئات كبيرة أو تجمعات غير مرغوبة إذا لم يتم التحكم بشكل جيد في العوامل الأخرى.
- المذيبات المستخدمة: يمكن أن تؤثر طبيعة المذيب (مثل الماء أو المذيبات العضوية) على سرعة التفاعل ونوعية الجسيمات المتكونة، المذيبات المختلفة تؤدي إلى تغيرات في الذوبان وثبات الجزيئات، مما يؤثر على خصائص الرواسب.

❖ أنواع الترسيب الكيميائي

- الترسيب البسيط: يتم بإضافة مادة تؤدي إلى تفاعل مباشر مع المكونات في المحلول لتكوين المادة الصلبة. على سبيل المثال، إضافة محلول يحتوي على كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) إلى محلول يحتوي على أيونات الكالسيوم يؤدي إلى تكوين كربونات الكالسيوم كراسب صلب.
- الترسيب المعقد: يحدث عندما يتم تعديل ظروف المحلول مثل درجة الحموضة (pH) أو درجة الحرارة بشكل يجعل المادة غير قادرة على البقاء مذابة على سبيل المثال، يمكن تغيير الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوي على أيونات معدنية (مثل الزنك أو الحديد) مما يؤدي إلى تكوين أكاسيد أو هيدروكسيدات المعادن كراسب.
- الترسيب الكهربائي (الطلاء الكهربائي): يُستخدم في طلاء المعادن أو تكوين طبقات رقيقة من المواد على السطح باستخدام تيار كهربائي. يُعد هذا النوع من الترسيب الكيميائي أساسيًا في تصنيع الإلكترونيات والمواد المتقدمة.

II. 4.1.2. طريقة التحضير غروي - هلام (Sol-Gel)

تعد تقنية غروي - هلام واحدة من أكثر الطرق شيوعًا في تحضير المواد النانوية نظرًا لقدرتها على إنتاج جسيمات نانوية عالية النقاء وذات حجم وشكل منتظمين. تعتمد هذه الطريقة على تحضير محلول غروي (Sol) يحتوي على

الفصل الثاني: أهم الدراسات في تحضير الجزيئات النانوية من أكسيد الزنك وتطبيقاتها في الميكل

العضوية المعدنية

أيونات معدنية، والذي يتحول إلى هلام (Gel) عن طريق التجفيف أو المعالجة الحرارية، في هذا السياق، يمكن استخدام المواد العضوية الطبيعية مثل الجيلاتين أو النشا كعوامل تثبيت تمنع تكتل الجسيمات النانوية وتزيد من استقرارها خلال عملية التحضير.

تعتمد طريقة غروي - هلام على تحويل المحلول الغروي إلى مادة صلبة عبر مجموعة من العمليات الكيميائية والفيزيائية، المحلول الغروي يحتوي على جسيمات نانوية من مادة غير عضوية مثل أكسيد الزنك، هذا المحلول يتكاثف بمرور الوقت أو تحت تأثير المعالجة الحرارية ليشكل شبكة متماسكة، هذه الشبكة تتسم بالصلابة والاتساق، وتحتوي على الجسيمات النانوية المنتشرة داخلها.

❖ خطوات تحضير جسيمات أكسيد الزنك باستخدام طريقة غروي - هلام [46]:

1 تحضير المحلول الغروي:

في البداية، يتم تحضير محلول مائي يحتوي على أملاح الزنك (مثل نترات الزنك أو كلوريد الزنك) والذي يُعتبر المصدر الأساسي لأيونات الزنك (Zn^{2+}).

يتم إذابة أملاح الزنك في الماء المقطر، ثم تضاف المادة العضوية (الجيلاتين أو النشا) إلى المحلول وتخلط جيداً، المادة العضوية تعمل كعامل تثبيت يمنع تكتل الجسيمات أثناء عملية التحضير.

2 التكثيف وتشكيل الهلام (الجل):

بعد تحضير المحلول الغروي، يبدأ الجيلاتين أو النشا في تكوين شبكة جزيئية حول أيونات الزنك. بمرور الوقت أو عبر التسخين، يحدث تكثيف للمحلول الغروي ويتحول إلى هلام (جل)، وعملية التكثيف تشمل إزالة الماء أو المذيبات الأخرى من المحلول، مما يؤدي إلى تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد تحتوي على الجسيمات النانوية المنتشرة بداخلها.

3 التجفيف أو المعالجة الحرارية:

بمجرد تكوين الهلام، يتم تجفيفه إما ببطء عند درجات حرارة منخفضة أو عبر المعالجة الحرارية لتسريع العملية، خلال المعالجة الحرارية، تتحلل المادة العضوية (الجيلاتين أو النشا) وتتلاشى، تاركة خلفها جسيمات أكسيد الزنك النانوية المستقرة.

المعالجة النهائية:

الفصل الثاني: أهم الدراسات في تحضير الجزيئات النانوية من أكسيد الزنك وتطبيقاتها في الميكل

العضوية المعدنية

يتم تحويل هيدروكسيد الزنك المتكون في البداية إلى أكسيد الزنك عن طريق التسخين عند درجات حرارة مرتفعة تتراوح عادة بين 300 و500 درجة مئوية.

هذه المعالجة الحرارية تضمن تفكك المركبات العضوية بالكامل وتحويلها إلى غاز، بينما تتحول الجسيمات النانوية إلى أكسيد الزنك.

❖ العوامل المؤثرة على تحضير جسيمات أكسيد الزنك باستخدام طريقة الغروي -الهلام:

1 تركيز أملاح الزنك:

يؤثر تركيز أيونات الزنك في المحلول الغروي على حجم وشكل الجسيمات النانوية. زيادة تركيز الزنك يؤدي إلى تكوين جسيمات أكبر.

2 نوع المادة العضوية:

نوع المادة العضوية (الجيلاتين أو النشا) يؤثر بشكل كبير على الاستقرار وحجم الجسيمات النانوية الناتجة، و يختلف كل من الجيلاتين والنشا في قدرتهما على تشكيل الشبكات الجزيئية.

3 درجة حرارة المعالجة الحرارية:

تلعب درجة الحرارة المستخدمة في التجفيف والمعالجة الحرارية دورًا حاسمًا في تحديد حجم الجسيمات النهائية وتوزيعها. درجات الحرارة العالية تساعد في تفكيك المواد العضوية بشكل أسرع، مما يؤدي إلى تشكيل جسيمات أكسيد الزنك.

سرعة التجفيف:

التجفيف البطيء يمكن أن ينتج جسيمات نانوية أكثر تجانسًا، بينما التجفيف السريع قد يؤدي إلى تكتل الجسيمات.

II. 5.1.2. طريقة التحضير بالاحتراق (Combustion method)

طريقة الاحتراق هي عملية يتم فيها خلط أملاح الزنك (مثل نترات الزنك) مع مادة عضوية تعمل كوقود، عند إشعال الخليط، تحدث تفاعلات احتراق سريعة، تؤدي إلى تحرير الطاقة الحرارية بشكل سريع وتكثيف المواد الناتجة إلى

العضوية المعدنية

جسيمات أكسيد الزنك النانوية. المواد العضوية تلعب دورًا حاسمًا في هذه العملية، حيث تساهم في توفير الحرارة اللازمة وتحلل في النهاية إلى غازات، تاركة خلفها جسيمات ZnO النانوية [47].

خطوات تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام طريقة الاحتراق

- تبدأ العملية بتحضير خليط من أملاح الزنك (مثل نترات الزنك).
- يتم خلط الأملاح مع المادة العضوية (مثل مستخلص نبات أو كربوهيدرات) بنسبة مناسبة تضمن حدوث تفاعل احتراق فعال.
- بعد تحضير الخليط، يتم إشعاله إما باستخدام لهب مباشر أو عبر تسخينه في فرن عند درجة حرارة عالية تتراوح بين 300 و 500 درجة مئوية.
- عملية الاحتراق تكون سريعة، حيث تتحلل المادة العضوية وتنتج حرارة كافية لتحويل أملاح الزنك إلى أكسيد الزنك النانوي.

التفاعلات الكيميائية أثناء الاحتراق:

- تتحلل أملاح الزنك بفعل الحرارة وتتحول إلى أكسيد الزنك (ZnO).
- المركبات العضوية تحترق وتتحول إلى غازات (مثل ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء)، مما يترك جسيمات ZnO النانوية كمنتج نهائي.
- بعد اكتمال الاحتراق، يتم جمع جسيمات أكسيد الزنك النانوية من الخليط الناتج.
- يمكن استخدام تقنيات مثل الترشيح أو التجفيف لجمع الجسيمات وفصلها عن أي بقايا غير مرغوب فيها.

العوامل المؤثرة على حجم واستقرار الجسيمات هي:

نوع المادة العضوية: المادة العضوية المستخدمة كوقود تؤثر بشكل كبير على حجم واستقرار الجسيمات النانوية، و المواد النباتية التي تحتوي على كربوهيدرات وبروتينات توفر طاقة كافية لإنتاج جسيمات صغيرة ومتجانسة.

نسبة الزنك إلى المادة العضوية: تحديد النسبة المناسبة بين أملاح الزنك والمواد العضوية يعد أمرًا حاسمًا، و نسبة عالية من الزنك قد تؤدي إلى تكون جسيمات كبيرة، بينما النسبة المنخفضة قد تؤدي إلى عدم كفاية الطاقة لإنتاج أكسيد الزنك.

العضوية المعدنية

درجة حرارة الاحتراق: درجات الحرارة المرتفعة تؤدي إلى إنتاج جسيمات أصغر وأكثر نقاءً، بينما درجات الحرارة المنخفضة قد تؤدي إلى تجمع الجسيمات.

سرعة الاحتراق: سرعة التفاعل تلعب دورًا مهمًا في تحديد حجم الجسيمات النانوية، الاحتراق السريع قد يؤدي إلى جسيمات صغيرة ومتجانسة، بينما الاحتراق البطيء قد يسمح بتجمع الجسيمات.

تعتبر طريقة الاحتراق من أسهل وأسرع الطرق لتحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية، حيث يمكن إتمام التفاعل في غضون دقائق قليلة، تعتمد هذه الطريقة على مواد متاحة بكثرة وغير مكلفة، مما يجعلها طريقة اقتصادية لإنتاج الجسيمات النانوية، ومن خلال تعديل العوامل مثل نوع المادة العضوية ودرجة الحرارة، يمكن التحكم في حجم الجسيمات النانوية وشكلها.

II 3. التقنيات الحديثة لتحضير المواد

II 3.1. الطرق المائية الحرارية

الطرق المائية الحرارية (Hydrothermal Methods) هي مجموعة من التقنيات التي تعتمد على استخدام التفاعلات الكيميائية تحت ظروف حرارية وضغطية مرتفعة في وسط مائي (مائي حراري) أو مذيبات أخرى. تُستخدم هذه الطرق على نطاق واسع في تحضير المواد النانوية، مثل الأكاسيد والمعادن والمركبات العضوية المعدنية (MOFs)، بسبب قدرتها على توفير بيئة تفاعلية مُحكمة يمكن التحكم بها بدقة للحصول على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية متطورة، وتعد الطرق الهيدروجينية الحرارية مناسبة لتحضير جسيمات نانوية ذات أحجام وأشكال محددة، كما تُستخدم لتشكيل بلورات نانوية ذات نقاوة عالية واستقرار بلوري ممتاز.

الطرق المائية الحرارية هي تقنية تُستخدم لتحضير المواد في ظل ظروف عالية من الضغط ودرجة الحرارة في وسط مائي أو مذيبات أخرى. تعتمد هذه التقنية على تسخين محلول يحتوي على المكونات المطلوبة (مثل أيونات المعادن أو المركبات العضوية) في وعاء مغلق ومقاوم للضغط يُسمى "الأوتوكلاف"، و تسمح هذه الظروف بحدوث تفاعلات كيميائية غير ممكنة في الظروف العادية، مما يؤدي إلى تشكيل مواد جديدة ذات خصائص فريدة، مثل المواد النانوية والبلورات عالية النقاء [48].

المبادئ الأساسية للطرق المائية الحرارية

العضوية المعدنية

- **الضغط ودرجة الحرارة:** تعتمد الطرق الهيدروجينية الحرارية على تسخين محلول أو خليط المواد المتفاعلة في الأوتوكلاف إلى درجات حرارة مرتفعة (عادة بين 100-300 درجة مئوية) وضغوط عالية (غالبًا من 1 إلى 10 ميجاباسكال) ، و هذه الظروف تتيح إذابة المواد الصلبة التي قد لا تكون قابلة للذوبان في الظروف العادية وتحفز التفاعلات الكيميائية المطلوبة.
- **الأوتوكلاف:** يُعد الأوتوكلاف الأداة الأساسية في هذه العملية، وهو عبارة عن وعاء ضغط مغلق ومصنوع من مواد مقاومة للتآكل مثل الفولاذ المقاوم للصدأ، يسمح الأوتوكلاف بإنشاء بيئة محكمة وآمنة لضبط الضغط ودرجة الحرارة بدقة وتحقيق التفاعل المطلوب.
- **المذيبات المائية:** غالبًا ما يُستخدم الماء كمذيب رئيسي في هذه التقنية نظرًا لخصائصه الفريدة مثل القدرة على إذابة مجموعة واسعة من المواد في ظل درجات حرارة وضغوط عالية، ومع ذلك، يمكن أيضًا استخدام مذيبات أخرى (مثل الإيثانول) أو خليط من المذيبات للحصول على تأثيرات خاصة أو تحسين تفاعل معين.

آلية العمل:

- **تحضير المحلول:** تبدأ العملية بإذابة المواد المتفاعلة في الماء أو المذيب المناسب، و يمكن أن تشمل هذه المواد أيونات المعادن، مركبات عضوية، أو بوليمرات.
- **التفاعل في الأوتوكلاف:** يُوضع المحلول في الأوتوكلاف ثم يُغلق بإحكام، و يتم تسخين الأوتوكلاف إلى درجة حرارة محددة، مما يؤدي إلى زيادة الضغط الداخلي نتيجة لتسخين المذيب، في ظل هذه الظروف، تحدث التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تكوين المادة المستهدفة.
- **تبريد وتصفية المنتج:** بعد اكتمال التفاعل، يتم تبريد الأوتوكلاف ببطء حتى يعود الضغط إلى المستوى الطبيعي، ثم يُفتح الأوتوكلاف ويتم ترشيح المنتج الصلب (مثل الجسيمات النانوية أو البلورات) وتنقيته وتجفيفه للحصول على المادة النهائية.

العوامل المؤثرة في العملية:

العضوية المعدنية

- **درجة الحرارة:** تلعب درجة الحرارة دورًا كبيرًا في التحكم في حجم وشكل الجسيمات النانوية المتكونة، فزيادة درجة الحرارة يمكن أن تسرع من معدل التفاعل وتؤدي إلى تكوين بلورات أكبر وأكثر استقرارًا.
- **الضغط:** الضغط داخل الأوتوكلاف مهم جدًا لأنه يزيد من قدرة المذيب على إذابة المواد ويحفز التفاعلات الكيميائية المطلوبة، و الضغوط العالية تساعد في تكوين مواد جديدة تتطلب طاقة تنشيط عالية.
- **نوع وتركيز المذيب:** يُعتبر الماء المذيب الأكثر استخدامًا في الطرق الهيدروجينية الحرارية، لكن يمكن استخدام مذيبات أخرى لتحسين خصائص المواد المتكونة أو لتشكيل مركبات غير قابلة للذوبان في الماء.
- **الوقت:** يؤثر الوقت الذي تبقى فيه المواد تحت الضغط ودرجة الحرارة المرتفعة على حجم البلورات وتكوينها البلوري، و الوقت الأطول يمكن أن يسمح بتشكيل بلورات أكبر وأكثر انتظامًا، في حين أن التفاعل السريع يمكن أن يؤدي إلى تكوين جسيمات نانوية أصغر.

II. 3. 2. التقنيات الكيميائية الخضراء

التقنيات الكيميائية الخضراء (Green Chemistry Techniques) هي مجموعة من الممارسات والتقنيات التي تهدف إلى تطوير عمليات كيميائية مستدامة وصديقة للبيئة، بهدف تقليل الأثر البيئي وتحسين الكفاءة والاستخدام الآمن للموارد. تتبع هذه التقنيات مبادئ "الكيمياء الخضراء" التي تسعى لتقليل استخدام المواد الضارة والملوثة، وتقليل النفايات، وتعزيز استخدام الموارد المتجددة، وتحقيق الكفاءة في العمليات الكيميائية، تمثل هذه التقنيات تطورًا مهمًا في العلوم الكيميائية والصناعية، حيث تركز على الإنتاج المستدام والتقليل من الأضرار البيئية، مما يساهم في تحسين جودة الحياة والمحافظة على البيئة.

بدأ مفهوم الكيمياء الخضراء في الظهور في التسعينيات كاستجابة للتحديات البيئية المرتبطة بالصناعات الكيميائية التقليدية، تعتمد الكيمياء الخضراء على استخدام ممارسات وتقنيات تهدف إلى تقليل النفايات وتقليل استخدام المواد الكيميائية السامة، بالإضافة إلى تحسين كفاءة التفاعلات الكيميائية من حيث استهلاك الطاقة والمواد الخام، و تعتمد هذه التقنيات على تطبيق مبادئ الاستدامة في جميع مراحل العملية الكيميائية، بدءًا من تصميم التفاعل وحتى معالجة المنتجات الثانوية والنفايات [49].

المبادئ الأساسية للكيمياء الخضراء

العضوية المعدنية

تعتمد التقنيات الكيميائية الخضراء على 12 مبدأ أساسي، تم تحديدها لتعزيز الاستدامة وتقليل الأثر البيئي، ومن هذه المبادئ [50]:

- **منع التلوث**: التركيز على تجنب تكون النفايات من البداية بدلاً من التعامل معها بعد تكوينها.
- **تصميم التفاعلات الكيميائية بفعالية**: تصميم التفاعلات بحيث يتم استغلال المواد الخام بالكامل وتوليد أقل قدر ممكن من النفايات.
- **استخدام المذيبات الصديقة للبيئة**: اختيار المذيبات والوسائط التفاعلية التي تكون أقل ضرراً على البيئة وصحة الإنسان.
- **تقليل استهلاك الطاقة**: تحسين كفاءة التفاعلات لتحديث في درجات حرارة وضغوط منخفضة، مما يقلل من استهلاك الطاقة والانبعاثات الكربونية.
- **استخدام المواد الخام المتجددة**: استبدال المواد الكيميائية التقليدية بمواد خام متجددة مثل الزيوت النباتية أو البوليمرات الطبيعية.

أمثلة على التقنيات الكيميائية الخضراء [51]

- **استخدام المحفزات الحيوية (Biocatalysis)**: تعتمد هذه التقنية على استخدام إنزيمات أو كائنات حية لتحفيز التفاعلات الكيميائية، وهي بديل أقل ضرراً وأكثر فعالية من المحفزات الكيميائية التقليدية، تساهم هذه الطريقة في تقليل الحاجة للمواد الكيميائية القاسية أو السامة وتحديث التفاعلات غالباً في درجات حرارة وضغوط معتدلة.
- **التفاعلات في وسط مائي**: يهدف هذا النهج إلى استبدال المذيبات العضوية الضارة بالماء كمذيب للتفاعلات، تُعتبر التفاعلات في الماء خياراً صديقاً للبيئة لأنها تقلل من انبعاثات المذيبات العضوية الضارة وتساعد في تقليل النفايات الكيميائية.
- **استخدام المذيبات الأيونية (Ionic Liquids)**: تُعد المذيبات الأيونية بديلاً أخضرًا للمذيبات العضوية التقليدية نظراً لأنها قابلة لإعادة التدوير ولا تنتج انبعاثات ضارة، تتميز بقدرتها على العمل في درجات حرارة وضغوط منخفضة، مما يقلل من استهلاك الطاقة.

العضوية المعدنية

- **التفاعلات فوق الحرجة (Supercritical Reactions):** يعتمد هذا النهج على استخدام ثاني أكسيد الكربون في الحالة فوق الحرجة كبديل للمذيبات التقليدية، يُستخدم CO_2 فوق الحرج كمذيب للتفاعلات الكيميائية حيث يمكن التحكم في خواصه الفيزيائية لضبط التفاعل. تُعتبر هذه الطريقة خضراء لأنها تقلل الحاجة إلى المذيبات السامة وتنتج CO_2 ، الذي يُمكن إعادة تدويره.
- **التفاعلات بدون مذيب (Solvent-Free Reactions):** في هذه التقنية، يتم إجراء التفاعلات الكيميائية بدون استخدام أي مذيب، مما يقلل من التلوث ويُحسن كفاءة العملية، و تُعد هذه التفاعلات أكثر استدامة لأنها تقلل من الحاجة لاستخدام المذيبات الضارة أو التخلص منها.

مميزات التقنيات الكيميائية الخضراء

- **الحد من التلوث والنفايات:** تسهم هذه التقنيات في تقليل إنتاج النفايات الكيميائية وتقليل التلوث البيئي، مما يحسن من جودة الهواء والماء ويقلل من التأثيرات الضارة على صحة الإنسان.
- **تحسين كفاءة التفاعلات:** بفضل استخدام المحفزات الفعالة والظروف التفاعلية المحسنة، تُساهم هذه التقنيات في زيادة كفاءة التفاعلات الكيميائية وتقليل الاستهلاك الكلي للطاقة والمواد الخام.
- **تقليل استخدام المواد السامة:** من خلال الاعتماد على المذيبات الصديقة للبيئة والمواد الخام المتجددة، تُساهم التقنيات الكيميائية الخضراء في تقليل الاعتماد على المواد الضارة وتقليل مخاطر التلوث البيئي.
- **تشجيع استخدام الموارد المتجددة:** تتيح هذه التقنيات استخدام المواد الخام المتجددة والمستدامة في الصناعات الكيميائية، مما يُساهم في تقليل الاعتماد على المصادر غير المتجددة مثل النفط والغاز.

التطورات الحديثة في التقنيات الكيميائية الخضراء

- **التقنيات النانوية الخضراء:** يجري تطوير تقنيات نانوية خضراء لتحضير المواد النانوية باستخدام طرق مستدامة تعتمد على المذيبات الطبيعية أو المحفزات الحيوية، مما يُعزز من فعالية وخصائص المواد مع الحفاظ على البيئة.
- **المحفزات الفعالة:** تُعد المحفزات الهجينة والعضوية المعدنية تطورًا حديثًا، حيث يتم تصميمها لتحسين كفاءة التفاعلات وتقليل الحاجة للطاقة والمذيبات السامة.

العضوية المعدنية

• **الاقتصاد الدائري:** تُعد إعادة التدوير وإعادة الاستخدام أحد التطورات المهمة، حيث يتم استخدام المخلفات الصناعية والنفايات الكيميائية كمصادر للمواد الخام، مما يعزز من الاستدامة ويقلل من استخدام المواد الجديدة.

تمثل التقنيات الكيميائية الخضراء ثورة في مجال الكيمياء الصناعية، حيث تسعى لتعزيز الاستدامة وتقليل التأثيرات السلبية على البيئة. من خلال اتباع مبادئ الكيمياء الخضراء وتطوير تقنيات جديدة، يمكن تحسين كفاءة العمليات الكيميائية وتطوير منتجات صديقة للبيئة وآمنة للإنسان، ورغم التحديات التي تواجه هذه التقنيات، فإنها تُعد خطوة مهمة نحو تحقيق التوازن بين التطور الصناعي والحفاظ على البيئة، مما يجعلها ضرورة ملحة في عالمنا اليوم.

II. 3. دراسة كرونولوجية عن تحسين كفاءة تحضير الجسيمات النانوية من ZnO

بدأت دراسة جسيمات أكسيد الزنك النانوية بشكل جدي في أوائل التسعينيات، وشهدت تطوراً ملحوظاً على مدار العقود الثلاثة الماضية. في الفترة من 1990 إلى 2000، تم إحراز تقدم كبير في طرق تحضير هذه الجسيمات النانوية وفهم خصائصها الأساسية.

في عام 1990، نجح Bahnemann وزملاؤه في تحضير أول جسيمات ZnO نانوية باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي، هذا الإنجاز فتح الباب أمام دراسة هذه المادة على المستوى النانوي وإمكانية استغلال خصائصها الفريدة [52].

بعد ذلك بعام في عام 1991، طور Spanhel و Anderson طريقة غروي - هلام مبتكرة لتحضير جسيمات ZnO النانوية بأحجام تتراوح بين 3-6 نانومتر، هذه الطريقة أتاحت إمكانية التحكم الدقيق في حجم الجسيمات، مما فتح المجال أمام تطبيقات جديدة تعتمد على الخصائص الكمومية لهذه الجسيمات الصغيرة جداً [53].

مع نهاية العقد، في عام 1997، حقق Meulenkamp إنجازاً مهماً بنجاحه في تحضير جسيمات ZnO بحجم 2 نانومتر فقط باستخدام طريقة التحلل الحراري، هذا التقدم في تقليص حجم الجسيمات أدى إلى ظهور خصائص جديدة وفريدة لأكسيد الزنك على المستوى النانوي، مثل زيادة المساحة السطحية النشطة وتغير في الخصائص الضوئية والإلكترونية [53].

العضوية المعدنية

في العقد التالي (2001-2010)، شهد المجال تطورات مهمة في تقنيات تصنيع جسيمات ZnO النانوية وفهم خصائصها بشكل أعمق.

في عام 2002، قدم Wang وفريقه طريقة النمو البخاري-سائل-صلب لتصنيع أسلاك ZnO النانوية، هذه الطريقة فتحت المجال أمام إنتاج هياكل نانوية أحادية البعد بخصائص فريدة، مما وسع نطاق التطبيقات الممكنة لـ ZnO في مجالات مثل الإلكترونيات والحساسات [54].

في عام 2004، طور Pacholski وزملاؤه طريقة الترسيب الكيميائي المائي لإنتاج قضبان ZnO النانوية بأطوال يمكن التحكم بها بدقة، هذه الطريقة أتاحت إمكانية تصنيع هياكل نانوية منظمة ومتجانسة، مما عزز من إمكانيات استخدام ZnO في تطبيقات الخلايا الشمسية والحساسات الغازية [55].

في عام 2007، نشر Klingshirn وآخرون مراجعة شاملة عن خصائص وتطبيقات ZnO النانوي، هذه المراجعة ساهمت في توحيد المعرفة المتراكمة حول هذه المادة وتوجيه الأبحاث المستقبلية نحو المجالات الأكثر واعدة [56].

خلال الفترة من 2011 إلى 2020، شهد مجال تحضير جسيمات ZnO النانوية اتجاهاً متزايداً نحو الطرق الخضراء والصديقة للبيئة.

ففي عام 2013، قدم Akhtar وزملاؤه طريقة التخليق الأخضر باستخدام مستخلص أوراق الشاي لتحضير جسيمات ZnO النانوية، هذا البحث فتح الباب أمام استخدام المستخلصات النباتية كبداائل آمنة وفعالة للمواد الكيميائية التقليدية في تحضير المواد النانوية [57].

في عام 2015، طور Suntako وفريقه طريقة هجينة تجمع بين الترسيب الكيميائي والمعالجة بالميكروويف لإنتاج جسيمات ZnO نانوية عالية النقاء، هذه الطريقة المبتكرة جمعت بين مزايا الطرق التقليدية وتقنيات المعالجة الحديثة لتحقيق نتائج متميزة من حيث النقاوة والتجانس في الحجم والشكل [58].

في عام 2018، نجح Jiang وزملاؤه في تحضير جسيمات ZnO نانوية مسامية باستخدام قوالب من السيليكا، هذا التقدم في زيادة المسامية أدى إلى تحسين كبير في المساحة السطحية النشطة للجسيمات، مما عزز من كفاءتها في تطبيقات مثل التحفيز الضوئي ومعالجة المياه في السنوات الأخيرة، استمر التقدم في مجال تحضير جسيمات ZnO النانوية مع تركيز متزايد على تحسين الخصائص السطحية والمسامية وتطوير طرق تحضير أكثر استدامة [59].

العضوية المعدنية

في عام 2021 ، طور Sharma وزملاؤه طريقة تخليق أخضر باستخدام مستخلص قشر البرتقال، محققين جسيمات بحجم 22 نانومتر وخصائص مضادة للبكتيريا ممتازة ، هذا البحث يؤكد على الاتجاه المتزايد نحو استخدام الموارد الطبيعية والنفائات الزراعية في تحضير المواد النانوية، مما يساهم في تحقيق الاستدامة في مجال تكنولوجيا النانو[60].

في عام 2022، قدم Zhang وفريقه طريقة جديدة لتحضير أغشية ZnO نانوية رقيقة باستخدام الترسيب بالليزر النبضي، محققين تحكماً دقيقاً في السمك والبنية البلورية، هذه التقنية المتقدمة تفتح آفاقاً جديدة لتطبيقات ZnO في مجال الإلكترونيات الدقيقة والأجهزة الضوئية، حيث يمكن التحكم بدقة في خصائص الأغشية النانوية المنتجة[61].

هذه الدراسة الكرونولوجية توضح التطور المستمر والمتسارع في طرق تحضير جسيمات ZnO النانوية على مدار الثلاثين عاماً الماضية. ويظهر بوضوح الاتجاه المتزايد نحو الطرق الخضراء والصدقية للبيئة في السنوات الأخيرة، مع التركيز على تحسين الخصائص السطحية والمسامية لزيادة كفاءة الجسيمات في التطبيقات المختلفة، و هذا التقدم المستمر في تقنيات التحضير وفهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لجسيمات ZnO النانوية قد فتح المجال أمام تطبيقات واعدة في مجالات متنوعة. فعلى سبيل المثال، تم استخدام هذه الجسيمات في تطوير خلايا شمسية ذات كفاءة عالية، وحساسات غازية فائقة الحساسية، ومواد مضادة للبكتيريا في التطبيقات الطبية. كما أظهرت هذه الجسيمات إمكانات كبيرة في مجال معالجة المياه، حيث تم استخدامها كعوامل محفزة ضوئية فعالة في تحليل الملوثات العضوية.

في المستقبل، من المتوقع أن تستمر الأبحاث في تطوير طرق جديدة ومبتكرة لتحضير جسيمات ZnO النانوية، مع التركيز على تحسين الاستدامة وزيادة الكفاءة، كما سيتم التركيز على فهم أعمق للعلاقة بين بنية هذه الجسيمات وخصائصها، مما سيفتح المجال أمام تصميم مواد نانوية ذات خصائص محددة لتطبيقات معينة.

II. 4. تطبيقات أكسيد الزنك النانوي وتطوره في الأبحاث

العضوية المعدنية

تطبيقات ZnO النانوي في التحفيز الضوئي لتكسير الملوثات العضوية

شهد مجال استخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) في التحفيز الضوئي وتكسير الملوثات العضوية تطوراً كبيراً على مدار العقدين الماضيين، مع تحقيق إنجازات مهمة في تحسين كفاءة هذه الجسيمات وتوسيع نطاق تطبيقاتها في معالجة المياه والهواء الملوث.

في أوائل العقد الأول من القرن الحادي والعشرين، ركزت الأبحاث على فهم الآليات الأساسية للتحفيز الضوئي باستخدام ZnO وتحسين خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

في عام 2002، قام فريق بحثي بقيادة Li بدراسة تأثير حجم الجسيمات على النشاط التحفيزي الضوئي لـ ZnO وجدوا أن الجسيمات ذات الحجم الأصغر (حوالي 20 نانومتر) كانت أكثر فعالية في تحليل الملوثات العضوية بسبب زيادة المساحة السطحية النشطة [62].

في عام 2003، أجرى Sakthivel وزملاؤه دراسة مقارنة بين ZnO و TiO₂ في تحليل الملوثات العضوية تحت أشعة الشمس [63].

أظهرت النتائج أن ZnO كان أكثر فعالية في تحليل بعض الصبغات العضوية، مما فتح الباب لاستخدامه كبديل فعال وأرخص في تطبيقات معالجة المياه، هذه الدراسة حفزت المزيد من الأبحاث حول تحسين خصائص ZnO للتطبيقات البيئية، مع تقدم تقنيات تصنيع النانو، بدأ الباحثون في استكشاف هياكل نانوية أكثر تعقيداً من ZnO في عام 2007، نجح Wang وفريقه في تصنيع أسلاك نانوية من ZnO وأظهروا كفاءتها العالية في تحليل الملوثات العضوية تحت الأشعة فوق البنفسجية، هذه الهياكل الأحادية البعد وفرت مساحة سطحية أكبر ونقل أفضل للشحنات، مما أدى إلى تحسين كبير في النشاط التحفيزي.

في عام 2006، قدم Dutta و Ullah طريقة مبتكرة لتحضير جسيمات ZnO نانوية ذات مساحة سطحية عالية باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي، هذه الجسيمات أظهرت نشاطاً تحفيزياً ضوئياً ممتازاً في تكسير الفينول، وهو ملوث عضوي شائع في المياه الصناعية، أهمية هذا البحث تكمن في تقديمه لطريقة بسيطة وفعالة لإنتاج محفزات ZnO عالية الأداء [64].

في السنوات الأخيرة، شهد مجال استخدام جسيمات ZnO النانوية في معالجة المياه تطورات ملحوظة تتجاوز مجرد إزالة الملوثات العضوية والمعدنية، أحد الاتجاهات الحديثة يشمل استخدام هذه الجسيمات في الكشف عن الملوثات

العضوية المعدنية

بالإضافة إلى إزالتها، ففي دراسة نُشرت عام 2022، طور الباحث Jiang وزملاؤه مستشعرات نانوية تعتمد على ZnO، قادرة على الكشف عن تراكيز منخفضة جدًا من المعادن الثقيلة في المياه، مع إمكانية إرسال البيانات لاسلكيًا إلى أنظمة المراقبة [65].

تحدٍ آخر تم التعامل معه مؤخرًا هو مشكلة تكتل الجسيمات النانوية وصعوبة استردادها بعد عمليات المعالجة. وللتغلب على هذه المشكلة، قام الباحث Liu وفريقه في عام 2023 بتطوير جسيمات ZnO نانوية مغناطيسية عبر دمجها مع أكسيد الحديد، وقد حافظت هذه الجسيمات المهجنة على الكفاءة العالية لـ ZnO في إزالة الملوثات، مع إمكانية استردادها بسهولة باستخدام مجال مغناطيسي بسيط [66].

اتجاه بحثي واعد آخر يتمثل في استخدام ZnO في أنظمة المعالجة المتكاملة. ففي دراسة نُشرت عام 2024، قام الباحث Chen وزملاؤه بتطوير نظام معالجة ثلاثي المراحل يجمع بين التحفيز الضوئي باستخدام ZnO، والترشيح الغشائي، والتطهير بالأشعة فوق البنفسجية. وقد أظهر هذا النظام كفاءة عالية في إزالة مجموعة واسعة من الملوثات، بما في ذلك البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية [67].

عسر الماء الناتج عن أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) يمثل مشكلة شائعة تؤثر على جودة المياه في مناطق عديدة حول العالم، يحدث هذا العسر عندما تذوب المعادن مثل الحجر الجيري والدولوميت في المياه الجوفية، مما يزيد من تركيز أيونات الكالسيوم، ينتج عن ذلك مشاكل عديدة، مثل تكوين الرواسب الكلسية في الأنابيب والأجهزة المنزلية، وانخفاض فعالية الصابون والمنظفات، بالإضافة إلى تغيير طعم الماء.

في السنوات الأخيرة، تركزت الأبحاث على استخدام المواد النانوية لمعالجة عسر الماء، نظرًا لخصائصها الفريدة مثل مساحة السطح الكبيرة ونشاطها الكيميائي العالي. من بين هذه المواد النانوية، تم استخدام جسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية (Al_2O_3) بنجاح في إزالة أيونات الكالسيوم من المياه العسرة، حيث أظهرت قدرة امتزاز عالية وإمكانية إعادة استخدامها لعدة دورات. كما تم استكشاف استخدام جسيمات السيليكا النانوية المعدلة سطحيًا، والتي أثبتت فعالية في إزالة أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم من المياه العسرة [68].

ومع ذلك، فإن استخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) في معالجة عسر الماء الناتج عن أيونات الكالسيوم لم يكن موضوعًا للبحث بشكل مكثف حتى الآن، هذا يشير إلى وجود فجوة بحثية مهمة في هذا المجال،

العضوية المعدنية

رغم أن ZnO NPs قد تم دراستها على نطاق واسع لتطبيقات أخرى في معالجة المياه، مثل إزالة الملوثات العضوية والمعادن الثقيلة. لكن، لم تتم دراسة قدرة هذه الجسيمات على إزالة أيونات الكالسيوم بشكل مباشر وبالتفصيل. يمكن أن يكون لاستخدام ZnO NPs العديد من الفوائد المحتملة في معالجة عسر الماء، هذه الجسيمات تتميز بمساحة سطحية كبيرة ونشاط كيميائي قوي، مما قد يجعلها فعالة في امتزاز أيونات الكالسيوم، بالإضافة إلى ذلك، تمتاز ZnO بخصائص مضادة للبكتيريا، مما قد يضيف فائدة إضافية لتنقية المياه، خصوصاً في التطبيقات التي تتطلب تنقية دقيقة وآمنة من الملوثات.

تشير الدراسات المستقبلية إلى ضرورة استكشاف قدرة ZnO NPs على إزالة أيونات الكالسيوم بشكل أكثر شمولية، و يتطلب ذلك تقييم كفاءة الامتزاز لهذه الجسيمات، ودراسة آليات التفاعل بينها وبين أيونات الكالسيوم، وكذلك تحسين خصائص السطح من أجل زيادة الكفاءة، و علاوة على ذلك، يمكن دمج ZnO NPs مع مواد أخرى لتطوير أنظمة معالجة مياه أكثر تطوراً وكفاءة.

II. 5. تاريخ الهياكل العضوية المعدنية (MOFs)

الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) هي مواد بلورية مسامية تتكون من عقد معدنية (أيونات معدنية أو عنقايد) مرتبطة بجزيئات عضوية تعمل كجسور، مما يؤدي إلى تكوين هياكل ثلاثية الأبعاد مسامية. تاريخ الهياكل العضوية المعدنية غني بالتطورات العلمية التي ساهمت في تحسين خواصها وتوسيع تطبيقاتها في العديد من المجالات مثل تخزين الغاز، التحفيز، الفصل، وتنقية المياه. فيما يلي دراسة تاريخية لتطور الهياكل العضوية المعدنية عبر العقود، مسلطة الضوء على الإنجازات العلمية البارزة [69].

البدايات المبكرة (السبعينيات والثمانينيات)

على الرغم من أن فكرة الهياكل العضوية المعدنية كانت قيد الاستكشاف منذ السبعينيات والثمانينيات، فإن الأبحاث في ذلك الوقت كانت تركز بشكل أساسي على المجمعات التناسقية البسيطة التي لم تكن بالضرورة منظمة بطريقة ثلاثية الأبعاد أو مسامية بما يكفي للاستخدام العملي في التطبيقات الصناعية. خلال هذه الفترة، كان الهدف هو تطوير مركبات تناسقية مستقرة يمكن أن ترتبط من خلالها الجزيئات العضوية مع الأيونات المعدنية لتشكيل هياكل شبكية، ولكن دون التحكم الكافي في المسامية أو البنية البلورية.

الفصل الثاني: أهم الدراسات في تحضير الجزيئات النانوية من أكسيد الزنك وتطبيقاتها في الهياكل

العضوية المعدنية

ومع ذلك، كانت هذه الأبحاث بمثابة الأساس النظري والتجريبي لتطوير الهياكل العضوية المعدنية المعقدة في العقود اللاحقة. وقد كانت مفاهيم مثل التناسق بين الأيونات المعدنية والمركبات العضوية مفهومة، لكن القدرة على التحكم في المسامية والهيكلية الدقيقة لم تكن قد تحققت بعد.

التسعينيات: نقطة التحول

كانت التسعينيات بمثابة نقطة تحول رئيسية في تاريخ MOFs في عام 1995، قام البروفيسور عمر ياغي (صورة 11)، الذي يعتبر أحد الرواد في هذا المجال، بنشر ورقة بحثية تصف أول هيكل عضوي معدني يتمتع بمسامية منظمة، مما وضع الأساس للبحث المستقبلي في تصميم الهياكل ذات المسامية العالية [70]، كان هذا العمل نقطة انطلاق لفهم كيفية استخدام أيونات المعادن مثل الزنك والنحاس وربطها بجزيئات عضوية مثل حمض البنزينيك لتكوين هياكل صلبة ومستقرة.



صورة 11: صورة البروفيسور عمر ياغي صاحب فكرة الهياكل المعدنية العضوية.

ومن أهم الإنجازات في هذا العقد كان تطوير الهياكل العضوية المعدنية مثل MOF-5، وهو هيكل يعتمد على الزنك وحمض التيريفثاليك. يتميز MOF-5 بمساميته العالية وبنيته البلورية المستقرة، مما جعله مرجعاً في الأبحاث التالية وأثبت إمكانية التحكم في مسامية المواد العضوية المعدنية على نحو فعال.

العقد الأول من الألفية الجديدة (2000-2010): توسيع التنوع والتطبيقات

العضوية المعدنية

خلال العقد الأول من الألفية الجديدة، حدثت طفرة في البحث عن الهياكل العضوية المعدنية، حيث تركزت الجهود على تنوع المعادن والمركبات العضوية المستخدمة في التوليف، مما أتاح إنشاء مجموعة واسعة من الهياكل ذات خصائص متنوعة. بالإضافة إلى الزنك، استُخدمت معادن أخرى مثل الألومنيوم، الكروم، والنحاس، حيث ساهم كل منها في تكوين هياكل فريدة.

ومن أبرز الأمثلة على الهياكل التي طُوّرت في هذه الفترة:

• MIL-101: طُوّر بواسطة فريق في فرنسا بقيادة جيرارد فيري. استخدم هذا الهيكل معدن الكروم وحقق مسامية وسعة سطحية استثنائية، مما جعله مناسبًا لتطبيقات الامتزاز وتخزين الغاز [71].

• MOF-177 : طُوّر فريق البروفيسور ياغي، وهو هيكل يعتمد على الزنك، ويتميز بمساحة سطحية هائلة تناهز 4500 متر مربع لكل غرام ، مما جعله أحد أفضل المواد لتخزين الهيدروجين [72].

كما شهدت هذه الفترة أيضًا بداية استخدام MOFs في تطبيقات متنوعة مثل التحفيز الضوئي والفصل الكيميائي، حيث تم استغلال المسامات الكبيرة والبنية القابلة للتعديل لتحسين كفاءة هذه العمليات.

مع مطلع العقد الثاني من القرن الحادي والعشرين، توسعت التطبيقات العملية للهياكل العضوية المعدنية لتشمل مجموعة أوسع من المجالات، مثل تخزين الطاقة، الفصل الكيميائي المعقد، وتنقية المياه.

في هذه الفترة، ظهر الاهتمام بتطوير هياكل MOFs ذكية يمكنها التفاعل مع الظروف البيئية المحيطة، مثل درجة الحرارة، الرطوبة، ودرجة الحموضة (pH) ، مما يتيح استخدامها في أنظمة استشعار ومواد هجينة متعددة الوظائف. على سبيل المثال، تم تطوير هياكل MOFs قادرة على الامتصاص الانتقائي لثاني أكسيد الكربون من الغازات الصناعية، مما يشير إلى إمكاناتها في تطبيقات احتجاز الكربون.

كما شهدت هذه الفترة تطورًا في استخدام المحاكاة الحاسوبية وتقنيات التوليف الأوتوماتيكي التي سمحت للباحثين بتصميم مواد MOFs جديدة بشكل أسرع وأكثر كفاءة، ساعدت هذه التقنيات في تحديد الخصائص الهيكلية والكيميائية المثلى للهياكل قبل تنفيذ التجارب العملية، مما قلل من وقت وتكلفة البحث والتطوير [73].

ما بعد 2020، الهياكل النشطة بيولوجيًا والتحفيز الصناعي، بعد عام 2020، استمرت الأبحاث في تطوير هياكل MOFs ذات تطبيقات متقدمة، مثل الهياكل النشطة بيولوجيًا المستخدمة في التحفيز الحيوي ونقل الدواء، ظهر

العضوية المعدنية

جيل جديد من الهياكل المعدلة بوحدة عضوية تسمح بارتباط البروتينات أو الجزيئات الدوائية، مما أتاح استخدامها في التطبيقات الطبية الحيوية مثل العلاج المستهدف أو التصوير الطبي.

كما تم التركيز بشكل متزايد على تطوير هياكل MOFs قادرة على العمل كمحفزات ضوئية لتحليل الملوثات العضوية في المياه أو تحفيز تفاعلات الأكسدة والاختزال في العمليات الصناعية.

أحد الأمثلة البارزة هو تطوير MOFs تحتوي على معادن مثل التيتانيوم، حيث أظهرت قدرة على تحفيز التفاعلات الضوئية، مما يجعلها مواد واعدة في تطبيقات الطاقة النظيفة مثل تحليل المياه لإنتاج الهيدروجين [74].

الأبحاث الحديثة في مجال تطوير واستخدام ZnO النانوي في تحضير MOFs مع روابط عضوية مختلفة

تشهد الأبحاث في مجال تطوير واستخدام أكسيد الزنك النانوي (ZnO) في تصنيع الأطر العضوية المعدنية (MOFs) تقدماً ملحوظاً في السنوات الأخيرة، حيث يُعتبر ZnO النانوي مكوناً أساسياً في صناعة هذه الهياكل بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة. تُسهم هذه الخصائص في تحسين الأداء الوظيفي للـ MOFs، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات متعددة في مجالات الطاقة، البيئة، والصناعة الدوائية.

تتمثل إحدى التطورات البارزة في هذا المجال في استخدام ZnO النانوي كمصدر للزنك في تحضير الأطر العضوية المعدنية Zn-MOFs. تمكن الباحثون من تصنيع هياكل معقدة مثل $ZnO_x-MOF@MnO_2$ باستخدام تقنية الترسيب القلوي، حيث دُمجت جسيمات ثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) مع ZnO-MOF لتعزيز قدرتها على الامتصاص، خصوصاً للسترونسيوم، وهو أحد المعادن الثقيلة التي تتطلب معالجة خاصة، وأظهرت المواد المركبة الناتجة مساحة سطحية تتجاوز $100 \text{ م}^2/\text{غ}$ ، مما يشير إلى خصائص فيزيائية ممتازة تلائم التطبيقات العملية في معالجة المياه الملوثة وإزالة المعادن الثقيلة بكفاءة عالية [75].

تقنيات الخضراء والمستدامة لتحضير Zn-MOFs

مع تزايد الاهتمام بالتقنيات المستدامة والصديقة للبيئة، يتم تطوير طرق جديدة لتحضير Zn-MOFs بطرق خضراء. ومن بين هذه الطرق، التحضير الكهروكيميائي، الذي يُستخدم لإنتاج جسيمات Zn-MOF النانوية بلورية عالية الجودة. ففي إحدى الدراسات، تم استخدام مزيج من DMF وحمض الخليك بنسبة 52:8 تحت ظروف كهروكيميائية تتراوح بين 4 و10 فولت مع زمن تفاعل ساعة واحدة، مما أدى إلى إنتاج جسيمات متعددة الأوجه تتميز بلورية جيدة ومساحة سطحية عالية، كما تُظهر هذه التقنيات كيف يمكن استغلال الظروف المعتدلة

العضوية المعدنية

للحصول على مواد ذات جودة عالية دون الحاجة إلى مذيبات كيميائية ضارة أو درجات حرارة مرتفعة، مما يعزز من استدامة العمليات الصناعية [76].

استخدام روابط عضوية مثل EDTA في تحضير Zn-MOFs

من جهة أخرى، تم استكشاف استخدام EDTA كعامل رابطي في تحضير Zn-MOFs نظرًا لقدرته على تكوين معقدات مستقرة مع أيونات الزنك، وقد نجح الباحثون في تصنيع مركب $Zn_2(EDTA)(H_2O)$ واختباره كمادة إلكترود محتملة في بطاريات أيونات الصوديوم المائية. أظهرت الاختبارات الأولية أن المركب يمتلك خصائص كهروكيميائية جيدة، لكن تم ملاحظة أنه يعاني من تدهور كبير في الأوساط المائية بسبب ذوبانيته العالية. هذا التحدي يُعد حاجزًا أمام استخدامه في الإلكتروليتات المائية، مما يستدعي البحث عن حلول لتثبيت المركب وتعديل بنيته لجعله أكثر مقاومة للتدهور في البيئات الرطبة [77].

تأثير العوامل البيئية والظروف التحضيرية على خصائص Zn-EDTA MOFs

تعتبر دراسة تأثير العوامل البيئية وظروف التحضير أمرًا بالغ الأهمية لضمان استقرار وفعالية Zn-EDTA MOFs أظهرت الأبحاث أن استقرار Zn-EDTA يعتمد بشكل كبير على درجة الحموضة (pH)؛ فعندما تكون درجة الحموضة أقل من 6، يتنافس البروتون مع الزنك على المواقع الرابطة في EDTA، مما يؤدي إلى تقليل الاستقرار، كما يمكن للعناصر الأخرى، مثل Ca^{2+} و Fe^{3+} ، أن تتنافس مع Zn^{2+} على مواقع الارتباط، وهو ما يقلل من فعالية Zn-EDTA كعامل مخصب للزنك في التربة الكلسية، مما يشير إلى الحاجة لتعديل تركيبة المركب وفقًا للظروف البيئية المختلفة [78].

التطبيقات الجديدة Zn-EDTA MOFs

في مجال تخزين الطاقة، تُستخدم معقدات Zn-EDTA كمكونات مستقرة في الإلكتروليتات لبطاريات الزنك-أيون المائية، وأثبتت الأبحاث أن إضافة Zn-EDTA للإلكتروليت يمكن أن يحسن من عكسية عملية ترسيب وتجريد الزنك، وهو ما يساهم في تقليل تكوين الدندريت الذي يحد من كفاءة البطاريات ويقلل من عمرها الافتراضي، كما تم استكشاف Zn-EDTA في بطاريات الزنك-الهواء، حيث أظهرت هذه المعقدات قدرة على تحقيق استقرار كيميائي وحراري جيد، إلى جانب إمكانية تحسين السعة التخزينية، ما يعزز من كفاءة أجهزة تخزين الطاقة الصديقة للبيئة [79, 80].

العضوية المعدنية

في التطبيقات الطبية ، تم استخدام Zn-EDTA في تطوير أطر عضوية معدنية (MOFs) تحمل أدوية بفعالية أكبر. من خلال تعديل المواد باستخدام بوليمرات ذكية مثل البلورونيك ، تم تصميم MOFs تستطيع إطلاق الغاز الطبي مثل ثاني أكسيد الكربون أو أكسيد النيتروجين بشكل محكوم ، مما يعزز من كفاءة العلاج.

كما أظهرت MOFs المحضرة خصائص توافق حيوي جيدة وحجم جسيمات مناسب، يجعلها مناسبة لتوصيل الأدوية والغازات الناقلة في العلاج المستهدف للأمراض المختلفة [81].

تم أيضًا تطوير مواد نانوية مضادة للبكتيريا تعتمد على Zn-MOFs على سبيل المثال، تصنيع مركب

MIL-101 (Fe)@ZnO باستخدام التخليق الحراري المائي أسفر عن دمج أيونات الزنك في الشبكة البلورية لمركب MIL-101(Fe) ، مما أدى إلى تكوين بنية ثنائية المعدن Fe-Zn أظهرت هذه المادة فعالية كبيرة في مكافحة مجموعة واسعة من البكتيريا، بفضل التفاعل الفعال بين الأيونات المعدنية والمكونات البيولوجية ، وهو ما يفتح المجال لاستخدام هذه المواد في تطبيقات مكافحة العدوى في المجال الطبي [82].

الإطار العملي والتجريبي

الفصل الثالث

تحضير جسيمات أكسيد الزنك

النانوية ZnONPs وتطبيقاتها على

نزع أيونات الكالسيوم من الماء

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات الكالسيوم من الماء

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات الكالسيوم من الماء

1.III. مقدمة

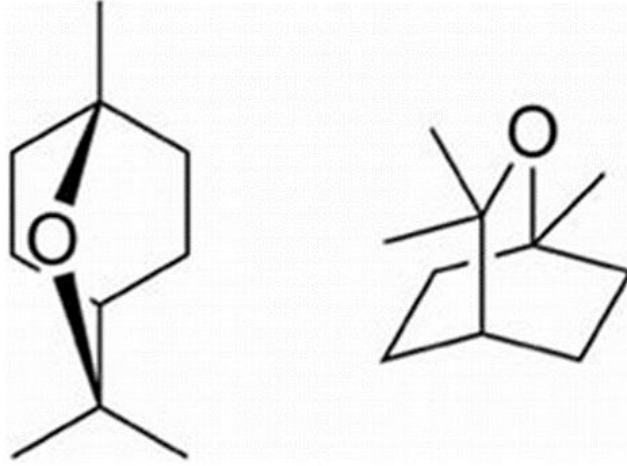
في الجزائر، يتم زراعة مجموعة متنوعة من أنواع شجرة الكاليتوس، بما في ذلك E. Gigantea و E. bicostata و E. intertexta و E. obliqua و E. pauciflora و E. tereticornis و أشهرها Eucalyptus globulus، بكميات كبيرة في منطقة وادي سوف الواقعة في جنوب شرق البلاد، و الهدف من هذه الزراعة هو إدارة موارد المياه الجوفية بفعالية، وتُعرف هذه الأنواع المختلفة من الكاليتوس بإنتاج زيوت أساسية غنية بالمونوتربينات المؤكسدة، بنسبة تتراوح بين 25.3% و 91.4%، حيث يُعد الأوكاليبتول (1,8-cineole) المركب الأساسي فيها، كما أشار إلى ذلك Polito وآخرون في عام 2022.

بالنسبة لشجرة Eucalyptus globulus، يحتوي الزيت الأساسي المستخلص منها بشكل رئيسي على مركبات مونوتربين مثل 1,8-cineole و p-cimene و α -pinene و α -limonene، حيث تصل نسبتها إلى 99.2% [83]، وتوجد مركبات طيارة أخرى في أوراق وأغصان هذه الأنواع من الكاليتوس، وتشمل s- α -gurjunene و pipertone و globulol و citronellal و pinene و aromadendrene و allo-aromadendrene و 4-ol و terpinen-4-ol بأنواعها α و s و γ ، وذلك كما ورد في تقرير Surbhi وآخرون في عام 2023 [84].

يعتبر 1,8-cineole المعروف أيضًا باسم الأوكاليبتول (صورة 12)، مركبًا عضويًا متعدد الاستخدامات، حيث يتميز برائحة منعشة تشبه النعناع، مما يجعله مكونًا رئيسيًا في النكهات المستخدمة في المنتجات الغذائية مثل الحلويات والعلكة [85].

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء



صورة 12: التركيبة الكيميائية للأوكالبيتول.

أجرى عبد العزيز قادري وآخرون دراسة لتقييم مدى صلاحية المياه الجوفية للاستخدام الزراعي في منطقة وادي ريغ الواقعة في جنوب شرق الجزائر، وهي منطقة تعتمد بشكل كبير على المياه الجوفية كمصدر رئيسي للري، أظهرت النتائج أن المياه الجوفية قد تكون مناسبة للري في التربة ذات النفاذية العالية والتي تزرع فيها المحاصيل المتحملة للأملح. ومع ذلك، توصي الدراسة بالمراقبة المستمرة لجودة المياه وتطبيق أنظمة صرف ملائمة لمنع تراكم الأملاح على المدى الطويل.

كما أشارت الدراسة إلى مشكلة رئيسية تتمثل في ارتفاع تركيزات أيونات الكلوريد في المياه، حيث بلغت في المتوسط 1234.23 ملغم/لتر، ومستويات البيكربونات التي تتراوح بين 83 إلى 238 ملغم/لتر. هذا المستوى العالي من التمعدين يجعل المياه غير مناسبة لري المحاصيل الحساسة للأملح، مما يزيد من مخاوف تأثير الملوحة على التربة والزراعة في المنطقة [86].

هذا الفصل يركز على التحضير الأخضر للجسيمات النانوية من أكسيد الزنك (ZnO NPs) باستخدام مستخلص أوراق الكاليتوس كعامل مختزل ومثبت للجسيمات. خضعت الجسيمات النانوية المحضرة لتحليل بواسطة تقنيات متعددة، بما في ذلك حيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وأطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).

تمت دراسة فعالية الجسيمات النانوية المحضرة في إزالة أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) من عينات المياه.

III. 2. 1 استخلاص مستخلص أوراق الكاليتوس

تبدأ عملية التحضير بجمع أوراق الكاليتوس الطازجة من الأشجار السليمة المنتشرة في منطقة الوادي الواقعة في جنوب شرق الجزائر، هذا الاختيار الدقيق للأوراق يعتمد على مجموعة من المعايير لضمان جودتها وكفاءتها في عملية الاستخراج، يتم جمع الأوراق يدويًا لتجنب تلفها أو التأثير على خصائصها الطبيعية ، بعد الجمع، يتم نقل الأوراق إلى المختبر لتحضيرها للعملية التالية.

الخطوة الأولى: تنظيف وتجفيف الأوراق

بعد جمع الأوراق، يتم غسلها بعناية باستخدام الماء النظيف لإزالة الشوائب السطحية مثل الأتربة أو العوالق الدقيقة التي قد تؤثر على نقاء المستخلص النهائي، يُعد تنظيف الأوراق خطوة أساسية لضمان عدم وجود ملوثات تؤثر على فعالية المستخلص، بعد الغسيل، تُترك الأوراق لتجف في الهواء الطبيعي على أسطح نظيفة ، ويستمر التجفيف حتى تصبح الأوراق هشة وجاهزة للطحن، الجفاف الطبيعي يساعد في الحفاظ على التركيب الكيميائي للأوراق من التغيرات التي قد تحدث بسبب التجفيف الحراري أو الاصطناعي.

الخطوة الثانية: طحن الأوراق

بمجرد جفاف الأوراق تمامًا ، يتم طحنها إلى مسحوق ناعم ، هذه الخطوة ضرورية لزيادة مساحة السطح المتاحة لاستخراج المركبات الفعالة بشكل أكثر كفاءة ، كلما كانت الجسيمات الناتجة عن الطحن أصغر، زادت فاعلية الاستخراج ، حيث يمكن للمذيب أن يتغلغل بسهولة في كل جزء من أجزاء الأوراق لتحرير المركبات المفيدة.

الخطوة الثالثة: استخلاص المركبات

يتم تسخين مسحوق الأوراق في ماء مقطر عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 5 ساعات ، هذه الخطوة تُعد حاسمة لاستخراج المركبات العضوية الفعالة من الأوراق ، الحرارة تحفز انطلاق المواد الكيميائية النشطة من الأوراق وتُسهل ذوبانها في الماء المقطر، وتعتمد درجة الحرارة ومدة التسخين على الدراسات السابقة حول الكفاءة المثلى لاستخراج الزيوت الأساسية والمواد الفعالة من أوراق الكاليتوس، حيث تساهم الحرارة في تكسير الجدران الخلوية للأوراق وإطلاق المركبات مثل الأوكاليتول.

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقاتها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

الخطوة الرابعة: تصفية الخليط وتخزين المستخلص

بعد انتهاء عملية التسخين ، يتم تصفية الخليط لفصل السائل المستخلص عن البقايا الصلبة، و يتم استخدام مصافٍ دقيقة لضمان الحصول على مستخلص نقي وخالٍ من الجسيمات الصلبة ، يتم بعد ذلك نقل المستخلص السائل إلى حاويات محكمة الإغلاق لضمان الحفاظ على جودته وحمايته من التأكسد أو التلوث، يُعد تخزين المستخلص في ظروف محكمة خطوة مهمة للحفاظ على فعاليته لأطول فترة ممكنة ، حيث يمكن استخدامه لاحقاً في تطبيقات مختلفة مثل تصنيع الجسيمات النانوية أو للاستخدامات الطبية والصناعية.

III. 2.2. تحضير ZnO NPs

بعد تحضير مستخلص أوراق الكاليتوس، يتم البدء في الخطوة التالية من العملية وهي إذابة ثنائي هيدرات خلات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) في المستخلص الذي تم تحضيره مسبقاً، الهدف من هذه الخطوة هو الحصول على محلول متجانس بتركيز محدد ، وفي هذه الحالة تم تحديد تركيز المحلول ليكون 0.1 مولاري ، يمثل هذا التركيز المستوى المثالي لضمان إذابة الخلات بالكامل في مستخلص الكاليتوس، مما يساعد على تحضير الجسيمات النانوية لاحقاً بشكل فعال.

III. 3.2. تحضير المحلول:

عند إذابة خلات الزنك في مستخلص الكاليتوس، يتم الاستفادة من المركبات الفعالة الموجودة في المستخلص التي تعمل كعوامل مخفضة ومواد مثبتة للجسيمات النانوية، هذه المركبات تعمل على تقليل أكسيد الزنك أثناء عملية التفاعل، مما يؤدي إلى تكوين جسيمات نانوية بأحجام صغيرة ومتجانسة، إن استخدام مستخلص نباتي طبيعي يقلل من الحاجة إلى مواد كيميائية ضارة، ويعد مثلاً على التحضير الأخضر للجسيمات النانوية، وهي عملية تحظى باهتمام واسع في الأبحاث البيئية والمستدامة.

III. 4.2. بدء عملية غروي - هلام (Sol-Gel) :

بعد الحصول على المحلول المتجانس، يتم إضافة الأمونيا كمادة للتحليل المائي (hydrolyzing agent) تتم هذه الإضافة تدريجياً وبشكل بطيء ، وذلك لضمان التحكم في سرعة التفاعل وتحقيق الاستقرار في النظام الكيميائي، بالإضافة البطيئة تُجنب التفاعلات السريعة وغير المتجانسة ، التي قد تؤدي إلى تكوين جسيمات بأحجام

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

غير متناسقة أو بنية غير مستقرة ، يعتبر التحكم في سرعة التفاعل أمرًا بالغ الأهمية عند تحضير المواد النانوية ، حيث تساهم التفاعلات البطيئة في إنتاج جسيمات مستقرة وذات بلورات عالية الجودة.

III. 5.2. تفاعلات التحلل المائي والتكثيف:

تؤدي إضافة الأمونيا إلى بدء تفاعلات التحلل المائي التي تفكك أيونات الزنك من المركب العضوي وتسمح بتكوين أكسيد الزنك ، في هذه المرحلة ، يتفاعل الماء مع الأيونات المذابة ، مما يؤدي إلى تشكيل روابط جديدة بين الزنك والأكسجين ، ومن ثم يبدأ التكثيف (Condensation) لتكوين شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد تشبه الهلام، وتعتبر هذه الشبكة الناتجة خطوة وسيطة في تكوين الجسيمات النانوية ، حيث تشكل إطارًا تستند إليه الجسيمات أثناء تكوينها.

III. 6.2. تعزيز تكوين الجسيمات النانوية:

يتم بعد ذلك ترك الهلام الناتج ليتماسك و يتصلب في درجة حرارة حوالي 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ، خلال هذه الفترة ، تحدث المزيد من تفاعلات التكثيف داخل الهلام ، مما يعزز تكوين الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك داخل هذه المصفوفة ، تعتبر هذه الخطوة حاسمة في تحقيق بلورة الجسيمات النانوية وتحديد أحجامها، حيث أن التحكم في درجة الحرارة ومدة التماسك يؤثر بشكل مباشر على الخصائص النهائية للمواد المحضرة.

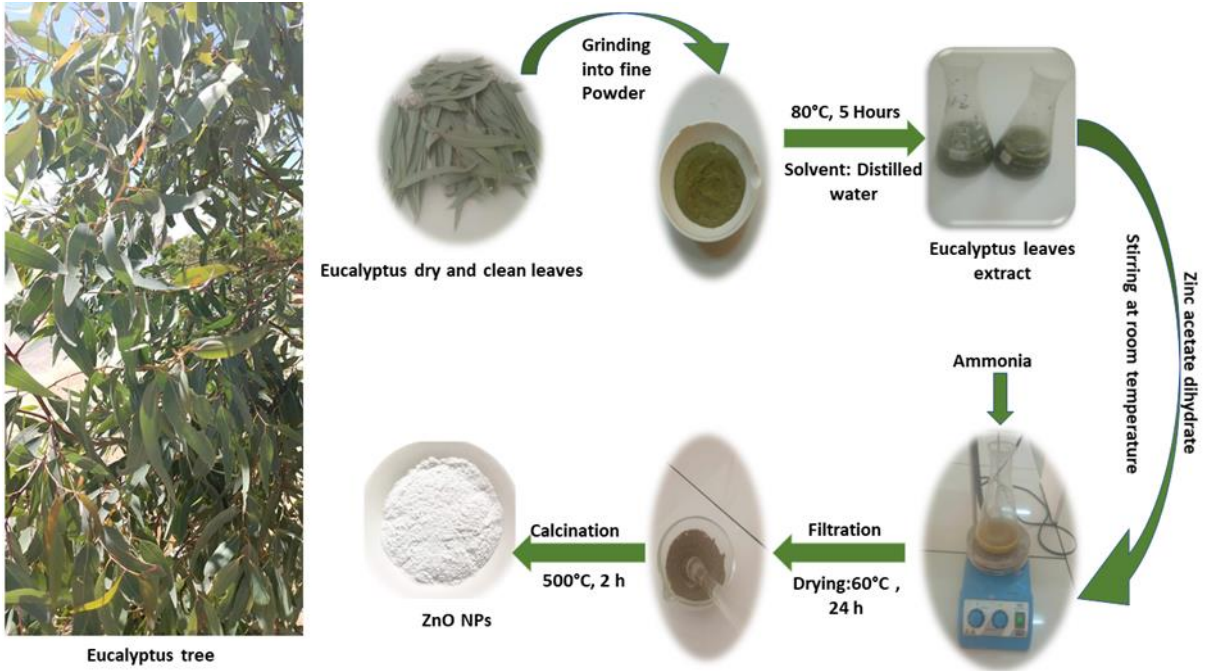
❖ أهمية التحكم في الظروف التفاعلية:

يعد التحكم الدقيق في الظروف التفاعلية (مثل درجة الحرارة ، مدة التفاعل، ومعدل إضافة الأمونيا) أمرًا أساسيًا لتكوين جسيمات نانوية متجانسة ومستقرة ، يجب أن يتم التحكم في هذه العوامل بدقة لتحقيق البلورة المثلى لجسيمات أكسيد الزنك ، مع التأكد من أنها ذات أحجام متساوية وخصائص فيزيائية وكيميائية محسنة.

بعد التقدم في عملية التماسك ، يتم تكليس الهلام في فرن عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين لإزالة البقايا العضوية وتحفيز عملية التبلور، مما يؤدي إلى الحصول على جسيمات أكسيد الزنك النانوية النقية.

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء



الشكل 13: خطوات عملية التخليق الأخضر لجسيمات ZnO النانوية باستخدام مستخلص أوراق الكاليتوس.

III. 7.2. توصيف ZnO NPs

حيود الأشعة السينية هي تقنية رئيسية لدراسة السمات الهيكلية للمساحيق المحضرة ، وخاصة تلك التي تشمل المواد النانوية أو المواد ذات التركيب البلوري الدقيق ، و يعتمد XRD على مبدأ حيود الأشعة السينية ، حيث يتم توجيه أشعة سينية على المادة وتحليل النمط الناتج عن تداخل هذه الأشعة بعد تشتتها على الذرات المكونة للمادة ، و يعطي هذا النمط معلومات قيمة حول التركيب البلوري وحجم البلورات والعيوب الهيكلية في المادة.

تم استخدام جهاز Miniflex 600 ، وهو جهاز حديث ومطور، لإجراء قياسات دقيقة على المساحيق المحضرة. يعتمد هذا الجهاز على مصدر إشعاع Cu-K α الذي يتميز بطول موجة $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ يعتبر هذا الطول الموجي مثاليًا لدراسة المواد البلورية ، حيث يوفر إشعاعًا متجانسًا يمكن من خلاله الحصول على أنماط حيود دقيقة تسهم في تحديد الهيكل البلوري للمادة بشكل موثوق.

تم إجراء مسح حيود الأشعة السينية على مدى 2θ يتراوح بين 20° إلى 80° ، و هذا النطاق يعد شائعًا جدًا في الدراسات البلورية ، حيث يغطي معظم الزوايا التي تظهر فيها قمم الحيود المميزة للمواد الصلبة ، القمم الناتجة عن المسح تُعبر عن تفاعل الأشعة السينية مع الشبكة البلورية للمادة ، ويُمكن من خلال تحليلها الحصول على معلومات

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

دقيقة عن هيكل المادة وحجم بلوراتها، و في حالة المواد النانوية ، يمكن أن تُظهر قمم الحيود انحرافات بسيطة عن تلك الموجودة في المواد البلورية التقليدية ، مما يشير إلى تأثير الحجم النانوي على الخصائص البلورية.

واحدة من أهم المعلومات التي يمكن استخراجها من تحليل XRD هي حجم البلورات، و يتم حساب حجم البلورات من خلال تطبيق معادلة Scherrer ، والتي تربط بين عدة معلمات أساسية:

- زاوية Bragg (θ) وهي الزاوية التي يتم عندها حدوث الحيود للأشعة السينية.
- طول موجة الأشعة السينية (λ) يُحدد بناءً على المصدر المستخدم في هذه الحالة Cu-K α بطول موجة 1.54 Å .
- العرض الكامل عند نصف الارتفاع (FWHM) وهو عرض قمة الحيود عند نصف ارتفاعها الأقصى، ويعكس مدى وضوح القمة.

تُستخدم هذه المعادلة لتقدير حجم البلورات كما يلي [87]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

في هذه المعادلة ، يمثل D حجم البلورات ، و k هو ثابت شكلي يتراوح عادةً بين 0.9 بناءً على شكل البلورات. بينما يُشير β إلى العرض الكامل عند نصف الارتفاع (FWHM)، الذي يعكس مدى تشوه أو تداخل قمم الحيود، مما يُسهّم في تحديد حجم البلورات.

يعتبر قياس حجم البلورات عنصرًا حيويًا في فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، و في حالة المواد النانوية، تكون البلورات ذات الحجم الأصغر أكثر تفاعلية بسبب زيادة نسبة السطح إلى الحجم ، مما يؤثر على الأداء في التطبيقات المختلفة مثل التحفيز أو الامتزاز، ويتيح XRD أيضًا تقييم مستوى التبلور وتحديد ما إذا كانت المادة تحتوي على عيوب أو تشوهات في الشبكة البلورية.

تم استخدام تحليل الأطياف ، المعروف أيضًا باسم تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) ، لتوضيح البنية الجزيئية والمجموعات الوظيفية الموجودة في المادة المحضرة، وتعتبر هذه التقنية واحدة من الأدوات الأكثر أهمية في

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

دراسة التركيبات الكيميائية للمواد ، حيث تعتمد على امتصاص المواد للأشعة تحت الحمراء في نطاقات معينة ، ما يعكس نوعية الروابط الكيميائية والتفاعلات بين الذرات داخل المركب.

تم استخدام جهاز Shimadzu ، وهو جهاز عالي الدقة في تحليل أطيف الأشعة تحت الحمراء ، لفحص المادة المحضرة، و يغطي الجهاز مدى واسعًا من الأطياف يتراوح بين 400 و4000 سم⁻¹ ، وهو نطاق نموذجي يُستخدم لاستكشاف الترددات التي تتفاعل فيها الروابط الكيميائية مع الأشعة تحت الحمراء ، و يشمل هذا النطاق الأطياف المتعلقة بالروابط الكربونية C-H ، C=O ، C-O ، عيم وغيرها من الروابط الهامة مثل N-H و O-H ، ما يسمح بتحديد المجموعات الوظيفية بدقة.

تعكس أطيف FTIR المواقع التي تمتص فيها المادة الأشعة تحت الحمراء ، عندما تتعرض المادة لهذه الأشعة ، تمتص الروابط الكيميائية الطاقة مما يؤدي إلى اهتزازات محددة ، يمكن من خلال تحليل هذه الاهتزازات تحديد المجموعات الوظيفية في الجزيئات، على سبيل المثال [49]:

- الروابط O-H في المركبات العضوية تظهر عادة في نطاق 3200 - 3600 سم⁻¹.
- الروابط C=O تظهر في نطاق 1700 - 1750 سم⁻¹.
- الروابط C-H تظهر في نطاق 2800 - 3000 سم⁻¹.

يساهم تحليل FTIR في فهم تكوين المادة ، مما يتيح الكشف عن وجود مجموعات مثل الهيدروكسيل (OH) ، الكربونيل (C=O) ، والإثيرات (C-O) تُمكن هذه المعلومات العلماء من تحديد كيفية ارتباط الذرات في المادة، وما إذا كانت هناك مجموعات وظيفية نشطة قد تؤثر على سلوك المادة في التطبيقات المختلفة مثل التحفيز أو الامتزاز، في المواد النانوية مثل ZnO NPs ، يكون التحليل الطيفي مفيدًا بشكل خاص لأنه يمكن أن يظهر كيف تم تثبيت الجسيمات وكيفية استقرارها من خلال الروابط الكيميائية على سطح الجسيمات النانوية.

يتيح تحليل FTIR الفهم العميق لكيمياء السطح ، وهو أمر بالغ الأهمية في تطبيقات مثل المواد الحفازة أو معالجة المياه ، و على سبيل المثال، يمكن استخدامه لتحديد مدى نقاء المادة ومدى وجود الشوائب أو الملوثات التي قد تؤثر على الأداء. كما أنه يساعد في فهم كيفية تأثير تقنيات التصنيع المختلفة على البنية الكيميائية والخصائص النهائية للمادة المحضرة.

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

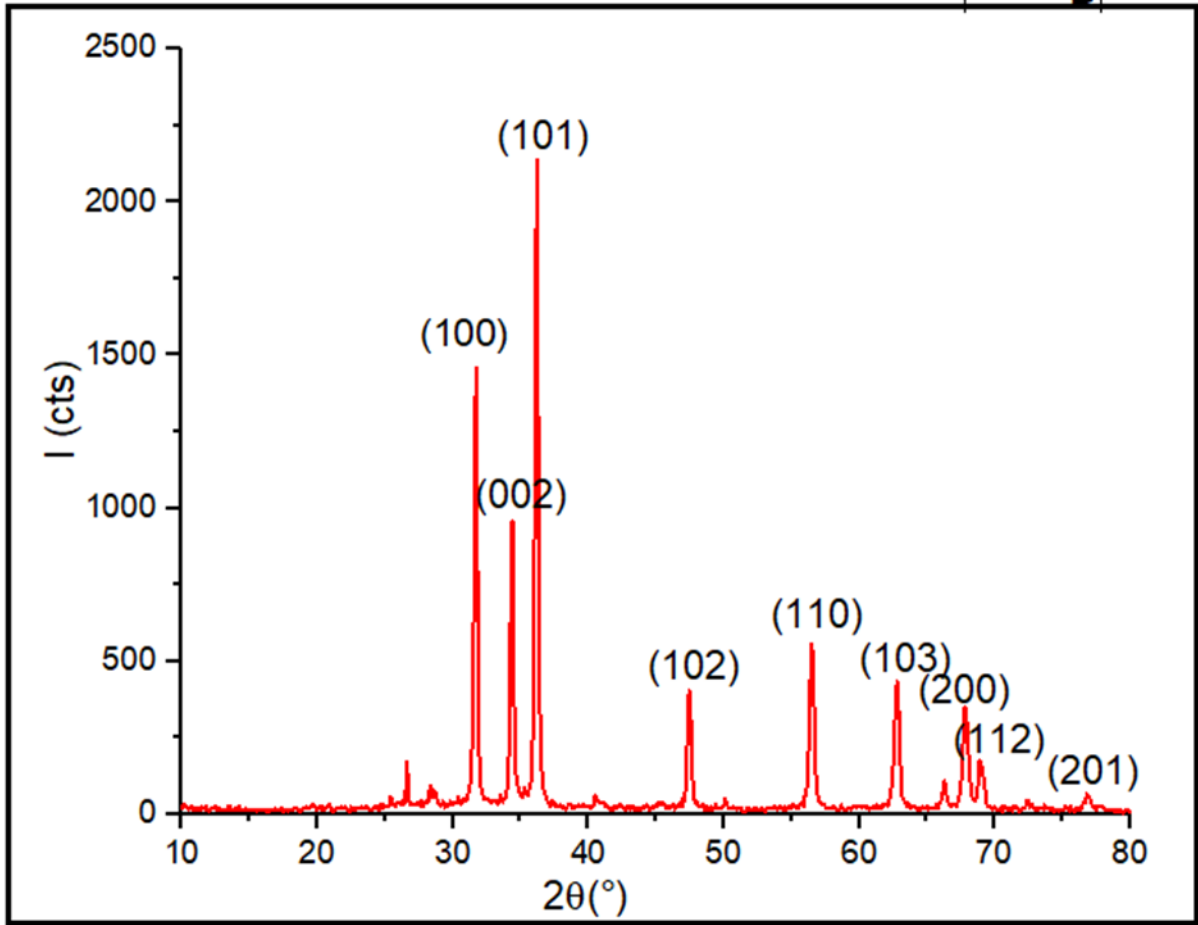
تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتحليل ودراسة البنية السطحية والخصائص الهيكلية للأفلام المحضرة باستخدام جهاز من نوع TESCAN VEGA3 يعد هذا النوع من المجاهر أحد الأدوات الأكثر فعالية في دراسة السطوح المجهرية ، حيث يتيح تصوير دقيق للمساحة السطحية للعينات، ويساعد في الكشف عن تفاصيل البنية الدقيقة بمستويات تكبير عالية تصل إلى ملايين المرات مقارنة بالعين المجردة.

يعتمد المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) على مسح سطح العينة بواسطة حزمة من الإلكترونات ذات طاقة عالية، عند اصطدام هذه الإلكترونات بسطح العينة ، تتولد إلكترونات ثانوية تُجمع وتُستخدم لتكوين صورة مفصلة للغاية، تسمح هذه العملية بتحليل البنية الدقيقة للمواد الصلبة ، مع توفير معلومات حول الشكل والحجم والبنية البلورية للعينة ، و في حالة الأفلام المحضرة ، يمكن أن تقدم صور SEM تفاصيل عن توزيع الجسيمات على السطح وتحديد مدى تجانس المادة.

III. 3. نتائج ومناقشة

III. 3. 1. تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)

تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد الأطوار المختلفة للجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO NPs) كما هو موضح في الشكل 14 ، يوضح نمط حيود الأشعة السينية للجسيمات النانوية لأكسيد الزنك السمات البلورية للمادة المحضرة ، تم إجراء هذا التحليل باستخدام أشعة $Cu K\alpha$ (بطول موجي 1.540 أنغستروم) ضمن مدى زاوية 2θ يتراوح من 10° إلى 80° .



الشكل 14: حيود الأشعة السينية لعينة مسحوق ZnO.

خلال التحليل، تم ملاحظة قمم بارزة لحيود الأشعة عند الزوايا التالية 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، 47.4° ، 56.5° ، 62.8° ، 67.9° ، 68.9° ، و 76.8° .

تشير هذه القمم إلى انعكاسات من المستويات البلورية (0 0 1)، (2 0 0)، (1 0 1)، (2 0 1)، (0 1 1)، (3 0 1)، (0 0 2)، (2 1 1)، و (1 0 2) على التوالي، وكانت هذه النتائج متوافقة مع البيانات المرجعية في بطاقة JCPDS رقم [88]01-079-2205.

تُظهر المادة المحضرة بنية بلورية واضحة ، وذلك يظهر جليًا من خلال القمم الشديدة والمميزة التي تم تسجيلها أثناء التحليل، و يُشير ذلك إلى أن المادة تمتاز بتبلور عالي ، وهو أمر بالغ الأهمية في العديد من التطبيقات الصناعية والعلمية ، مثل التحفيز الكيميائي وتخزين الطاقة.

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقاتها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

تم حساب متوسط حجم البلورات (d) للجسيمات النانوية لأكسيد الزنك باستخدام معادلة Scherrer بناءً على أعلى قمة حيود ملاحظة عند المستوى البلوري (1 0 1) ، و أظهرت الحسابات أن حجم البلورات يبلغ حوالي 42 نانومتر [89, 90] يعتبر هذا الحجم نموذجياً للجسيمات النانوية ويعزز من خواصها الفعالة في مجالات مثل معالجة المياه والتطبيقات الإلكترونية ، حيث تساهم الجسيمات النانوية الصغيرة في زيادة المساحة السطحية الفعالة وتحسين الأداء الوظيفي.

III. 3. 2. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

يكشف تحليل SEM عن البنية السطحية والخصائص المجهرية التي تميز الجسيمات.

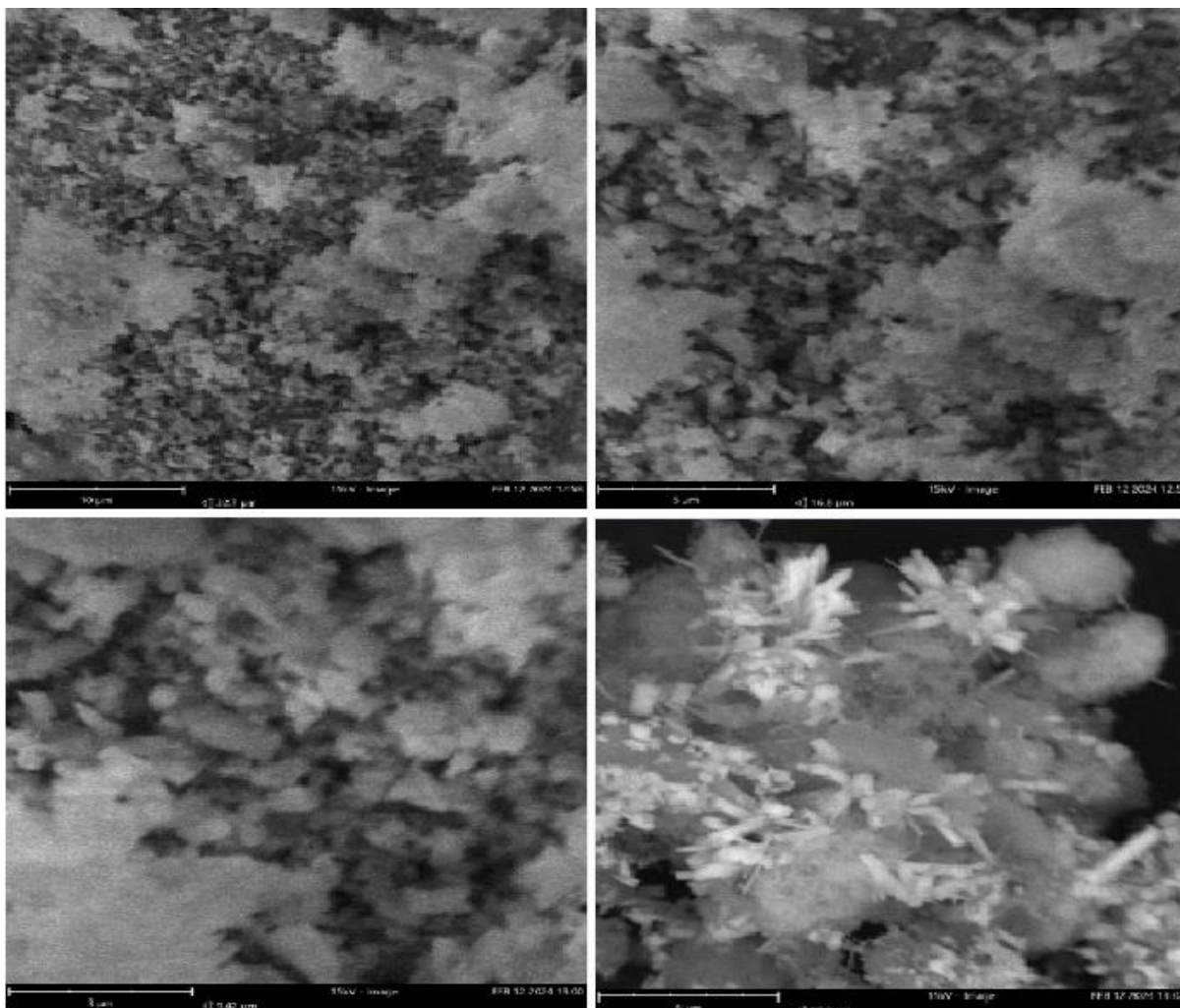
من خلال الفحص المبدئي للصورة (الشكل 15)، يمكن ملاحظة أن الجسيمات تظهر بأشكال مدججة ، ما يشير إلى تكوين كثيف نسبياً، يتم توضيح توزيع الجسيمات بشكل جيد في الصورة ، حيث يظهر توزيع منتظم للجسيمات على السطح ، مما يعكس التجانس الجيد في تحضير العينة.

يشير تحليل SEM إلى أن الجسيمات تُظهر مزيماً من الأشكال السداسية والكروية ، تُعد الأشكال السداسية نموذجية للتركيب البلوري لأكسيد الزنك ، حيث تمثل التركيب البلوري المثالي لهذه المادة ، أما الأشكال الكروية فقد تشير إلى نمو الجسيمات في ظروف غير متجانسة أو تأثيرات ثانوية تحدث أثناء عملية التحضير، مثل تفاعلات التكتيف أو الحرارة أثناء التجفيف.

بناءً على تحليل الصورة، تم تقدير متوسط قطر الجسيمات النانوية بحوالي 42 نانومتر، هذا الحجم يتوافق مع ما تم تحديده باستخدام تقنيات أخرى مثل حيود الأشعة السينية (XRD) الحجم الصغير للجسيمات يعزز من خصائصها التفاعلية بسبب زيادة مساحة السطح المتاحة ، مما يجعلها مثالية للاستخدام في تطبيقات مثل الامتزاز أو التحفيز الكيميائي.

يكشف تحليل الصورة أن الجسيمات موزعة بشكل جيد على السطح، مع وجود تشتت منتظم دون تكتلات كبيرة، يُعد هذا التوزيع أمراً مهماً في التطبيقات العملية ، حيث أن الجسيمات المتجمعة قد تؤثر على فعالية المادة في الامتزاز أو التفاعلات السطحية الأخرى، و يشير هذا التوزيع المنتظم إلى استقرار جيد للجسيمات النانوية ويعكس النجاح في التحضير باستخدام مستخلصات الكاليتوس كمادة مختزلة ومثبتة.

**الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات
الكالسيوم من الماء**



الشكل 15: صور المجهر الإلكتروني الماسح لعينة مسحوق ZnO.

III. 3. 3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

بناءً على طيف FTIR الخاص بالجسيمات النانوية لأكسيد الزنك المحضرة باستخدام مستخلص الكاليتوس (الشكل 16)، يمكننا تحليل وتفسير السمات الرئيسية كالتالي [91]:

1. القمة العريضة حوالي 3400 – 3500 سم⁻¹:

○ تشير هذه القمة العريضة إلى اهتزازات التمدد لمجموعة O-H، ما يدل على وجود مجموعات الهيدروكسيل، والتي قد تكون ناتجة عن جزيئات الماء المتبقية أو من مجموعات OH- على سطح الجسيمات النانوية، يشير اتساع القمة إلى وجود تفاعلات روابط هيدروجينية.

2. قمم في منطقة 2800–3000 سم⁻¹:

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

○ غالبًا ما تتوافق هذه القمم مع اهتزازات التمديد لمجموعة C-H الخاصة بالمجموعات الألكيلية، و يشير وجود هذه القمم إلى بقاء بعض بقايا المركبات العضوية من مستخلص الكاليتوس على سطح الجسيمات النانوية.

3. القمة عند 1635 سم⁻¹:

○ يمكن إرجاع هذه القمة إلى اهتزازات التمديد لمجموعة C=C أو ربما إلى نمط انحناء جزيئات الماء المتمزة على سطح الجسيمات.

4. القمة القوية عند 1058 سم⁻¹:

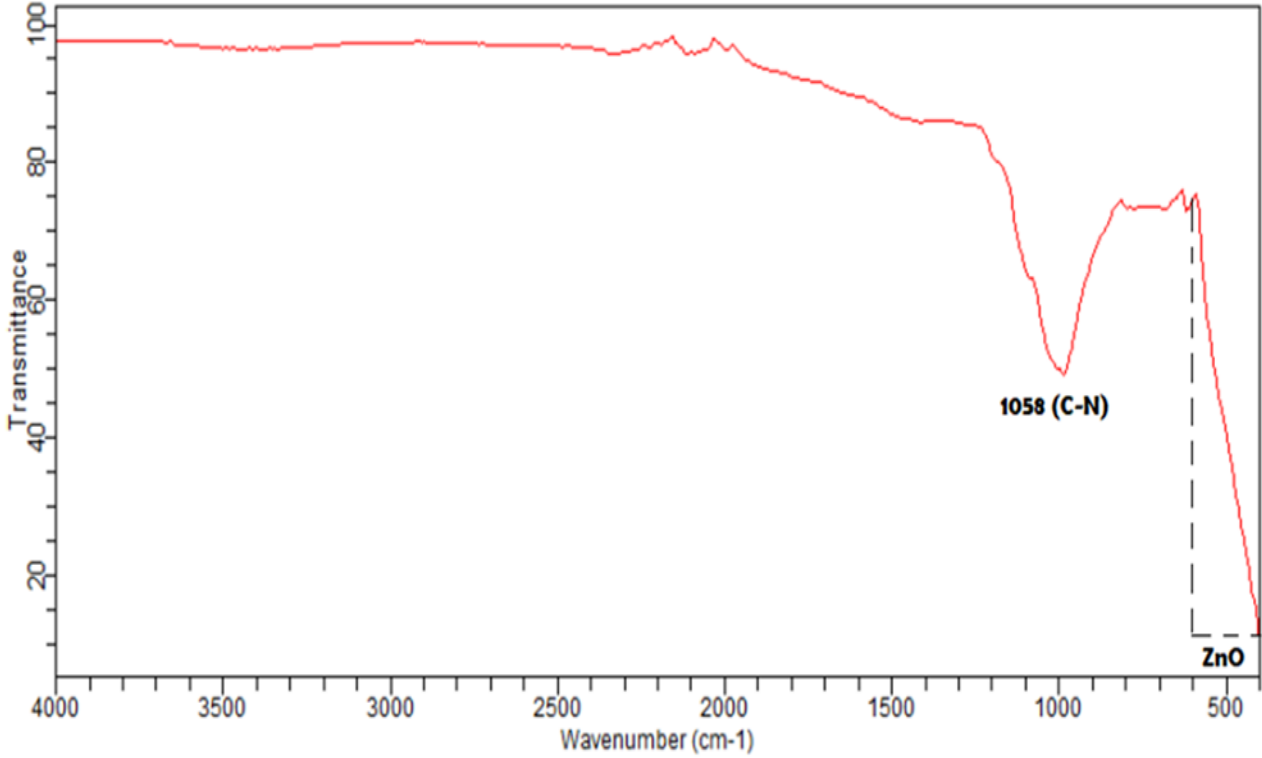
○ كما هو مذكور في الدراسة ، تُعزى هذه القمة إلى اهتزازات التمديد لمجموعة C-N، ما يشير إلى وجود مركبات تحتوي على النيتروجين من مستخلص الكاليتوس، والتي قد تعمل كعوامل تثبيت للجسيمات النانوية [92].

5. القمم عند 599 سم⁻¹ و 420 سم⁻¹:

○ تتوافق هذه القمم مع اهتزازات التمديد لمجموعة Zn-O، مما يؤكد تكوين الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك يشير وجود هذه القمم بشكل خاص إلى النجاح في تكوين ZnO NPs [93].

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء



صورة 16: طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة مسحوق ZnO.

يؤكد طيف FTIR تكوين الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك، كما يظهر من خلال قمم Zn-O المميزة ، يشير وجود المجموعات الوظيفية العضوية O-H ، C-H ، C=C ، C-N إلى أن الجزيئات الحيوية المستخلصة من الكاليتوس تعمل كعوامل تغليف وتثبيت للجسيمات النانوية ، مما يساهم في استقرارها ومنع تكتلها.

نتج عن طريقة التحضير الصديقة للبيئة باستخدام مستخلص الكاليتوس جسيمات نانوية وظيفية من ZnO ، والتي قد تعزز خصائصها في التطبيقات المختلفة ، كما قد تساهم هذه المجموعات الوظيفية في قدرة الجسيمات على امتصاص أيونات الكالسيوم ، كما تم إثباته في الدراسة.

III. 4. إزالة الكالسيوم من الماء باستخدام ZnO NPs

في هذه الدراسة ، نتحرى فعالية الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO NPs) كعامل امتزاز لإزالة أيونات الكالسيوم من الماء ، تحت ظروف محكمة تتضمن درجة حرارة الغرفة ، وسرعة تقليب ثابتة تبلغ 100 دورة في الدقيقة، ودرجة حموضة تتراوح بين 7 و8، نقوم بإضافة محلول يحتوي على كلوريد الكالسيوم (CaCl₂) بتركيز 25 ملغم/لتر إلى الماء.

الفصل الثالث: تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnONPs وتطبيقها على نزع أيونات

الكالسيوم من الماء

تم استخدام مطياف UV-Vis ثنائي الشعاع من نوع Shimadzu 3101PC لإجراء تجربتين رئيسيتين تهدفان إلى تحديد الظروف المثلى لعملية الامتزاز:

1. تحديد الجرعة المثلى من ZnO NPs: تم تغيير جرعة ZnO من 0 إلى 1 جرام/لتر لمعرفة تأثير كميات مختلفة من الجسيمات النانوية على كفاءة إزالة الكالسيوم من الماء.

2. تحديد وقت التلامس الأمثل: تم قياس تراكيز كلوريد الكالسيوم على فترات زمنية مختلفة تبدأ من 0 وحتى 180 دقيقة، حيث أُجريت قياسات كل 30 دقيقة لمعرفة الوقت المطلوب للوصول إلى توازن الامتزاز, [94, 95].

لحساب نسبة إزالة الكالسيوم من العينات المائية، استخدمنا المعادلة التالية [96]:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

حيث C_0 هو التركيز الأولي لأيونات الكالسيوم في المحلول، و C_e هو تركيز الكالسيوم عند الوصول إلى حالة التوازن.

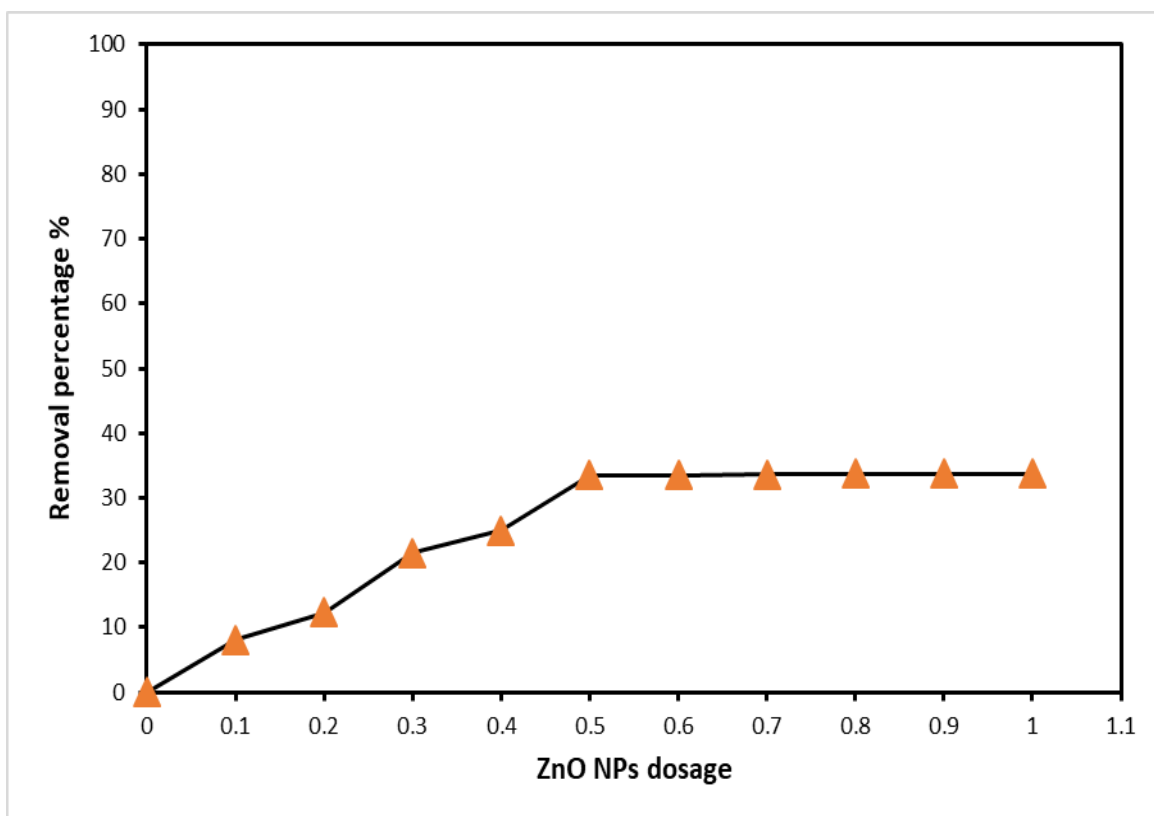
III. 5. نتائج التطبيق

III. 5. 1. الجرعة المثلى للمادة الممتزة لإزالة Ca^{2+}

يوضح الشكل 17 التغير في نسبة إزالة أيونات الكالسيوم Ca^{2+} بالتناسب مع جرعات مختلفة من ZnO NPs المستخدمة في محلول مائي بدرجة حموضة بين 7 و 8، وزمن تقليب يبلغ 30 دقيقة ، وسرعة تقليب ثابتة قدرها 100 دورة في الدقيقة، في بداية التجربة ، عند جرعة ZnO NPs قدرها 0 جرام/لتر، لم يتم تسجيل أي إزالة لأيونات الكالسيوم ، مما يشير إلى غياب عملية الامتزاز.

عند زيادة الجرعة، يُلاحظ تحسن تدريجي في كفاءة الإزالة؛ إذ تسجل الجرعة 0.1 جرام/لتر نسبة إزالة بسيطة تصل إلى 8.1%، وترتفع إلى 12.3% عند 0.2 جرام/لتر، وإلى 21.5% عند جرعة 0.3 جرام/لتر. تستمر نسبة الإزالة بالارتفاع حتى تصل إلى استقرار عند جرعة 0.5 جرام/لتر، حيث بلغت أقصى كفاءة إزالة بنسبة 33.5%. من الملاحظ أنه بعد هذه الجرعة ، لم تحدث زيادة كبيرة في كفاءة الإزالة حتى عند رفع الجرعة إلى 1 جرام/لتر، و تشير هذه النتائج إلى أن الجرعة المثلى لـ ZnO NPs لتحقيق إزالة فعالة لأيونات Ca^{2+} هي 0.5 جرام/لتر.

الكالسيوم من الماء

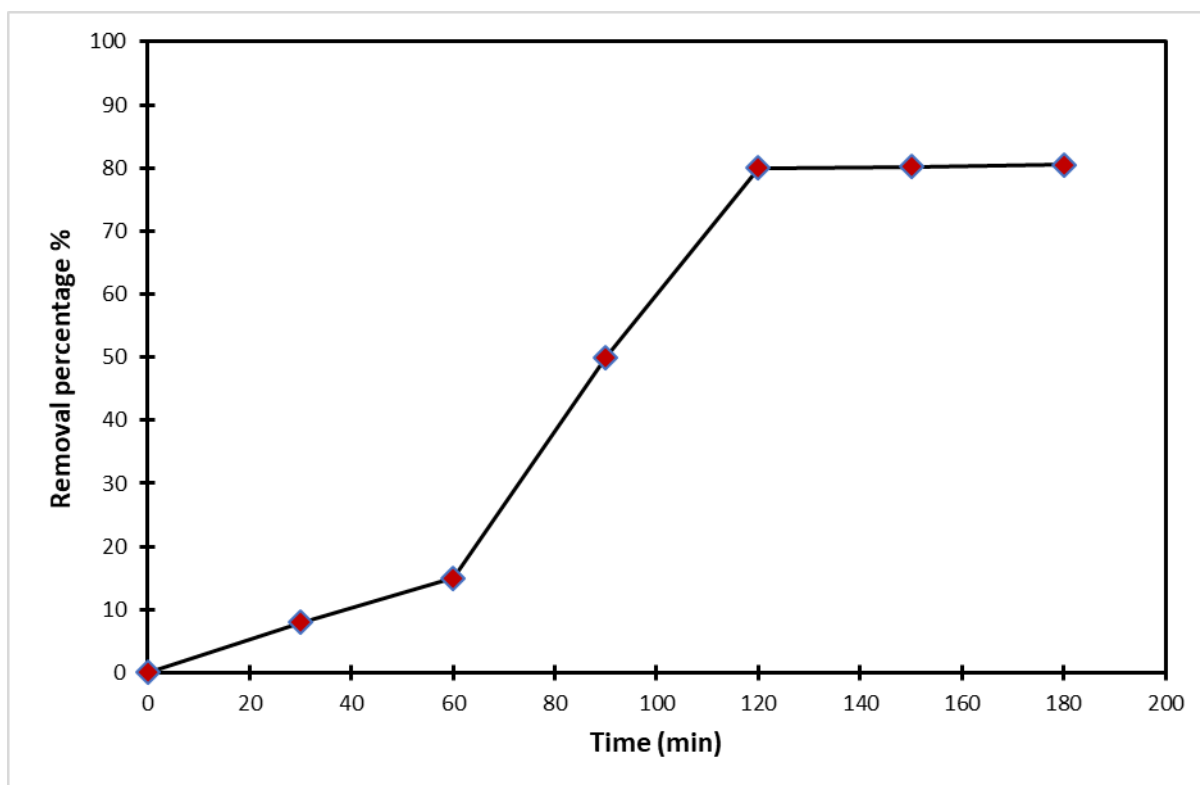


الشكل 17: نسبة إزالة الكالسيوم بدلالة كمية ZnO المضافة.

III. 5. 2. الوقت الأمثل لامتزاز Ca^{2+} على سطح ZnO NPs

يُظهر الشكل 18 كفاءة إزالة أيونات Ca^{2+} على مدى الزمن بجرعة قدرها 0.5 غرام/لتر من ZnO NPs في محلول مائي بدرجة حموضة تتراوح بين 7 و8، مع سرعة تقليب 100 دورة في الدقيقة، في بداية التجربة، عند الزمن 0 دقيقة، لم يتم تسجيل أي إزالة تُذكر لأيونات Ca^{2+} مع مرور الوقت، تتزايد كفاءة الإزالة تدريجيًا، حيث سُجلت نسبة إزالة تبلغ 8% بعد 30 دقيقة، و15% بعد 60 دقيقة.

الكالسيوم من الماء



الشكل 18: نسبة الإزالة بدلالة وقت التماس بين الماء وعينة ال ZnO.

عند 90 دقيقة ، يحدث تحسن كبير في كفاءة الإزالة ليصل إلى 50%، مما يشير إلى زيادة فعالية الامتزاز على سطح ZnO NPs بعد ذلك ، ترتفع كفاءة الإزالة بشكل ملحوظ إلى 80% عند 120 دقيقة ، مما يشير إلى الوصول إلى السعة الامتزازية المثلى للجسيمات، و بعد هذا الوقت، لم يحدث تحسن كبير، حيث استقرت نسب الإزالة عند 80.2% في الدقيقة 150 و 80.5% في الدقيقة 180، مما يشير إلى استقرار عملية الامتزاز.

الفصل الرابع

الميزكل المعدني العضوي

Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط

الكربون

الفصل الرابع: الهيكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

في هذا الفصل نستخدم مسحوق جسيمات أكسيد الزنك النانوية المحضر مسبقا في الفصل الثالث كمصدر لمعدن الزنك من أجل إنتاج مادة هيكل معدني عضوي بمفاعله مع مادة EDTA كمادة عضوية ، بعد توصيف المادة الناتجة نقوم باختبار كفاءتها كمادة ملتقطة لثاني أكسيد الكربون الجوي.

1.IV. تحضير الهيكل المعدني العضوي Zn-EDTA

1.1.IV تحضير محلول EDTA

لتصنيع مركب عضوي معدني (MOF) يعتمد على أيونات الزنك باستخدام ثنائي أمين الإيثيلين تتراسيتيك أسيد (EDTA)، (انظر التفاعل أسفله)

نبدأ بتحضير محلول EDTA بما أن الكتلة المولية ل EDTA هي 292.24 جرام/مول، يتم إذابته بدقة في ماء مقطر لإعداد تركيز محدد حسب الخصائص المطلوبة للإطار العضوي المعدني النهائي، يؤثر التركيز المستخدم بشكل مباشر على طبيعة التفاعل، حيث يمكن ضبطه للحصول على بني محددة ومستقرة لمركبات MOF بخصائص معينة.

2.1.IV تشتيت ZnO في محلول EDTA

بعد تحضير محلول EDTA ، نبدأ بتشتيت ZnO فيه ، تبلغ الكتلة المولية لأكسيد الزنك 81.38 جرام/مول . يتم ذلك عن طريق إضافة كمية دقيقة من ZnO إلى المحلول تحت التحريك المستمر، التحريك مهم هنا، حيث يسهم في تفكيك وتوزيع جزيئات ZnO بالتساوي في المحلول، مما يسمح لجزيئات EDTA بالارتباط بأيونات الزنك الناشئة من ZnO تضمن هذه الخطوة تفاعلاً متجانساً بين ZnO و EDTA ، حيث يعمل EDTA كعامل رابط يشكل معقدًا مع أيونات الزنك.

3.1.IV التسخين والتفاعل (Reflux)

يتم نقل خليط EDTA-ZnO إلى جهاز Reflux يتم تسخين الخليط إلى درجة حرارة مناسبة تتراوح عادة بين 80-120 درجة مئوية تحت تكثيف مستمر للحفاظ على حجم السائل، يستمر التفاعل من بضع ساعات إلى ليلة كاملة، حيث يتم التحكم بدقة في درجة الحرارة لتسهيل تكوين الإطار العضوي المعدني (MOF) خلال هذه الخطوة، يعمل EDTA ك Ligand، حيث يرتبط بأيونات الزنك الناتجة من ZnO ليكون بنية مركب

الفصل الرابع: الهيكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

MOF يعتمد نجاح هذا التفاعل على درجة حرارة ومدة التسخين، حيث تعزز البيئة الساخنة من استقرار وتكوين الروابط بين الزنك والـ EDTA.

4.1.IV التبريد وتبلور MOF

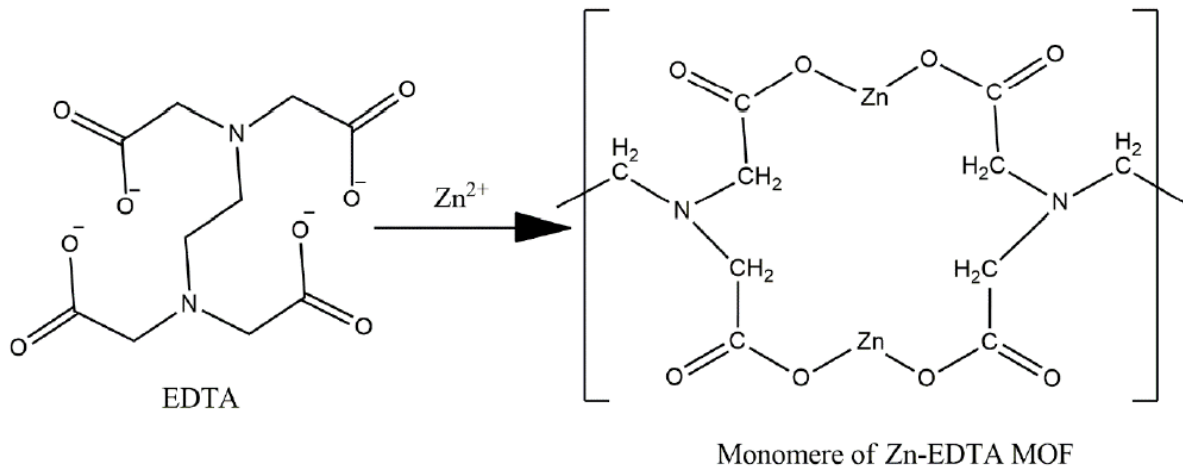
بعد اكتمال التفاعل، يُسمح للمحلول بأن يبرد تدريجيًا إلى درجة حرارة الغرفة، مما يساعد على بدء عملية تبلور MOF ومع انخفاض درجة الحرارة، تبدأ بلورات المركب العضوي المعدني بالتشكل والترسيب ببطء من المحلول، حيث تساهم البيئة الباردة في استقرار الهيكل البلوري، تتم هذه الخطوة على مدى عدة ساعات، وتعتمد سرعة وكفاءة التبلور على تركيز المواد وطبيعة EDTA كمثبت للتفاعل.

5.1.IV الترشيح والغسيل

بمجرد تكون البلورات، يتم جمعها باستخدام الترشيح إما بالشفط أو بواسطة الجاذبية لفصل البلورات الصلبة عن المحلول، ويتم غسل البلورات بالماء المقطر لإزالة أي بقايا غير مرغوبة من EDTA أو ZnO أو أي شوائب أخرى قد تكون عالقة على سطح البلورات، هذه الخطوة بالغة الأهمية للحصول على MOF نقي، وقد تُكرر عملية الغسيل عدة مرات لضمان التخلص من الشوائب بشكل كامل.

6.1.IV التجفيف والتنشيط

تخضع البلورات الناتجة لعملية تجفيف تحت ظروف تفريغ أو في فرن عند درجة حرارة معتدلة للتخلص من أي آثار للمذيبات، لضمان بنية مسامية مثالية لـ MOF، تتم إضافة خطوة التنشيط، حيث يتم تسخين البلورات المجففة تحت فراغ أو في جو غير تفاعلي لإزالة أي جزيئات مذيبة قد تكون محتجزة داخل المسام، مما يزيد من مساحة السطح الفعّال لـ MOF ويعزز من قدرته على الامتزاز.



7.1.IV توصيف ال Zn-EDTA

لتحديد الخصائص البنيوية والفيزيائية لمركب MOF المحضر، يتم تطبيق مجموعة من تقنيات التوصيف، مثل:

- حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد البنية البلورية وتأكد تكوين MOF.
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) لتحليل المجموعات الوظيفية وتفاعل EDTA مع ZnO

2.IV. نتائج توصيف مادة Zn-EDTA المحضرة

1.2.IV حيود الأشعة السينية

يشير حيود الأشعة السينية (XRD) المقدم لمادة Zn-EDTA (MOF) يكشف عن عدة خصائص رئيسية نموذجية لهذه المواد:

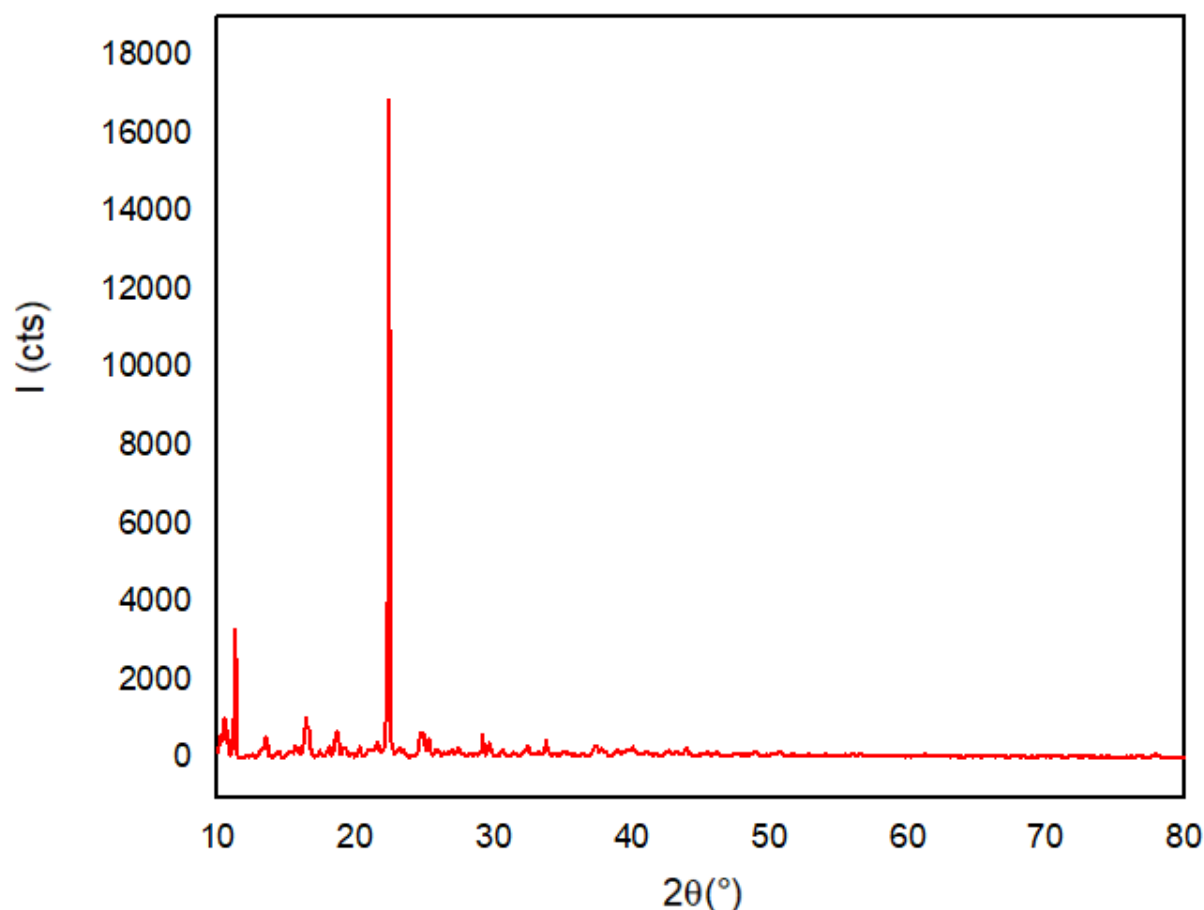
تشير القمم الحادة إلى وجود بنية بلورية محددة جيداً. القمة الأكثر كثافة، التي تظهر عند زاوية 22° ، توحى بترتيب منتظم للغاية لمادة الدراسة Zn-EDTA [97].

الزوايا المحددة التي تحدث فيها القمم تتوافق مع المستويات البلورية للمادة، بالنسبة لـ Zn-EDTA MOFs، من المحتمل أن ترتبط هذه القمم بالمستويات المميزة لبنية الهيكل المعدني العضوي. قد تشمل الانعكاسات الشائعة لإطارات العمل المعدنية العضوية المشابهة مستويات مثل (002) و (010) وغيرها، والتي تدل على الوحدات المتكررة داخل الشبكة البلورية [77, 80].

يمكن أن توفر كثافة القمم معلومات حول التوجه التفضيلي ونقاء الطور للعينة. القمة المسيطرة تشير إلى أن هناك توجه معين أكثر شيوعاً، وهو أمر شائع في MOFs بسبب نموها غير المتجانس.

لا يوجد هناك أي قمم عريضة، فقد تشير إلى وجود محتوى غير متبلور أو أحجام بلورية أصغر، لكن هذا النمط يبدو في الغالب بلورياً. يؤكد النمط أن Zn-EDTA يشكل مادة متبلورة مع مستويات شبكية مميزة.

يشير وجود قمم محددة جيداً بدون انزياحات كبيرة أو قمم إضافية إلى أن السلامة الهيكلية لبلورة المادة قد تم الحفاظ عليها دون وجود شوائب كبيرة أو أطوار ثانوية [77].



الشكل 19: نمط حيود الأشعة السينية لمادة Zn-EDTA.

2.2.IV مطيافية تحت الحمراء FTIR

لتحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) المرفق (الشكل 20) وتحديد ما إذا كان المركب هو Zn-EDTA أو ZnO-MOF ، يجب مراعاة توزيع الذروات الموجودة ودلالاتها الكيميائية على التركيب، يعتمد هذا التحليل بشكل أساسي على التعرف على الروابط الكيميائية التي تعكسها ذروات الطيف ، وبخاصة تلك التي ترتبط بأيونات الزنك والمجموعات الوظيفية المرتبطة بها.

في الطيف، نجد ذروة ضعيفة عند حوالي 3400 سم⁻¹، وهذه الذروة ترتبط غالبًا باهتزازات روابط OH- أو

-NH ، مما قد يشير إلى وجود مجموعات وظيفية هيدروكسيلية أو أمينية في المركب، في حالة مركب Zn-EDTA ، يمكن أن تشير هذه الذروة إلى وجود مجموعات الأمين NH₂ الموجودة في EDTA ، أو قد تكون مرتبطة بمجموعة هيدروكسيلية حرة ، ومع ذلك، ضعف هذه الذروة قد يدل على أن المجموعة ليست حرة تماماً ، وربما تكون متصلة بأيون الزنك أو تشارك في تكوين معقد معه [98].

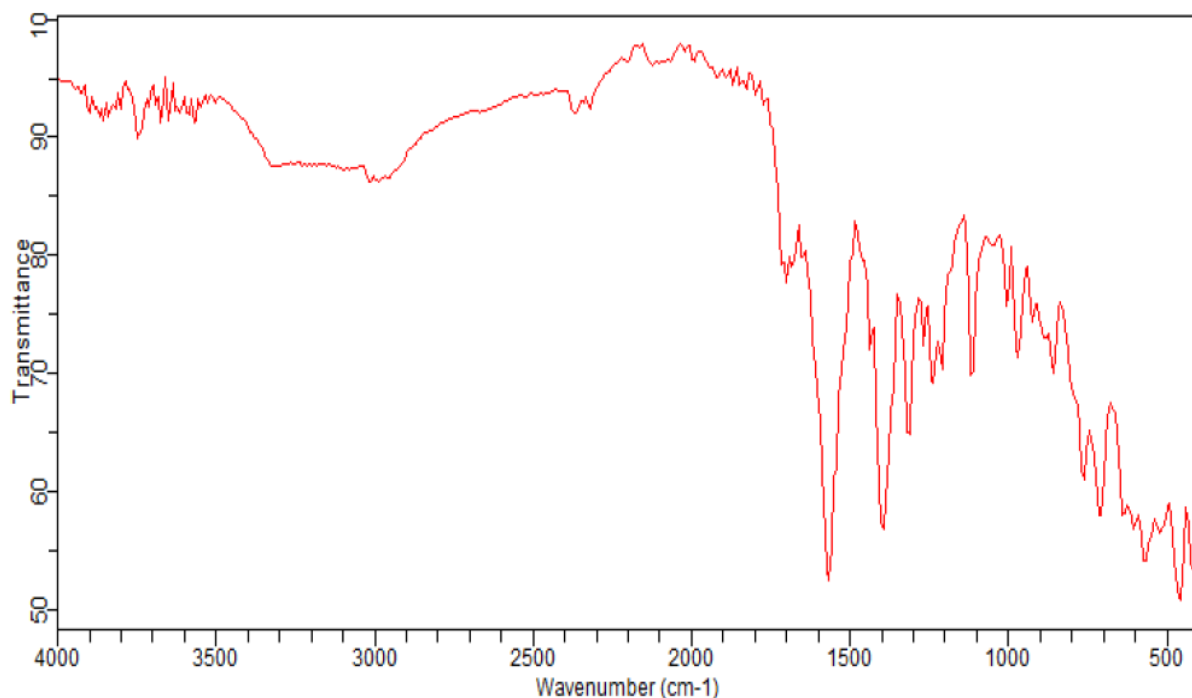
الفصل الرابع: الميزكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

عند النظر إلى منطقة 1620 سم^{-1} ، نجد ذروة بارزة تتماشى مع اهتزازات رابطة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) في مجموعة الكربوكسيل ($-\text{COOH}$) هذا الامتصاص يعزز احتمال أن المركب يحتوي على مجموعات كربوكسيلية، وهو ما نجده في مركب EDTA، حيث تحتوي هذه الجزئية على أربع مجموعات كربوكسيلية يمكنها أن ترتبط بأيونات الزنك في حالة ZnO-MOF ، قد يكون الامتصاص عند هذا الموقع مرتبطاً بوحدات عضوية تحتوي على كربوكسيل، لكن EDTA تميل إلى إظهار ذروات أكثر بروزاً في هذا النطاق، مما يجعل هذا الامتصاص دعماً قوياً لوجود EDTA [99].

في الموقع 1380 سم^{-1} ، نلاحظ ذروة أخرى مهمة تتماشى مع اهتزازات رابطة C-O في مجموعة الكربوكسيل. ويعكس هذا الامتصاص طبيعة التوافق بين الكربوكسيل وأيون الزنك، ويعد دليلاً إضافياً على وجود EDTA في المركب إذ إن EDTA، عند ارتباطها بأيونات معدنية، تميل إلى إظهار ذروات قوية في هذا النطاق بسبب اهتزازات روابط الكربوكسيل، بالتالي، هذه الذروة تدعم فكرة أن المركب يحتوي على EDTA

في منطقة الأطياف الأدنى، وبالتحديد عند 450 سم^{-1} ، يظهر امتصاص قوي يرتبط عادةً برابطة Zn-O هذا الامتصاص يعزز الفرضية بأن الزنك مرتبط بأوكسجين سواء من EDTA أو من مجموعة أوكسيدية أخرى، ويدل على ارتباط الزنك بمجموعات كيميائية تحتوي على الأوكسجين، وهو ما يمكن رؤيته في كل من Zn-EDTA و ZnO-MOF

بناءً على التوزيع الطيفي المذكور، وخاصةً الذروات عند 1620 سم^{-1} و 1380 سم^{-1} التي تشير إلى وجود روابط كربوكسيلية واضحة، يبدو أن الطيف يتطابق أكثر مع مركب Zn-EDTA إذ إن ZnO-MOF قد يحتوي على مجموعات كربوكسيلية ولكنه عادةً ما يظهر نطاقات مختلفة اعتماداً على هيكله البنائي أيضاً، بروز الذروات الكربوكسيلية قد يدل على ارتباط EDTA بأيون الزنك عبر أربع روابط، مما يدعم تكوين معقد قوي ومستقر بين الزنك و EDTA [100].



صورة 20: مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR لعينة الـ Zn-EDTA.

3.IV. قياس قدرة MOFs على التقاط غاز CO₂

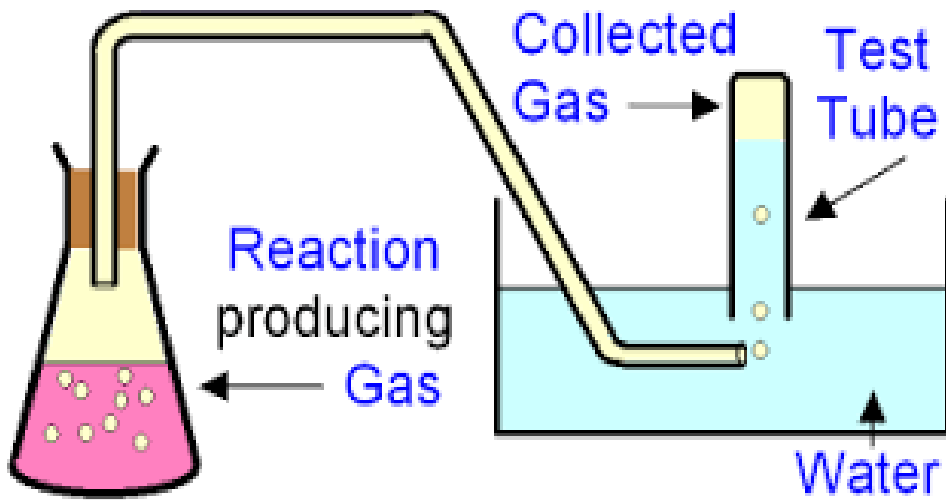
طريقة الإزاحة المائية (Water Displacement Method) تُستخدم لقياس حجم الأجسام الصلبة غير المنتظمة عبر إزاحة الماء، وتعدّ مفيدة في عدة تطبيقات ولكنها أقل شيوعًا في قياس التقاط ثاني أكسيد الكربون CO₂ في المواد. والسبب في ذلك أن قياس قدرة المادة على التقاط CO₂ يعتمد على خصائص سطحية دقيقة للمادة مثل المسامية وامتصاص الغازات، والتي يصعب قياسها بطريقة الإزاحة المائية. ولكن يمكن لهذه الطريقة أن تُستخدم مبدئيًا لتحديد كثافة المواد الصلبة والمسامية الكلية، وهي خصائص ترتبط بطريقة غير مباشرة بقدرة المادة على التقاط CO₂ [101].

معياري قياسي لطريقة الإزاحة المائية: معيار ASTM C373-18 والمعروف باسم "طريقة الاختبار القياسية لامتصاص الماء، والكثافة الكلية، والمسامية الظاهرة، والكثافة الظاهرية للأدوات البيضاء"، حيث يستخدم طريقة الإزاحة المائية لقياس الكثافة والمسامية الكلية للمواد قد يكون هذا المعيار مفيدًا بشكل غير مباشر لتقدير سعة الامتصاص الأولية للمادة بالنسبة للغازات، لكنه لا يقيس التقاط CO₂ بشكل مباشر [102].

المرحلة الأولى: تحضير الجهاز

الفصل الرابع: الميزكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

1. ابدأ بملء المخبر المدرج بالماء حتى قمته، واحرص على عدم ترك أي فقاعات هواء داخله لضمان دقة القياسات.
2. ضع المخبر المدرج في حوض مائي بحيث يبقى مملوءًا تمامًا بالماء ولا تسمح بدخول أي هواء.
3. ثبت الأنبوب البلاستيكي المرن المتصل بالسدادة المطاطية في فوهة المخبر المدرج بحيث يدخل نهاية الأنبوب داخل المخبر. هذا الترتيب يسمح للغاز بالتدفق بسهولة من الدورق المخروطي إلى المخبر المدرج، حيث يُجمع الغاز المتحرر في المخبر المدرج بإزاحة الماء.



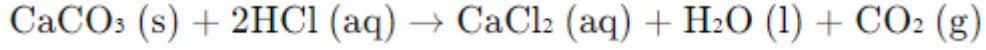
الشكل 21: صورة التركيب التجريبي لطريقة انزاح الماء.

المرحلة الثانية: إعداد المواد الكيميائية وإجراء التفاعل

1. إضافة كربونات الكالسيوم (CaCO_3) ضع 3.5 غرام من كربونات الكالسيوم في الدورق المخروطي. تعتبر كربونات الكالسيوم مادة أساسية في إنتاج غاز ثاني أكسيد الكربون من خلال تفاعلها مع حمض الهيدروكلوريك.
2. تحضير حمض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف: جهّز 30 مل من حمض الهيدروكلوريك بتركيز مخفف واستخدمه كمصدر للحمض الذي سيتفاعل مع كربونات الكالسيوم لإنتاج غاز CO_2
3. إضافة الحمض إلى الكربونات: أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى الدورق الذي يحتوي على كربونات الكالسيوم سيبدأ التفاعل الكيميائي فور إضافة الحمض، حيث يتحلل الكالسيوم كربونات ويتفاعل مع HCl، مما ينتج غاز ثاني أكسيد الكربون.

الفصل الرابع: الميزكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

4. جمع الغاز في المخبر المدرج: سينتقل غاز CO₂ الناتج عبر الأنبوب إلى المخبر المدرج ، حيث يتم جمعه وإزاحة الماء ، ما يسمح بتسجيل حجم الغاز الناتج بدقة بعد توقف التفاعل.



المرحلة الرابعة: اختبار قدرة MOFs على التقاط CO₂

- إعادة التجربة مع كميات مختلفة من MOFs: قم بتكرار الخطوات السابقة مع إضافة كميات متفاوتة من مادة MOFs داخل الأنبوب.
- قياس وتحليل النتائج: بعد جمع الغاز في كل تجربة ، قس حجم الغاز الناتج وقارنه بحجم الغاز الذي تم إنتاجه في التجربة الأصلية بدون MOFs يسمح ذلك بتحديد نسبة التقاط CO₂ بواسطة MOFs

المرحلة الخامسة: حساب نسبة التقاط CO₂ باستخدام MOFs

تساعد المعادلة التالية في تحديد فعالية MOFs في التقاط الغاز مع كميات مختلفة من المادة:

$$\text{نسبة الالتقاط} = \frac{\text{حجم الغاز بدون MOFs} - \text{حجم الغاز مع MOFs}}{\text{حجم الغاز بدون MOFs}} \times 100\%$$

تحسين دقة القياسات

1. ضبط ظروف التجربة:

- تأكد من إحكام جميع التوصيلات لمنع تسرب الغاز.
- حافظ على درجة حرارة ثابتة في المختبر لمنع تأثير التغيرات الحرارية على حجم الغاز.
- سجل الضغط الجوي أثناء التجربة لاستخدامه في الحسابات الدقيقة.

2. حساب عدد مولات CO₂ باستخدام قانون الغاز المثالي: إذا كنت ترغب في تحديد عدد مولات CO₂

الناجحة، استخدم قانون الغاز المثالي:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

حيث:

P هو الضغط الجوي (1atm)

V هو حجم الغاز الناتج (لتر).

n هو عدد مولات CO_2

R هو ثابت الغاز المثالي، قيمته 0.0821 atm.l/mol.k

T هي درجة الحرارة المطلقة (298 كلفن).

4.IV. تقييم كفاءة MOFs

لحساب القدرة على الامتزاز (Adsorption Capacity)، يمكن استخدام عدة طرق تعتمد على المعلومات المتاحة ، ولكن الطريقة الأكثر شيوعاً هي استخدام معادلة حساب كمية الغاز الممتز بالنسبة إلى كتلة المادة المازة [103].

معادلة القدرة على الامتزاز

يمكن حساب القدرة على الامتزاز (بالوحدات المناسبة مثل لتر/غرام أو مول/غرام) باستخدام المعادلة التالية:

$$\frac{V_{gas}}{MOF^m} = q$$

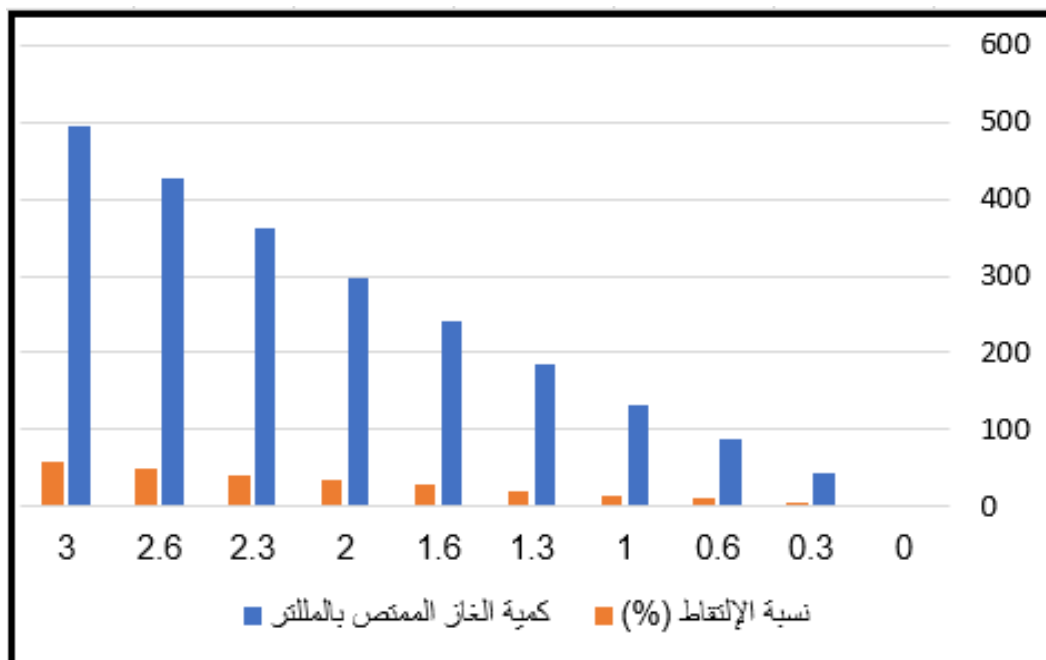
حيث:

- q هو القدرة على الامتزاز (لتر/غرام أو مول/غرام).
- V_{gas} هو حجم الغاز الممتز (باللتر).
- MOF^m هو كتلة المادة المازة (بالغرام).

5.IV. النتائج المتحصل عليها

بناءً على النتائج المقدمة في الرسم البياني (الشكل 22)، يمكننا إجراء تحليل مفصل لأداء مادة Zn-EDTA MOF في امتزاز غاز ثاني أكسيد الكربون.

الفصل الرابع: الميزكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون



المخطط 22: كمية CO₂ الممتص ونسبة الالتقاط بدلالة كمية ال Zn-EDTA المضاف.

هناك علاقة طردية واضحة بين كمية المادة المضافة (MOF) وكمية الغاز الممتص، فكلما زادت كمية المادة المضافة، زادت كمية الغاز الممتص، هذه العلاقة تبدو شبه خطية، خاصة في البداية، مما يشير إلى أن الزيادة في كمية الغاز الممتص تتناسب بشكل تقريبي مع الزيادة في كمية المادة المضافة.

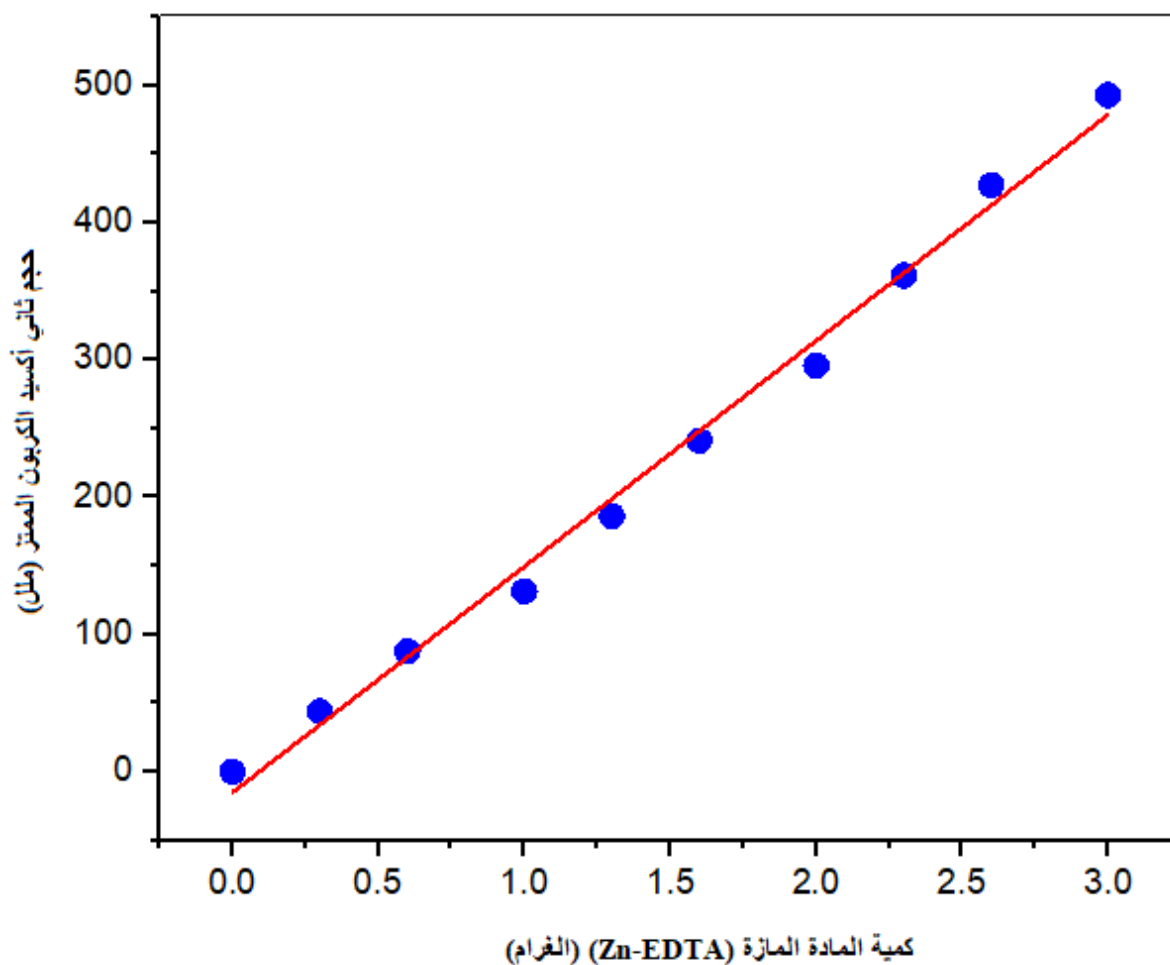
ومع ذلك، يُلاحظ أن معدل الزيادة في كمية الغاز الممتص يبدأ بالتباطؤ قليلاً عند الكميات الأعلى من المادة المضافة، مما قد يشير إلى بداية الوصول إلى حد الإشباع.

تزداد نسبة الالتقاط بشكل تدريجي مع زيادة كمية المادة المضافة، مما يدل على فعالية المادة في امتزاز الغاز، عند إضافة 3 غرام من المادة، تم تحقيق أعلى نسبة التقاط بلغت 57.66%، وهي نسبة جيدة نسبياً، ورغم أن النسبة جيدة، إلا أنها تشير إلى إمكانية تحسين أداء المادة لتحقيق نسب التقاط أعلى.

تظهر المادة فعالية جيدة في امتزاز ثاني أكسيد الكربون، حيث تمكنت من التقاط أكثر من نصف الكمية الأصلية للغاز، عند إضافة 3 غرام من المادة، تم امتزاز 493 مللتر من أصل 855 مللتر، وهو أداء جيد نسبياً، تشير النتائج إلى إمكانية زيادة كمية المادة المضافة لتحقيق نسب التقاط أعلى، مما يفتح المجال لتحسين الأداء و مما يجعلها مرشحة جيدة لتطبيقات التقاط الكربون، و يمكن استكشاف إمكانية زيادة كمية المادة المضافة أو تعديل تركيبها لتحسين نسبة الالتقاط. تؤكد هذه النتائج على الإمكانيات الواعدة لاستخدام هذه المادة في تقنيات التقاط الكربون، مع وجود مجال للمزيد من التحسين والتطوير لتحقيق كفاءة أعلى في المستقبل.

الفصل الرابع: الهيكل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

المخطط 23 يبين تغيرات حجم الكربون الممتز بدلالة كمية ال Zn-EDTA المضاف،



المخطط 23: المخطط الذي يعطي قيمة القدرة الإمتزازية للمادة Zn-EDTA.

المخطط دالة خطية ولذلك فإن قدرة الامتزاز Adsorption Capacity هي عبارة عن ميل المنحني، وإجراء

الحساب نجد:

$$q = 164.58176 \text{ ml} \frac{CO_2}{gZn - EDTA}$$

من أجل إضفاء قيمة على العمل قمنا بتجميع الجدول التالي الذي يوضح قيم قدرة الإمتزاز لمواد MOFs

أخرى [104]:

الجدول 1: مقارنة القدرة الإمتزازية لمواد MOFs مختلفة.

المصدر

CO2 Capacity (ml/g) قدرة الإمتزاز

اسم الهيكل المعدني العضوي

الفصل الرابع: الميركل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

[105]	54.5	MOF-210
[106]	39.2	HKUST-1
[107]	593.0	Mg-MOF-74
[108]	1.38	UiO-66
[109]	67.5	ZIF-8
[110]	0.693	MOF-808
[111]	29.4	MIL-101
[112]	8.29	Ni-MOF-74
[113]	21.5	MOF-303
[114]	30.0	IRMOF-3
[115]	0.333	CAU-10-H
[116]	33.5	MOF-177
[117]	28.87	MIL-53
[118]	11.2	ZIF-67
[119]	1.9	Al-MOF

الفصل الرابع: الميركل المعدني العضوي Zn-EDTA واستخدامه لالتقاط الكربون

بناءً على القيمة المعطاة لقدرة الامتزاز لمادة Zn-EDTA 164.58176 مل/ CO₂ عند مقارنتها مع القيم في الجدول المقدم ، يمكننا استنتاج أن Zn-EDTA تظهر أداءً جيداً نسبياً في امتزاز ثاني أكسيد الكربون، فهي تتفوق على العديد من المواد المدرجة في الجدول مثل (39.2 HKUST-1 مل/غ)، (1.38)UiO-66 (مل/غ)، و (67.5)ZIF-8 (مل/غ). ومع ذلك ، فإن أداءها أقل من بعض المواد الأخرى مثل Mg-MOF-74 التي تظهر قدرة امتزاز استثنائية تصل إلى 593.0 مل/غ، هذه المقارنة تضع Zn-EDTA في مرتبة جيدة بين المواد المستخدمة لامتزاز ثاني أكسيد الكربون، مما يجعلها خياراً واعداً للتطبيقات العملية في مجال التقاط الكربون. ومع ذلك، من المهم ملاحظة أن الأداء العملي قد يختلف اعتماداً على ظروف التشغيل المحددة والتطبيق المستهدف. كما أن هناك مجالاً للتحسين والتطوير لزيادة كفاءة Zn-EDTA ، خاصة عند مقارنتها بأفضل المواد أداءً في الجدول ، هذه النتائج تشجع على إجراء المزيد من البحوث لتحسين خصائص Zn-EDTA وتكييفها لتطبيقات محددة في مجال التقاط ثاني أكسيد الكربون.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

تتناول هذه الأطروحة موضوعاً بالغ الأهمية في مجال العلوم والتكنولوجيا النانوية ، حيث تركز على تطوير مواد نانوية متقدمة لمعالجة مشكلتين بيئيتين رئيسيتين: تلوث المياه الجوفية وانبعاثات ثاني أكسيد الكربون ، تبدأ الأطروحة بتقديم نظرة شاملة عن أهمية الجسيمات النانوية وخصائصها الفريدة ، مع التركيز بشكل خاص على أكسيد الزنك النانوي وتطبيقاته المتنوعة ، و يتم استكشاف طرق تحضير هذه الجسيمات باستخدام تقنيات صديقة للبيئة، مثل استخدام المستخلصات النباتية كعوامل مختزلة طبيعية ، مما يعزز من القيمة البيئية للمواد المنتجة. تنتقل الأطروحة بعد ذلك إلى دراسة الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) ، وهي فئة متميزة من المواد النانوية ذات الخصائص الفريدة في مجال الامتزاز وتخزين الغازات ، و يتم تسليط الضوء على طرق تحضير هذه الهياكل، مع التركيز على تقنية الطحن الكروي كوسيلة فعالة وصديقة للبيئة ، تتناول الدراسة بالتفصيل العوامل المؤثرة في عملية التحضير، مثل نوع المصدر المعدني، وظروف التفاعل ، ونسبة الكرات إلى الكتلة ، مما يوفر فهماً عميقاً لآليات تكوين هذه المواد المعقدة ، يتم تخصيص جزء كبير من الأطروحة لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهياكل العضوية المعدنية ، مع التركيز على خصائص المسامية وسعة الامتزاز والثباتية الحرارية والكيميائية ، كما يتم استكشاف التطبيقات المتنوعة لهذه المواد في مجالات مثل تنقية المياه ، والتقاط ثاني أكسيد الكربون ، والتحفيز الكيميائي، و تقدم الأطروحة أيضاً نظرة مستقبلية على التوجهات البحثية الجديدة في مجال الهياكل العضوية المعدنية الهجينة ، والتي تجمع بين خصائص MOFs التقليدية ومكونات إضافية لتحسين الأداء وتوسيع نطاق التطبيقات.

بدأت الدراسة بتحضير وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام طريقة التخليق الحيوي ، حيث تم استخدام مستخلص أوراق الكاليتوس كعامل مختزل صديق للبيئة ، أظهرت النتائج نجاح تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية بأحجام تتراوح بين 10-50 نانومتر، وأكدت صور المجهر الإلكتروني الماسح أن الجسيمات ذات شكل كروي منتظم ، كما أثبتت نتائج حيود الأشعة السينية البنية البلورية السداسية لأكسيد الزنك ، وأظهرت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجود الروابط المميزة لأكسيد الزنك انتقلت الدراسة بعد ذلك إلى تطبيق أكسيد الزنك النانوي في معالجة المياه الجوفية ، مع التركيز على إزالة الكالسيوم الزائد ، و أظهرت النتائج كفاءة عالية في إزالة الكالسيوم ، حيث وصلت نسبة الإزالة إلى 85% في الظروف المثلى ، تم تحديد الظروف المثلى للتفاعل عند درجة حرارة 25°C ، وزمن تفاعل 60 دقيقة، وتركيز أكسيد الزنك 0.5 غ/لتر ، و أظهرت دراسة الحركية أن التفاعل يتبع نموذج الدرجة الثانية الكاذبة ، كما أشارت دراسة الثرموديناميكية إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة في المرحلة التالية ، تم تحضير هيكل معدني عضوي (MOF) باستخدام الزنك المستخلص من أكسيد الزنك النانوي و EDTA كمادة عضوية. نجحت عملية تحضير Zn-EDTA MOF بطريقة الطحن الكروي ، وأكدت

نتائج حيود الأشعة السينية البنية البلورية المنتظمة للهيكلم المحضر ، أظهرت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجود الروابط المميزة بين الزنك و EDTA .

في الجزء الأخير من الدراسة ، تم تقييم قدرة الهيكلم المعدني العضوي المحضر (Zn-EDTA MOF) على امتزاز ثاني أكسيد الكربون ، أظهرت النتائج قدرة امتزاز عالية لثاني أكسيد الكربون تصل إلى 164.58 مل/غ ، تم تحديد الظروف المثلى للامتزاز عند درجة حرارة 25°C ، وضغط 1 بار، وزمن تفاعل 120 دقيقة.

لقد أظهر الهيكلم المحضر قدرة امتزاز أعلى مقارنة بالعديد من المواد الأخرى المستخدمة في التقاط ثاني أكسيد الكربون.

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية

- [1] م. ا. و. ل. المتحدة, حالة الموارد من الأراضي والمياه في العالم للأغذية والزراعة: نظم على حافة الاختيار (2021): 2021
تقرير تجميحي. Food & Agriculture Org., 2021.
- [2] شبية, ا. ص. الدين, عبدالفتاح, ز. احمد, محمد, محمد, ه. عبدالمعز, "استخدام تطبيقات المواد النانوية في المباني ومساهمتها في دعم التكنولوجيا الخضراء," مجلة العمارة والفنون والعلوم الإنسانية, vol. 9, no. 43, pp. 21-37, 2024.
- [4] سعاده, نجاة, نعام, and مروة, "دراسة الطرق المختلفة لتحضير وتشخيص الجسيمات النانوية وتطبيقاتها في المجالات العلمية المتعددة," جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [15] N. S. Suleiman, "تأثير التغذية الورقية لمستخلص الطحالب البحرية Gofar Sea Weed ومركبات عنصري الزنك والحديد في نمو وإنتاج الفاصولياء الخضراء - Tishreen University Journal- Biological Sciences Series, vol. 45, no. 4, pp. 261-270, 2023
- [45] إ. س. محمد, "The Influence of Temperature on the Co deposition of Iron in Electro deposited Zinc Metal Films: تأثير درجة الحرارة على الترسيب المشترك للحديد في أغشية الزنك المعدنية المترسبة كهربائياً," مجلة الفتح للبحوث التربوية والنفسية, vol. 12, no. 6, pp. 23-31, 2008.
- [49] Science Nanotechnology: Nanotechnology and | علم النانو تكنولوجي | | A. A. Al Shammari, 2022
Nanoscience. Ahmed Amer,
- [50] أ. م. د. ن. ع. ا. ابراهيم, م. س. ك. عبد, and أ. م. د. ح. ج. محمد, "التكنولوجيا النظيفة ودورها في تحقيق التنمية البيئية المستدامة," Al Kut Journal of Economics and Administrative Sciences, vol. 16, no. 52, pp. 61-74, 2024

المراجع باللغة الفرنسية

- [3] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites," Chemical reviews, vol. 112, no. 2, pp. 933-969, 2012
- [5] Ü. Özgür et al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," Journal of applied physics, vol. 98, no. 4, 2005.
- [6] I. Ocsoy, D. Tasmir, S. Mazicioglu, and W. Tan, "Nanotechnology in plants," Plant genetics and molecular biology, pp. 263-275, 2018.
- [7] R. Dalal, S. Singh, S. Sangwan, M. Moond, and R. Beniwal, "Biochemical and molecular mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles—a review," Mini-Reviews in Organic Chemistry, vol. 19, no. 8, pp. 939-954, 2022.
- [8] S. U. R. Qamar and J. N. Ahmad, "Nanoparticles: Mechanism of biosynthesis using plant extracts, bacteria, fungi, and their applications," Journal of Molecular Liquids, vol. 334, p. 116040, 2021.

- [9] H. Sawalha et al., "Toward a better understanding of metal nanoparticles, a novel strategy from eucalyptus plants," *Plants*, vol. 10, no. 5, p. 929, 2021.
- [10] L. Huang, X. Weng, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 130, pp. 295–301, 2014.
- [11] A. Verma and M. S. Mehata, "Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity," *Journal of radiation Research and applied sciences*, vol. 9, no. 1, pp. 109–115, 2016.
- [12] K. G. Rao, C. Ashok, K. V. Rao, C. S. Chakra, and V. Rajendar, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles from orange fruit waste," *Synthesis*, vol. 2, no. 1, p. 1, 2015.
- [13] S. Tsekhmistrenko, V. Bityutskyy, O. Tsekhmistrenko, L. Horalskyi, N. Tymoshok, and M. Spivak, "Bacterial synthesis of nanoparticles: A green approach," *Biosystems Diversity*, vol. 28, no. 1, pp. 9–17, 2020.
- [14] M. Guilger–Casagrande and R. d. Lima, "Synthesis of silver nanoparticles mediated by fungi: a review," *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 7, p. 287, 2019
- [16] S. Kitagawa, "Metal–organic frameworks (MOFs)," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 16, pp. 5415–5418, 2014.
- [17] S. R. Batten et al., "Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 85, no. 8, pp. 1715–1724, 2013.
- [18] C.–A. Tao and J.–F. Wang, "Synthesis of metal organic frameworks by ball–milling," *Crystals*, vol. 11, no. 1, p. 2020, 15 .
- [19] A. Pichon, A. Lazuen–Garay, and S. L. James, "Solvent–free synthesis of a microporous metal–organic framework," *CrystEngComm*, vol. 8, no. 3, pp. 211–214, 2006.
- [20] H. Yang, S. Orefuwa, and A. Goudy, "Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework Cu₃ (BTC) 2 for hydrogen storage," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 143, no. 1, pp. 37–45, 2011.
- [21] T. Stolar et al., "In situ monitoring of the mechanosynthesis of the archetypal metal–organic framework HKUST–1: Effect of liquid additives on the milling reactivity," *Inorganic chemistry*, vol. 56, no. 11, pp. 6599–6608, 2017.
- [22] T. Friščić, P. A. Julien, and C. Mottillo, "Environmentally–friendly designs and syntheses of metal–organic frameworks (MOFs)," in *Green Technologies for the Environment: ACS Publications*, 2014, pp. 161–183.
- [23] S. Yang et al., "Enhancing MOF performance through the introduction of polymer guests," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 427, p. 213525, 2021.
- [24] T. Steenhaut, N. Grégoire, G. Barozzino–Consiglio, Y. Filinchuk, and S. Hermans, "Mechanochemical defect engineering of HKUST–1 and impact of the resulting defects on carbon dioxide sorption and catalytic cyclopropanation," *RSC advances*, vol. 10, no. 34, pp. 19822–1.2020, 9831

- [25] M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, and I. Díaz, "Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 3, pp. 1500–1509, 2015.
- [26] W. Liu, S. Tan, Z. Yang, and G. Ji, "Enhanced low–frequency electromagnetic properties of MOF–derived cobalt through interface design," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 37, pp. 31610–31622, 2018.
- [27] O. A. Koriem, A. H. El-Shazly, and M. F. El Kady, "A study of the effect of reaction time on the preparation of zirconium based UiO–66 MOF," *Key Engineering Materials*, vol. 897, pp. 57–62, 2021.
- [28] P. A. Julien et al., "In situ monitoring and mechanism of the mechanochemical formation of a microporous MOF–74 framework," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 9, pp. 2929–2932, 2016.
- [29] A. Hayat et al., "Recent advance in MOFs and MOF–based composites: synthesis, properties, and applications," *Materials Today Energy*, p. 1015. **2024**, **42**
- [30] M. Saleem et al., "Exploring new frontiers in supercapacitor electrodes through MOF advancements," *Journal of Energy Storage*, vol. 76, p. 109822, 2024.
- [31] H. R. Abid, M. R. Azhar, S. Iglauer, Z. H. Rada, A. Al-Yaseri, and A. Keshavarz, "Physiochemical characterization of metal organic framework materials: A mini review," *Heliyon*, 2024.
- [32] S. Vijayaram et al., "Applications of green synthesized metal nanoparticles—a review," *Biological Trace Element Research*, vol. 202, no. 1, pp. 360–386. **2024** ,
- [33] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [34] S. Norouzbahari, Z. M. Lighvan, A. Ghadimi, and B. Sadatnia, "ZIF-8@ Zn-MOF-74 core–shell metal–organic framework (MOF) with open metal sites: Synthesis, characterization, and gas adsorption performance," *Fuel*, vol. 339, p. 127463, 2023.
- [35] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*. Springer, 2018.
- [36] T. V. N. Thi et al., "Synthesis of MOF-199 and application to CO₂ adsorption," *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*, vol. 4, no. 3, p. 035016, 2013.
- [37] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, "UV–Vis spectroscopy," *Physical sciences reviews*, vol. 4, no. 4, p. 20180008, 2019.
- [38] H.–H. Perkampus, *UV–VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [39] P. Sharma, M. R. Hasan, N. K. Mehto, A. Bishoyi, and J. Narang, "92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community since the 1930s–An overview," *Sensors International*, vol. 3, p. 100182, 2022.
- [40] E. K. Droepenu, B. S. Wee, S. F. Chin, K. Y. Kok, and M. F. Maligan, "Zinc oxide nanoparticles synthesis methods and its effect on morphology: A review," *Biointerface Res. Appl. Chem*, vol. 12, pp. 4261–4292, 2022.

- [41] B. Yao, Y. Chan, and N. Wang, "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation," *Applied physics letters*, vol. 81, no. 4, pp. 757–759, 2002.
- [42] R. Godiwal et al., "Synthesis and growth mechanism of ZnO nanocandles using thermal evaporation and their efficient CO sensing performance," *Micro and Nanostructures*, vol. 184, p. 207692, 2023.
- [43] R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, and A. K. Zak, "A comparative study of the properties of ZnO nano/microstructures grown using two types of thermal evaporation set-up conditions," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 18, no. 7-9, pp. 215–220, 2012.
- [44] C. C. Koch and J. Whittenberger, "Mechanical milling/alloying of intermetallics," *Intermetallics*, vol. 4, no. 5, pp. 339–355, 1996
- [46] L. L. Hench and J. K. West, "The sol–gel process," *Chemical reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [47] S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," *Current opinion in solid state and materials science*, vol. 12, no. 3–4, pp. 44–50, 2008.
- [48] A. B. Djuricic, Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, and W. K. Chan, "Hydrothermal synthesis of nanostructures," *Recent patents on nanotechnology*, vol. 1, no. 2, pp. 121–128, 2007
- [51] I. T. Horvath and P. T. Anastas, "Innovations and green chemistry," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 6, pp. 2169–2173, 2007.
- [52] D. Bahnemann, "Photocatalytic formation of sulfur–centered radicals by one–electron redox processes on semiconductor surfaces," in *Sulfur–Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology*: Springer, 1990, pp. 103–120.
- [53] L. Spanhel and M. A. Anderson, "Semiconductor clusters in the sol–gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 8, pp. 2826–2833, 1991.
- [54] X. Wang et al., "ZnO thin film grown on silicon by metal–organic chemical vapor deposition," *Journal of crystal growth*, vol. 243, no. 1, pp. 13–18, 2002.
- [55] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, "ZnO nanorods: Growth mechanism and anisotropic functionalization," in *Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials III*, 2004, vol. 5513: SPIE, pp. 232–241 .
- [56] C. Klingshirn, "ZnO: From basics towards applications," *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 9, pp. 3027–3073, 2007
- [57] M. S. Akhtar, J. Panwar, and Y.–S. Yun, "Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, no. 6, pp. 591–602, 2013.
- [58] R. Suntako, "Synthesis of zinc oxide nano rods by microwave assisted precipitation method using polyacrylic acid ", *Advanced Materials Research*, vol. 1119, pp. 151–154, 2015.
- [59] J. Jiang, J. Pi, and J. Cai, "The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications," *Bioinorganic chemistry and applications*, vol. 2018, no. 1, p. 1062562, 2018.

- [60] S. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, and A. Kapoor, "Investigation of cadmium-incorporated ZnO thin films for photodetector applications," *Superlattices and Microstructures*, vol. 151, p. 106812, 2021.
- [61] T. Zhang et al., "Multi-component ZnO alloys: Bandgap engineering, hetero-structures, and optoelectronic devices," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 147, p. 100661, 2022.
- [62] Y. Li, Y. Bando, T. Sato, and K. Kurashima, "ZnO nanobelts grown on Si substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 1, pp. 144–146, 2002.
- [63] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 77, no. 1, pp. 65–82, 2003.
- [64] R. Ullah and J. Dutta, "Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques," in *2006 International Conference on Emerging Technologies, 2006: IEEE*, pp. 353–357.
- [65] B. Jiang et al., "Hierarchical mesoporous zinc oxide microspheres for ethanol gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 357, p. 131333, 2022.
- [66] Y. Liu and X. Yang, "Effects of Fe doping on the magnetic and absorption spectrum of graphene-like ZnO monolayer from first-principles calculations," *Chemical Physics*, vol. 565, p. 111742, 2023.
- [67] J. Chen et al., "Preparation and Application of Nanostructured ZnO in Radiation Detection," *Materials*, vol. 17, no. 14, p. 3549, 2024.
- [68] R. Sheikholeslami and J. Bright, "Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes," *Desalination*, vol. 143, no. 3, pp. 255–267, 2002.
- [69] E. Sharmin and F. Zafar, "Introductory chapter: metal organic frameworks (MOFs)," in *Metal-organic frameworks: IntechOpen*, 2016.
- [70] O. Yaghi and G. Li, "The Design of Open-Framework Solids Containing Channels Using Molecular Metal-Organic Building-Blocks," in *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1995*, vol. 209: AMER CHEMICAL SOC PO BOX 57136, WASHINGTON, DC 20037-0136, pp. 284-INOR.
- [71] G. Férey, "Hybrid porous solids," in *Studies in surface science and catalysis*, vol. 168: Elsevier, 2007, pp. 327–374.
- [72] H. Furukawa, M. A. Miller, and O. M. Yaghi, "Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 30, pp. 3197–3204, 2007.
- [73] S. Keskin and S. Alsoy Altinkaya, "A review on computational modeling tools for MOF-based mixed matrix membranes," *Computation*, vol. 7, no. 3, p. 36, 2019.

- [74] H. H. Do et al., "Metal-organic-framework based catalyst for hydrogen production: Progress and perspectives," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 88, pp. 37552-37568, 2022.
- [75] A. Patah, W. Kasim, and B. Yulianto, "Potential application Zn-MOF/MnO₂ composite as methanol gas sensor," *Key Engineering Materials*, vol. 811, pp. 113-119, 2019.
- [76] Z.-Y. Han et al., "Green and scalable synthesis of a dual-ligand Zn-MOF with unprecedented space-time yield in aqueous media and efficient CH₄/N₂ separation," *Green Chemistry*, 2024.
- [77] A. A. Starodubtseva, Y. S. Zhigalenok, K. M. Maldybaev, A. K. Galejeva, I. A. Trussov, and A. P. Kurbatov, "On electrochemistry of metal-organic framework Zn₂(EDTA)(H₂O)," *RSC advances*, vol. 13, no. 8, pp. 4880-4889, 2023.
- [78] J. Schnabel, R. Ettliger, and H. Bunzen, "Zn-MOF-74 as pH-responsive drug-delivery system of arsenic trioxide," *ChemNanoMat*, vol. 6, no. 8, pp. 1229-1236, 2020.
- [79] A. Mirandona-Olaeta, E. Goikolea, S. Lanceros-Mendez, A. Fidalgo-Marijuan, and I. Ruiz de Larramendi, "Ionic Liquid-Laden Zn-MOF-74-Based Solid-State Electrolyte for Sodium Batteries," *Batteries*, vol. 9, no. 12, p. 2023, 588.
- [80] A. A. Starodubtseva, T. V. Kan, S. N. Marshenya, K. A. Lyssenko, S. S. Fedotov, and I. A. Trussov, "Synthesis and structure of anhydrous Zn₂EDTA metal-organic framework," *Polyhedron*, vol. 248, p. 116750, 2024.
- [81] X. Q. Zhang and A. H. Lu, "Porous Carbon Materials: Designed Synthesis and CO₂ Capture," *Materials for Carbon Capture*, pp. 29-95, 2020.
- [82] H. Zheng et al., "ZnO-doped metal-organic frameworks nanoparticles: antibacterial activity and mechanisms," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, no. 15, p. 12238, 2023.
- [83] N. Āmikova et al., "Chemical composition and biological activities of Eucalyptus globulus essential oil," *Plants*, vol. 12, no. 5, p. 1076, 2023.
- [84] Surbhi, A. Kumar, S. Singh, P. Kumari, and P. Rasane, "Eucalyptus: phytochemical composition, extraction methods and food and medicinal applications," *Advances in Traditional Medicine*, vol. 23, no. 2, pp. 369-380, 2023.
- [85] Z.-M. Cai et al., "1, 8-Cineole: A review of source, biological activities, and application," *Journal of Asian natural products research*, vol. 23, no. 10, pp. 938-954, 2021.
- [86] A. Kadri et al., "Assessment of groundwater suitability for agricultural purposes: a case study of South Oued Righ region, Algeria," *Sustainability*, vol. 14, no. 14, p. 8858, 2022.
- [87] H. Terea, D. Selloum, A. Rebiai, A. Bouafia, and O. Ben Mya, "Preparation and characterization of cellulose/ZnO nanoparticles extracted from peanut shells: Effects on antibacterial and antifungal activities," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-12, 2023.

- [88] B. Djemoui et al., "Green synthesis of ZnO-doped cerium oxide nanocomposite using clove extract: enhanced photocatalytic methylene blue degradation and antibacterial properties," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, pp. 1–17, 2024.
- [89] G. Köhler and C. Milstein, "Continuous cultures of fused cells secreting antibody of predefined specificity," *nature*, vol. 256, no. 5517, pp. 495–497, 1975.
- [90] A. Boroumand Moghaddam, F. Namvar, M. Moniri, P. Md. Tahir, S. Azizi, and R. Mohamad, "Nanoparticles biosynthesized by fungi and yeast: a review of their preparation, properties, and medical applications," *Molecules*, vol. 20, no. 9, pp. 16540–16565, 2015
- [91] D. Gnanasangeetha and S. D. Thambavani, "Facile and eco-friendly method for the synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Azadirachta* and *Emblica*," *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, vol. 5, no. 7, p. 2866, 2014.
- [92] K. Dulta, G. Koşarsoy Ağçeli, P. Chauhan, R. Jasrotia, and P. Chauhan, "Ecofriendly synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Carica papaya* leaf extract and their applications," *Journal of Cluster Science*, pp. 1–15, 2022.
- [93] V. S. Saraswathi, J. Tatsugi, P.-K. Shin, and K. Santhakumar, "Facile biosynthesis, characterization, and solar assisted photocatalytic effect of ZnO nanoparticles mediated by leaves of *L. speciosa*," *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, vol. 167, pp. 89–98, 2017.
- [94] M. Pandey and B. Tripathi, "Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles for removal of hexavalent chromium," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 43, pp. 121–140, 2017.
- [95] S. Kamath, V. G. V. Ramanjaneyalu, and S. Kamila, "Application of ZnO nano rods for the batch adsorption of Cr (VI): a study of kinetics and isotherms," *Am. J. Applied Sci*, vol. 16, no. 3, pp. 101–112, 2019.
- [96] S. Mustapha et al., "The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 13068, 2020.
- [97] K. M. Ismail, F. B. Rashidi, and S. S. Hassan, "Ultrasonic synthesis, characterization, DFT and molecular docking of a biocompatible Zn-based MOF as a potential antimicrobial, anti-inflammatory and antitumor agent," *Scientific Reports*, vol. 14, no. 1, p. 21989, 2024.
- [98] D.-H. Lan, C.-T. Au, and S.-F. Yin, "Zn-EDTA complexes as easy-to-handle and stable heterogeneous catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides," *Current Green Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 35–42, 2015.
- [99] S. Gorai and M. Alam, "Greenway Electrosynthesis: Chelated Zinc EDTA," *Asian Journal of Research in Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 21–24, 2019
- [100] S. S. Patel, G. Krishnamurthy, and S. Foro, "Chelated Zn-metal-organic frameworks: synthesis, crystal structure and electrochemical energy storage," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, pp. 2562–2571, 2020.

- [101] Å. Sagen, R. Kåresen, and M. A. Risberg, "The reliability of a simplified water displacement instrument: a method for measuring arm volume," *Archives of physical medicine and rehabilitation*, vol. 86, no. 1, pp. 86–89, 2005.
- [102] G. Reyes et al., "Direct CO₂ Capture by Alkali-Dissolved Cellulose and Sequestration in Building Materials and Artificial Reef Structures," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 11, p. 2209327, 2023.
- [103] M. S. A. Perera, P. Ranjith, S. Choi, D. Airey, and P. Weniger, "Estimation of gas adsorption capacity in coal: a review and an analytical study," *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, vol. 32, no. 1, pp. 25–55, 2012.
- [104] P. Stanley, V. Ramm, R. Fischer, and J. Warnan, "Analysis of metal–organic framework–based photosynthetic CO₂ reduction," *Nature Synthesis*, vol. 3, no. 3, pp. 307–318, 2024.
- [105] J. Marco–Lozar, M. Kunowsky, F. Suárez–García, J. Carruthers, and A. Linares–Solano, "Activated carbon monoliths for gas storage at room temperature," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 12, pp. 9833–9842, 2012.
- [106] F. Xu et al., "Ultrafast room temperature synthesis of GrO@ HKUST–1 composites with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ adsorption selectivity," *Chemical engineering journal*, vol. 303, pp. 231–237, 2016.
- [107] X. Su, L. Bromberg, V. Martis, F. Simeon, A. Huq, and T. A. Hatton, "Postsynthetic functionalization of Mg–MOF–74 with tetraethylenepentamine: structural characterization and enhanced CO₂ adsorption," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 12, pp. 11299–11306, 2017.
- [108] S. Biswas and P. Van Der Voort, "A general strategy for the synthesis of functionalised UiO-66 frameworks: characterisation, stability and CO₂ adsorption properties," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, no. 12, pp. 2154–2160, 2013.
- [109] Z. Zhang, S. Xian, H. Xi, H. Wang, and Z. Li, "Improvement of CO₂ adsorption on ZIF–8 crystals modified by enhancing basicity of surface," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 20, pp. 4878–4888, 2011.
- [110] H. J. Jun, D. K. Yoo, and S. H. Jung, "Metal–organic framework (MOF–808) functionalized with ethyleneamines: Selective adsorbent to capture CO₂ under low pressure," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 58, p. 101932, 2022.
- [111] Q. Liu, L. Ning, S. Zheng, M. Tao, Y. Shi, and Y. He, "Adsorption of carbon dioxide by MIL–101 (Cr): regeneration conditions and influence of flue gas contaminants," *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, p. 2916, 2013.
- [112] S. Chen et al., "Investigation of highly efficient adsorbent based on Ni–MOF–74 in the separation of CO₂ from natural gas," *Chemical Engineering Journal*, vol. 419, p. 129653, 2021.
- [113] S. Główniak, B. Szczyński, J. Choma, and M. Jaroniec, "Mechanochemical Synthesis of MOF–303 and Its CO₂ Adsorption at Ambient Conditions," *Molecules*, vol. 29, no. 11, p. 2698, 2024.

- [114] J. R. Karra and K. S. Walton", Molecular simulations and experimental studies of CO₂, CO, and N₂ adsorption in metal– organic frameworks," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 37, pp. 15735–15740, 2010.
- [115] H. Reinsch, S. Waitschat, and N. Stock, "Mixed–linker MOFs with CAU–10 structure: synthesis and gas sorption characteristics," *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 14, pp. 4840–4847, 2013.
- [116] D. Saha, Z. Bao, F. Jia, and S. Deng, "Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF–5, MOF–177, and zeolite 5A," *Environmental science & technology*, vol. 44, no. 5, pp. 1820–1826, 2010.
- [117] H. R. Abid, Z. H. Rada, J. Shang, and S. Wang, "Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal–organic frameworks (MOFs): MIL–53, MIL–96, and amino–MIL–53," *Polyhedron*, vol. 1, **20**pp. 103–111, 2016.
- [118] F. Song et al., "Ion-Exchanged ZIF-67 Synthesized by One-Step Method for Enhancement of CO₂ Adsorption," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020, no. 1, p. 1508574, 2020.
- [119] B. Chen et al., "A Scalable Robust Microporous Al-MOF for Post-Combustion Carbon Capture," *Advanced Science*, p. 2401070, 2024

الملاحق



Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Eucalyptus* leaf extract for effective calcium removal from groundwater

Abderrazek Aoun^{1,2} · Omar Ben Mya^{1,2} · Djamel Barani^{1,2}

Received: 17 May 2024 / Revised: 10 July 2024 / Accepted: 28 July 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

Abstract

This study explores the challenge of groundwater contamination by calcium ions (Ca^{2+}) through the green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using *Eucalyptus* leaf extract. This eco-friendly approach offers a sustainable solution compared to traditional chemical treatments. The characterization of the synthesized nanoparticles was performed using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). The nanoparticles exhibited an average size of 42 nm and demonstrated a high removal efficiency of 80% for calcium ions with an adsorption capacity of 120 mg/g. XRD analysis confirmed a well-defined crystalline structure, while SEM revealed a uniform distribution of hexagonal and spherical morphologies. FTIR spectra indicated the presence of functional groups that contribute to nanoparticle stabilization. Adsorption experiments conducted at room temperature, within a pH range of 7–8, and a stirring rate of 100 rpm, showed that a weight ratio of ZnO NPs to calcium ions of 1:20 and a contact time of 120 min achieved optimal calcium removal efficiency.

Keywords Green synthesis · Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) · *Eucalyptus* leaf extract · Calcium adsorption · Water treatment

1 Introduction

Green metallic nanoparticles have emerged as a highly promising solution for the removal of organic pollutants, as evidenced by recent studies. These nanoparticles exhibit exceptional photocatalytic properties that enable the efficient degradation of a wide range of organic contaminants through the generation of reactive species like hydroxyl radicals and superoxide ions [1]. The high surface area-to-volume ratio of the nanoparticles further enhances their adsorption capacity, allowing them to effectively capture and degrade organic pollutants [2]. Additionally, the combination of photocatalytic activity, adsorption capacity, and tunability makes green metallic nanoparticles a highly promising solution for

the effective removal of organic pollutants in environmental remediation efforts [3].

Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) have garnered significant attention due to their exceptional and diverse properties, making them promising materials for a wide range of applications across various fields such as optics, electronics, solar cells, sensors, catalysis, environmental remediation, water splitting for hydrogen production, antimicrobial applications, drug delivery, bioimaging, and cancer therapy [4, 5]. Traditional methods of synthesizing ZnO NPs often employ harsh chemicals, high temperatures, and complex processes, which are environmentally hazardous and expensive. These methods rely on toxic chemical reduction agents like hydrazine or sodium borohydride, posing risks to both human health and the environment. Moreover, they often demand high temperatures and pressures, resulting in elevated energy consumption and carbon emissions [6]. To mitigate these issues, there is a growing interest in eco-friendly nanoparticle synthesis, termed green synthesis, aiming to address environmental concerns and promote sustainability. Utilizing natural sources like plant extracts, this method minimizes the use of hazardous materials. Plants contain various phytochemicals, such as polyphenols and flavonoids,

✉ Omar Ben Mya
omar-benmya@univ-eloued.dz

¹ Department of Process Engineering & Petrochemistry, Faculty of Technology, University of El Oued, PO Box 789, 39000 El Oued, Algeria

² The Research Unit for Renewable Energies Development in Arid Zones, University of El Oued, PO Box 789, 39000 El Oued, Algeria

which act as reducing, stabilizing, and capping agents during nanoparticle synthesis, reducing the reliance on harsh chemicals and lowering energy consumption [7]. Polyphenols, for instance, are known for their excellent reducing capabilities due to their ability to donate electrons, which can effectively reduce metal ions to their elemental state, leading to the formation of nanoparticles. Flavonoids, on the other hand, can act as capping agents, binding to the surface of the nanoparticles and preventing their agglomeration, thereby ensuring their stability and uniform size distribution [8].

In Algeria, a variety of *Eucalyptus* species, including *E. bicostata*, *E. gigantea*, *E. intertexta*, *E. obliqua*, *E. pauciflora*, *E. tereticornis*, and the notably prevalent *Eucalyptus globulus*, are cultivated in significant quantities within the Oued Souf region in Southeastern Algeria to effectively manage groundwater resources. These diverse *Eucalyptus* species are known for yielding essential oils (EOs) rich in oxygenated monoterpenes (ranging from 25.3 to 91.4%), with eucalyptol as the predominant constituent, as documented by Polito et al. in 2022 [9]. In *Eucalyptus globulus*, the main composition is monoterpenes like 1,8-cineole, p-cimene, α -pinene, α -limonene (up to 99.2%) [10]. Notably, the volatile compounds found in the leaves and shoots of these *Eucalyptus* species encompass a range of components, including 1,8-cineole (eucalyptol), citronellal, globulol, pipertone, α -gurjunene, s-pinene, aromadendrene, allo-aromadendrene, and α -, s-, and γ -terpinen-4-ol, as reported by Surbhi et al. in 2023 [11]. 1,8-cineole, commonly known as eucalyptol (Fig. 1), is a versatile organic compound known for its multifaceted applications. With a crisp, menthol-like fragrance, it serves as a key flavoring agent in the culinary world, enhancing the taste of products like candies and gums [12].

Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) are widely used as green adsorbents for environmental remediation due to their high surface area and reactivity, but their toxicity is a significant concern. The primary mechanisms of ZnO NP toxicity include the generation of reactive oxygen species

(ROS), leading to oxidative stress and cellular damage, and the dissolution of zinc ions (Zn^{2+}), which can interfere with cellular functions. The toxicity is influenced by particle size and surface area, with smaller particles being more reactive. For humans, inhalation of ZnO NPs can cause respiratory issues, including inflammation and lung damage, while dermal exposure can result in skin irritation, and ingestion can affect the gastrointestinal tract and other organs depending on the dose and duration. In the environment, ZnO NPs are toxic to aquatic organisms like algae, invertebrates, and fish, with toxicity levels affected by particle size, concentration, and water chemistry. In soil, ZnO NPs can disrupt microorganisms and plants, impacting soil ecosystems and nutrient cycles. Factors influencing toxicity include surface coatings, which can reduce dissolution and ROS generation, concentration, exposure time, and environmental conditions such as pH and temperature [13, 14].

Abdelaziz Kadri et al. conducted a study to assess the suitability of groundwater for agricultural use in the Oued Righ region of southeastern Algeria, which serves as a crucial irrigation source. Their findings suggest that while groundwater in the area could potentially be utilized for irrigation in soils with high permeability where salt-tolerant crops are grown, continuous monitoring of water quality and the implementation of adequate drainage systems are recommended. The study also highlighted concerns regarding high chloride ion concentrations, averaging $1234.23 \text{ mg L}^{-1}$, and bicarbonate ion levels ranging from 83 to 238 mg L^{-1} , indicating unsuitability for irrigating sensitive crops due to excessive mineralization [15].

Green synthesis of metal oxide nanoparticles (MONPs) by plants and algae has emerged as a sustainable and environmentally friendly alternative to traditional chemical synthesis methods. Plant-mediated synthesis of MONPs, utilizing either whole cells or extracts, offers rapid and stable production of nanoparticles without the need for external stabilizers, capping agents, or harsh operating conditions [16]. Similarly, algae-based green synthesis is gaining popularity due to the ease of synthesis, scalability, and the non-toxic nature of algae. Algae can produce various types of MONPs, and their use in nanoparticle synthesis has shown promise in applications such as pollutant remediation from aqueous solutions, seawater, and industrial effluents [17]. The biogenic synthesis of ZnO NPs using biological substrates not only provides a viable alternative to traditional methods but also enhances the properties and performance of the nanoparticles. This approach can significantly accelerate the development of novel algae-nanomaterials with improved properties, leading to more efficient and cost-effective bioremediation of pollutants [18]. For instance, algal extracts have been successfully utilized for the green production of ZnO NPs,

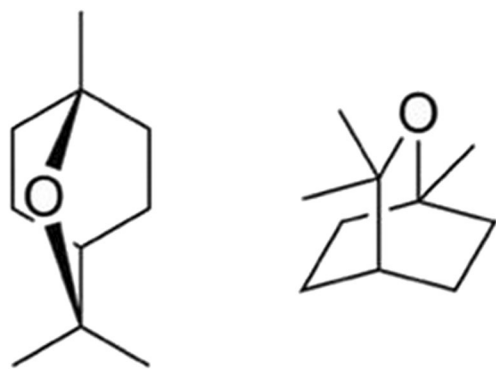


Fig. 1 1,8-cineole (eucalyptol) chemical structure

demonstrating potential for photocatalysis and adsorption in the remediation of industrial effluents [19].

In this study, we explore the green synthesis of ZnO nanoparticles using *Eucalyptus* leaf extract and evaluate their efficiency in removing calcium ions from groundwater. Groundwater in many regions, such as the Oued Righ region of southeastern Algeria, is a crucial irrigation source but often contains high levels of minerals, including calcium, which can affect soil and crop health. This study aims to assess the suitability of ZnO NPs synthesized via green methods for the remediation of groundwater, focusing on their adsorption capabilities and potential applications in improving water quality for agricultural use. The novelty of our research lies in the use of *Eucalyptus* leaf extract for the green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) and their application in removing calcium ions (Ca^{2+}) from hard groundwater. While previous studies have explored the use of green metallic nanoparticles for organic pollutant removal, the specific use of *Eucalyptus* leaf extract for synthesizing ZnO NPs has not been extensively studied. *Eucalyptus* leaves contain bioactive compounds that facilitate the reduction and stabilization of ZnO NPs, leading to a sustainable and cost-effective synthesis process. Furthermore, our study is unique in demonstrating the high efficiency of these green-synthesized ZnO NPs in removing calcium ions from water.

2 Experimental and methods

The chemicals used in this study were all of analytical reagent grade (ACS grade %), ensuring high purity and reliability in the experimental results. Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with a purity of 99% was employed as the precursor for the synthesis of ZnO nanoparticles. *Eucalyptus* leaf extract was prepared from fresh *Eucalyptus* leaves, which were thoroughly washed, dried, and ground into powder; this extract served as the reducing and stabilizing agent in the synthesis of the nanoparticles. Calcium chloride (CaCl_2), with a purity of 99%, was used to prepare calcium ion solutions for the adsorption studies. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), with a purity of 99.9%, was utilized as a solvent in the preparation and washing of ZnO nanoparticles. Distilled water was used in all experimental procedures for preparing solutions and washing the nanoparticles. Sodium hydroxide (NaOH), with a purity of 98%, was used to adjust the pH of the solutions during the synthesis process. Hydrochloric acid (HCl), with a purity of 37%, was also employed for pH adjustment in some experiments.

2.1 *Eucalyptus* leaf extract and ZnO NPs synthesis

The process (Fig. 2) begins with the careful handpicking of fresh *Eucalyptus* leaves from healthy trees in the El Oued

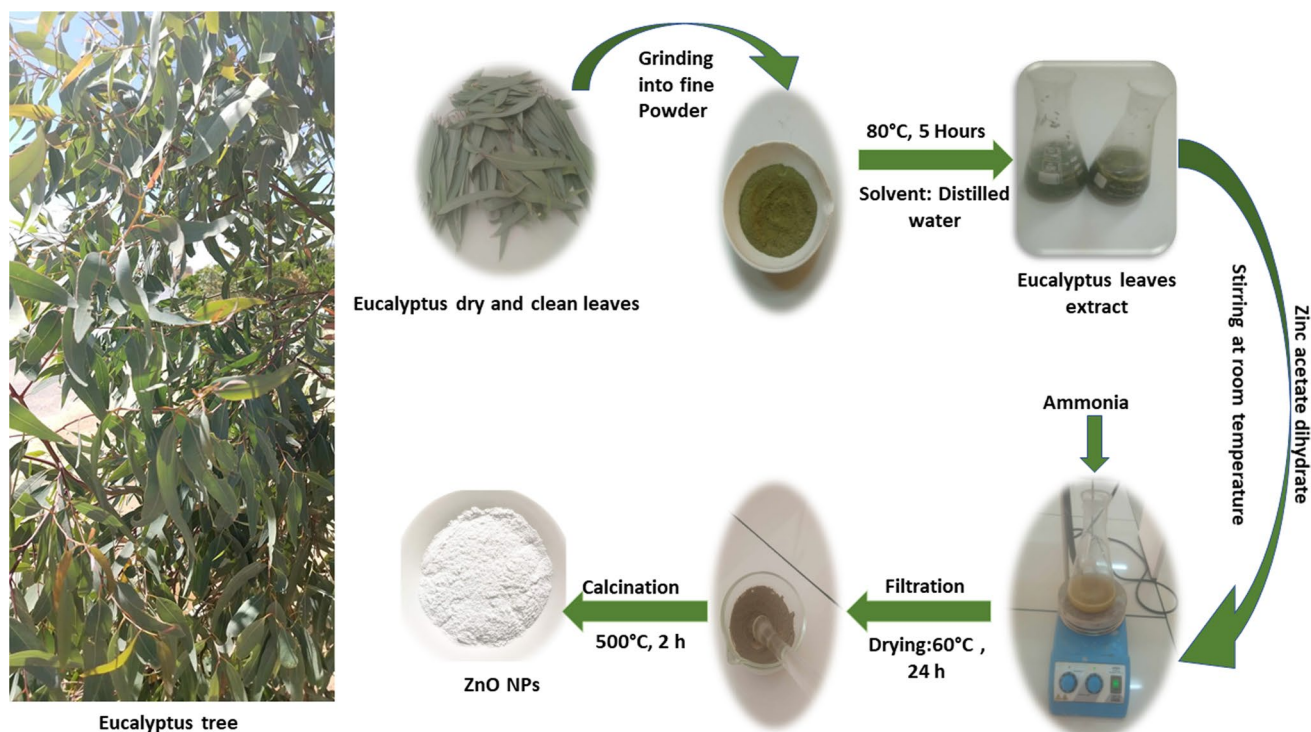


Fig. 2 Green synthesis process of ZnO NPs through *Eucalyptus* extract

region, southeastern Algeria. These leaves are meticulously washed to remove any impurities and then left to air dry until they reach a brittle consistency. Once dried, the leaves are finely ground into a powder to increase their surface area for extraction. Using distilled water, the powdered leaves are then heated at 80 °C for 5 h to release their beneficial compounds. After, the mixture is strained to separate the liquid extract from the solid residue. The resulting *Eucalyptus* leaf extract is then stored in airtight containers [20, 21].

Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is dissolved in *Eucalyptus* extract to prepare a homogeneous solution with a concentration of 0.1 M. The sol–gel process is initiated by adding ammonia as a suitable hydrolyzing agent, to the precursor solution under constant stirring at room temperature. The addition is performed dropwise to maintain control over the reaction kinetics. The resulting mixture undergoes hydrolysis and condensation reactions, leading to the formation of a gel-like network. The gel is then aged at a controlled temperature of 60 °C for 24 h to promote further condensation and the formation of ZnO nanoparticles within the gel matrix. Subsequently, the gel is calcined in a furnace at a temperature of 500 °C for 2 h to remove organic residues and induce crystallization, yielding pure ZnO nanoparticles [22, 23].

2.2 Characterization of ZnO NPs

2.2.1 X-ray diffraction (XRD)

The structural features of the synthesized powders were examined using X-ray diffraction (XRD) analysis with a Miniflex 600 instrument equipped with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Scans were performed over a 2θ range of 20 to 80° at ambient temperature. The crystallite size was determined using Scherer's equation, correlating the Bragg angle (θ), X-ray wavelength (λ), and full width at half maximum (FWHM) of diffraction peaks [24]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

where D represents the crystallite size, while k stands for a dimensionless shape factor, typically approximated at 0.9. λ denotes the wavelength of the X-rays employed during the experiment, and β represents the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak. Finally, θ is the Bragg angle, which is a fundamental parameter in X-ray diffraction analysis.

2.2.2 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

Spectral analysis of infrared radiation absorption elucidated the molecular structure and functional groups present in the

synthesized material. The Shimadzu spectrometer covered a range of 400–4000 cm^{-1} , providing insights into the chemical composition and bonding configurations of the samples.

2.2.3 Scanning electron microscopy (SEM)

Surface morphology and structural characteristics of the films were visualized using a TESCAN VEGA3 scanning electron microscope (SEM). SEM imaging allowed for the observation of surface profiles.

2.3 Effect of ZnO NPs in Ca(II) removal

In this study, we investigate the effectiveness of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) as an adsorbent for removing calcium from water. Under controlled conditions of room temperature, a stirring rate of 100 rpm, and a solution pH between 7 and 8, we introduce a mother solution containing 25 mg/L of calcium chloride (CaCl_2) into the water. Using a Shimadzu 3101PC double-beam UV–vis spectrometer, we conduct two experiments: varying the ZnO NPs adsorbent dosage from 0 to 1 g/L to determine the optimal dosage, and assessing the optimal contact time by examining intervals from 0 to 180 min, with calcium chloride concentrations measured every 30 min [25, 26]. The percentage removal of calcium (Ca^{2+}) from the water samples can be determined using the formula [27]:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

where C_0 represents the initial concentration of calcium in the solution, and C_e is the concentration of calcium at equilibrium.

3 Results and discussion

3.1 X-ray diffraction

X-ray diffraction analysis was conducted to characterize the different phases of ZnO nanoparticles. In Fig. 3, the XRD pattern of ZnO NPs is illustrated. The phase identification was accomplished using X-ray powder diffraction (XRD) within a 2θ range from 10 to 80°, and Cu K α radiation with a wavelength of 1.540 Å. Notable XRD peaks were observed at 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.4°, 56.5°, 62.8°, 67.9°, 68.9°, and 76.8°, corresponding to (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), and (2 0 1) reflections, respectively, and were in good agreement with the JCPDS Card n°. 01–079–2205 [28]. The product displayed a well-defined crystalline structure, evident from the distinct and intense diffraction peaks observed. The

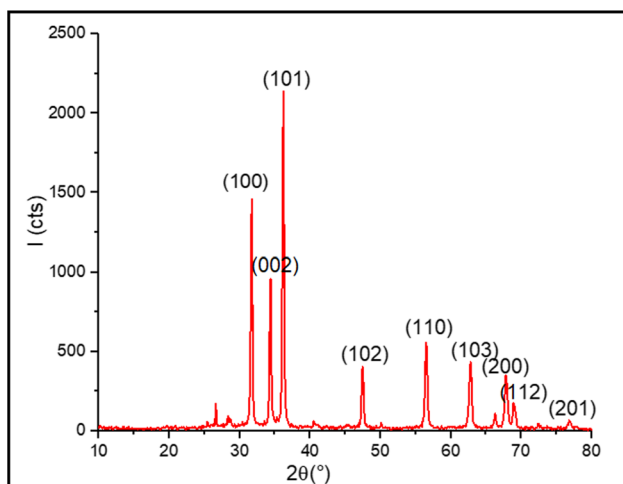


Fig. 3 The XRD pattern of ZnO NPs

average crystallite size (d) of ZnO NPs, determined using Scherrer's formula at the highest peak (1 0 1), was found to be 42 nm [29, 30].

The well-defined XRD peaks indicate that the ZnO nanoparticles possess a high degree of crystallinity, suggesting uniformity in crystal size and orientation. The crystalline structure and size are critical for the properties and performance of ZnO nanoparticles in various applications [31]. For instance, smaller crystallite sizes can enhance catalytic activity and photocatalytic efficiency due to increased surface area and more reactive sites [32]. The sharpness and intensity of the peaks imply that the synthesis method used was effective in producing crystalline ZnO nanoparticles with minimal defects or amorphous content [33].

3.2 SEM micrographs

The SEM analysis (Fig. 4A) revealed that the particles in the samples exhibited a compact arrangement and displayed a mixture of hexagonal and spherical shapes, suggesting that the synthesis method facilitated controlled nucleation and growth of ZnO nanoparticles. Each shape may offer different surface properties and reactivity, which can be advantageous in various applications [34]. Despite this variability, our study determined the diameter of ZnO NPs to be 42 nm indicating that the synthesis method produced nanoparticles with a narrow size distribution. This is advantageous for applications that depend on size-related properties [35]. The SEM image further indicates that the ZnO NPs are well-dispersed in a powder form, suggesting a uniform distribution within the sample enhancing their usability and effectiveness in applications requiring homogeneous distribution, such as in composite materials or thin films [36].

The ZnO nanoparticle diameters extracted from the SEM image (Fig. 4B) reveal a detailed distribution of particle sizes, with a significant portion measuring approximately 32.62 nm. This frequent size indicates a predominant and uniform presence of nanoparticles within this range. However, the sample also includes larger particles, with diameters reaching up to 657.28 nm, and even as large as 14180.98 nm, suggesting the presence of aggregates or larger clusters within the sample. Intermediate sizes such as 46.13 nm, 56.50 nm, 65.24 nm, 72.94 nm, 92.26 nm, and 113.00 nm also appear, contributing to the overall variability.

The statistical analysis of the ZnO nanoparticle diameters shows a mean (average) diameter of 51.84 nm, a median diameter of 32.62 nm, and a standard deviation of 70.78 nm. The minimum diameter is 32.62 nm, while the maximum

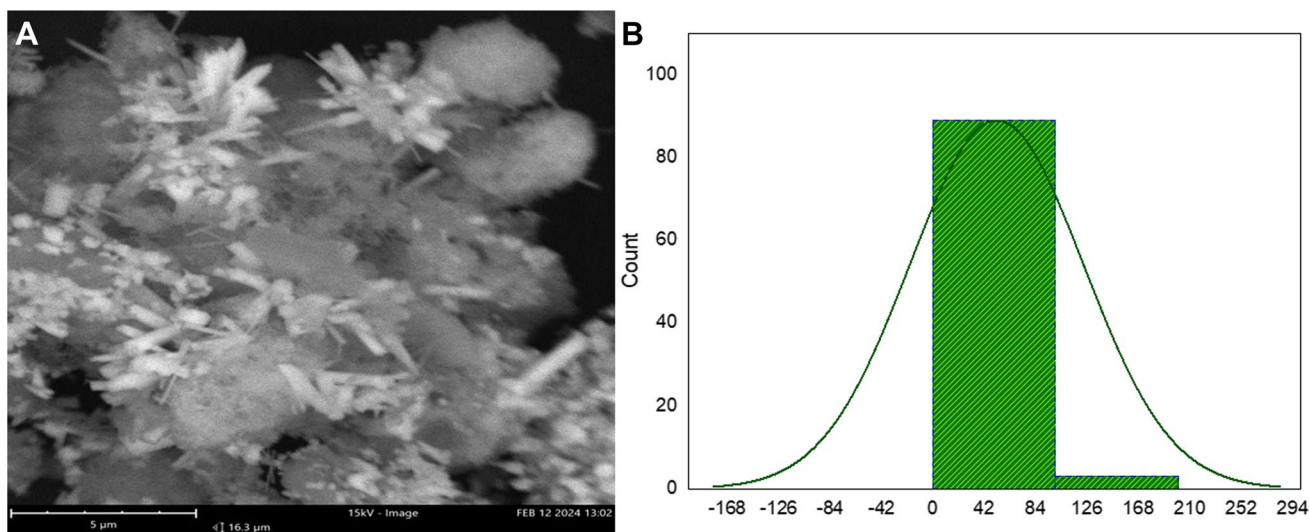


Fig. 4 **A** SEM micrographs of ZnO NPs. **B** Histogram of particle sizes distribution

diameter is 657.28 nm. These values suggest that while most of the nanoparticle diameters cluster around 32.62 nm, there is a considerable spread in the data, indicating the presence of significantly larger nanoparticles within the sample. This variability highlights the need for improved synthesis and stabilization techniques to prevent aggregation and ensure a more uniform particle size distribution, especially for applications in fields like catalysis, optics, or biomedicine, where uniformity and small size are crucial [37].

3.3 FTIR spectroscopy

The FTIR analysis (Fig. 5) conducted on ZnO NPs synthesized using *Eucalyptus* leaf extracts, as shown in Fig. 3, revealed distinctive peaks across the wavenumber range of 400 to 4000 cm^{-1} , utilizing the KBr method at room temperature. Notably, strong peaks were identified at 1058 cm^{-1} (attributed to C-N stretching vibration) [38], 599 cm^{-1} , and 420 cm^{-1} which correspond to the Zn-O group [39]. The FTIR bands observed in our study suggest that phenolic compounds present in *Eucalyptus* extract may effectively bind to the metal, potentially preventing particle aggregation and aiding in the formation of stable metal nanoparticles within an aqueous medium. This underscores the dual functionality of biomolecules in both the synthesis and stabilization of ZnO NPs in environmental contexts [40].

3.4 UV-Vis spectroscopy

The spectrum (Fig. 6) shows a prominent absorption peak at 307 nm, typically associated with the band-gap transition of ZnO nanoparticles. The absorption intensity reaches approximately 2.2 arbitrary units (a.u.) at the peak, indicating strong absorption characteristics of well-dispersed ZnO nanoparticles [41].

The absorption curve sharply rises to the peak and then gradually decreases towards longer wavelengths, extending up to 600 nm, suggesting the presence of nanoparticles

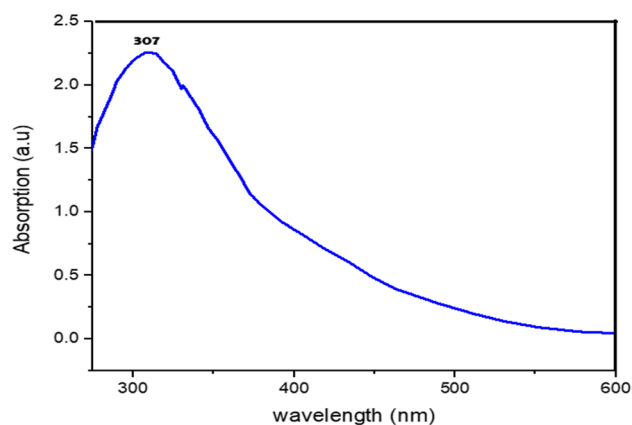
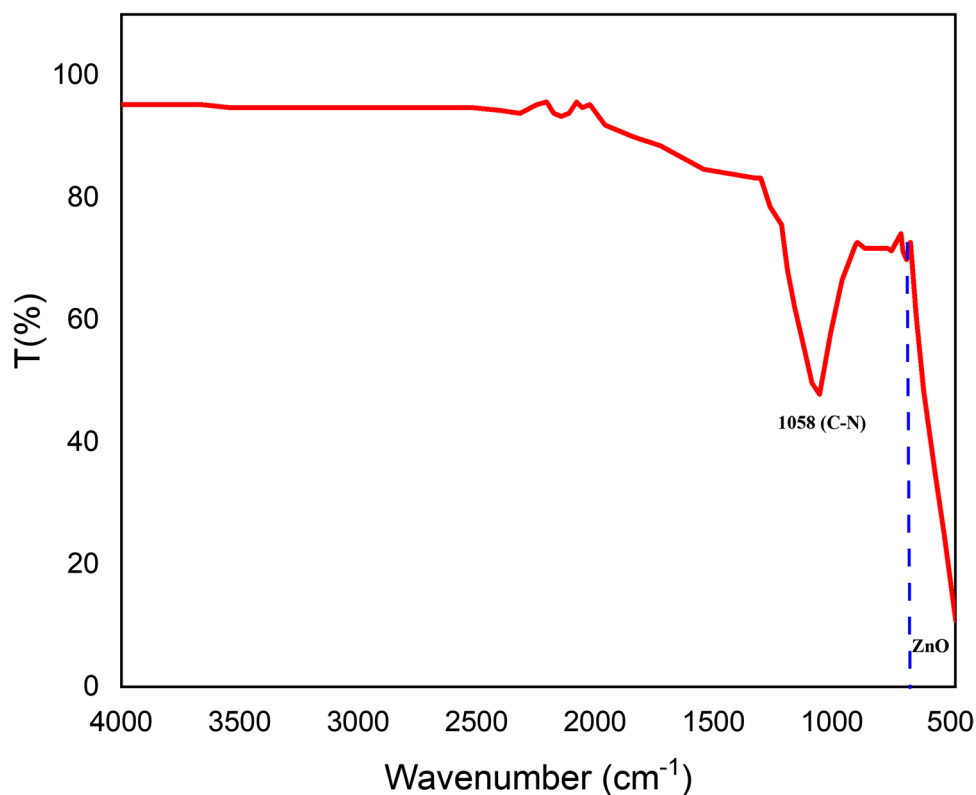


Fig. 6 UV-Vis spectra of green ZnO NPs

Fig. 5 FTIR of ZnO NPs



without significant aggregation or secondary phases that would otherwise introduce additional absorption features [42]. ZnO nanoparticles generally exhibit an absorption peak in the UV region, typically between 350 and 380 nm, but the observed peak at 307 nm suggests a blue shift, attributed to quantum confinement effects, common in smaller ZnO nanoparticles or those synthesized through green methods, which often result in smaller particle sizes [43].

3.5 Ca (II) removal using ZnO NPs

3.5.1 Optimal adsorbent dosage for Ca²⁺ removal

Figure 7 presents the variation in Ca²⁺ ion removal percentage corresponding to different dosages of ZnO NPs adsorbent in a water solution with pH maintained between 7 and 8, a stirring time of 30 min, and a stirring rate of 100 rpm. Initially, at a ZnO NPs dosage of 0 g/L, there is no removal of Ca²⁺ ions, indicating the absence of adsorption. As the dosage increases, a gradual enhancement in removal efficiency is observed. At a dosage of 0.1 g/L, a minimal removal percentage of 8.1% is noted, which steadily rises to 12.3% at 0.2 g/L and further increases to 21.5% at 0.3 g/L. The removal percentage continues to rise, reaching a plateau at 0.5 g/L, where the highest removal efficiency of 33.5% is achieved. Interestingly, beyond this point, there is no significant improvement in removal efficiency, with consistent values observed up to a dosage of 1 g/L. This suggests that the optimal dosage of ZnO NPs for effective Ca²⁺ ion removal is 0.5 g/L.

3.5.2 Optimal time of Ca²⁺ adsorption on ZnO NPs surface

The figure below (Fig. 8) depicts the removal efficiency of Ca²⁺ ions over time with a ZnO NP dosage of 0.5 g/L

in a water solution maintained at a pH range of 7–8 and stirred at 100 rpm. Initially, at 0 min, there is no discernible removal of Ca²⁺ ions, marking the beginning of the experiment. As time elapses, there is a gradual increase in removal efficiency, with 8% removal observed at 30 min and 15% at 60 min. A significant improvement in removal efficiency occurs at 90 min, reaching 50%, indicating enhanced adsorption of Ca²⁺ ions by the ZnO nanoparticles. Subsequently, at 120 min, the removal efficiency notably rises to 80%, suggesting optimal adsorption capacity. Beyond this point, there is a marginal improvement, with removal percentages of 80.2% at 150 min and 80.5% at 180 min, indicating a stabilization in the adsorption process.

3.5.3 Comparison of calcium (Ca²⁺) removal efficiency using various nanoparticles

Table 1 compares the removal efficiency of calcium ions (Ca²⁺) using different nanoparticles under various experimental conditions. The nanoparticles evaluated include ZnO, Fe₃O₄, TiO₂, SiO₂, and graphene oxide (GO).

4 Conclusion

The green synthesis of ZnO NPs using *Eucalyptus* leaf extract has been successfully demonstrated as an environmentally friendly and sustainable approach. The synthesized nanoparticles exhibited desirable physicochemical properties as confirmed by various characterization techniques. This green synthesis method offers a promising alternative to conventional chemical synthesis methods, reducing the environmental impact and promoting sustainable practices in nanoparticle production. By utilizing *Eucalyptus* leaf extract as a reducing agent, we achieved

Fig. 7 Ca²⁺ removal percentage by function of ZnO NPs dosage (pH, 7–8; stirring time, 30 min; stirring rate, 100 rpm)

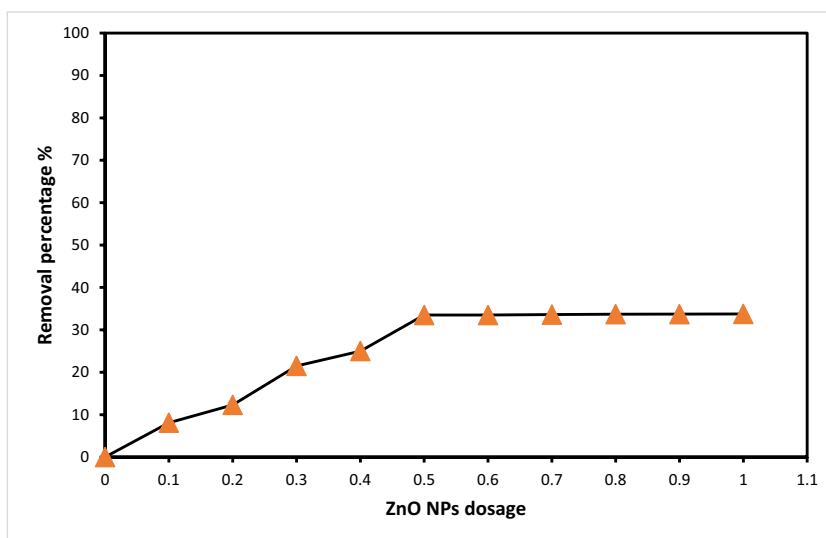


Fig. 8 Ca^{2+} removal across time (pH, 7–8; ZnO NP dosage, 0.5 g L^{-1} ; stirring rate, 100 rpm)

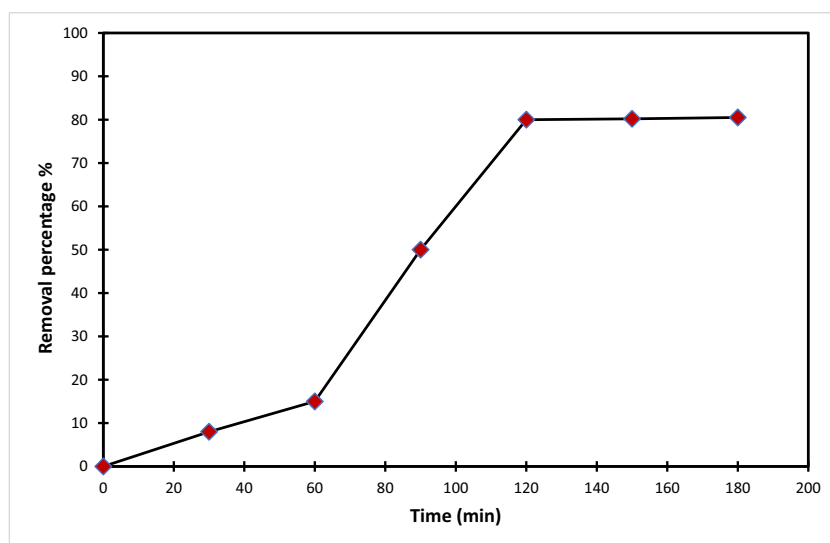


Table 1 Comparative analysis of calcium (Ca^{2+}) removal using various nanoparticles

Nanoparticle	Optimal dosage	Removal efficiency	Experimental conditions	References
ZnO NPs	0.5 g/L	80%	pH 7–8, 120 min stirring, 100 rpm	Present work
Fe_3O_4 NPs	0.1–0.3 g/L	70–80%	pH 6–8, 60 min contact time, 120 rpm	[44, 45]
TiO_2 NPs	0.3–0.5 g/L	40–50%	pH 5–7, 45 min contact time, 100 rpm	[46–48]
SiO_2 NPs	0.2–0.4 g/L	30–35%	pH 6–8, 30 min contact time, 100 rpm	[45, 49]
Graphene oxide (GO) NPs	0.05–0.1 g/L	Up to 90%	pH 6–8, 20 min contact time, 150 rpm	[47, 50]

sustainable synthesis of ZnO NPs, mitigating environmental concerns associated with traditional methods. Through systematic experimentation, we identified optimal conditions for calcium removal, providing insights for future applications in water treatment and environmental remediation. The high calcium removal efficiency of the ZnO NPs underscores their potential for water treatment applications, particularly in addressing the water quality challenges faced in the Oued Righ region of southeastern Algeria.

Author contribution A. Aoun is the PhD student; O. Ben Mya is the main manuscript author and the supervisor of this project. D. Barani is the co-supervisor of this project.

Data availability Data and materials are available.

Declarations

Ethical approval Not applicable.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

1. Pinheiro LDSM et al (2023) Copper nanoparticles from acid ascorbic: biosynthesis, characterization, in vitro safety profile and antimicrobial activity. *Mater Chem Phys* 307:128110
2. de Menezes LB et al (2024) Calcium oxide nanoparticles: biosynthesis, characterization and photocatalytic activity for application in yellow tartrazine dye removal. *J Photochem Photobiol, A* 447:115182
3. Druzian DM et al (2023) Cerium oxide nanoparticles: biosynthesis, characterization, antimicrobial, ecotoxicity and photocatalytic activity. *J Photochem Photobiol, A* 442:114773
4. Zhang Z-Y, Xiong H-M (2015) Photoluminescent ZnO nanoparticles and their biological applications. *Materials* 8(6):3101–3127
5. Kumar MA et al (2019) Evaluation of bi-functional applications of ZnO nanoparticles prepared by green and chemical methods. *J Environ Chem Eng* 7(6):103468
6. Chikkanna MM, Neelagund SE, Rajashekarappa KK (2019) Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) and their biological activity. *SN Appl Sci* 1(1):117
7. Bhardwaj B, Singh P, Kumar A, Kumar S, Budhwar V (2020) Eco-friendly greener synthesis of nanoparticles. *Adv Pharm Bull* 10(4):566
8. Azizian-Shermeh O, Valizadeh M, Taherizadeh M, Beigomi M (2020) Phytochemical investigation and phytosynthesis of

- eco-friendly stable bioactive gold and silver nanoparticles using petal extract of saffron (*Crocus sativus* L.) and study of their antimicrobial activities. *Appl Nanosci* 10:2907–2920
9. Polito F et al (2022) Chemical composition and phytotoxic and antibiofilm activity of the essential oils of *Eucalyptus bicostata*, *E. gigantea*, *E. intertexta*, *E. obliqua*, *E. pauciflora* and *E. tereticornis*. *Plants* 11(22):3017
 10. Čmiková N et al (2023) Chemical composition and biological activities of *Eucalyptus globulus* essential oil. *Plants* 12(5):1076
 11. Surbhi A, Kumar S, Singh P, Kumari, Rasane P (2023) *Eucalyptus*: phytochemical composition, extraction methods and food and medicinal applications. *Adv Tradit Med* 23(2):369–380
 12. Cai Z-M et al (2021) 1, 8-Cineole: a review of source, biological activities, and application. *J Asian Nat Prod Res* 23(10):938–954
 13. Chuy GP et al (2022) Green nanoarchitectonics of silver nanoparticles for antimicrobial activity against resistant pathogens. *J Inorg Organomet Polym Mater* 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02162-3>
 14. Pompeu LD, Viana AR, da Silva Fernandes L, da Silva WL (2023) Evaluation of cytotoxicity, reactive oxygen species and nitrous oxide of nanochitosan from shrimp shell. *Int J Biol Macromol* 235:123730
 15. Kadri A et al (2022) Assessment of groundwater suitability for agricultural purposes: a case study of South Oued Righ region, Algeria. *Sustainability* 14(14):8858
 16. Ashour M, Mansour AT, Abdelwahab AM, Alprol AE (2023) Metal oxide nanoparticles' green synthesis by plants: prospects in phyto- and bioremediation and photocatalytic degradation of organic pollutants. *Processes* 11(12):3356
 17. Alprol AE, Mansour AT, El-Beltagi HS, Ashour M (2023) Algal extracts for green synthesis of zinc oxide nanoparticles: promising approach for algae bioremediation. *Materials* 16(7):2819
 18. Mansour AT, Alprol AE, Ashour M, Ramadan KM, Alhajji AH, Abualnaja KM (2022) Do red seaweed nanoparticles enhance bioremediation capacity of toxic dyes from aqueous solution? *Gels* 8(5):310
 19. Alprol AE, Mansour AT, Abdelwahab AM, Ashour M (2023) Advances in green synthesis of metal oxide nanoparticles by marine algae for wastewater treatment by adsorption and photocatalysis techniques. *Catalysts* 13(5):888
 20. Azwanida N (2015) A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. *Med Aromat Plants* 4(196):2167–412
 21. Azmir J et al (2013) Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *J Food Eng* 117(4):426–436
 22. Happy A et al (2019) Phyto-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Cassia alata* and its antibacterial activity against *Escherichia coli*. *Biochem Biophys Rep* 17:208–211
 23. Suresh J, Pradheesh G, Alexramani V, Sundrarajan M, Hong SI (2018) Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (*Costus pictus* D. Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities. *Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol* 9(1):015008
 24. Terea H, Selloum D, Rebiai A, Bouafia A, Ben Mya O (2023) Preparation and characterization of cellulose/ZnO nanoparticles extracted from peanut shells: effects on antibacterial and antifungal activities. *Biomass Conv Bioref* 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03959-7>
 25. Pandey M, Tripathi B (2017) Synthesis, characterization and application of zinc oxide nano particles for removal of hexavalent chromium. *Res Chem Intermed* 43:121–140
 26. Kamath S, Ramanjaneyalu VGV, Kamila S (2019) Application of ZnO nano rods for the batch adsorption of Cr (VI): a study of kinetics and isotherms. *Am J Applied Sci* 16(3):101–112
 27. Mustapha S et al (2020) The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment. *Sci Rep* 10(1):13068
 28. Djemoui B et al (2024) Green synthesis of ZnO-doped cerium oxide nanocomposite using clove extract: enhanced photocatalytic methylene blue degradation and antibacterial properties. *Reac Kinet Mech Cat* 137(3):1771–1787
 29. Köhler G, Milstein C (1975) Continuous cultures of fused cells secreting antibody of predefined specificity. *Nature* 256(5517):495–497
 30. BoroumandMoghaddam A, Namvar F, Moniri M, Tahir PMD, Azizi S, Mohamad R (2015) Nanoparticles biosynthesized by fungi and yeast: a review of their preparation, properties, and medical applications. *Molecules* 20(9):16540–16565
 31. Kumar R, Kumar G, Al-Dossary O, Umar A (2015) ZnO nanostructured thin films: depositions, properties and applications—a review. *Mat Express* 5(1):3–23
 32. Becker J, Raghupathi KR, St J, Pierre D, Zhao, Koodali RT (2011) Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. *J Phys Chem C* 115(28):13844–13850
 33. Allag N et al (2024) Effect of precursors on structural, optical and surface properties of ZnO thin film prepared by spray pyrolysis method: efficient removal of Cu (II) from wastewater. *Transition Met Chem* 49(1):39–51
 34. Sun Y et al (2016) The applications of morphology controlled ZnO in catalysis. *Catalysts* 6(12):188
 35. Chandraiaghari CR et al (2015) Synthesis and characterization of ZnO nanorods with a narrow size distribution. *RSC Adv* 5(62):49861–49870
 36. Vinyas M, Athul S, Harursampath D, Loja M, Thoi TN (2019) A comprehensive review on analysis of nanocomposites: from manufacturing to properties characterization. *Mater Res Express* 6(9):092002
 37. Ba-Abbad MM, Kadhum AAH, Mohamad AB, Takriff MS, Sopian K (2013) The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique. *J Alloy Compd* 550:63–70
 38. Dulta K, Koşarsoy Ağçeli G, Chauhan P, Jasrotia R, Chauhan P (2022) Ecofriendly synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Carica papaya* leaf extract and their applications. *J Clust Sci* 1–15. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01962-w>
 39. Saraswathi VS, Tatsugi J, Shin P-K, Santhakumar K (2017) Facile biosynthesis, characterization, and solar assisted photocatalytic effect of ZnO nanoparticles mediated by leaves of *L. speciosa*. *J Photochem Photobiol, B* 167:89–98
 40. Gnanasangeetha D, Thambavani SD (2014) Facile and ecofriendly method for the synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Azadirachta* and *Emblica*. *Int J Pharm Sci Res* 5(7):2866
 41. Gultepe O, Atay F, Dikmen Z (2023) An effective approach for hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays activated under UV/Vis light: different supporting ligands for hydrothermal precursor solutions. *Mater Chem Phys* 307:128170
 42. Borah R, Ag KR, Minja AC, Verbruggen SW (2023) A review on self-assembly of colloidal nanoparticles into clusters, patterns, and films: emerging synthesis techniques and applications. *Small Methods* 7(6):2201536
 43. Alharbi FN, Abaker ZM, Makawi SZA (2023) Phytochemical substances—mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPS). *Inorganics* 11(8):328
 44. Soliman EM, Ahmed SA, Fadl AA (2020) Microwave-enforced green synthesis of novel magnetic nano composite adsorbents based on functionalization of wood sawdust for fast removal of calcium hardness from water samples. *Water Environ Res* 92(12):2112–2128

45. Yaseen M et al (2023) Facile synthesis of Fe₃O₄– SiO₂ nanocomposites for wastewater treatment. *Macromol Mater Eng* 308(7):2200695
46. Suhan MBK et al (2023) Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: a critical review. *Nano-Struct & Nano-Objects* 36:101050
47. Kong EDH et al (2022) GO/TiO₂-related nanocomposites as photocatalysts for pollutant removal in wastewater treatment. *Nanomaterials* 12(19):3536
48. Rasheed T, Adeel M, Nabeel F, Bilal M, Iqbal HM (2019) TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. *Sci Total Environ* 688:299–311
49. Bettini S et al (2022) SiO₂ based nanocomposite for simultaneous magnetic removal and discrimination of small pollutants in water. *Colloids Surf, A* 633:127905
50. Santhosh C, Daneshvar E, Kollu P, Peräniemi S, Grace AN, Bhatnagar A (2017) Magnetic SiO₂@ CoFe₂O₄ nanoparticles decorated on graphene oxide as efficient adsorbents for the removal of anionic pollutants from water. *Chem Eng J* 322:472–487

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

الملخص: تتناول هذه الأطروحة تطوير مواد نانوية مبتكرة لحل تحديات بيئية متعددة، مثل التلوث المائي وانبعاثات ثاني أكسيد الكربون ، مع التركيز على الاستدامة البيئية في مراحل التحضير و التطبيق ، تعتمد الدراسة على تصنيع جسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام مستخلص أوراق الكاليتوس ، وتُظهر نتائج الدراسة كفاءة هذه الجسيمات في إزالة أيونات الكالسيوم من المياه الجوفية ، ما يساهم في تحسين جودة المياه ، بالإضافة إلى ذلك ، تم استخدام هذه الجسيمات كمادة أساسية في تصنيع الهياكل العضوية المعدنية (MOFs) ، من نوع Zn-EDTA التي تميزت بقدرتها الفائقة على التقاط ثاني أكسيد الكربون من الهواء ، مما يفتح آفاقاً جديدة للحد من التلوث الجوي ، تضمنت النتائج أيضاً فعالية MOFs في الامتصاص وتخزين الغاز ، مع استقرار كيميائي وهيكلية يسمح باستخدامها في بيئات مختلفة ، تستعرض الأطروحة إمكانات هذه التقنيات في دعم حلول مستدامة لمعالجة المياه وتنقية الهواء وتعزيز الاستدامة البيئية.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه-انبعاثات الكربون-جسيمات نانوية-ZnO NPs-هياكل عضوية معدنية-Zn-EDTA.

Résumé : Cette thèse développe des matériaux nanométriques innovants pour résoudre des défis environnementaux multiples, tels que la pollution de l'eau et les émissions de dioxyde de carbone, en mettant l'accent sur la durabilité environnementale aux étapes de la préparation et de l'application. L'étude se concentre sur la fabrication de nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant un extrait de feuilles d'eucalyptus. Les résultats montrent l'efficacité de ces nanoparticules dans l'élimination des ions calcium des eaux souterraines, contribuant ainsi à l'amélioration de la qualité de l'eau. De plus, ces nanoparticules sont utilisées comme matériau de base pour la fabrication de structures organiques métalliques (MOFs) du type Zn-EDTA, qui se distinguent par leur grande capacité à capturer le CO₂ de l'air, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour réduire la pollution atmosphérique. Les résultats ont également montré l'efficacité des MOFs dans l'adsorption et le stockage de gaz, avec une stabilité chimique et structurelle permettant leur utilisation dans divers environnements. Cette thèse explore le potentiel de ces technologies pour promouvoir des solutions durables dans le traitement de l'eau, la purification de l'air, et le renforcement de la durabilité environnementale.

Mots-clés : Pollution de l'eau – Émissions de carbone – ZnO NPs – Structures organiques métalliques Zn-EDTA.

Abstract: This thesis focuses on developing innovative nanomaterials to address multiple environmental challenges, such as water pollution and carbon dioxide emissions, with an emphasis on environmental sustainability in the preparation and application stages. The study centers on synthesizing zinc oxide nanoparticles using eucalyptus leaf extract. The findings demonstrate the efficiency of these nanoparticles in removing calcium ions from groundwater, thus contributing to improved water quality. Additionally, these nanoparticles serve as the main material for producing metal-organic frameworks (MOFs) of the Zn-EDTA type, distinguished by their superior ability to capture CO₂ from the air, thereby opening new prospects for reducing atmospheric pollution. The results also showed the effectiveness of MOFs in gas adsorption and storage, with chemical and structural stability that allows for their use in diverse environments. This thesis explores the potential of these technologies in supporting sustainable solutions for water treatment, air purification, and enhancing environmental sustainability.

Keywords: Water pollution – Carbon emissions – ZnO NPs – Zn-EDTA Metal-organic frameworks