



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر مهني

ميدان: علوم المادة

تخصص: كيمياء تحليلية

إعداد الطلبة:

- بربيش عبد الحق

- هارون إنتصار

الموضوع

تصميم وتوصيف هجينات نانوية من أكاسيد المعادن لتطبيقات

معالجة المياه

نوقشت يوم: 2026/06/07

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

د. دباش حنان	أستاذة محاضرة (أ)	رئيسة
د. نموسة يحي تجاني	أستاذ محاضرة (أ)	مناقشا
د. زوراي أحمد رشيدة	أستاذة محاضرة (أ)	مشرفة ومقررة

الموسم الجامعي: 2026/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر وتقدير

عن أبي هريرة "رضي الله عنه" قال: قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

نتقدم بخالص عبارات الشكر والتقدير والامتنان إلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل العلمي، وعلى رأسهم الأستاذة المؤطرة الدكتورة **زواي أحمد رشيدة** التي كانت لنا خير موجه وناصح، فبفضل توجيهاتها القيمة وصبرها ودعمها المتواصل أنجز هذا البحث على أحسن وجه، فلها منا أسمى عبارات العرفان والتقدير.

كما نتوجه بجزيل الشكر إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة الدكتورة **دباش حنان** رئيسة والدكتور **نموسة يحيى التجاني** مناقشا، لتفضلهم بقبول مناقشة هذا العمل وإثرائه بملاحظاتهم العلمية القيمة، فوجودهم أضفى على هذا العمل قيمة علمية كبيرة.

ولا يسعنا في هذا المقام إلا أن نقف بكل وفاء وإجلال أمام ذكرى الأستاذ الجليل والبروفيسور المرحوم **عطية جمال**، الذي كان مثالا للعالم المخلص والإنسان النبيل، فترك بعلمه وأخلاقه أثرا خالدًا في نفوس طلبته وزملائه.

لقد كان رحمه الله نورًا يهدي، وقلبًا يحتضن، واسمًا سيظل حاضرًا في ذاكرة هذه الكلية وقلوب أبنائها. نسأل الله أن يتغمده بواسع رحمته، وأن يجعل علمه النافع صدقةً جارية ترفع مقامه في عليين.

كما نشكر كل من مسيري المخابر البيداغوجية لقسم الكيمياء الذين كانوا سندًا تقنيًا لا يستغنى عنهم خلال العمل المخبري، ولا ننسى فضل الأساتذة الذين رافقونا خلال مسيرتنا الدراسية وكل من مد لنا يد العون من قريب أو بعيد، وساهم بكلمة طيبة أو نصيحة.



الإهداء

إلى من علّمني أن الطريق إلى القمم يبدأ بخطوةٍ من صبر، وأن النجاح لا يزهر إلا بعد تعبٍ طويل...

إلى أبي الغالي، ذلك الظلّ الوارف الذي ما مال يوماً، والذي كان سنداً حين ضاقت الطرق، ونوراً حين أظلمت المسافات.

إلى أُمي العزيزة، نبض الحنان الأول، ودعوتي المستجابة في ليالي الرجاء، إلى القلب الذي منحني القوة دون مقابل، والحب دون حدود.

إليكما أهدي هذا الجهد المتواضع، الذي ما كان ليكتمل لولا فضل الله ثم دعمكما الذي لا يُقاس.

وإلى عائلتي الكريمة، الذين كانوا دفئي في لحظات التعب، وفرحتي في محطات النجاح.

وشكراً خاصاً ومميزاً إلى إنتصار، رفيقة هذا النجاح الذي كان حضورها دعماً وسكينة، لها مني كل الامتنان والتقدير.

إلى أساتذتي الأفاضل، أصحاب الرسالة السامية، الذين غرسوا فينا نور العلم، فكانوا مشاعل تهدي العقول إلى دروب المعرفة.

إلى كل روح آمنت بي، وكل كلمة جميلة كانت عوناً لي في مسيرتي، أهدي ثمرة هذا السعي، راجيةً أن يكون بدايةً لحلم أكبر،

وطريقاً لعطاءٍ لا ينتهي.

عبد الحق





الإهداء

إلى من كان دعاؤهما سرَّ قوتي، ونورهما بداية كل نجاح...

إلى أبي العزيز، ذلك الجبل الشامخ الذي علّمني أن الكرامة تعب، وأن الأحلام العظيمة لا تُنال إلا بالصبر والإرادة.

إلى أمي الحبيبة، القلب الذي لا يميل، والروح التي كانت تسندني كلما أثقلتني الأيام، إلى دعواتها التي كانت ترافقني في كل خطوة، وإلى حبها الذي كان أعظم من كل الكلمات.

إلى إخوتي (الطاهر ، هديل ، يوسف) رفقاء العمر وسند الحياة، الذين شاركوني تفاصيل الطريق بحبهم وتشجيعهم ووجودهم الدائم إلى جانبي.

وشكراً خاصاً ومميز إلى عبد الحق، رفيق هذا النجاح الذي كان حضوره دعماً وسكينة، له مني كل الامتنان والتقدير .
كما أتقدم بخالص المحبة والوفاء إلى صديقة دربي وعشيرتي أسماء، التي كانت لي أختاً قبل أن تكون صديقة، فكانت كلماتها سنداً، ووجودها طمأنينة، ومشاركتها لتفاصيل هذه الرحلة من أجمل ما رافق أيامي.

ولا أنسى كل من إكرام ،مريم ،سامية ،ماريا ،وصال ،وهديل ،شيماء ،مبروكة ،إكرام ،شيماء ،وفاء لهم كل المحبة.

إلى كل من آمن بي، وساندني ولو بدعوة صادقة أو كلمة طيبة، أهديه هذا العمل، راجيةً من الله أن يكون بداية نجاحات أكبر وأجمل .والحمد لله أولاً وآخراً، على تمام النعمة واكتمال المسير.



إتصار

الملخص:

تتناول هذه الدراسة التحضير الأخضر للمترابكات النانوية الأكسيدية ثلاثية المركبات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ باستخدام طريقة الترسيب المشترك مع مستخلصات أوراق الزيتون (*Olea europaea*) والبقدونس (*Petroselinum crispum* Mill) بوصفها عوامل اختزال وتثبيت طبيعية. جرى تقييم النشاط التحفيزي الضوئي لأربع عينات محضرة في تحليل صبغة الميثيلين الأزرق (MB) تحت الإشعاع الضوئي المرئي ومحاكاة أشعة الشمس عند الطول الموجي 664 nm. أظهرت النتائج كفاءة إزالة بلغت 86.15% خلال 120 دقيقة، وذلك بفضل التآزر بين الأكاسيد المعدنية والتحسيس الضوئي للمركبات الفينولية النباتية. تُسهم هذه الدراسة في دعم تقنيات الكيمياء الخضراء لمعالجة مياه الصرف الصناعي المحتوية على ملوثات عضوية سامة وفق مقاربات مستدامة.

الكلمات المفتاحية: المترابكات النانوية ثلاثية المركبات، الميثيلين الأزرق، التحفيز الضوئي، المستخلص النباتي، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$.

Abstract:

This study reports the green synthesis of ternary oxide nano composites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$. Via co-precipitation using olive leaf and parsley leaf extracts as natural reducing and stabilizing agents. The photocatalytic performance of four prepared samples was evaluated for methylene blue (MB) degradation under visible and simulated solar light. Results showed a removal efficiency of 86.15% within 120 min at 664nm, attributed to the synergy between metallic oxides and the photosensitizing effect of plant compounds. This work supports green technology approaches for sustainable treatment of toxic organic wastewater.

Keywords: Ternary nanocomposites, Methylene blue, Photocatalysis, Plant extract, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$.

قائمة الاختصارات والرموز:

الرمز	التسمية بالعربية
Nsp	الجسيمات النانوية
NCs	المتراكبات النانوية
NMs	المواد النانوية
0D	صفورية الأبعاد
1D	أحادية البعد
2D	ثنائية الأبعاد
3D	ثلاثية الأبعاد
QDs	نقاط الكم
CNTs	الأنابيب النانوية الكربونية
SSWCNT	أنابيب كربونية أحادية الجدار
SMWCNT	أنابيب كربونية متعددة الجدار
GO	أكسيد الجرافين
BET	طريقة قياس مساحة السطح
Fe ₃ O ₄	المغنيتيت (أكسيد الحديد الأسود)
CuO	أكسيد النحاس
ZnO	أكسيد الزنك
MgO	أكسيد المغنيسيوم
Eg	طاقة الفجوة الشريطية (eV)
ROS	أنواع الأكسجين التفاعلية
⁺ h	الثقوب الضوئية في نطاق التكافؤ
⁻ e	الإلكترونات الضوئية في نطاق التوصيل
CB	نطاق التوصيل
VB	نطاق التكافؤ
IUPAC	الاتحاد الدولي للكيمياء
TiO ₂	ثاني أكسيد التيتانيوم (محفز ضوئي مرجعي)
OH•	الجذر الهيدروكسيلي
O ²⁻ •	جذر الأنيون الأكسجيني
HOO•	جذر البيروكسيد
pH	درجة الحموضة
LED	الصمام الثنائي الباعث للضوء
OL	مسحوق أوراق الزيتون
PA	مسحوق أوراق البقدونس
D1-OL	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO بمسحوق أوراق الزيتون
D2-OL	Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO بمسحوق أوراق الزيتون
D1-PA	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO بمسحوق أوراق البقدونس
D2-PA	Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO بمسحوق أوراق البقدونس
MB	صبغة أزرق الميثيلين
XRD	حيود الأشعة السينية
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
EDX	التحليل الطيفي للطاقة المشتتة
UV-Vis	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

عرض القمة عند نصف الشدة القصوى (β)	FWHM
الانعكاس الكلي الخامد	ATR
دورة في النقيّة	Rpm
الطول الموجي (nm)	λ
حجم البلورة بمعادلة شيرر	D
ثابت شيرر ≈ 0.94	K
عرض القمة عند نصف الشدة بالراديان	B
زاوية حيود براغ	θ
البعد بين المستويات البلورية	D
التركيز الابتدائي لصبغة MB	C₀
التركيز عند الزمن t	C_t
الامتصاصية	A
الإلكترونات المنعكسة (و ضمع SEM)	BSE
مؤشرات ميلر للمستويات البلورية	hkl
قاعدة بيانات XRD المرجعية	JCPDS

قائمة الجداول:

الرقم	عنوان الجدول	الصفحة
1-III	المواد الكيميائية و الكواشف الموظفة في إعداد العينات الأربع	57
2-III	تفصيل بروتوكول الإضافة التدريجية الثلاثية للمسحوق النباتي في العينات الأربع	67
3-III	مقارنة شاملة بين بروتوكول المجموعة الأولى والمجموعة الثانية	68
4-III	الأجهزة التحليلية الموظفة في البحث مع نوعها وأغراضها التشغيلية	77
1-IV	جدول المستويات البلورية hkl وقيم 2θ للمركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/ZnO$ حجم البلورة $D \approx 21.1nm$	86
2-IV	جدول المستويات البلورية hkl وقيم 2θ للمركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/MgO$ حجم البلورة $D \approx 16.1nm$	88
3-IV	جدول المقارنة المورفولوجية و الخصائصية بين النانو الأول (ZnO) والثاني (MgO)	94
4-IV	جدول يوضح نتائج الامتصاصية لكل مركب نانوي	95
5-IV	جدول يوضح كفاءة الإزالة لكل مركب نانوي	97

قائمة الأشكال:

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
1-I	صورة توضح مقياس نانو متري	9
2-I	صورة توضح مدى تطور تكنولوجيا النانو	10
3-I	رسم توضيحي للجسيمات النانوية	12
4-I	صورة توضح تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد	13
5-I	رسم تخطيطي يوضح طريقة التصنيع من الأعلى إلى الأسفل	17
6-I	مخطط يوضح ملخص تصنيع من الأسفل إلى الأعلى ومن الأعلى إلى الأسفل	20
7-I	مخطط يوضح طريقة السول-جل	22
8-I	صورة توضح النقاط الكمية النانوية	23
9-I	صورة بواسطة SEM توضح الأسلاك النانوية	24
10-I	صورة توضح الأنابيب النانوية الكربونية	24
11-I	صورة توضح الألياف النانوية	25
12-I	صورة بواسطة SEM توضح صفائح الجرافين	26
13-I	صورة توضح طريقة لمستخلصات النباتية للتوليف الأخضر للمواد النانوية	28
1-II	رسم توضيحي لعملية التحفيز الضوئي	43
1-III	صورة المواد الكيميائية المتمثلة في الأملاح المستعملة	57
2-III	صورة نبات الزيتون	59
3-III	صورة نبات البقدونس	60
4-III	صورة توضح أوراق الزيتون المجففة والمطحونة	60
5-III	صورة توضح أوراق البقدونس المجففة والمطحونة	61
6-III	ملخص تجريبي لكلا البروتوكولين	69
7-III	صورة توضح جهاز الأشعة السينية XRD	70
8-III	صورة توضح جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR	71
9-III	صورة توضح جهاز المجهر الإلكتروني SEM	72
10-III	صورة توضح جهاز مطيافية الأشعة البنفسجية UV-Vis	73
11-III	صورة توضح مختلف التراكيز للصبغة المستعملة	75
12-III	صورة توضح بروتوكول التحفيز الضوئي	76
13-III	صورة توضح تدرج زوال الصبغة بعد أزمنة مختلفة	76
1-IV	طيف الأشعة البنفسجية UV-Vis للمركب النانوي المحضر بأوراق الزيتون	83
2-IV	طيف الأشعة البنفسجية UV-Vis للمركب النانوي المحضر بأوراق البقدونس	84

85	طيف XRD للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ المحضر بمسحوق أوراق الزيتون والبقونس	3-IV
87	طيف XRD للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ المحضر بمسحوق أوراق البقونس والزيتون	4-IV
89	طيف FTIR للمركبات النانوية المحضرة بمسحوق أوراق الزيتون والبقونس	5-IV
92	صور للمركبات النانوية المحضرة من جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM-MAB	6-IV
96	منحنيات الامتصاصية	7-IV
98	منحنى معايرة صبغة المثلين الأزرق عند الطول الموجي $\lambda=664\text{nm}$	8-IV

فهرس المحتويات:

الصفحة	العنوان
/	الشكر والتقدير
/	الإهداء
/	الملخص: عربي/ إنجليزي
/	قائمة الاختصارات و الرموز
/	قائمة الجداول
/	قائمة الأشكال
/	فهرس المحتويات
01	المقدمة العامة
02	المراجع الأجنبية
الجزء النظري	
الفصل الأول: تقنية النانو وكيفية تحضير جسيماته	
05	تمهيد
05	1. علم النانو وتاريخه
06	2. مفاهيم أساسية في علم النانو
06	1.2. مفهوم النانو
07	2.2. تقنية النانو
08	3.2. أهمية المقياس النانوي
09	4.2. فوائد تكنولوجيا النانو
10	3. المواد النانوية
11	4. الجسيمات النانوية
12	5. المركبات النانوية
12	6. تصنيف المواد النانوية

12	1.6. المواد النانوية صفرية الأبعاد (D0)
13	2.6. المواد النانوية أحادية البعد (D1)
13	3.6. المواد النانوية ثنائية الأبعاد (D2)
13	4.6. المواد النانوية ثلاثية الأبعاد (D3)
13	7. خصائص المواد النانوية
14	1.7. الخصائص الفيزيائية
14	2.7. الخصائص الكيميائية
14	3.7. الخصائص المغناطيسية
15	4.7. الخصائص الميكانيكية
15	8. الهجينات النانوية (Hybrid Nano Materials)
15	1.8. دور المواد الكيميائية النباتية في تشكيل الهجينات
16	9. خصائص الهجينات النانوية
16	1.9. الخصائص المغناطيسية
16	2.9. خصائص الامتزاز
16	3.9. الخصائص التحفيزية الضوئية
16	10. طرق تصنيع المواد النانوية
16	1.10. الأسلوب من الأعلى إلى الأسفل التنازلي (Top-Down)
17	2.10. أبرز التقنيات التنازلية
17	1.2. الطحن الميكانيكي بالكرات
17	2.2. الليثوغرافيا النانوية
18	3.2. الإستئصال بالليزر
18	4.2. الرش المهبطي
18	3.10. أسلوب من الأسفل إلى الأعلى التصاعدي (Bottom-Up)
19	4.10. أبرز التقنيات التصاعدية
19	1.4. الترسيب الكيميائي للبخار

19	2.4. الترسيب المشترك
20	3.4. التوليف الأخضر البيولوجي
20	11. طريقة السول-جال
20	1.11. تعريف الطريقة
21	2.11. المراحل التفصيلية لعملية السول-جل
23	12. أشكال المواد النانوية
23	1.12. الأشكال الرئيسية (D0)
23	1. النقاط الكمية
23	2.12. الأشكال الرئيسية (D1)
23	1. الأسلاك النانوية
24	2. الأنابيب النانوية
24	3. الألياف النانوية
25	3.12. الأشكال الرئيسية (D2)
25	1. الجرافين
25	2. الصفائح النانوية
25	3. المسامات النانوية
26	4.12. الأشكال الرئيسية (D3)
26	1. المركبات النانوية
26	2. المكعبات النانوية
26	3. الهياكل الهرمية
26	13. العلاقة بين الحجم السطحي والخواص الفيزيائية
27	1.13. الأثر على الخواص الفيزيائية
27	1. نقطة الانصهار والثبات الحراري
27	2. الخواص المغناطيسية
27	3. الخواص البصرية وامتصاص الضوء

28	4.العلاقة بين المساحة السطحية وفعالية المستخلصات النباتية في التركيب الأخضر
29	14.تطبيقات تكنولوجيا النانو في مختلف المجالات
29	1.14. تطبيقات النانو التكنولوجي في الإلكترونيات
29	2.14. تطبيقات النانو التكنولوجي في الزراعة
29	3.14. تطبيقات النانو التكنولوجي في الطب
29	4.14. تطبيقات النانو التكنولوجي في مجال الصناعة
30	5.14. تطبيقات النانو التكنولوجي في مجال الطاقة
30	6.14. تطبيقات النانو التكنولوجي في معالجة الماء
31	15.تطبيقات الهجينات في معالجة المياه
31	المراجع الأجنبية
32	المراجع العربية
37	

الفصل الثاني: التحفيز الضوئي

39	1.تعريف التحفيز الضوئي
39	2.النشأة التاريخية
40	3.مبدأ عمل التحفيز الضوئي
41	4.آلية التحفيز الضوئي غير المتجانس
41	1.4. الخطوة الأولى: امتصاص الفوتونات وتوليد زوج الإلكترون- الفجوة
41	2.4. الخطوة الثانية: تفاعلات الفجوات الموجبة وتوليد جذور $\text{OH}\cdot$
42	3.4. الخطوة الثالثة: تفاعلات الإلكترونات مع الأكسجين الجزيئي
42	4.4. الخطوة الرابعة: هجوم الجذور على الصبغة والتمعدن الكامل
44	5.التحضير الأخضر للمحفزات النانوية الشمسية بالمستخلصات النباتية
44	1.5. مفهوم التركيب الأخضر وأهميته في المحفزات الشمسية
44	6.المحفزات الضوئية المستخدمة في معالجة الأصباغ

45	1.6. ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
45	2.6. أكسيد الزنك (ZnO)
46	3.6. أكسيد الحديد ($\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$)
46	4.6. أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد المغنيسيوم (MgO)
47	5.6. الأنظمة المركبة متعددة المكونات (Composite/ Ternary Photocatalysts)
47	7. دور التحفيز الضوئي بأشعة الشمس للمركبات أو الهجينات النانوية
47	8. طيف الإشعاع الشمسي واستثماره في التحفيز الضوئي
48	9. أشباه الموصلات و طاقة الفجوة الضوئية
48	10. حركية التحلل الضوئي وقياس كفاءة الإزالة
48	1.10. قياس الكفاءة بالامتصاصية الضوئية
48	11. العوامل المؤثرة في كفاءة التحليل الضوئي للأصباغ
49	1.11. تركيز المحفز الضوئي
49	2.11. درجة الحموضة (pH)
49	3.11. شدة الإشعاع الضوئي
50	4.11. التركيز الابتدائي للصبغة وحركية لانغموير-هينشيلوود
51	12. النشاط التحفيزي وكفاءة التحفيز الضوئي
	المراجع الأجنبية
الجزء التطبيقي	
الفصل الثالث: المواد والطرق	
56	تمهيد
57	1. المواد الكيميائية
58	2. المادة النباتية: التعريف والجمع والتحضير
58	1.2. نبات الزيتون (<i>Olea europaea . L</i>)
59	2.2. نبات البقدونس (<i>Petroselinum</i>)
60	3.2. معالجة المسحوق النباتي وتحضيره

60	أ. أوراق الزيتون
61	ب. أوراق البقدونس
61	4.2. تحضير المجموعة الأولى $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$
62	5.2. تحضير الأكاسيد المعدنية بطريقة الترسيب المشترك
62	1. تحضير المحاليل المعدنية الأصلية
62	2. مرحلة خلط المحاليل المعدنية والترسيب
63	6.2. إضافة المسحوق النباتي (OL-D1/PA-D1)
64	7.2. الفصل والتنقية والتجفيف والطحن
64	8.2. تحضير المجموعة الثانية $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$
65	9.2. تحضير الأكاسيد المعدنية بطريقة الترسيب المشترك
65	1. تحضير المحاليل المعدنية الأصلية
65	2. مرحلة خلط المحاليل المعدنية والترسيب
66	10.2. إضافة المسحوق النباتي (OL-D2/PA-D2)
67	3. الجداول الملخصة للبروتوكول التجريبي
70	4. أجهزة التوصيف الفيزيوكيميائي ومبادئ عملها
70	1.4. حيود الأشعة السينية (XRD)
71	2.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
72	3.4. المجهر الإلكتروني الماسح مع تحليل تشتت الطاقة (SEM/EDX)
72	4.4. مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)
73	5. اختبار الفاعلية الضوئية التحفيزية بصبغة أزرق الميثيلين
73	1.5. الأسس النظرية للتحفيز الضوئي
74	6. البروتوكول التجريبي لاختبار التحفيز الضوئي
74	1.6. إعداد المحلول الصبغي
75	2.6. تجهيز وحدات التفاعل
75	3.6. التعريض للإشعاع الشمسي وحساب كفاءة التحلل الضوئي

77	7. ملخص الأجهزة التحليلية المستخدمة
78	المراجع الأجنبية
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة	
82	مقدمة الفصل
82	1. تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)
85	2. تحليل أطياف حيود الأشعة السينية (XRD)
85	1.2. طيف XRD للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$
87	2.2. طيف XRD للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$
89	3. تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
92	4. تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM/EDX)
95	5. دور مستخلص الزيتون في صياغة البنية لدى كلا المركبين
95	6. نتائج التحليل الضوئي تحلل صبغة أزرق المثلين
95	1.6. قياسات الامتصاصية (A_t)
96	2.6. كفاءة إزالة الصبغة R%
99	المراجع الأجنبية
101	الخلاصة العامة والتوصيات
104	الخاتمة
106	الملاحق

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

تُعدّ تقنية النانو من أبرز التقنيات الحديثة والواعدة التي شهدها القرن الحادي والعشرون، إذ تختص بتصميم المواد وتوصيفها واستخدامها عند أبعاد تتراوح بين 1 و100 نانو متر، حيث تُظهر هذه المواد خصائص فيزيائية وكيميائية وبيولوجية مغايرة تماماً لما تُبديه موادّها الكتلية ذات الأصل [1]. وتتميّز المواد النانوية بمساحة سطح كبيرة جداً مقارنةً بحجمها، وهو ما يُفضي إلى تعزيز تفاعليتها وكفاءتها في شتى التطبيقات [2]. ويُعزى ذلك إلى أنه عند مقياس النانو، تتحكّم ظاهرة الكم وترتيب الذرات في الخصائص الجوهرية للمادة، بصورة مغايرة لما هو مألوف في الأحجام الكبيرة [3].

وفي سياق التطوّر المتسارع لأساليب تصنيع الجسيمات النانوية، برزت الطرق الخضراء بوصفها بديلاً مستداماً وصديقاً للبيئة عن الأساليب الفيزيائية والكيميائية التقليدية التي تستهلك كميات كبيرة من الطاقة والمذيبات السامة [4]. وتعتمد هذه الطرق على المستخلصات النباتية كعامل اختزال وتثبيت طبيعي، إذ تحتوي على مركبات نشطة حيويّاً مثل البوليفينولات والفلافونويدات والتربينات القادرة على اختزال أيونات المعادن وتثبيتها [5]. وقد أثبتت أوراق الزيتون (*Olea europaea*) وأوراق البقدونس (*Petroselinum crispum*) كفاءةً بالغةً في هذا السياق نظراً لغناهما بهذه المركبات الفعّالة [6].

وفي إطار البحث عن مواد متعددة الوظائف، اكتسبت المركّبات النانوية ثلاثية الأكاسيد المعدنية اهتماماً علمياً واسعاً، ولا سيما تلك المبنية على أساس أكاسيد الحديد (Fe_3O_4) وأكسيد النحاس (CuO) مقترنةً بأكسيد الزنك (ZnO) أو أكسيد المغنيسيوم (MgO) [7]. إذ تجمع هذه المركّبات بين المغناطيسية الفائقة لـ Fe_3O_4 التي تُيسّر الاسترداد المغناطيسي، والنشاط التحفيزي الضوئي الممتاز لـ ZnO و CuO ضمن مجال الضوء المرئي. فضلاً عن الخصائص الحيوية المضادة للبكتيريا التي تتميز بها [9].

ومن بين التطبيقات الأكثر إلحاحاً لهذه المركّبات، يبرز التحليل الضوئي الشمسي (*Solar Photocatalysis*) أداةً فعّالةً في معالجة ملوّثات الأصباغ العضوية في مياه الصرف الصناعي [10]. وتُعدّ أصباغ من قبيل الميثيلين الأزرق (MB) وبنفسج الكريستال (CV) من أخطر الملوّثات المستعصية على التحلّل الطبيعي [8; 11]. ويقوم مبدأ التحليل الضوئي على توليد أزواج الإلكترون-ثغرة عند تعرّض شبه الموصل للضوء، مما يُنتج أنواعاً تفاعلية من الأكسجين. تُؤكسد المركّبات العضوية وتحوّلها إلى ثاني أكسيد الكربون والماء [12].

وانطلاقاً مما سبق، تُطرح الإشكالية التالية: كيف يمكن تصنيع مركّبات نانوية ثلاثية الأكاسيد المعدنية بأعلى كفاءة تحفيزية ضوئية، مع توظيف مستخلصات نباتية بيئية كعوامل اختزال؟ وعليه، تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع وتوصيف مركّبين نانويين ثلاثيين، هما $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ ، باستخدام مسحوق أوراق الزيتون والبقدونس بوصفهما عوامل اختزال خضراء، ثم دراسة كفاءتهما في تحليل صبغتي الميثيلين الأزرق تحت الإضاءة الشمسية المحاكاة. ولتحقيق هذا الهدف، تنتظم الرسالة في قسمين رئيسيين:

القسم النظري ويشمل فصلين:

- * الفصل الأول: المواد النانوية والمركّبات النانوية ; التعريف والتصنيف وطرق التصنيع.
- * الفصل الثاني: التحفيز الضوئي وتطبيقاته في تحلّل الأصباغ العضوية ومعالجة المياه.

القسم التطبيقي ويشمل فصلين:

- * الفصل الثالث: المواد والطرق المستخدمة (التصنيع الأخضر، التوصيف، تجارب التحليل الضوئي).
- * الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها (XRD ، FTIR ، SEM ، VU-Vis ، كفاءة التحلّل الضوئي).

المراجع الأجنبية:

1. Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22–36.
2. Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointer phases*, 2(4), MR17–MR71.
3. Rao, C. N. R., Müller, A., & Cheetham, A. K. (Eds.). (2004). *The Chemistry of Nanomaterials*. Wiley-VCH.
4. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650.
5. Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31(2), 346–356.
6. Khalil, M. M. H., Ismail, E. H., El-Baghdady, K. Z., & Mohamed, D. (2014). Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 1131–1139.
7. Kaur, A., & Saleh, T. A. (2022). Trimetallic oxide nanocomposites: Synthesis, characterization and environmental applications. *Journal of Cleaner Production*, 338, 130569.
8. Yusuf, M., Khan, M. A., Otero, M., & Ahmad, A. (2020). Magnetic Fe₃O₄/ZnO/CuO ternary nanocomposite for photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 842, 155673.
9. Naseer, M., Aslam, U., Khalid, B., & Chen, B. (2020). Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of *Cassia fistula* and impact on growth of *Xanthomonas oryzae*. *Scientific Reports*, 10, 9055.
10. Shabbir, S., Kulyar, M. F. E. A., Bhutta, Z. A., Asif, M., & Iqbal, M. (2021). Toxicological consequences of Methylene Blue on kidney and liver: Oxidative stress markers and histopathological study. *Annual Research & Review in Biology*, 36(1), 10–18.
11. Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment: A review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222.
12. Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Water Research*, 79, 128–146.



الجزء النظري



الفصل الأول:

تقنية النانو وكيفية تحضير جسيماته

تمهيد:

حظيت تقنية النانو في العقود الأخيرة باهتمام علمي واسع النطاق لم تشهده تقنية أخرى من قبل، وذلك لما تنطوي عليه من إمكانيات هائلة تجعلها ركيزة أساسية للتقدم من شتى ميادين العلوم والمعرفة. [1]

فقد أفضت التطورات المتسارعة التي شهدتها قطاعات الإلكترونيات والطاقة والطب ومستحضرات التجميل وهندسة الغذاء والاتصالات والزراعة إلى تنام متصاعد في حقل تقنية النانو، مما أسهم في ترسيخ مكانتها بوصفها علماً متعدد التخصصات يوفر طيفاً واسعاً من التطبيقات المتقدمة والحلول التقنية المبتكرة. [2]

ولعل من أبرز الأسباب الكامنة وراء هذا الاهتمام المتزايد أن خصائص المواد النانوية يمكن ضبطها وتوجيهها بدقة بالغة من خلال التحكم في أحجامها وأشكالها وظروف تصنيعها والتوظيف الوظيفي الملائم لها، مما يتيح إنتاج مواد ذات أداء محدد ومتحكم به يلبي متطلبات التطبيقات المختلفة. [3]

1. علم النانو وتاريخه:

تُشير الدراسات العلمية إلى أن الجسيمات النانوية والمواد النانوية البنية نشأت منذ فجر الكون إبان عملية الانفجار العظيم (Big Bang)، وذلك عبر النيازك التي أسهمت في تشكّل الكون والأرض، وقد ظلت تكنولوجيا النانو بعيدة عن الأضواء حتى عام 1990، حين باتت شائعةً بفضل التقدم الذي أحرزته تقنيات التصوير الدقيق، مما مهّد الطريق أمام تطبيقاتها الصناعية المتخصصة. [4]

وتمتد جذور توظيف المواد النانوية في حضارات بشرية موغلة في القَدَم؛ إذ تُثبت الشواهد التاريخية استخداماً في مصر القديمة وإندونيسيا والصين منذ نحو 4000 قبل الميلاد، فضلاً عن توظيفها في الحضارة الرومانية والحقبة الوسيطة، وإن كان ذلك يجري دون وعي علمي صريح بطبيعتها النانوية.

أما التأسيس النظري الحديث لعلم النانو، فيُنسب عادةً إلى المحاضرة الشهيرة التي ألقاها الفيزيائي الأمريكي الحائز على جائزة نوبل ريتشارد فاينمان عام 1959 في الاجتماع السنوي للجمعية الأمريكية للفيزياء، تحت عنوان "ثمة مساحة وفيرة في الأسفل" (There's Plenty of Room at the Bottom)، وقد طرح فيها رؤيةً ثاقبة لاستخدام الآلات في بناء آلات أصغر منها وصولاً إلى المستوى الجزيئي.

وبعد خمسة عشر عاماً، جاء العالم الياباني نوريو تانيغوتشي ليكون أول من استخدم مصطلح "تكنولوجيا النانو" وعرفه عام 1974 بأنها: "تكنولوجيا النانو تتألف أساساً من معالجة وفصل وتوحيد وتشويه المواد ذرةً بذرة أو جزيئاً بجزيء".

وتُمثّل علوم النانو وتكنولوجياه اليوم مجالاً بحثياً في تمدد مستمر، يشمل بنيةً وأجهزةً وأنظمةً ذات خصائص ووظائف مستحدثة، ترتبط بترتيب ذراتها، وقد أسهم هذا المجال في تشكيل منظومة علمية متكاملة تربط الفيزياء وعلوم المواد والكيمياء والأحياء وعلوم الحاسوب والهندسة في إطار واحد.

2. مفاهيم أساسية في علم النانو:

1.2. مفهوم النانو:

معنى كلمة "نانو" هو "نانوس"، وهي تشير إلى شخص قصير القامة جداً أو جسم صغير جداً يُعتبر قرماً. في النظام الدولي للوحدات، يُستخدم البادئة "نانو" للدلالة على جزء من وحدة قياس. على سبيل المثال، النانومتر هو جزء من مليار من المتر أو جزء من مليون من المليمتر؛ والنانو لتر هو جزء من مليار من اللتر أو جزء من مليون من المليلتر؛ والنانو هو جزء من مليار من الكلفن. وقد شهدت البادئة "نانو" في العقد الأخير استخداماً متزايداً في مختلف مجالات المعرفة، وأصبحت الآن مصطلحاً

شائعاً في كثير من العلوم الحديثة؛ ولذلك، فهي تُستخدم بكثرة في الأدبيات العلمية. يُعد الحجم، الذي يشير إلى مقياس الطول نانومتري، السمة الأساسية التي تُميز جميع الجسيمات النانوية، حيث تمتلك المواد بُعداً نانوياً على الأقل. وبالتالي، وفقاً للمراجع، فإن المواد النانوية هي مواد يتراوح حجمها في المجال نانومتري، على الأقل في أحد الأبعاد الثلاثة ويجب أن تكون أكبر من حيث مساحة السطح الكروي بالنسبة للحجم. [5، 6، 7]

2.2. تقنية النانو: [8]

تُعدّ تقنية النانو (Nanotechnology) على خلاف ما يوحي به اسمها ثورةً علميةً وصناعيةً حقيقيةً اجتاحت شتى ميادين الحياة، وتُعنى بتصميم المواد والأجهزة والأنظمة وتصنيعها على المستوى النانوي وتوظيفها في تطبيقات صناعية متعددة، بدءاً من الوحدات الصغيرة للتصنيع والمعالجة كالزراعة والغذاء والطب، وصولاً إلى الوحدات الإنتاجية الكبرى كالسيارات والهندسة المدنية وإدارة البيئة، حتى باتت تُشكّل رافداً جوهرياً في تحديث كل قطاع صناعي تقريباً على الصعيد العالمي.

وتقوم هذه التقنية في جوهرها على القدرة على ملاحظة المادة والتحكم فيها وتصنيعها عند أبعاد نانوية وتجدر الإشارة إلى التمييز الدقيق بين مصطلحي علم النانو وتقنية النانو؛ إذ يُعنى علم النانو بدراسة البنى والجزيئات عند المقياس النانوي، في حين تمثل تقنية النانو الذراع التطبيقي الذي يُوظف هذا العلم في صياغة تطبيقات عملية كالأجهزة والمنتجات المتنوعة. وقد عرّفت المبادرة الوطنية للنانو (NNI) في الولايات المتحدة تقنية النانو بأنها "علم وهندسة وتكنولوجيا تُجرى على المقياس النانوي، حيث تُنتج الظواهر الفريدة تطبيقات مستحدثة في طيف واسع من المجالات". [8]

وقد كشفت الدراسات أن تقنية النانو لم تعد حكراً على المختبرات البحثية أو وحدات التصنيع الصغيرة للدواء، بل باتت تحتل حصةً كبيرةً في مختلف القطاعات الصناعية، إذ تسعى الشركات حول العالم إلى الاستفادة منها في تحسين كفاءة ابتكاراتها من حيث البنية والأداء والتصميم والإنتاجية.

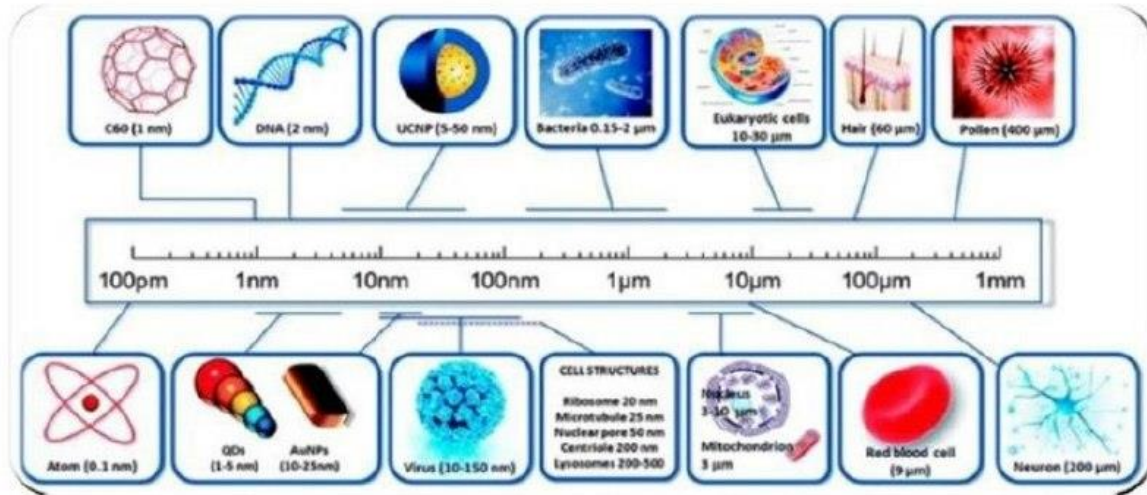
3.2. أهمية المقياس النانوي:

يُعدّ علم النانو فرعاً علمياً يُعنى بدراسة خصائص المادة عند المقياس النانوي، ويرتكز بصفة خاصة على الخواص الفريدة المرتبطة بالحجم في المواد الصلبة، في حين تُمثّل تكنولوجيا النانو الفرع التطبيقي المعني بتصنيع المواد ذات الأبعاد النطاق نانومتر واستثمارها في مختلف التطبيقات.

وتتبع أهمية هذا المقياس من كون المادة في النطاق النانوي تُبدي سلوكاً فيزيائياً وكيميائياً مغايراً تماماً لما هو مألوف في حالتها الضخمة. فقد كشفت الدراسات أن الاهتمام بالمواد النانوية قد تصاعد تصاعداً ملحوظاً في العقود الأخيرة، ويُعزى ذلك أساساً إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية المستحدثة أو المعززة التي تكتسبها هذه المواد مقارنةً بمكافئاتها الضخمة، وهي خصائص أتاحت آفاقاً تطبيقية واسعة في ميادين الطب والصيدلة والإلكترونيات والزراعة والتحفيز الكيميائي وصناعة الغذاء وغيرها.

[9]

وتتجلى أهمية المقياس النانوي بصورة جلية في الخصائص الفيزيائية والكيميائية الاستثنائية التي يمنحها للمواد؛ إذ تشمل هذه الخصائص المستحدثة أو المعززة: الخصائص الميكانيكية، والحرارية، والمغناطيسية، والإلكترونية، والبصرية، والتحفيزية، وكلها ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالأبعاد النانوية للجسيمات.



الشكل (1-I): صورة توضح مقياس نانو متري [10]

4.2. فوائد تكنولوجيا النانو:

تُعَدّ تكنولوجيا النانو من أبرز الثورات العلمية في العصر الحديث، إذ أسهمت إسهاماً بالغاً في تحويل مسار التنمية عبر قطاعات متعددة. وقد كشفت الدراسات الحديثة أن توظيف المواد النانوية يُمثّل رافداً أساسياً في تحقيق أهداف التنمية المستدامة السبعة عشر التي أقرتها الأمم المتحدة، من خلال تطبيقاتها الواسعة في مجالات الطاقة والصحة والزراعة والبيئة والبناء. [11]

وعلى صعيد القطاع الصناعي، باتت الشركات الكبرى تعتمد تكنولوجيا النانو في تحسين كفاءة منتجاتها وتطوير أساليب التصنيع، إذ امتدت تطبيقاتها لتشمل قطاعات الغذاء والزراعة والصناعة الدوائية والصناعات الكبرى، مما أسهم في رفع معدلات الإنتاجية وخفض التكاليف التشغيلية. [12]

أما في المجال الطبي والصيدلاني، فنُظِّف تكنولوجيا النانو لإجراء إجراءات طبية دقيقة وفعالة، وتشمل تطبيقاتها أنظمة التشخيص المبكر للأمراض، وتوصيل الأدوية إلى الخلايا المستهدفة، والطب

التجديدي، والعلاج الجيني، وطب الأسنان، وعلاج الأورام، إضافةً إلى الصناعات التجميلية والعلاجية. [13]

وتجدر الإشارة إلى أن هذه الفوائد المتشعبة لتكنولوجيا النانو لا تتحقق إلا من خلال تضافر جهود الباحثين والأطباء والمهندسين في إطار نهج متعدد التخصصات يستشرف آفاقاً واعدة في مختلف ميادين العلوم التطبيقية.



الشكل (2-I): صورة توضح مدى تطور تكنولوجيا النانو [14]

3. المواد النانوية:

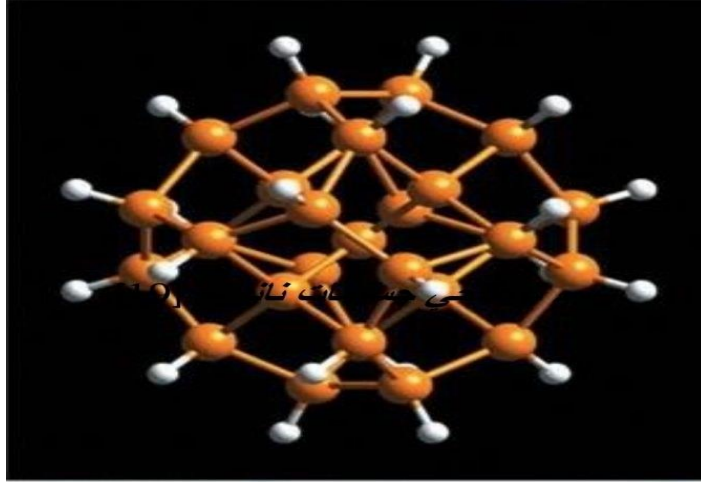
تُعرّف المواد النانوية (Nanomaterials) بأنها المواد التي تمتلك بُعداً واحداً أو أكثر على المقياس النانوي، سواء أكان ذلك داخلياً أم خارجياً، أي ضمن نطاق. وتُضبط في هذه المواد خصائص الشكل والحجم والمسامية والكيمياء السطحية والتركيب على المستوى النانوي، مما يمنحها خصائص فيزيائية وكيميائية استثنائية مقارنةً بالمواد الضخمة المكافئة لها.

وتتعدد أساليب تصنيف المواد النانوية وتتشعب، إذ تُصنّف استناداً إلى عدة معايير متكاملة؛ منها: البعدية (من صفيرية الأبعاد D0 إلى ثلاثية الأبعاد D3)، والتركيب الكيميائي (كربونية، غير عضوية، عضوية، وهجينة)، والأصل (طبيعية، عَرَضِيَّة، مُهندَسة، وبيو مستلهمة)، والطور البلوري (أحادي الطور أو متعدد الأطوار)، وحالة التشتت (متشتتة أو متراكمة).

وتتبع القيمة العلمية للمواد النانوية من التحكم الدقيق في خصائصها على المستوى النانوي، حيث باتت السيطرة على التصميم النانوي للمواد من حيث الحجم و المورفولوجيا والمسامية والكيمياء السطحية والخواص الكيميائية والميكانيكية والتحفيزية الضوئية والمغناطيسية موضوعاً بحثياً يحظى باهتمام متنامٍ، كونها تُتيح تطبيقات مستحدثة في الفيزياء والكيمياء والطب وحماية البيئة. [15]

4. الجسيمات النانوية:

الجسيمات النانوية تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية وبيولوجية مغايرة لخصائص المواد السائبة ذات التركيب الكيميائي نفسه، وذلك بفعل الأثر الكمّي وارتفاع نسبة السطح إلى الحجم. وتُصنّف هذه البنى ضمن الحقل الأوسع للمواد النانوية (Nanomaterials) التي تشمل كلّ مادة يقع أحد أبعادها في النطاق النانومتري وقد أُكِّد أنّ الجسيمات النانوية هي جسيمات بالغة الصغر، يمكن أن تتألف من الكربون أو المعادن أو أكاسيد المعادن أو المواد العضوية، وأنّ حجمها وشكلها يُمثّلان المحدّدين الأساسيين لخصائصها وتطبيقاتها. من جانبه، أشار في مراجعته الشاملة المنشورة في دورية إلى أنّ الجسيمات النانوية تمتلك نسبة سطح إلى حجم مرتفعة، وإمكانية واسعة للتعديل السطح، مما يجعلها مؤهلة للاستخدام في مجالات طبية وصناعية وبيئية متعددة. [16,17,18]



الشكل (I- 3) :رسم توضحي للجسيمات النانوية [19]

5. المركبات النانوية:

تُعرّف المركبات النانوية بأنها مواد هجينة تتكوّن من مزيج أو مصفوفة تتحد فيها مواد مختلفة لتطوير خصائص جديدة، بشرط أن يكون حجم أحد مكوناتها وتتميز هذه المواد بامتلاكها هيكلًا معقدًا تتحدد

طبيعته انطلاقاً من طبيعة المكونات الفردية وبنيتها وتفاعلاتها البينية. [20]

تتألف المركبات النانوية من طورين متميزين: الطور المستمر الذي يُمثّل المصفوفة، والطور غير المستمر الذي يُمثّل المادة المعزّزة (Reinforcement)، إذ تُضاف الجسيمات النانوية إلى المصفوفة

الأساسية لتحسين خصائصها الفيزيائية والكيميائية. [21]

6. تصنيف المواد النانوية:

1.6. المواد النانوية صفرية الأبعاد (D0 Nanomaterials):

تتميز هذه الفئة بأن جميع أبعادها تقع في النطاق النانومتري، ومن أبرز أمثلتها الجسيمات النانوية

الكروية (Nanoparticles) ونقاط الكم (Quantum Dots). [22]

2.6. المواد النانوية أحادية البعد (D1 Nanomaterials):

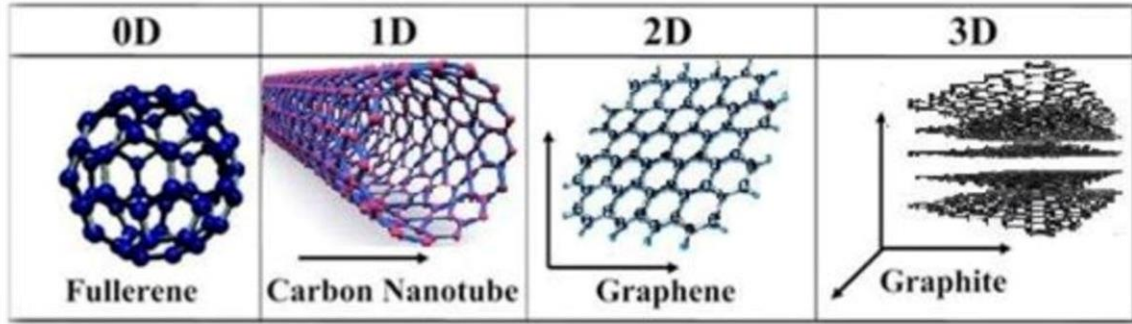
تمتد هذه المواد في بُعد واحد خارج النطاق النانومتري، وتشمل الأنابيب النانوية (Nanotubes) والأسلاك النانوية (Nanowires) والألياف النانوية (Nanofibers). [22]

3.6. المواد النانوية ثنائية الأبعاد (D2 Nanomaterials):

تتميز بكونها كبيرة الحجم في بُعديها (الطول والعرض) مقارنةً بالبُعد الثالث (السُمك)، وتُعرَّف أيضاً بالطبقات الأحادية (Monolayers)، وقد نالت اهتماماً واسعاً في الأبحاث العلمية. [23]

4.6. المواد النانوية ثلاثية الأبعاد (D3 Nanomaterials):

تشمل هذه الفئة المواد المركبة النانوية (Nanocomposites) ومركبات النواة/القشرة ومجموعات الأسلاك النانوية. [23]



الشكل (4-I): صورة توضح تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد [24]

7. خصائص المواد النانوية:

تختلف خصائص المواد النانوية اختلافاً كبيراً عن خصائص الذرات والمواد الصلبة نظراً لتأثيرات الشحنة السطحية/التفاعل، والتركيب البلوري، والتركيب الكيميائي، ومساحة السطح، والحجم النانوي،

والتي تظهر في الخصائص المغناطيسية والبصرية والكهربائية والميكانيكية والكيميائية والفيزيائية للمواد النانوية. [25، 26] وتتحدد نقاوة الجسيمات النانوية وأداؤها بتركيبها الكيميائي أو العنصري.

1.7. الخصائص الفيزيائية للمواد النانوية:

لا تعتمد درجة انصهار المادة الصلبة على حجمها، ولكن درجة انصهار المواد النانوية تنخفض مع انخفاض حجم الجسيمات بسبب ذرات السطح غير المرتبطة. [25]

يظل الحجم الكلي للمادة الصلبة ثابتاً عند تقسيمها إلى مواد نانوية، لكن مساحة سطحها الإجمالية تزداد. وبالمقارنة مع المواد الصلبة، ينتج عن ذلك زيادة في نسبة السطح إلى الحجم على المستوى النانوي. تتميز جزيئات أو ذرات السطح بطاقة سطحية عالية وميل للتكتل. [27]

2.7. الخصائص الكيميائية:

تُحدد تطبيقات هذه المادة بخصائصها الكيميائية، والتي تشمل تفاعل الجسيمات النانوية مع الهدف، واستقرارها، وحساسيتها لعوامل مثل الرطوبة، والبيئة، والحرارة، والضوء. وتلعب قابلية الاشتعال، والتآكل، ومقاومة التآكل، والقدرة التأكسدية، والقدرة الاختزالية للجسيمات النانوية دوراً في تحديد تطبيقاتها. تتميز المواد النانوية بخصائص تحفيزية محسنة أو جديدة بشكل ملحوظ، مثل التفاعل، والانتقائية، والفعالية التحفيزية، مقارنةً بنظائرها التقليدية. [28.29]

3.7. الخصائص المغناطيسية للمواد النانوية:

يمكن أن يتغير السلوك المغناطيسي للعناصر على المستوى النانوي تبعاً لحجم الجسيمات النانوية المغناطيسية. يؤدي التشكيل النانوي للمواد المغناطيسية الصلبة إلى تغيير منحنيات الخصائص المغناطيسية، مما ينتج عنه مغناطيسات لينة أو صلبة ذات خصائص محسنة على المستوى النانوي. يُمكن للحجم أن يزيد من التفاعل المشترك والسلوك المغناطيسي الفائق عند أحجام الحبيبات الحرجة.

يمكن للمواد الصلبة غير المغناطيسية أن تصبح مغناطيسية على المستوى النانوي. على سبيل المثال، الذهب والبلاتين غير مغناطيسيين في حالتها الصلبة، ولكنهما مغناطيسيان على المستوى النانوي. [29] تُستخدم المواد النانوية المغناطيسية في التطبيقات الطبية الحيوية، مثل توصيل الأدوية، والتصوير بالرنين المغناطيسي (MRI)، والعلاج الحراري باستخدام السوائل المغناطيسية. [30,31]

4.7. الخصائص الميكانيكية:

تلعب الخصائص الميكانيكية للمواد، مثل المرونة، والليونة، وقوة الشد، والمرونة، دورًا هامًا في تطبيقاتها. وتؤثر هذه الخصائص على الخصائص الميكانيكية للمواد النانوية، مثل زيادة الصلابة، وقوة الخضوع، ومعامل المرونة، والمتانة مقارنةً بالمواد التقليدية. وتزداد قوة وصلابة المواد النانوية مع انخفاض حجم الحبيبات وتشوه حدودها. [32]

8. الهجينات النانوية (Materials Nano Hybrid):

هي مواد مركبة ذات بنية نانومترية تنشأ من دمج مكونين أو أكثر من أصول معدنية أو عضوية أو بيولوجية، إذ يُسهم كلٌّ منها في إضفاء خصائص تآزرية ناشئة تتجاوز مجموع خصائص المكونات المنفردة. ويتم اصطناعها إما بالطرق الكيميائية التقليدية أو عبر الاصطناع الأخضر الذي يوظف المستخلصات النباتية والكائنات الحية الدقيقة عوامل اختزال ومثبتة صديقة للبيئة. [28]

1.8. دور المواد الكيميائية النباتية في تشكيل الهجينات:

تؤدي المواد الكيميائية النباتية الفعالة كالفلافونويدات والقلويدات والتيربينويدات والأميدات والألدهيدات دوراً محورياً بوصفها عوامل اختزال وأنظمة مذيبيات في بناء هذه الهجينات النانوية. وتتضمن المواد الكيميائية النباتية الرئيسية الموجودة في النباتات: الفلافونات والتيربينويدات والسكريات والكتونات

والألدهيدات والأحماض الكربوكسيلية والأميدات، وهي المسؤولة عن الاختزال الحيوي للجسيمات النانوية. [33]

9. خصائص الهجينات النانوية:

1.9. الخصائص المغناطيسية:

تُصفي مكوّنات مثل Fe_2O_3 و Fe_3O_4 خاصية المغناطيسية الفائقة (Super paramagnetism)، مما يتيح الاسترجاع بالمجال المغناطيسي الخارجي دون استخدام الطرد المركزي. [34]

2.9. الخصائص الامتزاز:

تتمتع الهجينات بمساحة سطح BET مرتفعة وتوزيع مسامي مناسب، يُعزّز الامتزاز التآزري مع التحلل الضوئي. [35]

3.9. خصائص التحفيزية الضوئية:

تُحسّن الهيتيرو تركيبة (Hetero junction) في الهجينات فصل أزواج الإلكترون- فجوة، مما يرفع الكفاءة الكمومية ومعدّل توليد جذور $OH\bullet$. [36]

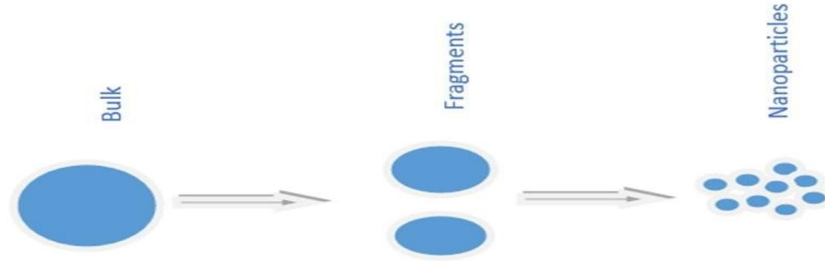
10. طرق تصنيع المواد النانوية:

تنقسم طرائق تصنيع المواد النانوية إلى منهجيتين رئيسيتين: المنهجية التنازلية (Top-Down) التي تنطلق من المادة الكتلة وتُفكّتها إلى الحجم النانوي، والمنهجية التصاعدية (Bottom-Up) التي تنطلق من الذرات أو الجزيئات لبناء الهياكل النانوية.

1.10. أسلوب من الأعلى إلى الأسفل (التنازلية) (Top-Down Approach):

تقوم المنهجية التنازلية على اختزال المواد الكتلية إلى جسيمات أصغر من 100 نانومتر عبر وسائل كيميائية أو فيزيائية، وتشمل أبرز تقنياتها: الطحن الميكانيكي، الاستئصال بالليزر، والحفر الكيميائي.

وعلى الرغم من قدرتها على إنتاج كميات كبيرة، فإن هذه المنهجية تقتصر إلى الدقة في التحكم بالحجم والشكل ودرجة النقاء. [37]



الشكل (5-I): رسم تخطيطي يوضح طريقة التصنيع من الأعلى إلى الأسفل

2.10. أبرز التقنيات التنازلية:

1.2. الطحن الميكانيكي بالكرات (Ball Milling / Mechanical Milling):

يُعدّ الطحن بالكرات ذات الطاقة العالية من أوسع الأساليب التنازلية تطبيقاً لتصنيع المواد النانوية المتبلورة والسبائك النانوية والمواد المركبة النانوية؛ إذ تُستخدم تقنيات السبك الميكانيكي لإنتاج سبائك مستحثة وتركيبات معدن/لا معدن بتقنية الطحن وما بعد التلدين في جو خامل.

تتراوح نسبة استرداد المواد النانوية بهذه الطريقة عند 50% أو أقل، وهو ما يُقيد فاعليتها للإنتاج واسع النطاق. [38]

2.2 الليثوغرافيا النانوية (Nanolithography)

تُعرّف الليثوغرافيا النانوية بوصفها مجال دراسة تصنيع الهياكل ذات الحجم النانوي، وتتدرج ضمنها عمليات ليثوغرافيا الضوء وحزمة الإلكترونات والفوتونات المتعددة والطباعة النانوية ومجس المسح.

وتتميز هذه التقنية بقدرتها على إنتاج جسيم نانوي منفرد أو حزمة جسيمات بالشكل والحجم المطلوبين، غير أنها تستلزم معدات بالغة التعقيد وذات تكلفة مرتفعة. [39]

3.2. الاستئصال بالليزر (Laser Ablation LASiS):

يُصنّف الاستئصال بالليزر عادةً ضمن المنهجية التنازلية لتصنيع الجسيمات النانوية، إذ يعتمد على طاقة الليزر لاستئصال المواد الكتلية وتوليد الجسيمات النانوية. في هذه الطريقة يُوجّه شعاع ليزري عالي الطاقة نحو الهدف المعدني المغمور في محلول، فتتبخّر المادة المصدرية مُكوّنةً بخار البلازما الذي يتكاثف بسرعة لينتج الجسيمات النانوية. [40]

وتتميز هذه الطريقة بعدم اللجوء إلى أي مواد كيميائية أو عوامل تثبيت لإنتاج جسيمات مستقرة، غير أنها تتطلب طاقة كبيرة في تقنيات البلازما والليزر. [40]

4.2. الرش المهبطي (Sputtering):

يقوم الرش المهبطي على ترسيب الجسيمات النانوية على سطح ما بعد قذفها منه نتيجة اصطدامها بأيونات. ويتميز هذا الأسلوب عادةً بترسيب طبقة رقيقة من الجسيمات النانوية يتبعه تليدين حراري. ويتحكم في شكل الجسيمات وحجمها كلّ من: سُمك الطبقة المُرسّبة، ودرجة حرارة التليدين ومدته، ونوع الركيزة. [41]

وفي حالة الرش المهبطي، لا يتجاوز النسبة المتوقعة للمواد المرشوشة ذات أقطار أقل من 100 نانومتر ستة إلى ثمانية بالمائة، فضلاً عن اتساع توزيع الأحجام الناتجة. [41]

3.10. أسلوب من الأسفل إلى الأعلى (التصاعدية) (Bottom-Up Approach):

تدرس المنهجية التصاعدية التجميع الذاتي للذرات والجزيئات التي تتكتل لتُعطي جسيمات في الحجم النانوي. وتشمل طرائق التخليق الكيميائية المستخدمة في هذا المنهج: الترسيب المشترك، والاختزال

الكيميائي لأملاح المعادن، والتحليل الكهربائي، وطرائق المستحلب الدقيق، والتحلل الحراري، والطرائق الضوئية والكيميائية الصوتية، وعملية السول-جل، والطرائق البيولوجية. [42]

4.10. أبرز التقنيات التصاعدية:

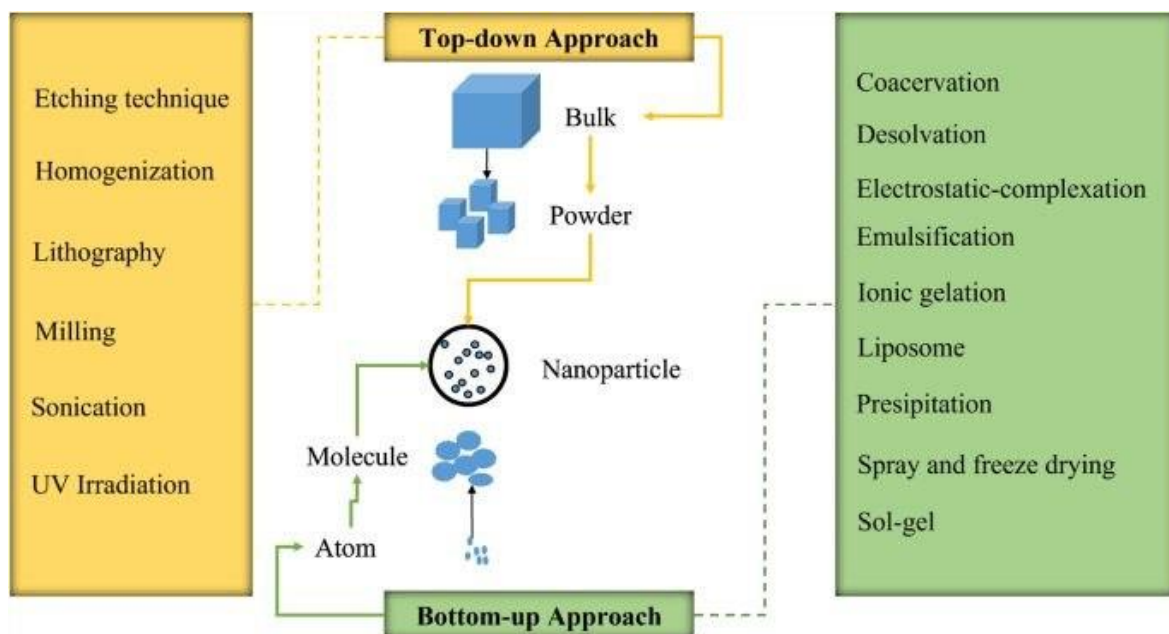
1.4 الترسيب الكيميائي للبخر (Chemical Vapor Deposition CVD):

يُعرف الترسيب الكيميائي للبخر بأنه أسلوب تطبيق طبقة صلبة رقيقة على سطح ركيزة بواسطة سلائف الطور البخاري؛ وفي الأحوال الطبيعية يمكن أن توجد السلائف في حالة غازية أو سائلة أو صلبة غير أنها تُغذّى دائماً إلى المفاعل في صورة بخار. وعندما يُستخدم البلازما لتكثيف هذه العملية يُسمى الأسلوب بالترسيب بالبخر الكيميائي المعزز بالبلازما. [43]

وتوفر التقنيات التصاعدية ومنها الترسيب الكيميائي للبخر ومعالجة السول-جل والتجميع الذاتي والنمو الظهاري بالحزمة الجزيئية تحكماً دقيقاً في الحجم والشكل والتركيب، مما يجعلها مثالية لتصنيع هياكل مرتبة بخصائص مُعدّلة بدقة. [43]

2.4 الترسيب المشترك (Co-Precipitation):

تُعدّ المنهجية التصاعدية وذلك من خلال الطرائق الكيميائية كالسول-جل والترسيب الكيميائي للبخر والمعالجة الحرارية المائية والتخليق البيولوجي الأسلوب المثلى لبناء الهياكل النانوية على المستوى الذري أو الجزيئي. وتُميزها قدرتها على التحكم في حجم الجسيمات وشكلها وتركيبها، مما يجعل المواد النانوية قابلة للتخصيص لتطبيقات محددة. [44]



الشكل (I-6): مخطط يوضح ملخص التصنيع من الأسفل إلى الأعلى ومن الأعلى إلى الأسفل

3.4. التوليف الأخضر البيولوجي (Green / Biological Synthesis):

يشمل التوليف البيولوجي استخدام المستخلصات النباتية، والكائنات الدقيقة كالبكتيريا والفطريات والخميرة والطحالب، فضلاً عن الجزيئات الحيوية كالإنزيمات والسكريات والبروتينات والخلايا الكاملة. ويعتمد هذا المنهج على مبادئ الكيمياء الخضراء باستبدال المواد الكيميائية السامة الاختزالية بمواد طبيعية آمنة وصديقة للبيئة. [45]

1.1. طريقة السول-جل (Sol-Gel Method):

1.1.1. تعريف الطريقة:

طريقة السول-جل هي إحدى تقنيات التخليق المتطورة والأكثر استخداماً لتحضير المواد النانوية الهيكلية؛ وتُوظَّف على نطاق واسع في مجال تكنولوجيا النانو لإعداد أكاسيد المعادن النانوية من

خلال المنهجية التصاعدية، فضلاً عن المركّبات الأكسيدية المختلطة. وتتميز بمزاياها المتمثلة في انخفاض درجة حرارة المعالجة نسبياً وإمكانية التحكم بسهولة في معاملات التشغيل للحصول على مواد مرغوبة كالسيراميك والزجاج في هيئة مساحيق أو أغشية رفيعة أو ألياف أو مواد مجففة تفريغياً. [46]

2.11. المراحل التفصيلية لعملية السول-جل:

تُوصف عملية السول-جل المائية بخمس مراحل متتالية: التحلل المائي، والتكاثف، والشيخوخة، والتجفيف، والتبلور. [47]

المرحلة الأولى: التحلل المائي (Hydrolysis)

في مرحلة التحلل المائي، تتفاعل ألكوكسيدات المعادن مع الماء لتكوّن هيدروكسيدات المعادن. ويمكن تحفيز هذه المرحلة بظروف حمضية أو قاعدية لضبط معدل التفاعل. [48]

مرحلة الثانية: التكاثف (Condensation)

في مرحلة التكاثف اللاحقة، ترتبط أنواع الهيدروكسيد معاً من خلال تكوين روابط $M-O-M$ (معدن.أكسجين.معدن) مُكوّنة شبكة أكسيد ثلاثية الأبعاد. يؤثر مستوى التكاثف في مسامية الهلام وتجانسه وتبلّوره النهائي. ويُعدّ التحكم في الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة ونسبة الماء إلى الألكوكسيد والوسط الحلال أموراً بالغة الأهمية لضبط البنية الميكروسكوبية. [48]

المرحلة الثالثة: الجلّنة (Gelation)

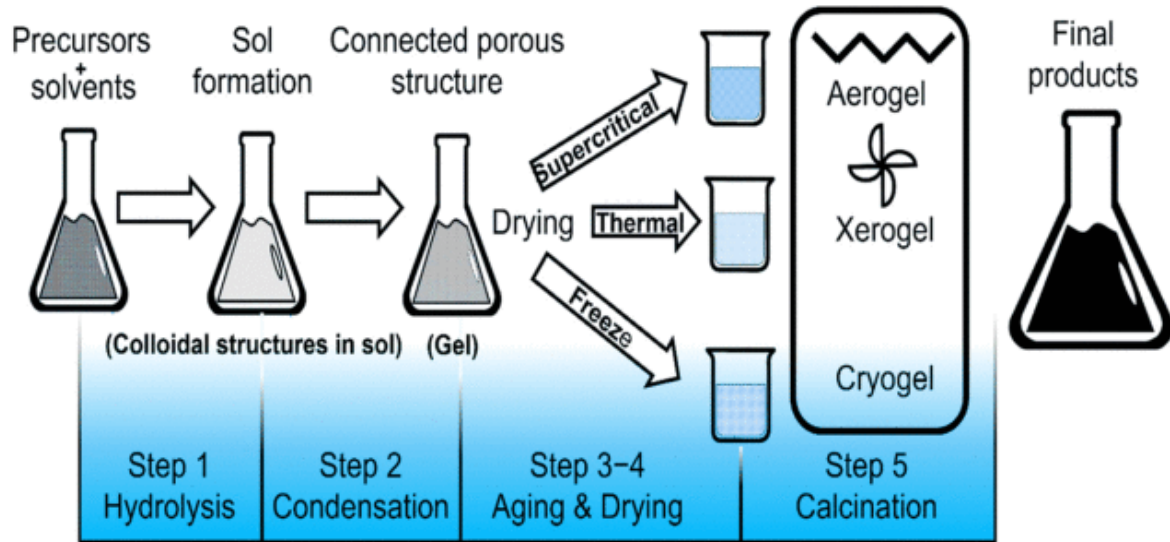
تُمثّل الجلّنة الانتقال من السول إلى الهلام بتشكيل شبكة ثلاثية الأبعاد مستمرة. مع تقدم تفاعلات التكاثف، تنمو الجسيمات الغروانية وتتربط فيما بينها لتُشكّل في النهاية بنية هلامية صلبة. ويعتمد نقطة الجلّنة على وظيفية السلائف أي عدد المجموعات التفاعلية وكثافة التشابك. [49]

المرحلة الرابعة: الشيخوخة (Aging)

تحدث الشيخوخة بسبب وجود أنواع تفاعلية في الهلام الرطب تخضع لتفاعل تكاثف يُفضي إلى تكوين شبكة أكثر تشابكاً تُعزز الشبكة وتُصلبها. [49]

المرحلة الخامسة: التجفيف والتكليس (Drying & Calcination)

بما أن الهلام الناتج عن عملية التحلل المائي/الكحولي يكون رطباً، ينبغي تجفيفه بطرائق ملائمة حسب الخصائص والتطبيق المنشود. وبعد مرحلة التجفيف يُطحن الهلام المنتج ليُحوّل إلى مسحوق ثم يُعرض للتكليس. وتتميز طريقة السولجل بانخفاض تكلفتها وجودة التحكم في التركيب الكيميائي للمنتجات نتيجة انخفاض درجة حرارة التفاعل. [49]



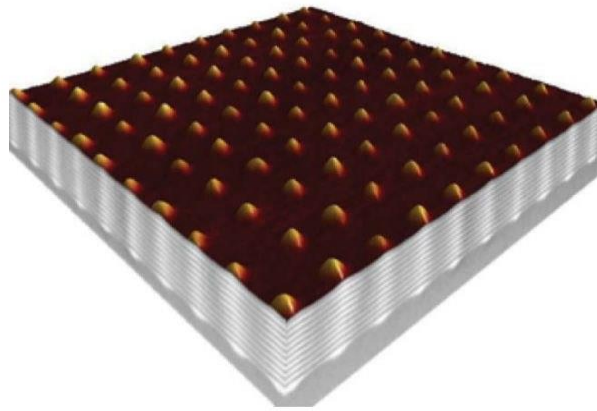
الشكل (7-I): مخطط يوضح طريقة السول-جل [49]

12. أشكال المواد النانوية:

1.12. الأشكال الرئيسية (D0):

1. النقاط الكمية (S DQ - SuantumDotq): بلورات نانوية شبه موصلة، قطرها أقل من 10

نانومتر، تُظهر خصائص ضوئية فريدة مرتبطة بالحجم بفعل ظاهرة الحصر الكمي.[50]

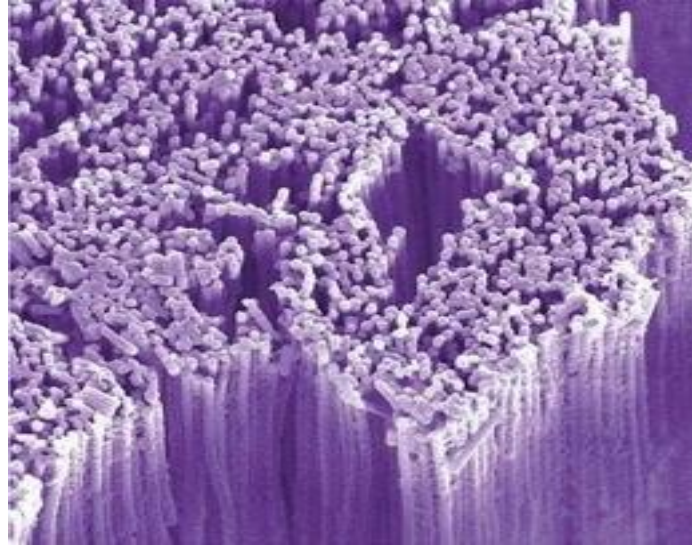


الشكل (8-I): صورة توضح النقاط الكمية النانوية [51]

2.12. الأشكال الرئيسية (D1):

1. الأسلاك النانوية (Sanowiren): هياكل خيطية متبلورة بأقطار نانومترية وأطوال ميكرو مترية إلى

مليمترية، تتميز بتوصيلية كهربائية وحرارية عالية.[51]



الشكل (9-I): صورة بواسطة SEM توضح الأسلاك النانوية [51]

2. الأنابيب النانوية (*Sanotuben*): بنى أسطوانية مجوفة تشمل الأنابيب الكربونية أحادية الجدار

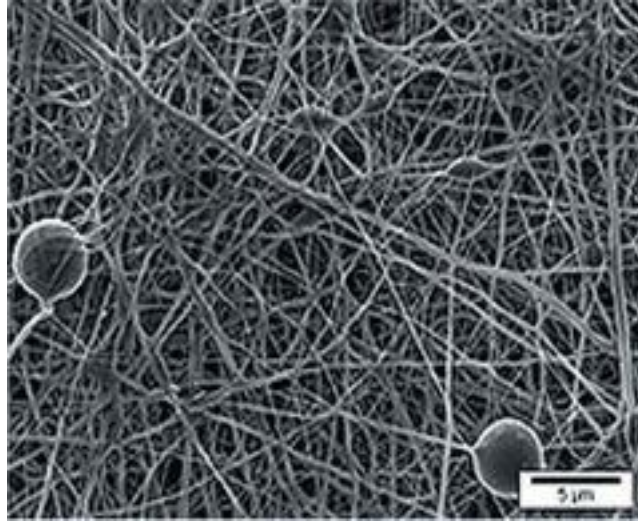
(*SSWCNT*) ومتعددة الجدار (*SMWCNT*)، فضلاً عن الأنابيب الأكسيدية. [51]



الشكل (10-I): صورة توضح الأنابيب النانوية الكربونية [51]

3. الألياف النانوية (*Sanofibem*): هياكل ليفية دقيقة بأقطار نانومترية وأطوال متغيرة، تُنتج غالباً

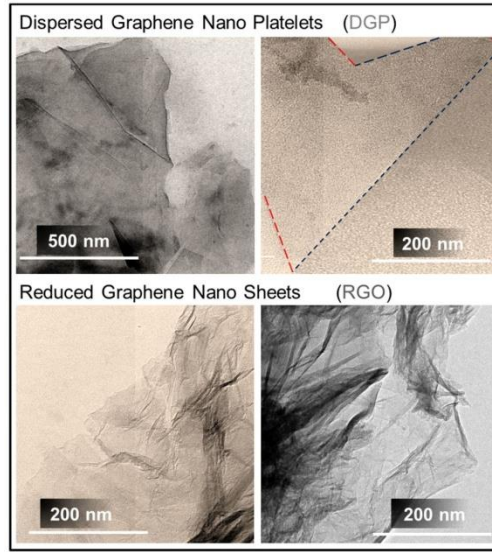
بتقنية الدوران الكهربائي (*Glectrospinnine*). [51]



الشكل (11-I): صورة توضح الألياف النانوية [51]

3.12. الأشكال الرئيسية (D2):

1. الجرافين (*Erapheng*): طبقة أحادية الذرة من الكربون مرتبة في شبكة سداسية، تُعدّ أرق مادة معروفة ومن أشد المواد متانةً وأعلىها توصيلاً كهربائياً. [52]
2. الصفائح النانوية (*Sanosheet*): طبقات مسطحة رقيقة ذات مساحة سطح كبيرة جداً، مثل صفائح أكسيد الجرافين (GO) وثاني كبريتيد المولبيديوم. [52]
3. المسامات النانوية (*Sanoporen*): هياكل ثنائية الأبعاد تحتوي على فتحات أو قنوات نانومترية، تُستخدم في الفصل الغشائي وتسلسل الجينات. [52]



الشكل (I-12): صورة بواسطة SEM توضح صفائح الجرافين [52]

4.12. الأشكال الرئيسية (D3):

1. المركبات النانوية (*Sanocompositen*): خلأط من مصفوفة صلبة أو مرنة تحتوي على جسيمات أو أنابيب أو صفائح نانوية موزعة داخلها، مما يُحسن الخواص الميكانيكية والحرارية والكهربائية. [2,53]

2. المكعبات النانوية (*Sanocuben*): هياكل مكعبة الشكل متبلورة، تُصنع غالباً من الذهب أو الفضة أو بلورات الأكاسيد.

3. الهياكل الهرمية (*StructureLesierarchicah*): تجميعات معقدة للهياكل الأحادية والثنائية والثلاثية الأبعاد في ترتيبات هرمية متعددة المستويات

13. العلاقة بين الحجم السطحي والخواص الفيزيائية:

تُعَدُّ نسبة المساحة السطحية إلى الحجم (*Surface-to-Volume Ratio*) الركيزة الجوهرية التي تُميز المواد النانوية عن نظيراتها الضخمة. فعند تصغير حجم الجسم، يتناقص الحجم بمعدل مكعب بينما

تتناقص المساحة السطحية بمعدل مربع فحسب، مما يؤدي إلى ارتفاع حاد في هذه النسبة. وبالنسبة

لجسيم كروي متجانس:

$$\text{نسبة المساحة السطحية إلى الحجم} = r/3$$

حيث r هو نصف قطر الجسيم. وهذا يعني أن تقليص القطر من 100 نانومتر إلى 10 نانومترات يُضاعف هذه النسبة عشرة أضعاف.

1.13. الأثر على الخواص الفيزيائية:

1. نقطة الانصهار والثبات الحراري:

تتخفض نقطة انصهار الجسيمات النانوية بشكل ملحوظ مقارنةً بالمادة الضخمة، وذلك بسبب أن ذرات السطح تمتلك طاقة ربط أقل من ذرات الباطن. فمثلاً، تتراجع نقطة انصهار جسيمات الذهب من 1064°C في حالتها الضخمة إلى أقل من 300°C عند قطر 2. [54]

2. الخواص المغناطيسية:

تُظهر أكاسيد الحديد النانوية (Fe_3O_4) وهي مكوّن أساسي في مركّباتك النانوية ظاهرة السوبر بارا ماغنييتية (*Super para magnetism*) عند أحجام دون الحدّ الحرج (~ 25 nm)، إذ تغيب المجالات المغناطيسية الدائمة وتصبح المادة استجابية للحقول الخارجية فقط. تزداد هذه الخاصية مع تناقص الحجم وزيادة المساحة السطحية. [55]

3. الخواص البصرية وامتصاص الضوء:

تؤثر المساحة السطحية الكبيرة بشكل مباشر على خاصية رنين البلازمون السطحي (*Surface Plasmon Resonance*) في الجسيمات النانوية المعدنية، كما تُحدّد نطاق امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (*UV-Vis*) لأكاسيد المعادن مثل ZnO و CuO . ففي هذه دراسة، استُخدم

الامتصاص عند $\lambda = 664\text{nm}$ لمتابعة تحلل صبغة الميثيلين الأزرق، وهو مؤشر مباشر على الكفاءة

الفوتوكيميائية المرتبطة بالسطح النشط. [56]

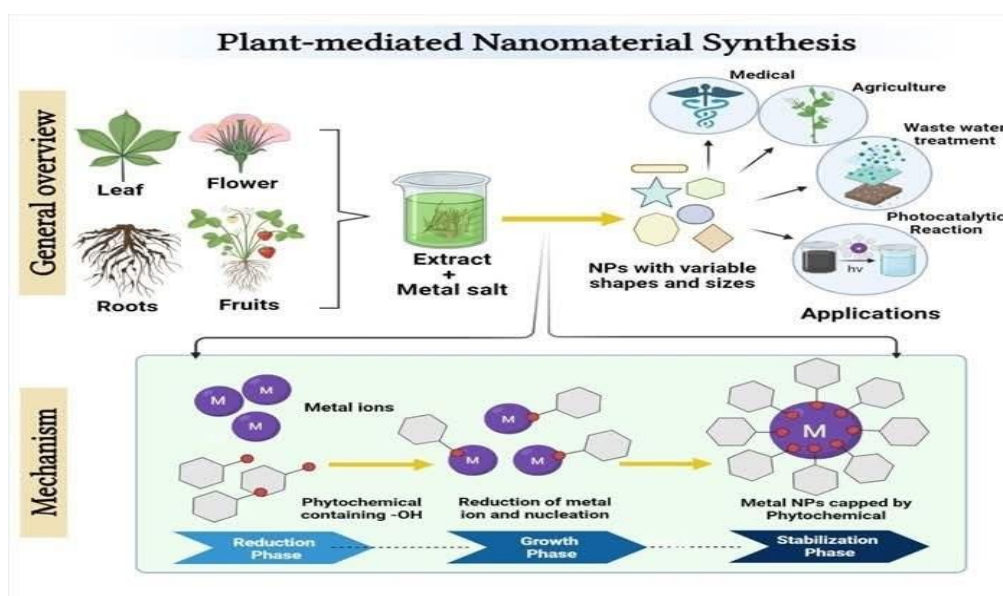
4. العلاقة بين المساحة السطحية وفعالية المستخلصات النباتية في التركيب الأخضر:

يُنتج التركيب الأخضر باستخدام مساحيق أوراق الزيتون والبقونس جسيماتٍ بأحجام ومساحات

سطحية تختلف عن تلك الناتجة عن المسارات الكيميائية التقليدية، وذلك بسبب أن الجزيئات الحيوية

(بوليفينولات، فلاونويدات) تعمل كعوامل تغطية طبيعية تُحدّد النمو البلوري وتُقيّد حجم

الجسيمات. [57]



الشكل (13-I): صورة توضح طريقة المستخلصات النباتية لتوليف الأخضر للمواد النانوية [57]

14. تطبيقات تكنولوجيا النانو في مختلف المجالات:

1.14. تطبيقات النانو تكنولوجيا في الإلكترونيات:

تساعد تقنية النانو تكنولوجيا في زيادة كفاءة الأجهزة الإلكترونية وفي نفس الوقت تصغير حجمها والحد من الطاقة المستهلكة لتشغيل تلك الأجهزة. [58]

تطبيقات النانو تكنولوجيا في الخلايا الشمسية: استطاع العلماء تصنيع خلايا شمسية نانوية بتكلفة أقل بكثير من الخلايا الشمسية التقليدية. [58]

2.14. تطبيقات النانو تكنولوجيا في مجال الزراعة:

تساهم النانو تكنولوجيا في تطوير علم الغذاء بداية من زراعة الحبوب وحتى تعبئتها، وتساعد على تحسين جودة الطعام وزيادة الفائدة الغذائية له والحفاظ على سلامته. [58]

3.14. تطبيقات النانو تكنولوجيا في الطب:

يعمل الباحثون حالياً على تطوير جسيمات نانوية بحجم الجزيئات لتساعد على نقل الدواء مباشرة إلى الخلايا المصابة بالأمراض، وقد صمم علماء من الجامعة الوطنية الروسية للبحوث التكنولوجية منذ بضعة أشهر جزيئات نانوية هجينة ضد السرطان والبكتيريا. [58]

كما يتم إنتاج أدوات تشخيص طبي أكثر فعالية وسرعة باستخدام تقنية النانو تكنولوجيا، وتطوير مختبر على رقاقة لإتاحة تشخيص طبي دقيق ومباشر في دقائق.

4.14. تطبيقات النانو تكنولوجيا في الصناعة:

عن طريق استخدام النانو تكنولوجيا في صناعة البطاريات استطاعت بعض الشركات تطوير بطاريات لا تقسد إذا لم يتم استخدامها لفترة طويلة.

يمكن أيضاً تحسين كفاءة استهلاك الوقود في السيارات إلى جانب المساعدة في مقاومة التآكل، وذلك من خلال بناء أجزاء السيارة من مواد متناهية في الصغر والتي تتميز بأنها أخف وزناً وأشد قوة وأكثر مقاومة للتفاعلات الكيميائية من المعدن. [58]

5.14. تطبيقات النانو تكنولوجيا في مجال الطاقة:

توفر تقنيات النانو إمكانيات تحسين أساسية لتطوير مصادر الطاقة التقليدية (الوقود الأحفوري والنووي) ومصادر الطاقة المتجددة مثل الطاقة الحرارية الأرضية أو الشمس أو الرياح أو المياه أو المد والجزر أو الكتلة الحيوية.

فمثلاً تسمح مجسات الحفر المطلوبة بالنانو المقاومة للتآكل بتحسين عمر وكفاءة الأنظمة لتطوير رواسب النفط والغاز الطبيعي أو الطاقة الحرارية الجوفية وبالتالي توفير التكاليف.

ومن الأمثلة الأخرى مواد متناهية الصغر عالية التحمل للشفرات الدوارة الأخف وزناً والأكثر صلابة لمحطات طاقة الرياح والمد والجزر بالإضافة إلى طبقات الحماية من التآكل وكذلك تآكل المكونات المجهدة ميكانيكياً (المحامل، علب التروس، إلخ).

وكما وضعنا سابقاً. سوف تلعب تقنيات النانو دوراً حاسماً على وجه الخصوص في الاستخدام المكثف للطاقة الشمسية من خلال الأنظمة الكهروضوئية. في حالة الخلايا الشمسية السليكونية البلورية التقليدية، على سبيل المثال، يمكن تحقيق زيادات في الكفاءة من خلال طبقات مضادة للانعكاس لزيادة إنتاجية الضوء. [58]

6.14. تطبيقات النانو تكنولوجيا في معالجة الماء:

تستخدم النانو تكنولوجيا في إزالة النفايات الصناعية من المياه الجوفية. حيث يمكن استخدام الجسيمات النانوية لتحويل المادة الكيميائية الملوثة إلى مواد غير ضارة. وقد أظهرت الدراسات أن هذه الطريقة يمكن استخدامها بنجاح للوصول إلى الملوثات المنتشرة في الأحواض الأرضية وبتكلفة أقل بكثير من الطرق التي تتطلب ضخ المياه من الأرض للمعالجة.

15. تطبيقات الهجينات في المعالجة المياه:

1.15.1. تحليل الملوثات بالهجينات المغناطيسية الثلاثية $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}$:

أثبتت الدراسات الحديثة أن المركبات النانوية الثلاثية المصطنعة بالاصطناع الأخضر باستخدام مستخلصات نباتية تُظهر نشاطاً تحفيزياً ضوئياً متفوقاً في إزالة الأصباغ العضوية من المياه، مع ميزة الاسترجاع المغناطيسي بعد الاستخدام، مما يجعلها مثالية للتطبيق الصناعي. [59]

المراجع الأجنبية:

- 1.Soni, R. et al. (2024). Nanotechnology's Applications and Potential in Various Fields. Cureus, PMC.
- 2.Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. Nano Select, 4(8), 486–501.
3. Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. Materials Advances, RSC Publishing.
4. Barhoum, A., García-Betancourt, M. L., Jeevanandam, J., Hussien, E. A., Mekkawy, S. A., Mostafa, M., Omran, M. M., Abdalla, M. S., & Bechelany, M. (2022). Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nano materials :History, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations. Nanomaterials, 12(2), 177.
- 5.Pal, S.L., Jana, U., Manna, P.K., Mohanta, G.P., & Manavalan, R. (2011). Nanoparticle: An overview of preparation and characterization. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 1(6), 228–234.
6. Pacheco-Torgal, F. and Jalali, S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. Construction and Building Materials, 25(2), pp. 582–590.
7. Afolalu, S.A., Soetan, S.B., Ongbali, S.O., Abioye, A.A. and Oni, A.S. (2019). Morphological characterization and physio-chemical properties of nanoparticle – review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 640, 012065.
8. Malik, S., Muhammad, K., & Waheed, Y. (2023). Nanotechnology: A revolution in modern industry. Molecules, 28(2), 661.
9. Joudeh, N., & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: A comprehensive review for biologists. Journal of Nanobiotechnology, 20(1), 262.
10. https://medium.com/@manoj_chettiar?source=post_page---byline
11. Alhijjaj, M., et al. (2024). Nano revolution : Tinytech , big impact: How nano technology is driving SDG sprogress. Heliyon, 10(10), e31393.
12. Malik, S., Muhammad, K., & Waheed, Y. (2023a). Nanotechnology: A revolution in modern industry. Molecules, 28(2), 661.
13. Malik, S., Muhammad, K., & Waheed, Y. (2023b). Emerging applications of nanotechnology in healthcare and medicine. Molecules, 28(18), 6624.

14. <https://aja.ws/v8p1ug>
15. Harish, V., Ansari, M. M., Tewari, D., Gaur, M., Yadav, A. B., García-Betancourt, M. L., Abdel-Haleem, F. M., Bechelany, M., & Barhoum, A. (2022). Nanoparticle and nanostructure synthesis and controlled growth methods. *Nanomaterials*, 12(18), 3226.
16. Altammar, K. A. (2023). A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology*, 14, Article 1155622.
17. Khan, Y., Sadia, H., Ali Shah, S. Z., Khan, M. N., Shah, A. A., Ullah, N., Ullah, M. F., Bibi, H., Bafakeeh, O. T., Ben Khedher, N., Eldin, S. M., Fadhl, B. M., & Khan, M. I. (2022). Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review. *Catalysts*, 12(11), Article 1386.
18. Teleanu, D. M., Chircov, C., Grumezescu, A. M., & Teleanu, R. I. (2022). Neurotoxicity of nanomaterials: An up-to-date overview. *Nanomaterials*, 12(1), Article 1.
19. <https://nano.ksu.edu.sa/ar/nanotech-shapes>
20. Yadav, R., et al. (2022). A brief review on polymer nano composites and its applications. *Materials To day Proceedings*.
21. Darwish, M. S. A., Mostafa, M. H., & Al-Harbi, L. M. (2022). Polymeric nanocomposites for environmental and industrial applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(3), 1023.
22. Institute of Nanoscience and Nanotechnology – UPM. (2022). Properties and Retrieved from Classification of Nanomaterials.
23. Kuçuk, N., et al. (2021). Nanomaterials and their classification. In *Health and Environmental Safety of Nanomaterials* (pp. 3–37). Elsevier.
24. https://epscollege.uoanbar.edu.iq/News_Details.php?ID=426
25. Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871.
26. Ray, M., & Nguyen, T.A. (Eds.). (2021). *Recycling of Nanomaterials*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands .
27. Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I.H., Valiev, G.H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, Article 5102014.
28. Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., & Bukhari, A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), 223–245.

29. Khalid, K., Tan, X., Mohd Zaid, H.F., Tao, Y., Lye Chew, C., Chu, D.T., Lam, M.K., Ho, Y.C., Lim, J.W., & Wei Li, C. (2020). Advanced in developmental organic and inorganic nanomaterial: a review. *Bioengineered*, 11(1), 328–355.
30. Fang, J., & Chen, Y.C. (2013). Nanomaterials for Photohyperthermia: A Review. *Current Pharmaceutical Design*, 19(37), 6622–6634.
31. Flores-Rojas, G.G., López-Saucedo, F., Vera-Graziano, R., Mendizabal, E., & Bucio, E. (2022). Magnetic Nanoparticles for Medical Applications: Updated Review. *Macromol*, 2(3), 374–390.
32. Cho, G., Park, Y., Hong, Y.K., & Ha, D.H. (2019). Ion exchange: an advanced synthetic method for complex nanoparticles. *Nano Convergence*, 6, Article 17.
33. Singh, J., Dutta, T., Kim, K.-H., Rawat, M., Samddar, P., & Kumar, P. (2018). 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of Nano bio technology*, 16(1), 84.
34. Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686.
35. Khin, M. M., Nair, A. S., Babu, V. J., Murugan, R., & Ramakrishna, S. (2012). A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science*, 5, 8075–8109.
36. Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686.
37. Abid, N. et al. (2023). Green and sustainable synthesis of nano materials: Recent advancements and limitations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 12, Issue 5.
38. Yadav, T.P., Yadav, R.M. & Singh, D.P. (2012). Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nano science and Nanotechnology*, 2(3): 22–48.
39. Sharma, K. (2023). Top-down approach: Nano material synthesis. *Science Info*.
40. Khairani, I.Y., Mínguez-Vega, G., Doñate-Buendía, C., & Gökce, B. (2023). Green nanoparticle synthesis at scale: A perspective on overcoming the limits of pulsed laser ablation in liquids for high-throughput production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(29), 19380–19408.
41. Parashar, R. (2023). A critical review on nanoparticles synthesis: Physical, chemical and biological perspectives. *International Journal of Creative Research Thoughts (IJCRT)*, 11(10).
42. Indarto, R., Indriani, B., Rezaharsanto, B., Subroto, E., & Pangawikan, A.D. (2022). Bottom-up nanoparticle synthesis: A review of techniques, polyphenol-based core materials, and their properties. *Journal of Food Science and Technology*, 59, 1–15.

43. George, M., Jose, R., & Anju, T.R. (2025). Bottom-up approaches in nanomaterial synthesis. In J.M. Al-Khayri, T. Anju, & S.M. Jain (Eds.), *Nanomaterial green synthesis* (pp. 453–481). Springer.
44. Masroor, S., Kumar, A., Goswami, A., Krishan, H., Hussain, S., & Khan, M.E. (2025). Sustainable approaches towards nanomaterial synthesis: Strategies, properties, and process integration. *Sustainable Processes Connect*, 1, 0011.
45. Tripathy, S., Rodrigues, J., & Shimpi, N.G. (2023). Top-down and bottom-up approaches for synthesis of nanoparticles. *Materials Research Proceedings*, 145, 92–130.
46. Emrie, D.B. (2024). Sol–gel synthesis of nanostructured mesoporous silica powder and thin films. *Journal of Nanomaterials*, 2024, Article 6109770, 1–16.
47. Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., & Chavez-Angel, E. (2021). Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels*, 7(4), 275.
48. Nassar, K.I., Teixeira, S.S., & Graça, M.P.F. (2025). Sol–gel-synthesized metal oxide nanostructures: Advancements and prospects for spintronic applications—A comprehensive review. *Gels*, 11(8), 657.
49. Bokov, D., Jalil, A. T., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M. J., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, Article 5102014.
52. Hielscher Ultrasonics GmbH. (2018). Dispersed graphene nanoplatelets via ultrasonication [Image].
53. Jeevanadam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1050–1074.
54. Buffat, P., & Borel, J. P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6), 2287–2298.
55. Lu, A. H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244.
56. Amendola, V., Pilot, R., Frascioni, M., Maragò, O. M., & Iatì, M. A. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(20), 203002.
57. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650

59.Saha, R., Sarkar, S., & Biswas, A. (2021). Green synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite and its application for photocatalytic degradation of organic dye. Materials Today:Proceedings, 46, 6255–6260

المراجع العربية:

50. صالح، محمود محمد سليم. (2023). أشكال المواد النانومترية: النقاط الكمية (Quantum Dots) في تقنية النانو وعصر علمي جديد (ص 64-65).
51. معهد الملك عبد الله لتقنية النانو (12 يناير، 2023). أشكال المواد النانوية. جامعة الملك سعود.
58. عصام، نورهان. (2026، 13 مايو). ٥ فوائد لدمج برنامج المختبرات المدرسية الافتراضي بالمدارس_براكسيلايس.

الفصل الثاني:

التحفير الضوئي

1. تعريف التحفيز الضوئي:

التحفيز الضوئي (Photocatalysis) مصطلح مركب من شقين: "Photo" ويعني الضوء، و"Catalysis" ويعني التحفيز الكيميائي. [1]

عرّف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية (IUPAC) التحفيز الضوئي بوصفه تغييراً في معدل تفاعل كيميائي أو بدؤه تحت تأثير الإشعاع الضوئي سواء أكان فوق بنفسجياً أم مرئياً أم تحت أحمر بوجود مادة تُسمى المحفّز الضوئي (Photocatalyst) تمتص الفوتونات وتشارك في التفاعلات الكيميائية الوسيطة دون أن تُستهلك في نهاية الدورة التحفيزية. [1]

يندرج التحفيز الضوئي غير المتجانس (Heterogeneous Photocatalysis) ضمن الأنظمة التي يكون فيها المحفّز الضوئي في طور الصلب (جسيمات نانوية) في حين تذوب الملوثات والماء في الطور السائل. [2، 3]

يختلف هذا النوع جوهرياً عن التحفيز الضوئي المتجانس (Homogeneous Photocatalysis) كنظام فطون الضوئي الذي يعمل في طور واحد. [2]

ما يميّز التحفيز الضوئي عن سائر أساليب معالجة الملوثات هو مبدأ الأكسدة الكاملة؛ فبينما تنقل تقنيات الامتزاز الملوّث من الماء إلى سطح مادة ماصة دون تدميره، يعمل التحفيز الضوئي على تقطيت الجزيئات العضوية المعقدة وتحويلها إلى ثاني أكسيد الكربون وماء وأيونات معدنية بسيطة غير ضارة. [2، 3]

تُعرف هذه العملية بالتمعدن الكامل (Complete Mineralization)، وهي تُميّز التحفيز الضوئي بوصفه حلاً بيئياً جذرياً ومستداماً لمشكلة الأصباغ في المياه. [4، 5]

2. النشأة التاريخية:

أرسى الباحثان اليابانيان أكيرا فوجيشيما وكينيتشي هوندا الأساس العلمي لهذا الميدان عام 1972، حين أثبتا لأول مرة إمكانية التحليل الضوئي الكهروكيميائي للماء إلى هيدروجين وأكسجين باستخدام قطب TiO_2 تحت الأشعة فوق البنفسجية. [6]

يُعدّ هذا الاكتشاف الحجر الأساس الذي أطلق مسيرة البحث الشاملة في التحفيز الضوئي التطبيقي وأدى إلى تأسيس حقلين علميين كبيرين: خلايا الطاقة الشمسية السائلة والتحفيز الضوئي البيئي. [6]

في عام 1995 نشر هوفمان وزملاؤه المرجع الشامل الذي وطّد أسس التحفيز الضوئي التطبيقي وأكّد إمكانية التمدن الكامل للمركبات العضوية الصناعية، وأصبح من أكثر المراجع استشهاداً في هذا الحقل. [4]

وفي العام ذاته نشر لينسبيغلر وزملاؤه مراجعةً شاملةً حول آليات التحفيز الضوئي على أسطح TiO_2 ، وأرست معايير فهم التفاعلات الإلكترونية السطحية الأساسية. [3]

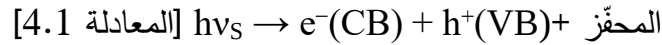
3. مبدأ عمل التحفيز الضوئي:

تقوم آلية التحفيز الضوئي النانوي على مبدأ امتصاص الفوتونات ذات الطاقة المساوية أو الفائقة لفجوة نطاق الطاقة للمحفز النانوي، مما يُحفّز انتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل (*Conduction Band*) وينتج عن ذلك توليد أزواج من حاملات الشحنة المثارة (e^-/h^+) وعند وصول هذه الحاملات إلى السطح الفعّال للمحفز النانوي، تتخرط في سلسلة متتابعة من تفاعلات الأكسدة والاختزال؛ إذ تتحد الثقوب الموجبة (h^+) مع أيونات الهيدروكسيد أو جزيئات الماء المُمْتَرّة على السطح لتوليد جذور الهيدروكسيل شديدة التفاعل ($\text{OH}^\bullet$) في حين تتفاعل الإلكترونات في نطاق التوصيل مع الأكسجين الذائب لتكوين جذور الأنيون الأكسجيني ($\text{O}_2^\bullet$) التي تتحول بدورها عبر تفاعلات إضافية إلى جذور البيروكسيد ($\text{HOO}^\bullet$) ثم إلى مزيد من جذور الهيدروكسيل. وتُعدّ جذور الهيدروكسيل ($\text{OH}^\bullet$) العامل التأكسدي الرئيسي في هذه المنظومة، كونها تمتلك قدرة تأكسدية فائقة تُمكنها من مهاجمة الروابط الكيميائية في جزيئات الصبغة وتفكيكها تدريجياً حتى التحلل الكامل إلى منتجات نهائية غير ضارة كثاني أكسيد الكربون والماء وأيونات معدنية بسيطة. وفيما يتعلق بالأثر النانوي على كفاءة هذه العملية، فإنّ تصغير حجم المحفز إلى النطاق النانوي يُقصر مسافة انتشار الشحنات، مما يُقلّل من معدل إعادة تركيب أزواج الإلكترون الثقب ويُعزز كفاءة نقل الشحنة إلى السطح، وهو ما ينعكس إيجاباً على المردودية الإجمالية لعملية إزالة الصبغة. [8]

4. آلية التحفيز الضوئي غير المتجانس: الخطوات التفصيلية:

1.4. الخطوة الأولى: امتصاص الفوتونات وتوليد زوج الإلكترون-الفجوة

حين يسقط الإشعاع الشمسي ($h\nu$) على سطح المحفز الضوئي بطاقة مساوية أو أكبر من طاقة الفجوة الضوئية ($h\nu \geq E_g$)، يمتص الإلكترون في حزمة التكافؤ طاقة الفوتون الشمسي وينتقل إلى حزمة التوصيل، تاركاً وراءه فجوة موجبة الشحنة (h^+): [3، 4]



تُعرف هذه الثنائية بزواج الإلكترون-الفجوة ($EHP, \text{Electron-Hole Pair}$)، وهي كيانات عالية الطاقة وبالغة التفاعلية. [3]

تفنى هذه الثنائية بسرعة فائقة (في متر ثانية إلى نانو ثانية) عبر ظاهرة إعادة الاجتماع ($Recombination$) التي تُحوّل طاقتها إلى حرارة دون إنتاج جذور مفيدة. [3، 9]

تشكّل ظاهرة إعادة الاجتماع التحديّ الجوهري الأكبر في تصميم المحفزات الضوئية الفعّالة، ولهذا يسعى الباحثون إلى فصل مسارات h^+e^- ببناء الأنظمة المركّبة ($Heterojunctions$). [9، 10]

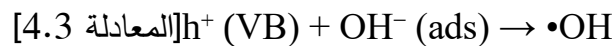
2.4. لخطوة الثانية: تفاعلات الفجوات الموجبة وتوليد جذور $OH^\bullet$

تمتلك الفجوة الموجبة ($h^+(VB)$) إمكانية أكسدة عالية جداً تتراوح بين $+1.0$ و $+3.5$ V مقارنةً بالهيدروجين القياسي حسب نوع المحفز. [4]

تتفاعل الفجوات مع جزيئات الماء الممتصة على سطح المحفز لإنتاج جذر الهيدروكسيل الحر ($OH^\bullet$) وهو العامل الأكسدي المحوري في تدهور الأصباغ: [3، 4]

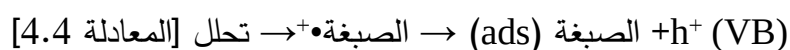


أو بالتفاعل مع أيونات الهيدروكسيل الممتصة على السطح: [4]



يمتاز جذر الهيدروكسيل ($\text{OH}\cdot$) بتفاعلية استثنائية؛ إذ تبلغ طاقة أكسدته $+2.80 \text{ V}$ وثابت سرعة تفاعله مع معظم الجزيئات العضوية ما بين 10^8 و $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [4]

كما يمكن للفجوة $h\nu$ في بعض الحالات أن تُؤكسد الصبغة مباشرةً على السطح دون وساطة $[\text{11}]\text{OH}\cdot$

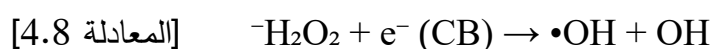
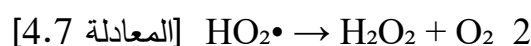


3.4. الخطوة الثالثة: تفاعلات الإلكترونات مع الأكسجين الجزيئي

تختزل الإلكترونات المثارة $\text{e}^- (\text{CB})$ الأكسجين الجزيئي المذاب لتوليد سلسلة من الجذور الفعالة؛ إذ يؤدي الأكسجين دوراً مزدوجاً: استيعاب الإلكترونات لتقليص إعادة الاجتماع، وتوليد جذور إضافية. [4، 11]



يتحول أنيون $\text{O}_2^{\cdot-}$ بدوره عبر خطوات متتالية إلى مزيد من جذور $\text{OH}\cdot$ [11]

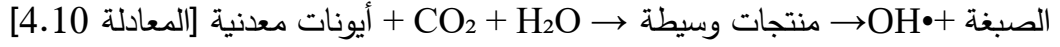


يُكثّر النظام بهذه الطريقة من إنتاج جذور $\text{OH}\cdot$ عبر مسارات تفاعلية متوازية ومتشابكة مما يُضاعف الكثافة الهجومية على جزيئات الصبغة. [5، 11]

4.4. الخطوة الرابعة: هجوم الجذور على الصبغة والتمعدن الكامل

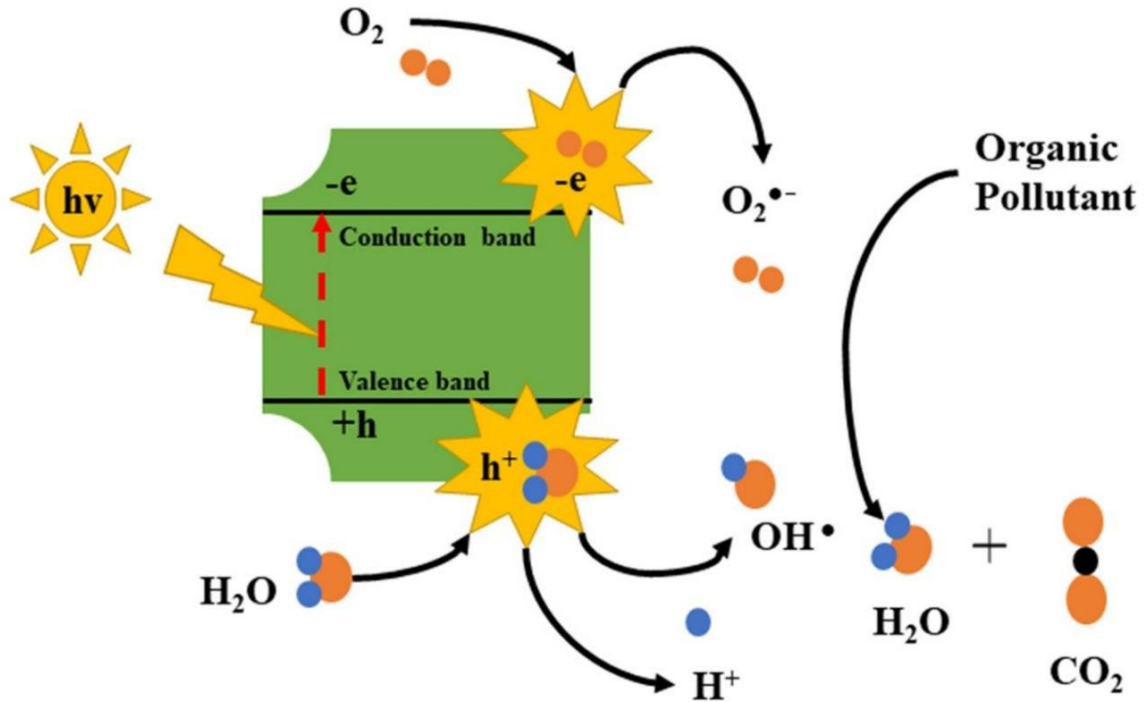
تنقض جذور $\text{OH}\cdot$ على جزيئات الصبغة عبر ثلاثة مسارات رئيسية: انتزاع ذرة هيدروجين ($\text{R-H} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$)، أو الإضافة الكهربائية إلى الحلقة العطرية، أو نقل الإلكترون. [11، 12]

تُفسي هذه الهجمات في البداية إلى تحطيم مجموعة الكرو موفور المسؤولة عن اللون (Decolorization)، ثم تستمر الأكسدة على المنتجات الوسيطة حتى التمدن الكامل [12]



تجدر الإشارة إلى أن اختفاء اللون لا يعني التمدن الكامل؛ فالمنتجات الوسيطة قد تكون غير ملونة لكنها تمثل حملاً عضوياً في المحلول. [12، 13]

لذا يُقَيَّم التحلل الكامل بمؤشري الكربون العضوي الكلي (TOC) والطلب الكيميائي من الأكسجين (COD)، ويُعتبر التمدن مُحَقَّقاً حين يتجاوز انخفاض TOC نسبة 90%. [12، 13]



الشكل (II-1): رسم توضيحي لعملية التحفيز الضوئي

5. التحضير الأخضر للمحفّزات النانوية الشمسية بالمستخلصات النباتية:

1.5. مفهوم التركيب الأخضر وأهميته في المحفّزات الشمسية:

التركيب الأخضر (*Green Synthesis*) للمحفّزات الضوئية الشمسية هو نهج صديق للبيئة يستبدل المواد الكيميائية التقليدية السامة والمكلفة كالهيد رازين وبورهيدريد الصوديوم بمستخلصات طبيعية من النباتات. [14، 15]

تُوفر هذه المستخلصات مركبات الفينولات الفلافونويدات والبوليفينولات التي تؤدي دور عوامل الاختزال والمثبتة في آنٍ معاً. [14]

تمنع المركبات المثبتة تكتل الجسيمات النانوية وتُعزز استقرارها الكولويدي، مما يُنتج توزيعاً حجمياً منتظماً يُحسّن استثمارها للإشعاع الشمسي. [15]

تُكسب هذه المقاربة عملية تصنيع المحفّزات الشمسية مزايا بيئية واقتصادية بارزة: تقادي المواد السامة، وخفض درجات الحرارة والضغط اللازمة للتفاعل، ووفرة المواد النباتية وانخفاض تكلفتها مما يجعل المحفّزات أكثر قبولاً للتطبيق الميداني. [14، 15]

6. المحفّزات الضوئية المستخدمة في معالجة الأصباغ:

1.6. ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2):

يُمثّل ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الركيزة التاريخية والمرجعية لعلم التحفيز الضوئي البيئي، وذلك لجملة من المزايا المتفردة: استقراره الكيميائي العالي، وعدم سميّته البيولوجية، وانخفاض تكلفته، وكفاءته التحفيزية الراسخة. [16، 17]

يتبلور TiO_2 في ثلاثة أشكال بلورية: الأناتاز ($E_g = 3.2 \text{ eV}$, Anatase) وهو الأعلى نشاطاً، والروتيل ($E_g = 3.0 \text{ eV}$, Rutile)، والبروكيت (Brookite). [16]

تُجسّد مادة Degussa P25 وهي خليط من 75% أناتاز و25% روتيل المرجع القياسي الأكثر استخداماً في المقارنات البحثية. [16]

غير أن القيد الجوهري لـ TiO_2 يبقى في طاقة فجوته الكبيرة (3.2 eV) التي تحصر نشاطه في نطاق الأشعة فوق البنفسجية ($\lambda < 388 \text{ nm}$) التي لا تتجاوز 5% من الطيف الشمسي الكلي. [3، 17]

لتجاوز هذا القيد، اتجه الباحثون نحو التطعيم بعناصر فلزية (Mn، Cu، Fe) أو لافلزنية (C، S، N) لتوسيع امتصاص TiO_2 نحو الضوء المرئي. [17]

2.6. أكسيد الزنك (ZnO):

يتميز أكسيد الزنك (ZnO) بمعامل امتصاص ضوئي أعلى من TiO_2 وكفاءة كمية أفضل في بعض الأنظمة، مما يجعله منافساً جدياً له رغم امتلاكه طاقة فجوة مقاربة ($E_g \approx 3.37 \text{ eV}$). [8]

أثبتت دراسات عديدة تفوق ZnO على TiO_2 في إزالة أصباغ متعددة في ظروف معينة، خاصة في وسط قاعدي خفيف. [8، 18]

يتميز بسهولة تصنيعه بأشكال نانوية متنوعة (قضبان، أسلاك، أزهار) مما يُعظم مساحته السطحية الفعالة. [18]

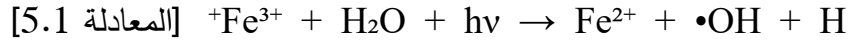
غير أن ZnO يميل للذوبان عند $\text{pH} < 4$ أو $\text{pH} > 10$ ، مما يُعيق استخدامه في الأوساط الحمضية أو القاعدية الشديدة. [8]

3.6. أكاسيد الحديد (Fe_2O_3 و Fe_3O_4):

تتميز أكاسيد الحديد بقابليتها للاستجابة لطيف الضوء المرئي نظراً لطاقتها فجوتها الأصغر؛ فالهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، $E_g \approx 2.1 \text{ eV}$ ، يمتص حتى 590 nm من الضوء المرئي. [19، 20]

أما الماغنتيت (Fe_3O_4) فيوفر ميزة لا تُقدَّر بثمن في التطبيقات العملية: إمكانية الفصل المغناطيسي من المحلول المعالج بمغناطيس خارجي، مما يلغي الترشيع المكلف ويُتيح إعادة استخدام المحفّز. [20]

يرتبط نشاط أكاسيد الحديد أيضاً بتفاعلات فطون الضوئية (Photo-Fenton) التي تُولّد جذور $\text{OH}\cdot$ إضافية: [19]



4.6. أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد المغنيسيوم (MgO):

يملك أكسيد النحاس (CuO) طاقة فجوة ضيقة ($E_g \approx 1.7-2.0 \text{ eV}$) تجعله نشطاً تحت الضوء المرئي بطيف واسع. [21]

يعمل CuO في الأنظمة المركبة كمستوعب للإلكترونات (*Electron Acceptor*) يُحدّ من إعادة الاجتماع ويرفع الكفاءة الكلية؛ وقد أثبتت الأبحاث أن إضافته إلى منظومات ZnO أو Fe_2O_3 يُحسن كفاءة التحلل بنسب 15-40%. [21، 22]

أما أكسيد المغنيسيوم ($E_g \approx 7.8 \text{ eV}$, MgO) فهو عازل غير نشط ضوئياً بمفرده، لكن دوره يكمن في كونه حاملاً (*Support*) يُعزز التشتت السطحي للمحفّزات الأخرى ويمنع تكتّلها بفضل قاعدية السطحية العالية. [22]

5.6. الأنظمة المركبة متعددة المكونات (*Composite / Ternary Photocatalysts*):

تقوم فلسفة الأنظمة المركبة على أن الدمج الاستراتيجي بين شبه موصلين أو أكثر يُفضي إلى تآزر (*Synergy*) يتجاوز أداء كل مكون منفرداً. [10]

- توسيع نطاق الامتصاص الضوئي: يمتص كل مكون نطاقاً طيفياً يكمل الآخر مما يُعظّم استثمار طيف الشمس. [10]

- تسهيل نقل الشحنة وتقليص إعادة الاجتماع: يعمل التقاطع الكهربائي (*Heterojunction*) على توجيه e^- و h^+ نحو مكونات مختلفة مما يُطيل عمرها. [9، 10]

- تعزيز الامتزاز وتوسيع المساحة السطحية: تتعاون المكونات في توفير مساحة سطح كلية أكبر وزيادة مواقع التفاعل الفعّالة. [21]

من أبرز الأمثلة التجريبية الموثّقة: منظومة $Fe_3O_4/CuO/ZnO$ التي تجمع بين الفصل المغناطيسي لـ Fe_3O_4 ونطاق الضوء المرئي لـ CuO والكفاءة السطحية لـ ZnO. [23]

7. دور التحفيز الضوئي بأشعة الشمس للمركبات أو الهجينات النانوية:

يُعدّ ضوء الشمس المحرّك الطبيعي الأمثل للتحفيز الضوئي في المركبات النانوية، إذ تمتص هذه المركبات فوتونات الطيف الشمسي المرئي وفوق البنفسجي معاً، فتنقل الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل مُولّدة أزواج الإلكترون-الثقب (e^-/h^+) التي تتفاعل مع الأكسجين والماء الممتازين على سطح المحفز لتوليد جذور الهيدروكسيل ($OH^\bullet$) والسوبروكسيد ($O_2^{\bullet-}$). وتتميز المركبات النانوية في هذا السياق بقدرتها على توسيع نطاق الاستجابة الطيفية ليشمل الضوء المرئي الذي يُمثّل 44% من الطيف الشمسي، فضلاً عن تقليص معدل إعادة تركيب الشحنات بفضل الواجهات البينية بين مكوناتها. وتُمارس هذه الجذور التفاعلية قدرةً تأكسدية فائقة تُفكّك جزيئات الصبغة وتحوّلها تدريجياً إلى منتجات نهائية غير ضارة كثاني [25]

8. طيف الإشعاع الشمسي واستثماره في التحفيز الضوئي:

يتكون طيف الإشعاع الشمسي الواصل إلى سطح الأرض من ثلاثة نطاقات رئيسية: نحو 5% أشعة فوق بنفسجية ($UV, \lambda < 400 \text{ nm}$)، و43% ضوء مرئي ($400-700 \text{ nm}$)، و52% أشعة تحت حمراء ($\lambda > 700 \text{ nm}$). [24]

يستهدف التحفيز الضوئي الشمسي استثمار نطاق $UV + \text{المرئي}$ معاً (نحو 48% من الطاقة الشمسية) لتحقيق أعلى كفاءة تحليل ضوئي ممكنة بأقل تكلفة تشغيلية وبمصدر طاقة متجدد لا ينبض. [24]

لهذا الغرض تُصمّم المحفّزات الضوئية الحديثة ذات الفجوات الضوئية الضيقة والأنظمة المركّبة متعددة المكونات بحيث تستجيب لأوسع نطاق ممكن من الطيف الشمسي. [10، 24]

9. أشباه الموصلات وطاقة الفجوة الضوئية ($Band\ Gap$):

يقوم التحفيز الضوئي في جوهره على الخصائص الإلكترونية لأشباه الموصلات ($Semiconductors$)، وهي مواد تتسم ببنية إلكترونية مميزة تُعرف بنموذج حزم الطاقة ($Band\ Structure\ Model$). [3، 9]

الفصل الثاني: التحفيز الضوئي

تتضمن هذه البنية حزمتين أساسيتين: حزمة التكافؤ ($Valence Band - VB$) وهي المملوءة بالإلكترونات في الحالة الأرضية، وحزمة التوصيل ($Conduction Band - CB$) وهي الفارغة التي تقبل الإلكترونات المثارة بالفوتونات الشمس. [3]

يفصل بين هاتين الحزمتين نطاق محظور يُعرف بطاقة الفجوة الضوئية (E_g , Band Gap Energy)، وهو من أهم المعطيات التي تُحدد مدى استجابة شبه الموصل للضوء الشمسي. [3,9]

ترتبط العلاقة الكمية التالية بين طاقة الفوتون الشمسي اللازمة لإثارة الإلكترون وطول الموجة الحدية المقابل لها:

$$E = h \times c / \lambda \Leftrightarrow \lambda \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)}$$

في المقابل يستجيب أكسيد الحديد ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ذو $E_g = 2.1 \text{ eV}$ للضوء المرئي حتى 590 nm ، مما يجعله أوسع تطبيقاً في الأنظمة الشمسية. [17]

10. حركية التحلل الضوئي وقياس كفاءة الإزالة:

1.10. قياس الكفاءة بالامتصاصية الضوئية:

تُقاس كفاءة إزالة الصبغة بتتبع الامتصاصية (A) عند طول موجتها الأعظمي ($\lambda_{\max}$) بمطياف UV-Vis، وذلك استناداً إلى تناسب تركيز الصبغة مع الامتصاصية (قانون بير-لامبرت). [13, 12]

تُحسب نسبة الإزالة (RE , Removal Efficiency) (%) من: [13]

$$RE \% = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 \quad \text{[المعادلة 9.1]}$$

1.1. العوامل المؤثرة في كفاءة التحلل الضوئي للأصبغ:

1.11. تركيز المحفز الضوئي:

في المرحلة الأولى تزداد كفاءة الإزالة مع زيادة تركيز المحفز نتيجة تزايد المواقع النشطة على السطح وتوليد كميات أكبر من الجذور الحرة. [5]

الفصل الثاني: التحفيز الضوئي

غير أنه بعد تجاوز تركيز أمثل يتراوح عادةً بين 0.5 و 2.5 g/L، تبدأ الكفاءة بالتراجع بسبب تشتت الإشعاع والحجب الضوئي (Light Screening Effect) من الجسيمات الزائدة. [5]

كذلك يؤدي تكتل الجسيمات (Aggregation) فوق التركيز الأمثل إلى تقليص المساحة السطحية الفعالة المعرضة للضوء. [5]

2.11. درجة الحموضة (pH):

تحدد درجة الحموضة شحنة سطح المحفز؛ لكل محفز نقطة شحنة صفرية (pzc)، هي عند $pzc \approx 6.8$ وعند $ZnO \approx 9.0$. [2، 12]

عند pH أقل من pzc يكون السطح موجب الشحنة فيجذب الأصباغ الأنيونية، والعكس بالعكس عند pH أعلى منها. [2، 12]

تزيد البيئة القاعدية من تركيز أيون OH^- المادة الأولية لتوليد $OH^\bullet$ وفق المعادلة [4.3]، مما يعزز الكفاءة في حدود معينة. [2]

3.11. شدة الإشعاع الضوئي:

تتناسب سرعة التحلل الضوئي في حدود الشدة المنخفضة تناسباً خطياً مع شدة الإشعاع ($r \propto E^1$)، وفي حدود الشدة المتوسطة تكون ($r \propto E^{0.5}$). [5]

عند الشدات العالية جداً يبلغ النظام حالة تشبع بسبب هيمنة مسارات إعادة الاجتماع على حساب مسارات التفاعل المنتجة للجذور. [5]

4.11. التركيز الابتدائي للصبغة وحركية لانغموير-هينشيلوود:

تتبع حركية التحلل الضوئي للأصباغ نموذج لانغموير-هينشيلوود (Langmuir-Hinshelwood)، الذي يصف معدل التفاعل (r) بالمعادلة: [5، 11]

$$r = -dC/dt = k_r \times K_{LH} \times C / (1 + K_{LH} \times C) \quad \text{[المعادلة 6.1]}$$

عند التراكيز المنخفضة يُختزل النموذج إلى رتبة أولى ظاهرية: [11]

$$\ln (C_0/C) = k_{app} \times t \quad [6.2 \text{ المعادلة}]$$

تُستخدم قيمة k_{app} كمعيار مقارنة كمي للحكم على كفاءة المحفزات المختلفة في ظروف تشغيلية متشابهة. [11]

كلما ارتفع التركيز الابتدائي للصبغة فوق حد معين، ارتفع الزمن اللازم للتمعدن الكامل بسبب تنافس جزيئات الصبغة على المواقع النشطة المحدودة. [5، 11]

12. النشاط التحفيزي وكفاءة التحفيز الضوئي:

تُشكل المساحة السطحية المرتفعة عدداً أكبر من المواقع الفعالة (*Active Sites*)، مما يرفع كفاءة التحفيز الضوئي رفعاً مباشراً. فكلما ازدادت مساحة السطح النوعي (*BET*)، ازداد عدد المواقع المتاحة لامتصاص الأصباغ وتوليد الجذور الحرة ($OH\cdot$) اللازمة للأكسدة الضوئية. [26]

1. Braslavsky, S. E. (2007). Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 2006). Pure and Applied Chemistry, Vol. 79(3), pp. 293–465.
2. Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, Vol. 53(1), pp. 115–129.
3. Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. Chemical Reviews, Vol. 95(3), pp. 735–758.
4. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, Vol. 95(1), pp. 69–96.
5. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, Vol. 53(1), pp. 51–59.
6. Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, Vol. 238(5358), pp. 37–38.
8. Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A, Vol. 162(2–3), pp. 317–322.
9. Serpone, N., & Emeline, A. V. (2012). Semiconductor photocatalysis — Past, present, and future outlook. Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 3(5), pp. 673–677.
10. Ong, W. J., Tan, L. L., Ng, Y. H., Yong, S. T., & Chai, S. P. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation. Chemical Reviews, Vol. 116(12), pp. 7159–7329.
11. Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. Journal of Catalysis, Vol. 122(1), pp. 178–192.
12. Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 49(1), pp. 1–14.
13. Abdennouri, M., Baâlala, M., Galai, K., & Barka, N. (2016). Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ composites. Arabian Journal of Chemistry, Vol. 9, pp. S313–S318.
14. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. Green Chemistry, Vol. 13(10), pp. 2638–2650.

15. Kharissova, O. V., Dias, H. V. R., Kharisov, B. I., Pérez, B. O., & Pérez, V. M. J. (2013). The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, Vol. 31(4), pp. 240–248.
16. Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z — What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, Vol. 11(4), pp. 157–178.
17. Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, Vol. 107(7), pp. 2891–2959.
18. Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M. L., Cozzoli, P. D., Mascolo, G., & Agostiano, A. (2005). UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 60(1–2), pp. 1–11.
19. Bandara, J., Klehm, U., & Kiwi, J. (2007). Raschig rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 76(1–2), pp. 73–81.
20. Wang, Q., & Xu, S. (2012). Preparation and photocatalytic properties of magnetic Fe₃O₄/ZnO nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324(19), pp. 3057–3062.
21. Saravanan, R., Khan, M. M., Gupta, V. K., Mosquera, E., Gracia, F., Narayanan, V., & Stephen, A. (2015). ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 452, pp. 126–133.
22. Rana, G., Dhiman, P., Kumar, A., Vo, D. V. N., Sharma, G., Sharma, S., & Naushad, M. (2022). Recent advances on novel metal oxide-based photocatalysts for environmental remediation. *Environmental Research*, Vol. 204, p. 112093.
23. Sharma, M., Poddar, M., Gupta, Y., Nigam, S., Avasthi, D. K., Adelung, R., & Mehta, S. K. (2021). Solar light assisted degradation of dyes and adsorption of heavy metal ions from water by CuO-ZnO tetrapodal hybrid nanocomposite. *Materials Today Chemistry*, Vol. 20, p. 100424.
24. Raza, A., Schrader, M., Liang, J., Han, W., Hayat, W., & Ahmad, S. R. (2023). A comprehensive review on adsorption, photocatalytic and chemical degradation of dyes and nitro-compounds over different kinds of porous and composite materials. *Molecules*, 28(3), 1081.
25. Sewnet, A., Abebe, M., Asaithambi, P., & Alemayehu, E. (2022). Visible-light-driven g-C₃N₄/TiO₂ based heterojunction nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes in wastewater: A review. *Air, Soil and Water Research*.

26. Mahlambi, M. M., Ngila, C. J., & Mamba, B. B. (2015). Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: the case of titanium dioxide nanoparticles — a toxicological review. *Journal of Nanomaterials*, 2015, Article 790173.



الجزء التطبيقي



الفصل الثالث:

المواد والطرق

تمهيد:

يُقدّم هذا الفصل عرضاً منهجياً تفصيلياً لجميع المواد الكيميائية والبروتوكولات التجريبية المتبعة في إعداد أربع عينات من المركبات النانوية المعدنية ثلاثية المكونات، وفق تصميم تجريبي مزدوج المتغيرات يُمكن من تقييم الأثر التفاضلي لكلٍ من نوع الأكاسيد المعدنية ونوع المادة النباتية المستخدمة في التثبيت السطحي.

يرتكز التصميم التجريبي على مجموعتين من الأكاسيد المعدنية: المجموعة الأولى ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$) والمجموعة الثانية ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$)، يُمزج كلّ منهما مع نوعين من المسحوق النباتي للحصول على أربع عينات متمايزة:

- OL-D1: أكاسيد المجموعة الأولى + ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$) مسحوق أوراق الزيتون (*Olea europaea L.*)
- PA-D1: أكاسيد المجموعة الأولى + ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$) مسحوق أوراق البقدونس (*Petroselinum crispum Mill.*)
- OL-D2: أكاسيد المجموعة الثانية + ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$) مسحوق أوراق الزيتون (*Olea europaea L.*)
- PA-D2: أكاسيد المجموعة الثانية + ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$) مسحوق أوراق البقدونس (*Petroselinum crispum Mill.*)

في جميع العينات الأربع، تُحضّر الأكاسيد المعدنية أولاً بتقنية الترسيب المشترك (Co-precipitation)، ثم تُدمج مع المسحوق النباتي على ثلاث دفعات متتالية بواقع 10 g للدفعة الواحدة 30 g إجمالاً، بهدف تحقيق تثبيت سطحي متجانس ومنضبط عبر مختلف مراحل نمو الجسيمات النانوية. يشتمل الفصل كذلك على وصف منهجي للأجهزة التحليلية ومبادئ عملها، وعلى بروتوكول اختبار التحفيز الضوئي بصباغ أزرق الميثيلين تحت الإشعاع الشمسي المباشر. [1، 2، 3].

1. المواد الكيميائية:

اقتصرت البحث على مواد كيميائية عالية النقاوة مطابقة للمعايير الأكاديمية والبحثية، مستوردة من

موردين عالميين معتمدين



الشكل (1-III): صورة المواد الكيميائية المتمثلة في الأملاح المستعملة

يُلخّص الجدول (1-III) هذه المواد مرفقةً بصيغها الجزيئية ودرجات نقاوتها.

جدول (1-III): المواد الكيميائية و الكواشف الموظّفة في إعداد العينات الأربع

الصيغة الجزيئية	المادة الكيميائية
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	أسيتات النحاس (II)
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	أسيتات الزنك (II)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	كلوريد الحديد (III)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	كلوريد الحديد (II)
Na_2CO_3	كربونات الصوديوم
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	كلوريد المغنيسيوم (II)
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	أزرق الميثيلين

2. المادة النباتية: التعريف والجمع والتحضير:

اعتمد في هذا البحث على نباتين شائعي الانتشار يمتلكان ثروة من المركبات الفعالة ذاتا قدرة الاختزالية والتثبيئية، هما الزيتون والبقدونس وقد وُظف مسحوق أوراق كل منهما بوصفه عاملاً اختزالياً-مثبتاً طبيعياً في مراحل تصنيع المركبات النانوية، بديلاً عن الكيمائيات الاصطناعية وفق مبادئ التوليف الأخضر. [1, 12]

1.2. نبات الزيتون (*Olea europaea* L.) التعريف:

الزيتون نبات شجري دائم الخضرة ينتمي إلى الفصيلة الزيتونية (*Oleaceae*) ، موطنه الأصلي حوض البحر الأبيض المتوسط، ويُزرع على نطاق واسع في منطقة شمال أفريقيا بما فيها الجزائر. تتميز شجرة الزيتون بطول عمرها وقدرتها الفائقة على تحمل الجفاف والظروف المناخية القاسية. [2, 13]

تُعد أوراق الزيتون المصدر النباتي المختار في هذا البحث، لاحتوائها على تركيزات مرتفعة من المركبات الفينولية الفعالة وأبرزها الأوليوروبين (*Oleuropein*) والهيدروكسي تيروسول (*Hydroxytyrosol*) والروتين (*Rutin*) إلى جانب مركبات الفلافونويدات والتربينات. تمنح هذه المركبات الأوراق قدرةً اختزاليةً وتثبيئيةً استثنائيةً تُمكنها من اختزال الأيونات المعدنية وتثبيت الجسيمات النانوية الناتجة على أسطحها، مما يحول دون تكتلها ويُعزز استقرارها الكولويدي. [2, 8 , 29]

المنطقة، وسهولة جمعها ومعالجتها، وكفاءتها الموثقة في الدراسات الحديثة لتوليف المركبات النانوية المعدنية المتعددة. [1, 2, 33]



الشكل(III-2):صورة نبات الزيتون

2.2.نبات البقدونس (*Petroselinum*) التعريف:

البقدونس نبات عشبي حولي أو ثنائي الحول، ينتمي إلى الفصيلة الخيمية، يُزرع على نطاق عالمي واسع بوصفه نباتاً غذائياً وطبياً . يتميز بأوراقه الخضراء الداكنة ذات الرائحة المميزة، ويُنتشر زراعته في حدائق المنازل والحقول الزراعية في مختلف مناطق الجزائر، مما يُيسّر الحصول عليه بشكل منتظم ونظيف.[22, 30]

تمتلك أوراق البقدونس تركيباً كيميائياً غنياً يشمل : الفلافونويدات(وأبرزها الأبيجينين والكيرمفيرول)، والأحماض الفينولية (كحمض الكلوروجينيك)،والزيوت الطيارة، فضلاً عن فيتاميني C وK بتركيزات ملحوظة .يُضفي هذا التنوع الكيميائي على مسحوق الأوراق قدرةً اختزاليةً وتثبيتيةً فعّالة تُجعله مادةً مؤهلةً للتوليف الأخضر للجسيمات النانوية المعدنية.[22, 23, 30]



الشكل (III-3): صورة نبات البقدونس

الغرض من اختيار النباتين معاً في هذا البحث هو إجراء مقارنة علمية منهجية بين تأثير مسحوق كل منهما على الخصائص البنيوية والوظيفية للمركب النانوي الناتج، إذ يختلفان في نوع المركبات الفينولية السائدة وتركيزها، وبالتالي في طبيعة تفاعلها مع أسطح الجسيمات النانوية. [22، 9، 8، 30]

3.2. معالجة المسحوق النباتي وتحضيره:

أ. أوراق الزيتون:

قُطفت أوراق الزيتون الطازجة خلال موسم النضج (مارس-أبريل) مع انتقاء أشجار سليمة خالية من الإصابات الظاهرة. أُخضعت الأوراق لثلاث دورات غسيل بالماء الجاري تعقبها دورة رابعة بالماء المقطر لإزالة الأتربة والملوثات السطحية. جُففت في فرن هوائي عند $40-45^{\circ}\text{C}$ لمدة 48-72 ساعة حتى الرطوبة الصفريّة، ثم طُحنت بمطحنة كهربائية وغُرِبت للحصول على مسحوق ناعم $\geq 500\text{ }\mu\text{m}$ ، يُحفظ في أوعية زجاجية محكمة بمعزل عن الإضاءة والرطوبة. [1، 29]



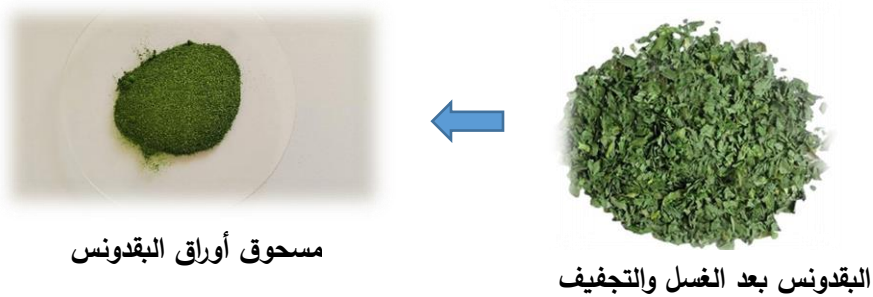
أوراق الزيتون مطحونة

أوراق الزيتون بعد الغسل والتجفيف

الشكل (III-4): صورة توضح أوراق الزيتون المجففة والمطحونة

ب. أوراق البقدونس:

جُمعت أوراق البقدونس الطازجة من حقول محلية خالية من المبيدات الكيميائية. نُظِّفَت بثلاث دورات غسيل بالماء الجاري تليها دورة بالماء المقطر. جُفِّفَت في فرن هوائي عند 40°C طوال 48 ساعة، ثم طُحِنَت وغُرِبِلَت للحصول على مسحوق $500\ \mu\text{m} \leq$ يُحفظ بالشروط ذاتها. تجدر الإشارة إلى أن درجة التجفيف اقتصر على 40°C أدنى من درجة تجفيف الزيتون للحفاظ على الزيوت الطيارة التي تُسهم في الفاعلية الاختزالية للمسحوق. [23, 30]



الشكل (III-5): صورة توضح أوراق البقدونس المجففة والمطحونة

4.2. تحضير المجموعة الأولى $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$: مع نباتين مختلفين

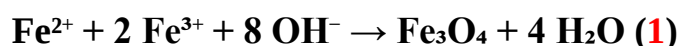
تشمل هذه المجموعة عينتين تتشاركان الأكاسيد المعدنية ذاتها ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$) غير أنهما تختلفان في نوع المسحوق النباتي المُستخدم في التثبيت السطحي: تستخدم العينة OL-D1 مسحوق أوراق الزيتون، في حين تستخدم العينة PA-D1 مسحوق أوراق البقدونس. يُتيح هذا التصميم المزدوج تقييم الأثر التفاضلي للتركيبي الكيميائي للمسحوق النباتي على الخصائص البنيوية والوظيفية للمركب النانوي المُنتَج. [3, 8]

5.2. تحضير الأكاسيد المعدنية بطريقة الترسيب المشترك:

1. تحضير المحاليل المعدنية الأصلية:

أُعدت أربعة محاليل أصلية بتركيز موحّد 0.2 mol/L لكل منها، بإذابة الأملاح في الماء المقطر المزوج مع التحريك المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة:

- محلول كلوريد الحديد الثلاثي $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تركيز 0.2 mol/L
 - محلول كلوريد الحديد الثنائي $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ تركيز 0.2 mol/L يُحضّر مباشرةً قبيل الاستخدام صوناً له من الأكسدة
 - محلول أسيتات النحاس $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تركيز 0.2 mol/L
 - محلول أسيتات الزنك $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تركيز 0.2 mol/L
- يُمزج محلول الحديد بنسبة مولية $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 4:2$ أي 67 mL من FeCl_3 مع 33 mL من FeCl_2 ، للحصول على 100 mL من الخليط الحديدي الذي يُهيئ البيئة الملائمة لتكوّن أكسيد الحديد المغناطيس يوفق التفاعل [4, 5, 26]

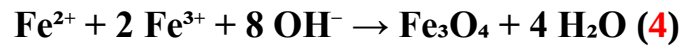
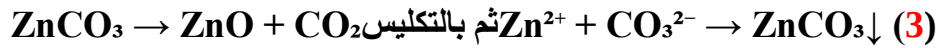
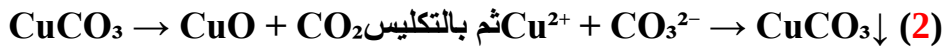


2. مرحلة خلط المحاليل المعدنية والترسيب:

في دورق مخروطي سعته 1000 mL ، خلطت المحاليل المعدنية الثلاثة بالتسلسل مع التحريك المغناطيسي المستمر:

- 100 mL من الخليط الحديدي المشترك ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$)
- 100 mL من محلول أسيتات النحاس $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 50 mL من محلول أسيتات الزنك $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

ليبلغ الحجم الإجمالي للخليط المعدني . 250 mL سُخِّن الخليط إلى 50-60 °C مع الحفاظ على التحريك البطيء المنتظم . في وعاء منفصل، أُذيب 7g من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 في 30 mL من الماء المقطر الدافئ؛ ثم أُضيف هذا المحلول القلوي بمعدل لا يتجاوز 2 mL/min قطرةً قطرةً إلى الخليط المعدني الساخن مع التحريك المكثف، فتكوّن فوراً راسب كثيف متعدد الألوان يُعبّر عن الترسيب المتزامن للأيونات المعدنية الثلاثة [5, 7]



6.2. إضافة المسحوق النباتي على ثلاث دفعات متتالية : OL-D1 زيتون/ PA-D1 بقدونس

بعد اكتمال الترسيب وتثبيت pH الوسط عند قيمة 9 ≈، خُفّضت درجة حرارة الخليط إلى 70 °C تمهيداً لإضافة المسحوق النباتي . يُفرّق بين العينتين في هذه المرحلة:

- العينة OL-D1: يُستخدم مسحوق أوراق الزيتون (*Olea europaea L.*) بوصفه العامل الاختزالي - المثبت النباتي.

- العينة PA-D1: يُستخدم مسحوق أوراق البقدونس (*Petroselinum.*) بالطريقة والكميات ذاتها.

في كلتا الحالتين، اعتمد بروتوكول الإضافة التدريجية على ثلاث دفعات متعاقبة بدلاً من الإضافة

الكلية الفورية، بهدف ضمان تغطية سطحية متجانسة وتثبيت تدريجي من ضبط للجسيمات النانوية

خلال مختلف مراحل نموها [8, 29, 33]

- الدفعة الأولى: (10 g) نُضاف مباشرةً بعد تثبيت pH ≈ 9 وتكوّن الراسب الأولي .تؤدي دوراً

تنوياً بذرياً تُنشئ فيه مراكز تنوية منتظمة التوزيع تتحكم في حجم الجسيمات النهائية وتوزعها الحجمي.

- **الدفعة الثانية: (10 g)** تُضاف بعد مرور 60 دقيقة من الدفعة الأولى في ظل استمرار التسخين عند $70-75^{\circ}\text{C}$ والتحريك المتواصل. تُعزّز التغليف السطحي للجسيمات خلال مرحلة النمو وتحدّ من ظاهرة التكتل (*Agglomération*).
 - **الدفعة الثالثة: (10 g)** تُضاف بعد مرور 60 دقيقة من الدفعة الثانية لاستكمال الطبقة الواقية السطحية وتثبيت البنية النهائية. يبلغ المجموع الكلي 30 g من المسحوق النباتي لكل عينة.
- استمرّ التسخين عند $70-75^{\circ}\text{C}$ لمدة إجمالية 3-4 ساعات من بداية مرحلة الإضافة النباتية، مع تغطية الدورق جزئياً والتحريك المغناطيسي الدائم طوال المراحل الثلاث. يُتيح استخدام نباتين مختلفين زيتون وبقدونس مع الأكاسيد ذاتها تقييم الأثر التفاضلي لتركيب المركبات الفينولية لكل مسحوق على الخصائص النهائية للمركب النانوي. [2, 8, 9, 33]

7.2. الفصل والتنقية والتجفيف والطحن:

- بعد انتهاء التفاعل وإعادة الخليط إلى درجة حرارة الغرفة، اتُبعت مراحل المعالجة الآتية:
- **التجفيف:** أُدخل الراسب فرن تجفيف عند $60-70^{\circ}\text{C}$ لمدة 24-48 ساعة حتى الجفاف التام.
 - **الطحن:** طُحن المنتج الجاف برفق في هاون خزفي للحصول على مسحوق ناعم داكن اللون (بني أسود) يمثل العينة النهائية.
- كُرّرت هذه الإجراءات كاملةً للعينتين OL-D1 و PA-D1 وفق البروتوكول ذاته مع مراعاة الفوارق التصميمية بين الدفعتين. [6, 9]

8.2. تحضير المجموعة الثانية $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$: مع نباتين مختلفين

تشمل هذه المجموعة عينتين تتشاركان الأكاسيد المعدنية ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$) وتختلفان في نوع المسحوق النباتي: تستخدم العينة OL-D2 مسحوق أوراق الزيتون، في حين تستخدم العينة PA-D2 مسحوق أوراق البقدونس. يُمثّل هذا التصميم توازياً تاماً مع المجموعة الأولى، مما يُتيح أربع مقارنات

منهجية: أثر نوع الأكسيد الثالث ZnO مقابل MgO عند ثبات النبات، وأثر نوع النبات (زيتون مقابل بقدونس) عند ثبات الأكاسيد. [3, 21, 32]

يُعدّ الفارق الجوهري عن المجموعة الأولى استبدال ملح الزنك بكلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ ، لينتج أكسيد المغنيسيوم (MgO) بوصفه المكوّن المعدني الثالث، في حين تبقى مصادر الحديد والنحاس وجميع الظروف التشغيلية الأخرى ثابتة تماماً.

9.2. تحضير الأكاسيد المعدنية ($Fe_3O_4/CuO/MgO$) بطريقة الترسيب المشترك:

1. تحضير المحاليل المعدنية الأصلية:

أُعدت أربعة محاليل أصلية بتركيز 0.2 mol/L لكل منها:

- محلول كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ تركيز 0.2 mol/L :
 - محلول كلوريد الحديد الثنائي $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ تركيز 0.2 mol/L : يُحضّر مباشرة قبل الاستخدام تحاشياً للأكسدة
 - محلول أسيتات النحاس $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ تركيز 0.2 mol/L :
 - محلول كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ تركيز 0.2 mol/L : بديلاً عن أسيتات الزنك
- يُمزج محلول الحديد بنسبة $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 4:2$ مولياً 67 mL من $FeCl_3 + FeCl_2$ 33 mL من [4, 5]

2. مرحلة خلط المحاليل المعدنية والترسيب:

في دورق مخروطي سعته 1000 mL ، خلطت المحاليل المعدنية بالتسلسل مع التحريك المستمر:

- 100 mL من الخليط الحديدي المشترك (Fe^{2+} / Fe^{3+})
- 100 mL من محلول أسيتات النحاس $Cu(CH_3COO)_2$
- 50 mL من محلول كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ بدلاً من أسيتات الزنك. لكن المعادلات الكيميائية للتشكل الأكاسيد تبقى نفسها كما في تحضير السابق.

ليبلغ الحجم الإجمالي . 250 mL سُخِّن الخليط إلى °C 50-60 مع التحريك المنتظم. أُذِيب 7 g من Na₂CO₃ في 30 mL ماء مقطر دافئ، ثم أُضيف قطرة قطرة (≤2 mL/min) إلى الخليط الساخن بتحريك مكثف، فتكوّن راسب متعدد الألوان فوراً [5, 7, 31]



10.2. إضافة المسحوق النباتي على ثلاث دفعات متتالية : OL-D2 زيتون / PA-D2 بقدونس

الفصل والتنقية والتجفيف والطحن بعد اكتمال الترسيب وتثبيت pH عند 9 ~، خُفِّضت درجة الحرارة إلى °C 70، ثم طُبِّق بروتوكول الإضافة الثلاثية وفق نفس المنهجية المعتمدة في المجموعة الأولى:

- العينة: OL-D2 يُستخدم مسحوق أوراق الزيتون. 3 دفعات × 10 g = 30 g
- العينة: PA-D2 يُستخدم مسحوق أوراق البقدونس. 3 دفعات × 10 g = 30 g
- الدفعة الأولى: (10 g) تُضاف مباشرة بعد تثبيت pH ≈ 9 تؤدي دوراً تنوياً بذرياً بالتفاعل مع مراكز الترسيب الأولية وتشكيل طبقة تثبيت ابتدائية.
- الدفعة الثانية: (10 g) تُضاف بعد 60 دقيقة في ظل استمرار التسخين عند °C 70-75 تُعزّز التغطية السطحية وتُقلص معدل إعادة التدوير.
- الدفعة الثالثة: (10 g) تُضاف بعد 60 دقيقة إضافية لإتمام التغليف السطحي وتثبيت بنية المركب النانوي.

استُمر التسخين عند °C 70-75 لمدة 3-4 ساعات من بداية الإضافة النباتية، مع تغطية جزئية للدورق وتحريك مغناطيسي مستمر. يُتيح هذا التصميم بجمعه بين نوعين من الأكاسيد ZnO و MgO ونوعين من المسحوق النباتي زيتون وبقدونس تقيماً منهجياً متكاملاً لأثر كلٍ من هذين المتغيرين على الخصائص البنيوية والفاعلية الضوئية التحفيزية لمركبات الدراسة. [8, 9, 22, 23, 30, 32]

طُبِّقت الخطوات المعالجة ذاتها المفصلة في القسم: (3.4.3)

- غسيل 6-8 مرات بالماء المقطر الساخن حتى تعادل pH ماء الغسيل.

- تجفيف في فرن معمل عند 24-48 / °C 60-70 ساعة.

- طحن ناعم في هاون خزفي للحصول على مسحوق العينة (OL-D2) أو (PA-D2).

يُرمز لعينات المجموعة الثانية بـ D2 في مقابل D1 للمجموعة الأولى، ويرمز لأوراق البقدونس بـ PA (Parsley) ولأوراق الزيتون بـ OL (Olive Leaf) مما يُيسّر المقارنة المنهجية المباشرة بين مخرجات الطريقتين.

3. الجداول الملخصة للبروتوكول التجريبي:

الجدول (2-III): تفصيل بروتوكول الإضافة التدريجية الثلاثية للمسحوق النباتي في العينات الأربع

الوظيفة التقنية	توقيت الإضافة	الدفعة / الكمية	الأكاسيد المعدنية + المادة النباتية	العينة
تنوية بذري Nucléation	فور تثبيت pH ≈ 9	الدفعة 1: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO + مسحوق أوراق الزيتون	OL-D1
تثبيت سطحي مرحلة النمو	بعد 60 دقيقة	الدفعة 2: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO + مسحوق أوراق الزيتون	OL-D1
تغليف ختامي المجموع 30 g	بعد 60 دقيقة أخرى	الدفعة 3: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO + مسحوق أوراق الزيتون	OL-D1
تنوية بذري nucleation	فور تثبيت pH ≈ 9	الدفعة 1: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO + مسحوق أوراق البقدونس	PA-D1
تثبيت سطحي مرحلة النمو	بعد 60 دقيقة	الدفعة 2: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO + مسحوق أوراق البقدونس	PA-D1
تغليف ختامي المجموع 30 g	بعد 60 دقيقة أخرى	الدفعة 3: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO + مسحوق أوراق البقدونس	PA-D1
تنوية بذري Nucleation	فور تثبيت pH ≈ 9	الدفعة 1: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO + مسحوق أوراق الزيتون	OL-D2
تثبيت سطحي مرحلة النمو	بعد 60 دقيقة	الدفعة 2: 10 g	Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO + مسحوق أوراق الزيتون	OL-D2

الفصل الثالث: المواد والطرق

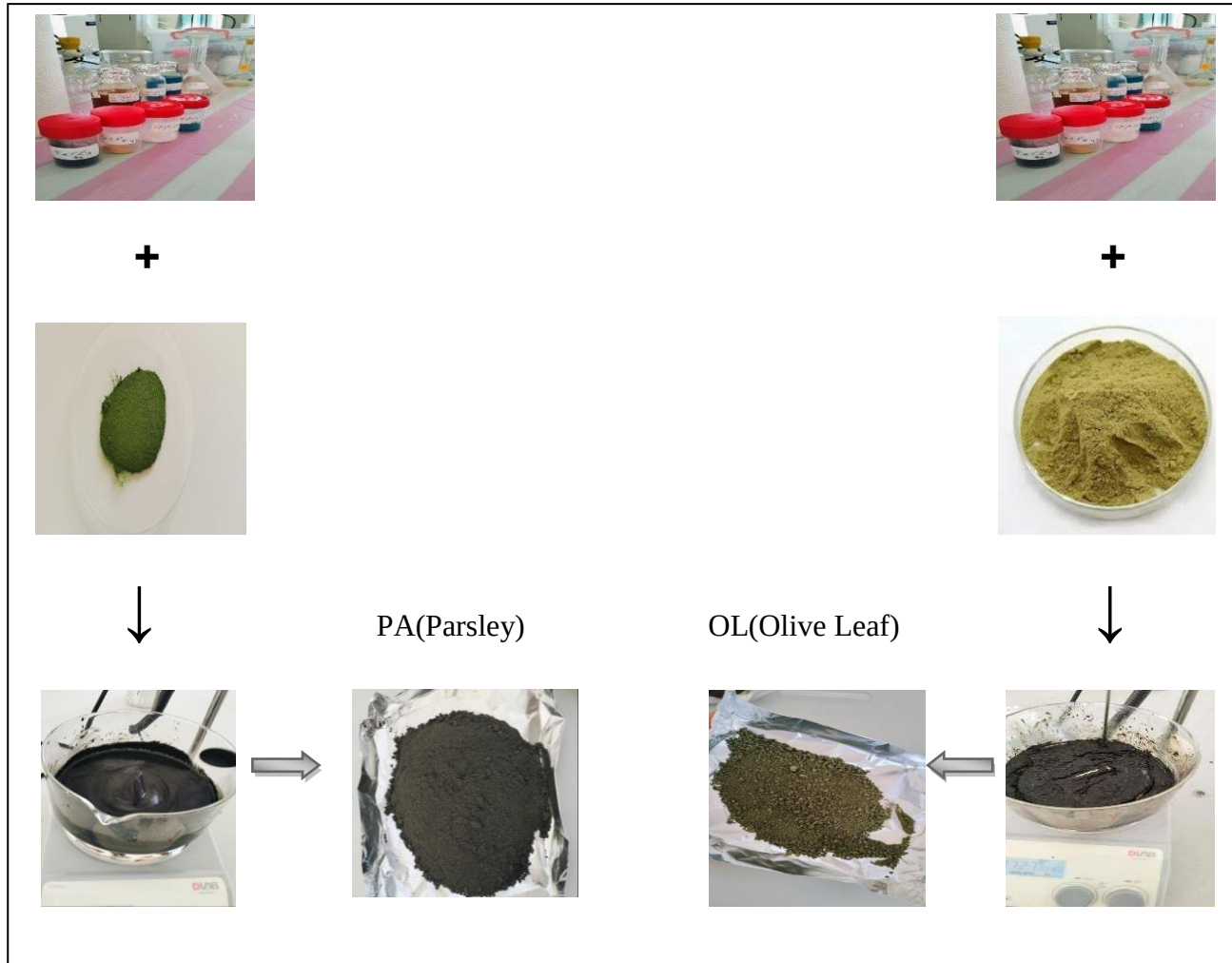
الوظيفة التقنية	توقيت الإضافة	الدفعة / الكمية	الأكاسيد المعدنية + المادة النباتية	العينة
تغليف ختامي المجموع 30 g	بعد 60 دقيقة أخرى	الدفعة 3: 10 g	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ + مسحوق أوراق الزيتون	OL-D2
تنوية بذري Nucleation	فور تثبيت 9 pH	الدفعة 1: 10 g	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ + مسحوق أوراق البقدونس	PA-D2
تثبيت سطحي مرحلة النمو	بعد 60 دقيقة	الدفعة 2: 10 g	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ + مسحوق أوراق البقدونس	PA-D2
تغليف ختامي المجموع 30 g	بعد 60 دقيقة أخرى	الدفعة 3: 10 g	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ + مسحوق أوراق البقدونس	PA-D2

الجدول (3-III): مقارنة شاملة بين بروتوكول المجموعة الأولى والمجموعة الثانية

OL-D1	PA-D1	OL-D1	PA-D2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$
ZnO	ZnO	MgO	MgO
أوراق الزيتون	أوراق البقدونس	أوراق الزيتون	أوراق البقدونس
3 دفعات	3 دفعات	3 دفعات	3 دفعات
10 g	10 g	10 g	10 g
30 g	30 g	30 g	30 g
$\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Na_2CO_3	Na_2CO_3	Na_2CO_3	Na_2CO_3
50-60 °C	50-60 °C	50-60 °C	50-60 °C

الفصل الثالث: المواد والطرق

OL-D1	PA-D1	OL-D1	PA-D2
70 °C	70 °C	70 °C	70 °C
3-4 ساعات	3-4 ساعات	3-4 ساعات	3-4 ساعات



الشكل (III-6): ملخص العمل التجريبي لكلا البروتوكولين

4. أجهزة التوصيف الفيزيوكيميائي ومبادئ عملها:

1.4. حيود الأشعة السينية (XRD X-ray Diffraction):

مبدأ العمل:

يرتكز الجهاز على تسليط حزمة من الأشعة السينية ذات طول موجي ثابت كإشعاع $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) على المستويات البلورية للمادة الصلبة. عند انعكاس هذه الأشعة من مستويات

براغ المتوازية (Bragg Planes) بزوايا بعينها، يحدث تداخل بناء وفق قانون براغ [10]

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

n: صحيح λ : الطول الموجي بالنانومتر d: المسافة بين المستويات البلورية θ : زاوية الانعراج .

تُحدّد أنماط الحيود الناتجة هوية الأطوار البلورية وتركيبها، فيما يُقدّر متوسط حجم الجسيمات النانوية

بمعادلة شيرر: [10, 11]

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

$K \approx 0.94$: ثابت شيرر؛ β : عرض القمة عند نصف الشدة القصوى FWHM بالراديان؛

D: القطر الوسطي بالنانومتر.



الشكل (III-7): صورة توضح جهاز الأشعة السينية XRD

التطبيق في هذا البحث:

وُظِفَ XRD للتحقق من تشكّل الأطوار البلورية ZnO ، CuO ، Fe_3O_4 ، و MgO في العينات الأربع، ولحساب أحجام الجسيمات ومقارنتها بين مجموعتي الزيتون والبقدونس. اشتغل الجهاز في نطاق $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ بمعدل مسح $2^\circ/\text{min}$. [26]

2.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) :

مبدأ العمل:

يقيس الجهاز امتصاص الإشعاع تحت الأحمر من قِبَل الروابط الكيميائية في المادة؛ تنتقل الجزيئات إلى مستويات اهتزازية أعلى حين يتطابق تردد الإشعاع الساقط مع التردد الرنيني الطبيعي للرابطة، فيُولد طيف امتصاص مميز يُرسم دالةً لعدد الموجات (cm^{-1}) يستخدم الجهاز تحويل فورييه الرياضي لتحليل الإشارة التداخلية وتحويلها إلى طيف ترددي كامل. [12]



الشكل (III-8): صورة توضح جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR

التطبيق في هذا البحث:

حُصِرَت العينات بتقنية ATR أو قرص KBr ، وسُجِّلَت الأطياف في النطاق $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. وكشف التحليل عن روابط $Fe-O$ ، $Cu-O$ ، $Zn-O$ أو $Mg-O$ في المدى $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ، وعن بقايا المجموعات الوظيفية العضوية من المسحوقين النباتيين، مما يُثبت التثبيت السطحي الفعّال للجزيئات الحيوية على الجسيمات النانوية. [2, 13]

3.4. المجهر الإلكتروني الماسح مع تحليل تشتت الطاقة (SEM/EDX) :

مبدأ العمل:

يُسلّط المجهر حزمة إلكترونات عالية الطاقة (1-30 keV) على سطح العينة. تُولّد التفاعلات الناشئة إلكترونات ثانوية لرسم صور التضاريس السطحية بدقة عالية، وإلكترونات مرتدة لإظهار التباين التركيبي. يُكمّل كاشف EDX هذه الوظيفة برصد الأشعة X المميزة المنبعثة من ذرات كل عنصر، مما يُتيح التحليل الكمي والنوعي لتوزيع العناصر عبر الجسم النانوي. [14]



الشكل (III-9): صورة توضح جهاز المجهر الإلكتروني SEM

التطبيق في هذا البحث:

استُعين بـ SEM/EDX لدراسة المورفولوجيا السطحية وأبعاد الجسيمات وتوزيعها الحجمي في العينات الأربع، مع التثبيت من التوزيع المتجانس لعناصر Zn/Mg، Cu، Fe، و O في المركبات النانوية.

4.4. مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis):

مبدأ العمل:

يُطبّق الجهاز قانون بير-لامبرت (Beer-Lambert Law) القائل بأن الامتصاصية تتناسب طردياً مع تركيز المادة الممتصة وطول مسار الضوء [15]

$$A = \epsilon \times c \times l$$

A: الامتصاصية، ϵ : المعامل الجزيئي للامتصاص، c: التركيز mol/L؛ l: طول مسار الضوء cm. يُمرّر الجهاز ضوءاً أحادي الطول الموجي يُنتخب عبر شبكة حيود أو منشور خلال الخلية الحاملة للمحلول، ويُحسب الفرق في الشدة قبل الخلية وبعدها.



الشكل (III-10): صورة توضح جهاز مطيافية الأشعة البنفسجية

التطبيق في هذا البحث:

رُصدت الامتصاصية عند الطول الموجي الخاص بأزرق الميثيلين ($\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$) لمتابعة انخفاض تركيزه التدريجي عبر الزمن خلال تجارب التحفيز الضوئي. [16]

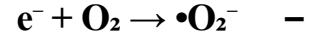
5. اختبار الفاعلية الضوئية التحفيزية بصبغة أزرق الميثيلين:

1.5. الأسس النظرية للتحفيز الضوئي:

التحفيز الضوئي (Photocatalysis) مسار تفاعلي تُسرّع فيه التفاعلات الكيميائية بمادة شبه موصلة (المحفز الضوئي) عند تعرضه للإشعاع ضوئي مناسب. تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ (Valence Band) إلى حزمة التوصيل (Conduction Band) حين تمتلك الفوتونات طاقةً تساوي أو تفوق فجوة الطاقة الكهربائية (E_g) للمادة، تاركةً ثقباً موجباً (h^+) [17]



تتفاعل هذه الحاملات مع الماء والأكسجين الذائب لتوليد جذور أكسجينية نشطة (ROS) ذات قدرة تأكسدية عالية: [17, 18]



في المركبات النانوية متعددة المعادن كـ $Fe_3O_4/CuO/ZnO$ و $MgO / Fe_3O_4/CuO$ ، يُسهم التوافق بين الفجوات الطاقية المختلفة للمكونات في تقليل معدل إعادة اتحاد أزواج الإلكترون ثقب وتعزيز انفصال الشحنات، مما يرفع الكفاءة التحفيزية الضوئية الإجمالية بصورة ملحوظة. وقد وثقت الدراسات الحديثة أن المركبات النانوية الثلاثية المكونات المصنّعة بالتوليف الأخضر تُظهر نشاطاً تحفيزياً أعلى مقارنةً بمكوناتها المنفردة نظراً لتوسيع نطاق الامتصاص الضوئي وتقليل إعادة الاتحاد . [19, 27, 28, 31]

6. البروتوكول التجريبي لاختبار التحفيز الضوئي:

1.6. إعداد المحلول الصباغي:

- أُعدّ محلول أزرق الميثيلين بتركيز أولي $C = 10 \text{ mg/L}$ بالإذابة في الماء المقطر المزدوج.
- قُدِّر التركيز الأولي عملياً بقياس الامتصاصية عند $\lambda = 664 \text{ nm}$ ومعايرة النتيجة على منحنى المعايرة (Calibration Curve) المُعدّ مسبقاً. [16]
- أي تم تخفيف إلى تركيز $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ هو التركيز الصباغة المستخدم



الشكل (III-11): صورة توضح مختلف التراكيز للصبغة المستعملة

2.6. تجهيز وحدات التفاعل:

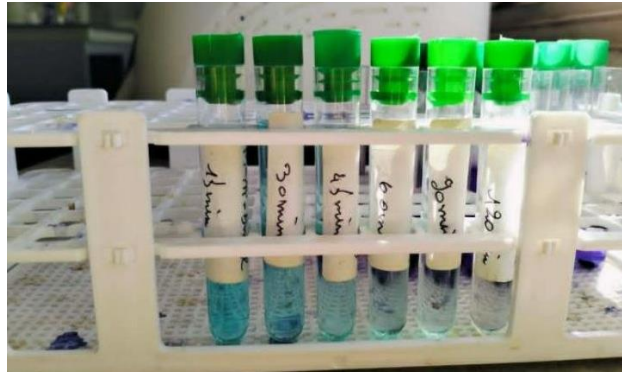
- وزن 2mg من كل عينة نانوية PA-D2،PA-D1،OL-D2،OL-D1 و وُضع في كأس زجاجية سعة 50 mL.
- أُضيف 8 mL من محلول أزرق الميثيلين المُعدّ مسبقاً إلى كل كأس مع التقليب الجيد.
- تُرك الخليط في الظلام التام مدة 30 دقيقة قبل التعريض للضوء لبلوغ توازن الامتزاز (*Adsorption Désorption Equilibrium*)، مما يُتيح الفصل بين تأثير الامتزاز السطحي وتأثير التحفيز الضوئي. [16, 20]

3.6. التعريض للإشعاع الشمسي وحساب كفاءة التحلل الضوئي:

- وُضعت الكؤوس في الهواء الطلق تحت الإشعاع الشمسي المباشر مع التحريك الدوري المنتظم.
- أُخذت عيّات من المحلول الرائق بعد طرد مركزي سريع أو ترشيح عبر غشاء 0.45 μm عند الأزمنة: 0، 30، 60، 90، 120، 180 دقيقة.
- قيس الامتصاصية لكل عيّنة فوراً عند $\lambda = 664 \text{ nm}$ بجهاز UV-Vis لتحديد التركيز المتبقي C_t في كل نقطة زمنية.



الشكل (III-12): صورة توضح بروتوكول التحفيز الضوئي



الشكل (III-13): صورة توضح تدرج زوال الصبغة بعد أزمنة مختلفة

حساب كفاءة التحلل الضوئي:

تُحسب بنسبة التحلل الضوئي وفق العلاقة:

$$[(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 = \text{كفاءة التحلل (\%)}]$$

حيث C_0 التركيز الأولي قبل الإشعاع (mg/L) ، و C_t التركيز المتبقي عند الزمن t (mg/L). تُعبّر

النسبة المئوية المرتفعة عن فاعلية ضوئية تحفيزية عالية للعينة قيد الاختبار. [16، 18]

7. ملخص الأجهزة التحليلية المستخدمة:

الجدول (III-4): الأجهزة التحليلية الموظفة في البحث مع نوعها وأغراضها التشغيلية

الغرض من الاستخدام	التقنية	الجهاز / الطراز
قياس الامتصاصية عند $\lambda = 664 \text{ nm}$ لرصد تحلل الصبغة	UV-Vis Spectrophotomètre	Shimadzu UV-2600 أو مكافئه
تحديد الأطوار البلورية وحجم الجسيمات بمعادلة شيرر	XRD حيود الأشعة السينية	Bruker D8 Advanced
تعيين المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية	FTIR الأشعة تحت الحمراء	Bruker Alpha II أو Perkin Elmer
دراسة المورفولوجيا السطحية وتوزيع العناصر	SEM/EDX مجهر إلكتروني ماسح	JEOL JSM-7500F
ضبط درجة الحرارة والتحرك المستمر أثناء التحضير	لوحة تسخين + محرض مغناطيسي	Heidolph MR Hein-Standard
فصل الجسيمات النانوية من الوسط السائل عند 8000 rpm	جهاز الطرد المركزي	Sigma 3-18KS
تجفيف الراسب عند $60-70^{\circ}\text{C}$ لمدة 24-48 ساعة	فرن التجفيف	Memmert UN30
قياس الكتل بدقة 0.0001 g	ميزان تحليلي	Ohaus Pioneer PA214

المراجع الأجنبية:

1. Daoudi, C. M., Bouafia, A., Laouini, S. E., Tedjani, M. L., & Belbachir, M. (2023). Green synthesis of ZnO/SnO₂ hybrid nanocomposite using *Olea europaea* Leaf extract for photocatalytic degradation of dyes under solar radiation. *Molecules*, 28(24), 8119.
2. Sun, J., Tang, S. M., Sun, J., & Gao, W. (2025). Exploring the anticancer potential of green synthesized Zn/Cu nanocomposites from olive leaves against lung cancer. *Hereditas*, 162, 47.
3. El-Sawaf, A. K., El-Moslami, S. H., Kamoun, E. A., & Hossain, K. (2024). Green synthesis of trimetallic CuO/Ag/ZnO nanocomposite using *Ziziphus spina-christi* plant extract: characterization and antimicrobial assessment. *Scientific Reports*, 14, 19581.
4. Elarbaoui, S. (2024). Magnetite nanoparticles (Fe₃O₄ NPs) performed by co-precipitation and green synthesis processes: comparative study. *Main Group Metal Chemistry*, 47(1), 20230029.
5. Zidane, Y., Laouini, S. E., Bouafia, A., Meneceur, S., Tedjani, M. L., & Rahman, M. M. (2022). Green synthesis of multifunctional MgO/AgO/Ag₂O nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and toluidine blue. *Frontiers in Chemistry*, 10, 1083596.
6. Paredes, P., Rauwel, E., Wragg, D. S., Rapenne, L., Estephan, E., & Rauwel, P. (2023). Sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue with Cu-Cu₂O-Cu₃N nanoparticle mixtures. *Nanomaterials*, 13(8), 1311.
7. Ait Benali, I., et al. (2024). Phytoextract-assisted synthesis of Fe₂O₃/MgO nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of gentian violet. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 5, 1323752.
8. Berede, H. T., Andoshe, D. M., Gultom, N. S., & Kuo, D.-H. (2024). Photocatalytic activity of biogenic green synthesized CuO nanoparticles confined in MgAl LDH matrix. *Scientific Reports*, 14, 2441.
9. Rajeshwari, K. M., et al. (2023). Green synthesis of MgO nanoparticles using *Petroselinum crispum* extract: potent antibacterial and wound healing properties. *Results in Chemistry*, 6, 101193.
10. Israt Jahan Lithi, Kazi Imtiaz Ahmed Nakib, Chowdhury, A. M. S., & Hossain, M. S. (2025). A review on the green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using plant extracts for developing antimicrobial properties. *Nanoscale Advances*.
11. Mallakpour, S., & Azadi, E. (2023). Recent developments in the synthesis of hybrid nanocomposites based on metal oxides: a review. *Applied Materials Today*, 31, 101779.
12. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650.

13. Peng, H., Yang, A., & Xiong, J. (2013). Green microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using *Olea europaea* leaf extract. *Spectro chimica Acta Part A*, 111, 102–106
14. Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Maham, M., & Jaleh, B. (2015). Biosynthesis of palladium/Fe₃O₄ nanoparticles using olive leaf extract and catalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 450, 374–380.
15. Mascolo, M. C., Pei, Y., & Ring, T. A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles. *Materials*, 6(12), 5549–5567.
16. Babes, L., Denizot, B., Tanguy, G., Le Jeune, J. J., & Jallet, P. (1999). Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2), 474–482.
17. Gómez-Pastora, J., et al. (2017). Green synthesis of iron oxide nanoparticles for water treatment application. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(5), 1086–1093.
18. Laurent, S., et al. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064–2110.
19. Konur, O. (2020). Olive mill waste-based composites. In *Biodegradable and Biorenewable Polymer Composites* (pp. 241–265). Wood head Publishing.
20. Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via chemical co-precipitation. *Materials Science and Engineering B*, 177(5), 421–427.
21. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction* (3rd Ed.). Prentice Hall.
22. Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982.
23. Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley.
24. Goldstein, J. I., et al. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4th Ed.). Springer
25. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis* (7th Ed.). Cengage Learning.
26. Houas, A., et al. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145–157.
27. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.
28. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027.

29. Kuriakose, S., Satpati, B., & Mohapatra, S. (2014). Enhanced photocatalytic activity of Co-doped ZnO nanodiscs and nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (25), 12741–12749.
30. Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14.
31. Bhuiyan, M. S. H., et al. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticle using *Carica papaya* leaf extract for photocatalytic degradation. *Heliyon*, 6(8), e04603.
32. Alam, M., Iqbal, J., & Haq, M. (2018). Green synthesis of MgO nanoparticles using *Petroselinum crispum* leaf extract. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(23), 19795–19804.
33. Gull, I., et al. (2013). Phytosynthesis, characterization and antibacterial potential of silver nanoparticles from *Petroselinum crispum*. *African Journal of Microbiology Research*, 7(46), 5232–5238.



مقدمة الفصل:

يتضمن هذا الفصل تحليلاً علمياً تفصيلياً شاملاً للنتائج المتحصل عليها من توصيف النانو مركبات الثلاثية المُحضَّرة بالتوليف الأخضر باستخدام مسحوق أوراق نباتين طبيعيين؛ الزيتون (*Olea europaea*) والبقدونس (*Petroselinum crispum*) وقد اعتمد مسحوق الأوراق الجافة مباشرة دون استخلاص مسبق في كلا التجريبتين، وهو نهج أكثر بساطةً وصديقةً للبيئة. أُجريت أربع تجارب متوازنة OL-D1 و OL-D2: باستخدام مسحوق أوراق الزيتون لتحضير $Fe_3O_4/CuO/ZnO$ ، و PA-D1 و PA-D2: باستخدام مسحوق أوراق البقدونس لتحضير $Fe_3O_4/CuO/MgO$. شملت تقنيات التوصيف المستخدمة: حيود الأشعة السينية (XRD)، والأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه ($FTIR$)، والأشعة فوق البنفسجية-المرئية ($UV-Vis$)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

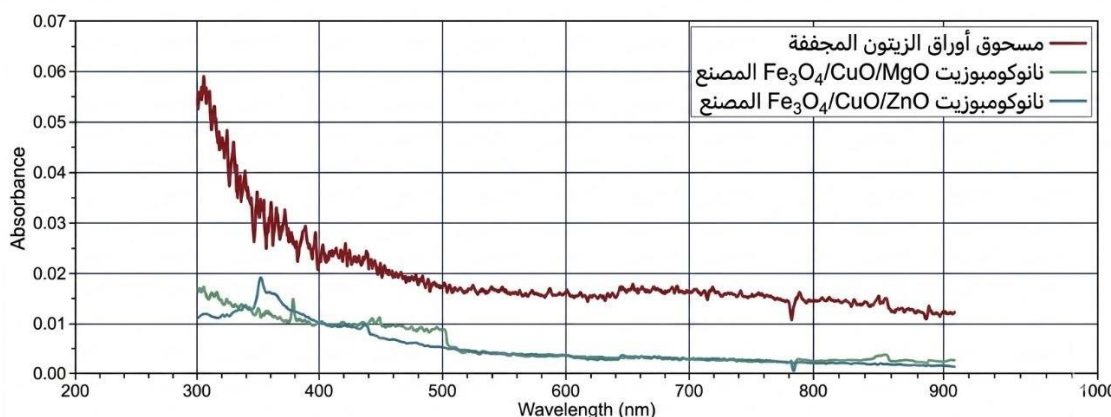
1. تحليل أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ($UV-Vis$):

الأطياف $UV-Visible$ المخبرية الأكاديمية:

تم إجراء تحليل أطياف $UV-Visible$ للعينات النباتية المدروسة بهدف تحديد طبيعة المركبات العضوية الفعالة، خصوصاً المركبات الفينولية والفلافونويدات والأصبغ الطبيعية. يعتمد تفسير الأطياف على تحديد مواضع قمم الامتصاص λ_{max} وربطها بالانتقالات الإلكترونية المميزة للمجاميع الفعالة داخل المركبات العضوية.

تعتمد تقنية التوصيف الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية ($UV-Vis Spectroscopy$) على مبدأ امتصاص الجزيئات للضوء في النطاق الطيفي الممتد بين 200 و 800 نانومتر. وتتجلى أهمية هذه التقنية في دراسة المستخلصات النباتية والجسيمات النانوية البيولوجية، إذ تتيح التعرف على البصمة الطيفية الخاصة بكل فئة من المركبات الفعالة حيوياً، كالفينولات والفلافونويدات والكومارينات والكلوروفيل.

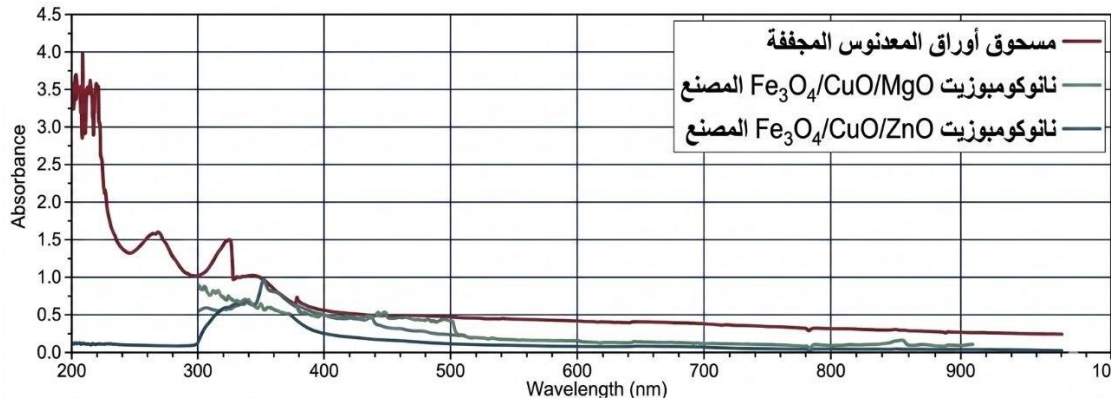
في هذه الدراسة، تم تحليل خمس عينات مُعدّة من مسحوق أوراق نباتين طبيين بارزين هما الزيتون (*Olea europaea*) والبقدونس (*Petroselinum crispum*)، وذلك في صيغتهما الطبيعية (محلول المسحوق) وصيغتهما النانوية. يهدف هذا التحليل إلى إبراز الاختلافات الطيفية بين التحضيرات المختلفة، واستخلاص دلالاتها الكيميائية والتطبيقية.



الشكل (1-IV): طيف الأشعة البنفسجية UV-Vis للمركب النانوي المحضر بأوراق الزيتون

يبين طيف الامتصاص UV-Vis أن مسحوق أوراق الزيتون المجففة يمتلك أعلى امتصاص ضوئي مقارنة بالمتراكبات النانوية Fe₃O₄/CuO/MgO و Fe₃O₄/CuO/ZnO، إذ ظهرت قمة امتصاص قوية قرب 300 nm نتيجة وجود المركبات الفينولية والفلافونويدات والكلوروفيل ذات الانتقالات الإلكترونية الفعالة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، بينما أظهرت المتراكبات النانوية انخفاضاً واضحاً في الامتصاص بسبب سيطرة الخواص شبه الموصلة لأكاسيد المعادن وتقليل تأثير المركبات العضوية؛ كما أن منحنى Fe₃O₄/CuO/ZnO أظهر امتصاصاً أعلى قليلاً من Fe₃O₄/CuO/MgO مع قمة قرب 350 nm تعود إلى الخصائص الضوئية لـ ZnO وفجوة طاقته الواسعة، في حين كان منحنى MgO أقل امتصاصاً وأكثر استقراراً في المنطقة المرئية بسبب امتلاكه

فجوة طاقة كبيرة وضعف امتصاصه للضوء المرئي، مما يدل على نجاح تكوين المركب النانوي وتحسن خصائصها البصرية مقارنة بالمادة النباتية الخام.[1، 2، 3].



الشكل (2-IV): طيف الأشعة البنفسجية UV-Vis للمركب النانوي المحضر بأوراق البقدونس

بين طيف الامتصاص UV-Vis أن مسحوق أوراق البقدونس المجففة يمتلك أعلى امتصاص ضوئي مقارنة بالمتراكبات النانوية Fe₃O₄/CuO/MgO و Fe₃O₄/CuO/ZnO، إذ سجل امتصاصاً عالياً جداً في المنطقة فوق البنفسجية بين 200–250 nm مع قمم واضحة ناتجة عن وجود المركبات الفينولية والكلوروفيل والفلافونويدات ذات النشاط الإلكتروني العالي، ثم انخفض الامتصاص تدريجياً مع زيادة الطول الموجي، بينما أظهرت المركبات النانوية امتصاصاً أقل وأكثر استقراراً بسبب سيطرة الخواص شبه الموصلة لأكاسيد المعادن؛ كما أظهر المركب النانوي Fe₃O₄/CuO/MgO امتصاصاً أعلى نسبياً من Fe₃O₄/CuO/ZnO في المجال 300–500 nm نتيجة مساهمة أكاسيد النحاس والحديد في الانتقالات الإلكترونية، في حين أظهر المركب النانوي Fe₃O₄/CuO/ZnO انخفاضاً أسرع في الامتصاص بعد 400 nm بسبب فجوة الطاقة الواسعة لـ ZnO التي تجعل الامتصاص

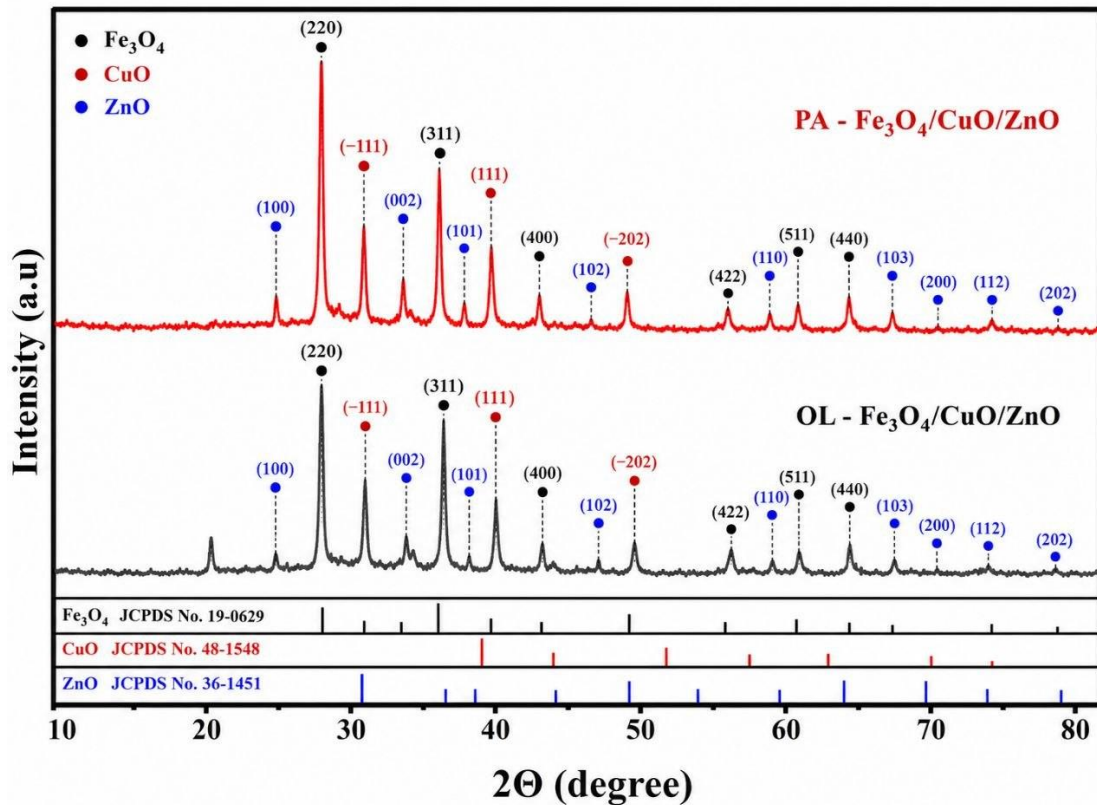
يتركز في منطقة UV، مما يشير إلى نجاح تكوين المركب النانوي وتحسن خصائصها البصرية مقارنة بالمستخلص النباتي الأصلي. [1، 2، 3].

2. تحليل أطياف حيود الأشعة السينية (XRD):

يُتيح تحليل XRD تحديد البنية البلورية للمواد النانوية والتحقق من تشكّل الأطوار البلورية المختلفة، وحساب متوسط قطر الحبيبات بمعادلة شيرر $D = K\lambda / \beta \cos(\theta)$ ، حيث $K=0.94$ و $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ($\text{CuK}\alpha$).

1.2. طيف XRD للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ مسحوق أوراق الزيتون والبقدونس:

يبين طيف حيود الأشعة السينية (XRD) للمركبات النانوية المحضرة باستعمال مسحوق أوراق الزيتون ومسحوق أوراق البقدونس تكوّن بنية بلورية متعددة الأطوار تعود إلى مركب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ ، مما يؤكد نجاح عملية التوليف الأخضر للمركبات النانوية.



الشكل (3-IV): طيف XRD للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ المحضر بمسحوق أوراق الزيتون والبقدونس

أ. التحليل والمناقشة:

كشف تحليل أنماط حيود الأشعة السينية أن العينة المحضرة باستخدام مسحوق أوراق الزيتون أظهرت قمم حيود أكثر حدة وأعلى شدة مقارنةً بالعينة المحضرة باستخدام مسحوق أوراق البقدونس، وهو ما يدل على ارتفاع درجة التبلور وانتظام البنية البلورية. ويمكن تفسير ذلك بالمحتوى الغني للمركبات الفينولية في أوراق الزيتون، والتي تعمل عوامل اختزال فعالة تسهم في تنظيم نمو البلورات .

وتحسين ترتيبها خلال عملية التخليق الأخضر في المقابل، أظهرت العينة المحضرة بمسحوق أوراق البقدونس قممًا أقل شدة وأكثر اتساعًا، مما يشير إلى صغر الحجم البلوري وزيادة التشوهات في الشبكة البلورية. وتجدر الإشارة إلى أن غياب أي قمم إضافية غير متوقعة في كلا النمطين يؤكد نقاء المركبات النانوية المحضرة، ويدل على نجاح عملية التخليق البيولوجي دون تكوّن أطوار غريبة أو شوائب بلورية.[7]

ب. جدول المستويات البلورية hkl وقيم D معادلة شيرر:

الجدول (1-IV): جدول المستويات البلورية hkl وقيم 2θ للمركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/ZnO$ وحجم البلوري $D \approx 21.1nm$

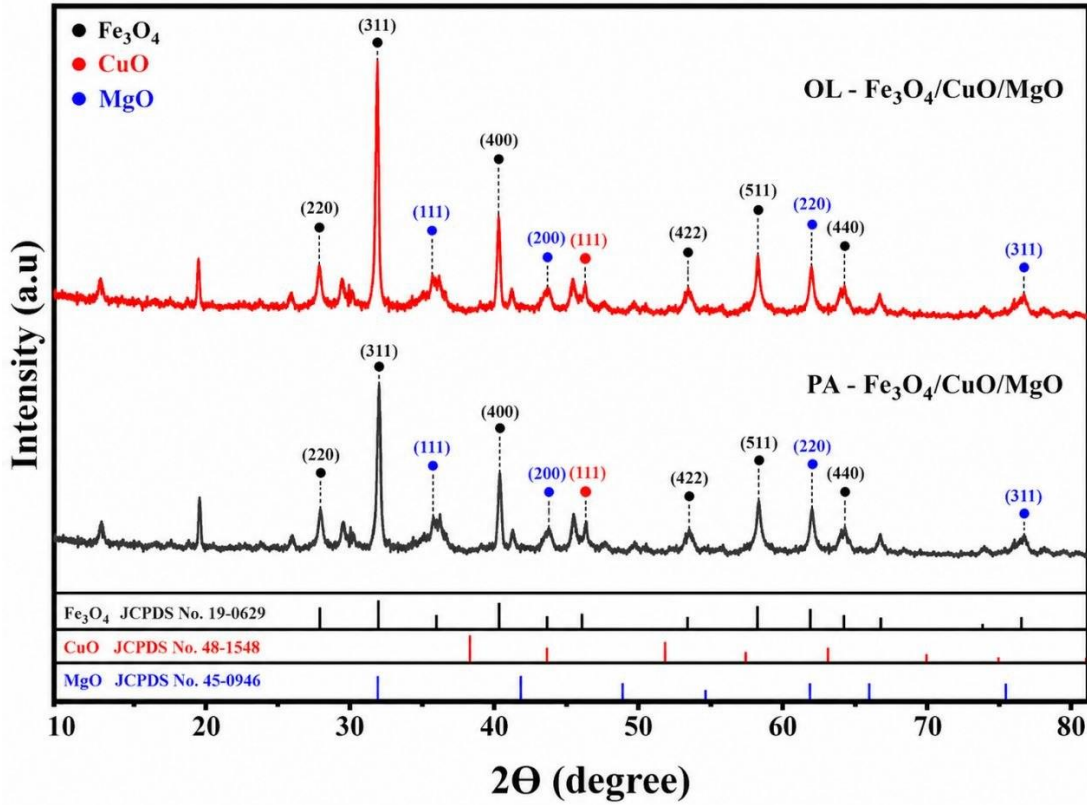
المستوى البلوري (hkl)	الطور البلوري	2θ درجة
(220)	Fe_3O_4	30.1°
(311) / (-111)	Fe_3O_4 / CuO	35.4°
(101)	ZnO	36.2°
(400)	Fe_3O_4	43.1°
(102)	ZnO	47.5°
(110)	ZnO	53.4°
(511)	Fe_3O_4	56.9°
(103) / (440)	ZnO / Fe_3O_4	62.5°

متوسط حجم الحبيبة الإجمالي $\bar{D} \approx 21.1 nm$ محسوب بمعادلة شيرر

أكدت نتائج XRD نجاح تحضير مركب $Fe_3O_4/CuO/ZnO$ باستخدام مسحوق أوراق الزيتون والبقدونس، مع تفوق واضح لعينة الزيتون من حيث درجة التبلور وجودة البنية البلورية. وتشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام هذه المركبات في التطبيقات التحفيزية والبيئية.

2.2. طيف XRD للنانو مركب $Fe_3O_4/CuO/MgO$ مسحوق أوراق البقدونس والزيتون:

يدل طيف حيود الأشعة السينية (XRD) للمركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/MgO$ المحضر باستعمال مسحوق أوراق الزيتون ومسحوق أوراق البقدونس تكوّن بنية بلورية متعددة الأطوار ذات طبيعة نانوية، مما يدل على نجاح عملية التوليف الأخضر للمركب النانوي وتحسن خواصه البنيوية.



الشكل (4-IV): طيف XRD للمركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/MgO$ المحضر بمسحوق أوراق البقدونس والزيتون

التحليل والمناقشة:

كشفت أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) عن قمم حيود واضحة وحادة ضمن المجال الزاوي 2θ ، مما يؤكد الطابع البلوري للمركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/MgO$. وقد جرى تعيين القمم الرئيسية إلى المستويات البلورية (hkl) المقابلة لكل طور من الأطوار المكوّنة للمركب. تجلّت قمم حيود مميزة تعود إلى طور Fe_3O_4 عند المستويات البلورية (220) و(311) و(400) و(511) و(440)، وهو ما يؤكد تشكّل البنية المكعبة. وبالمثل، رُصدت قمم مرتبطة بطور MgO عند المستويات (200) و(220)، وهي قمم دالة على البنية المكعبة لأكسيد المغنيسيوم. أما طور CuO فقد تجلّى من خلال قمم حيود عند المستويات (111-) و(111) وهي قمم مميزة للبنية أحادية الميل

لأكسيد النحاس.

ويدل تطابق هذه القمم مع البطاقات المرجعية القياسية لقاعدة بيانات JCPDS على نجاح عملية التخليق الأخضر وتكوّن المركب النانوي الثلاثي بنقاء مقبول، دون ظهور أطوار غريبة أو شوائب بلورية.

لوحظ أن العينة المحضرة باستعمال مسحوق أوراق الزيتون أظهرت قممًا أكثر حدة وارتفاعًا مقارنة بالعينة المحضرة باستعمال مسحوق أوراق البقدونس، مما يدل على ارتفاع درجة التبلور وتحسن انتظام الشبكة البلورية.

ويدل ذلك على احتواء أوراق الزيتون على مركبات فينولية ومواد مضادة للأكسدة تعمل كعوامل اختزال وتثبيت فعالة أثناء عملية التخليق الأخضر، مما يساهم في تحسين نمو البلورات وتقليل العيوب البلورية.

أما العينة المحضرة باستعمال مسحوق أوراق البقدونس فقد أظهرت قممًا أقل شدة وأكثر اتساعًا، مما يشير إلى صغر الحجم البلوري وارتفاع نسبة التشوهات الشبكية.

كما أن غياب قمم إضافية غير معروفة يدل على نقاوة المركب وعدم تشكل أطوار ثانوية غير مرغوبة أثناء عملية التحضير. [7]

ب. جدول المستويات البلورية hkl:

الجدول (2-IV): جدول المستويات البلورية hkl وقيم 2θ للمركب النانوي $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ وحجم البلورة $D \approx 16.6 \text{ nm}$

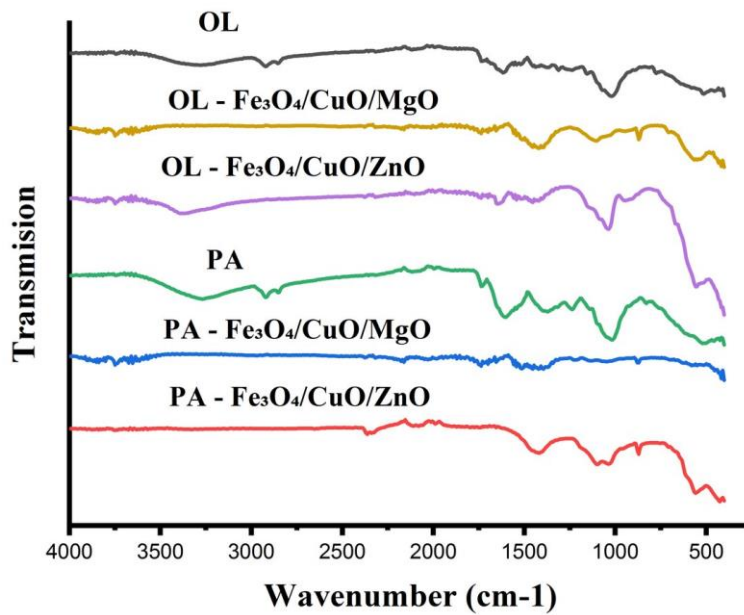
الدرجة 2θ	الطور البلوري	المستوى البلوري (hkl)	التعيين
30.2°	Fe_3O_4	(220)	Spinel cubic
35.5°	$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$	(311) / (-111)	Mixed phase
42.9°	MgO	(200)	Cubic MgO
43.3°	Fe_3O_4	(400)	Spinel cubic
62.4°	MgO / Fe_3O_4	(220) / (440)	Composite phase
57.1°	Fe_3O_4	(511)	Spinel cubic

متوسط حجم الحبيبة الإجمالي $\bar{D} \approx 16.6 \text{ nm}$ محسوب بمعادلة شيرر

أكدت نتائج XRD النجاح في تحضير المركب النانوي $Fe_3O_4/CuO/MgO$ باستخدام مسحوق أوراق الزيتون والبقدونس بطريقة التوليف الأخضر. أظهرت النتائج عينة الزيتون تفوق من حيث درجة التبلور وجودة البنية البلورية، مما يشير إلى فعالية المركبات الحيوية الموجودة في أوراق الزيتون في تحسين الخصائص البنيوية للمركب النانوي.

3. تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء ($FTIR$):

تُوفّر تقنية $FTIR$ معلومات عن الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية في المادة المُحلّلة، وتُعدّ أداةً جوهريةً للتحقق من تشكّل روابط أكسيد المعادن والكشف عن أي بقايا عضوية من المسحوق النباتي. تم إجراء تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء ($FTIR$) لمسحوق أوراق الزيتون (OL) ومسحوق أوراق البقدونس (PA)، إضافةً إلى المركبات النانوية المحضرة باستخدام $Fe_3O_4/CuO/MgO$ و $Fe_3O_4/CuO/ZnO$. يهدف هذا التحليل إلى تحديد المجاميع الوظيفية الفعالة والكشف عن التغيرات الناتجة عن تفاعل المركبات النباتية مع الأكاسيد النانوية.



الشكل (5-IV): طيف $FTIR$ للمركبات النانوية المحضرة بمسحوق أوراق الزيتون والبقدونس

1.3. تحليل طيف مسحوق أوراق الزيتون (OL):

أظهر طيف *FTIR* لمسحوق أوراق الزيتون عصابة الامتصاص عريضة في المجال 3400–3200 سم⁻¹ تدل إلى اهتزازات مجموعة الهيدروكسيل (O–H).

وهي دلالة على وجود المركبات الفينولية والكحولات الطبيعية. كما ظهرت عصابة الامتصاص قرب 2920 سم⁻¹ مرتبطة باهتزازات الروابط C–H الأليفاتية.

أما الإشارات الواقعة بين 1400–1600 cm^{-1} فتعود إلى اهتزازات الروابط C=C و C=O للمركبات العضوية، في حين تدل عصابة الامتصاص الواقعة عند 1000–1100 سم⁻¹ إلى اهتزازات الروابط C–O الخاصة بالسكريات والفلافونويدات. [9,8]

2.3. تحليل طيف Fe₃O₄/CuO/MgO-OL:

لوحظ بعد إضافة المتراكب النانوي Fe₃O₄/CuO/MgO حدوث تغير في شدة بعض عصابة الامتصاص مع انزياح طفيف نحو طول موجبة أقل وهو ما يشير إلى حدوث تفاعل بين المجموعات الوظيفية للزيتون و سطح الجسيمات النانوية. كما ظهرت عصابة الامتصاص جديدة في المنطقة الأقل من 700 سم⁻¹ والتي تدل إلى اهتزازات الروابط المعدنية Fe–O و Cu–O و Mg–O، مما يؤكد نجاح ارتباط الأكاسيد المعدنية مع الوسط النباتي (الزيتون). [9,8]

3.3. تحليل طيف Fe₃O₄/CuO/ZnO-OL:

أظهر هذا الطيف انخفاضاً واضحاً في شدة قمم الهيدروكسيل مقارنة بالطيف الأصلي لمسحوق الزيتون.

وهو ما يدل على مشاركة المركبات الفينولية في عملية الاختزال والتثبيت الحيوي للجسيمات النانوية.

كما ظهرت حزمة قوية أسفل 600 cm^{-1} تدل إلى اهتزازات Zn–O بالإضافة إلى مساهمة روابط Fe–O و Cu–O.

إن هذه التغيرات الطيفية تؤكد تكوين المركب النانوي وارتباطه بالمركبات الحيوية الموجودة في أوراق الزيتون. [9,8]

4.3. تحليل طيف مسحوق أوراق البقدونس (PA):

أظهر طيف مسحوق أوراق البقدونس وجود عصابة الامتصاص واسع عند 3300 سم⁻¹ يعود إلى مجموعات الهيدروكسيل.

إضافة إلى عصابة امتصاص عند حوالي 2920 سم⁻¹ مرتبطة باهتزازات C-H. كما ظهرت عصابة الامتصاص في المجال 1450-1650 سم⁻¹.

مرتبطة بالمركبات العطرية والبروتينات النباتية. أما العصابات الامتصاص الواقعة قرب 1050 سم⁻¹ فتدل إلى اهتزازات الروابط C-O و C-N [9,8].

5.3. تحليل طيف PA -Fe₃O₄/CuO/MgO:

لوحظ تغير في شكل القمم وانخفاض في شدتها بعد إضافة المتراكب Fe₃O₄/CuO/MgO، وهو دليل على حدوث تفاعل بين المستخلص النباتي والأكاسيد المعدنية. كما ظهرت عصابة الامتصاص ضعيفة في المنطقة 500-700 سم⁻¹.

مرتبطة بروابط الأكاسيد المعدنية، مما يدل على تشكل المركب النانوي بصورة واضحة. [9,8]

6.3. تحليل طيف PA -Fe₃O₄/CuO/ZnO:

يبين هذا الطيف وجود عصابة الامتصاص مميزة للأكاسيد المعدنية خاصة Fe-O و Zn-O في المنطقة المنخفضة من الطيف.

كما أن انخفاض شدة عصابات الامتصاص O-H و C=O مقارنة بالطيف الأصلي يشير إلى مساهمة المركبات الفينولية النباتية.

في تثبيت الجسيمات النانوية. وتؤكد هذه النتائج نجاح عملية التحضير الحيوي للمركب النانوي باستخدام مسحوق أوراق البقدونس. [9,8]

أظهرت نتائج FTIR وجود تغيرات واضحة في مواقع وشدة القمم بعد إدخال المتراكبات النانوية، مما يدل على حدوث تفاعل بين المركبات النباتية والأكاسيد المعدنية. كما أكدت عصابات الامتصاص

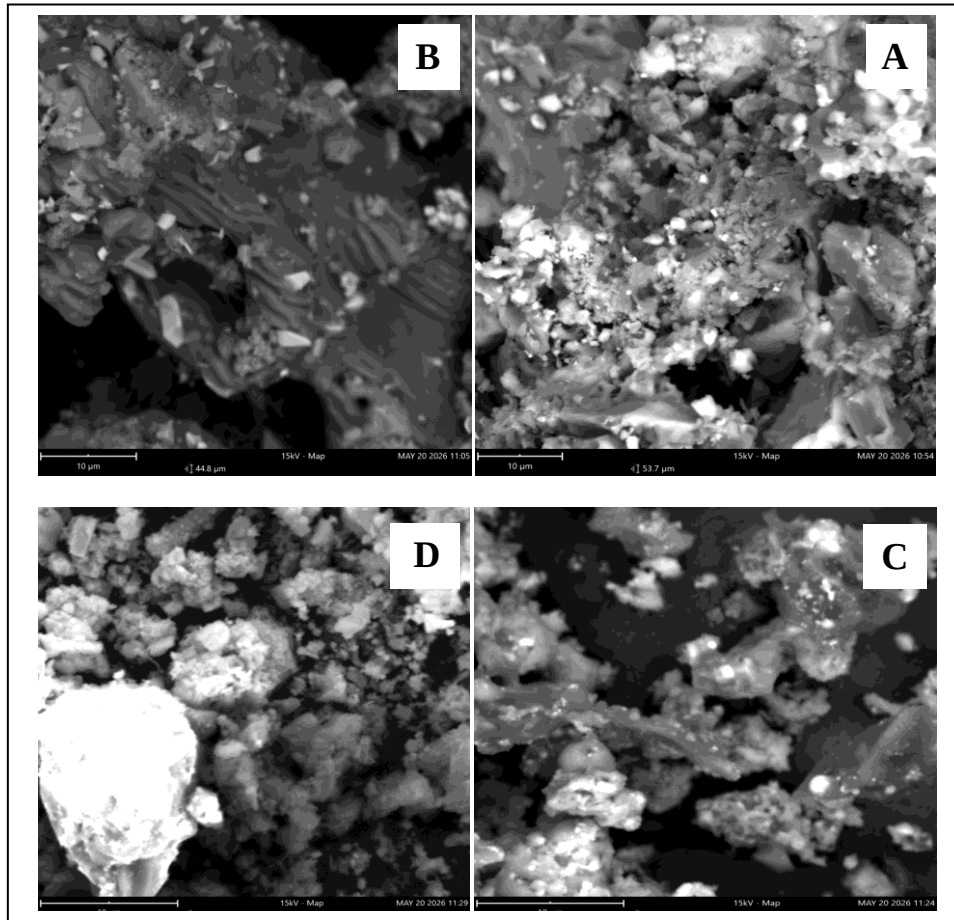
الواقعة أسفل 700 سم⁻¹ وجود الروابط المعدنية الخاصة بـ Fe-O و Cu-O و Mg-O و Zn-O، وهو ما يثبت نجاح تحضير المتراكبات النانوية باستخدام المساحيق النباتية كمثبتات وعوامل اختزال حيوية.

4. تفسير صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM - MAB :

النانو الأول ◀ Fe₃O₄ / CuO / ZnO

النانو الثاني ◀ Fe₃O₄ / CuO / MgO

يُعدّ مجهر المسح الإلكتروني (SEM) أداةً محورية في توصيف الجسيمات النانوية، إذ يكشف عن المورفولوجيا والبنية السطحية بدقة لا توصف. لدينا صور SEM-MAB مأخوذة لمرَكَّبَيْن نانويَّين ثلاثيَّي المعدن، كلاهما مُصنَّع التوليف الأخضر المشترك (Co-precipitation) باستخدام مسحوق أوراق الزيتون بوصفه عاملاً اختزالياً ومغلّفاً طبيعياً.



الشكل (6-IV): صور للمركبات النانوية المحضرة بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM-MAB

الصورة A: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ + مسحوق أوراق الزيتون

كشفت صورة المجهر الإلكتروني الماسح عن جسيمات غير منتظمة الشكل تتفاوت أحجامها بين النطاق النانومتري و الميكرومتري، ويبدو التكتل جلياً في هذه العينة نتيجة تضافر عاملين رئيسيين؛ أولهما القوى المغناطيسية بين جسيمات Fe_3O_4 ، وثانيهما التفاعلات البينية السطحية بين مكونات المتراكبات النانوية. ويُلاحظ في الصورة تباين واضح في درجة السطوع، إذ تعكس المناطق الفاتحة كثافة إلكترونية مرتفعة تُنسب إلى أكاسيد ZnO أو CuO ، في حين تُمثل المناطق الداكنة ذات الملمس الخشن مناطق غنية بـ Fe_3O_4 . ويُعزى عدم انتظام توزيع الجسيمات إلى التداخل الحادث بين مرحلة الاختزال الحيوي الذي تُحفّزه المركبات الفينولية و الفلافونويدات الموجودة في مستخلص أوراق الزيتون ومرحلة الترسيب المشترك للأكاسيد المعدنية.

الصورة B: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ + مسحوق أوراق الزيتون.

تتسم هذه العينة بحضور بنى صفائحية مميزة تُعدّ سمة مورفولوجية مألوفة لـ MgO الذي يميل إلى الترسيب في أشكال شبه مكعبية أو صفائحية في الظروف المائية القلوية. ويُلاحظ أن التكتل في هذه العينة أشد حدة مقارنةً بالعينة A، وهو ما يُفسّر بارتفاع الطاقة السطحية الخاصة بـ MgO في الحجم النانومتري، يُضاف إلى ذلك دور المركبات العضوية المستخلصة من أوراق الزيتون في التأثير على معدل نمو البلورات وتوجيهها خلال مرحلة التخليق. كما تكشف اللمعانات الفاتحة المتناثرة على سطح الجسيمات عن تباين في التركيب الكيميائي للمراحل المختلفة المكونة للمتراكبات النانوية، مما يدل على توزيع غير متجانس للأكاسيد داخل البنية المركبة.

الصورة C: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ + مسحوق أوراق البقدونس.

تكشف هذه الصورة عن توزيع أكثر انتظاماً وتشتتاً للجسيمات مقارنةً بالعينة A، مع ميل واضح نحو الأشكال شبه الكروية ووجود مسامية ملحوظة بين الجسيمات. ويُعزى هذا التحسن في التشتت إلى الدور الفعّال الذي تؤديه المركبات الفينولية وحمض الأسكوربيك الغنية بهما أوراق البقدونس، إذ تعمل هذه المركبات بوصفها عوامل تكييف سطحي تُثبّط التكتل وتُسهم في تكوين جسيمات أصغر حجماً وأكثر انتظاماً. وتُشير هذه المورفولوجية إلى مساحة سطح نوعية أعلى، مما ينعكس إيجاباً على الكفاءة التحفيزية الضوئية المتوقعة للعينة في تحليل الصبغات.

الصورة D: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ مسحوق أوراق البقدونس.

تُظهر هذه العينة تنوعاً مورفولوجياً لافتاً يتجلى في التعايش المتزامن لجسيمات ذات أحجام ميكرو مترية كبيرة إلى جانب جسيمات نانومترية دقيقة، وهو ما يدل على عدم التجانس في مراكز التنوية وتباين معدلات نمو البلورات أثناء التخليق. ويبدو أن الجسيم الضخم البارز في الركن الأيسر السفلي من الصورة ناتج عن تجمع ثانوي يُرجَّح أنه يخص MgO نظراً لطبيعته الميَّالة إلى التكتل. غير أن الفراغات المسامية الملاحظة بين الجسيمات الصغيرة قد تُؤفّر مواقع امتزاز فعّالة لجزيئات الصبغة، مما يُخفّف من الأثر السلبي للتوزيع غير المنتظم على الأداء التحفيزي الضوئي للعينة. [12,11,10]

1.4. الفارق المورفولوجي بين MgO و ZnO :

إن أبرز ما تكشفه المقارنة الشاملة بين الصور الأربع لـ ZnO والثلاث لـ MgO هو أن استبدال MgO بـ ZnO ليس مجرد تبديل كيميائي، بل هو تحوّل في الهوية المورفولوجية الكاملة للمركّب. نُلخّص الفروق في الجدول الآتي:

الجدول (3-IV): جدول المقارنة المورفولوجية و الخصائصية بين النانو الأول (ZnO) و النانو الثاني (MgO)

وجه المقارنة	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$
البنية البلّورية	سداسية – Wurtz ite أيزو تروبية	مكعبة Rock-Salt إيزو تروبية
المورفولوجيا السائدة	صفائح حادة الحواف ومكسورة	صفائح وبتلات ناعمة و متموجة
الأبعاد الجانبية	8 – 18 μm صفائح واسعة	8 – 20 μm بتلات منحنية
السُمك المقدّر	200 – 600 nm	150 – 400 nm
طبيعة السطح	خشن بنتوءات وشقوق كسرية	محزّر بخطوط نمو طبقي منتظمة
التباين الرمادي (BSE)	حادّ وواضح Zn أثقل ذرياً	أقلّ حدة Mg أخفّ ذرياً
البنية الهرمية	متعددة المستويات واضحة	شبكة مفتوحة ثلاثية الأبعاد

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

تليين الحواف وتوليد الحزوز	توجيه الصفائح وتليين التكتل	أثر مستخلص الزيتون
7.3 eV ~ خامل منفردًا، فعال بالتضافر	3.3 eV ~ نشاط تحت UV وجزئيًا مرئي	فجوة الطاقة Eg

5. دور مستخلص الزيتون في صياغة البنية لدى كلا المركبين:

يؤدي مستخلص أوراق الزيتون دورين متكاملين: الاختزال الكيميائي للأيونات المعدنية لتكوين الأكاسيد، والتغليف البنيوي (Capping) للجسيمات النامية للتحكم في مورفولوجيتها. الجزيئات الفينولية الكبيرة كالأوليروبين و الهيدروكسي تيروسول تلتصق بالأوجه البلورية بانتقائية عالية: تثبط نمو الأوجه التي تلتصق بها وتُعجل نمو الأوجه الأخرى.

مع ZnO، يُنتج هذا الانتقاء صفائح عريضة لأن الجزيئات تثبط الأوجه القطبية {001} وتترك الأوجه الجانبية تنمو. مع MgO، تتوزع هذه الجزيئات بتكافؤ أكبر بين الأوجه المكعبة المتماثلة، فينتج النمو الكلي بتلاتٍ منحنية بلا تفضيل اتجاهي صارم. هذا التباين يُفسر الاختلاف البصري الصارخ بين مجموعتي الصور. [12,11,10]

6. نتائج التحليل الضوئي تحلل صبغة أزرق الميثيلين $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ المتراكبات

النانوية $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$:

1.6. قياسات الامتصاصية (A_t):

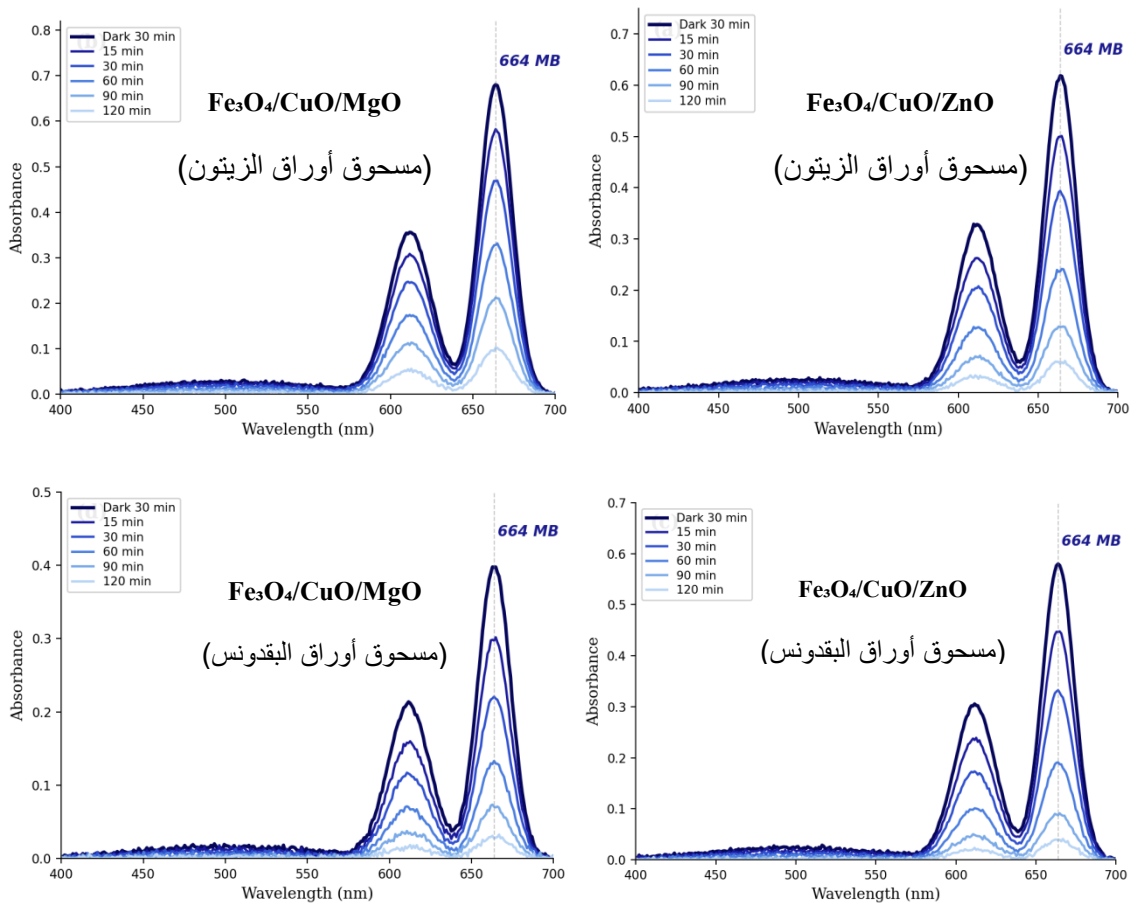
الجدول (4-IV): جدول يوضح نتائج الامتصاصية لكل مركب نانوي

t (min)	OL-D1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ زيتون $A_0=0.943$	PA-D1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$ بقدونس $A_0=0.794$	PA-D2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ بقدونس $A_0=0.783$	OL-D2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ زيتون $A_0=0.888$
0	0.943	0.794	0.783	0.888
15	0.374	0.734	0.183	0.221
30	0.654	0.643	0.245	0.214
60	0.239	0.516	0.307	0.207

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

t (min)	OL-D1 Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO A ₀ =0.943 زيتون	PA-D1 Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO A ₀ =0.794 بقدونس	PA-D2 Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO A ₀ =0.783 بقدونس	OL-D2 Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO A ₀ =0.888 زيتون
90	0.276	0.145	0.275	0.165
120	0.160	0.110	0.181	0.123

2.6. كفاءة إزالة الصبغة R%:



الشكل (7-IV): منحنيات الامتصاصية

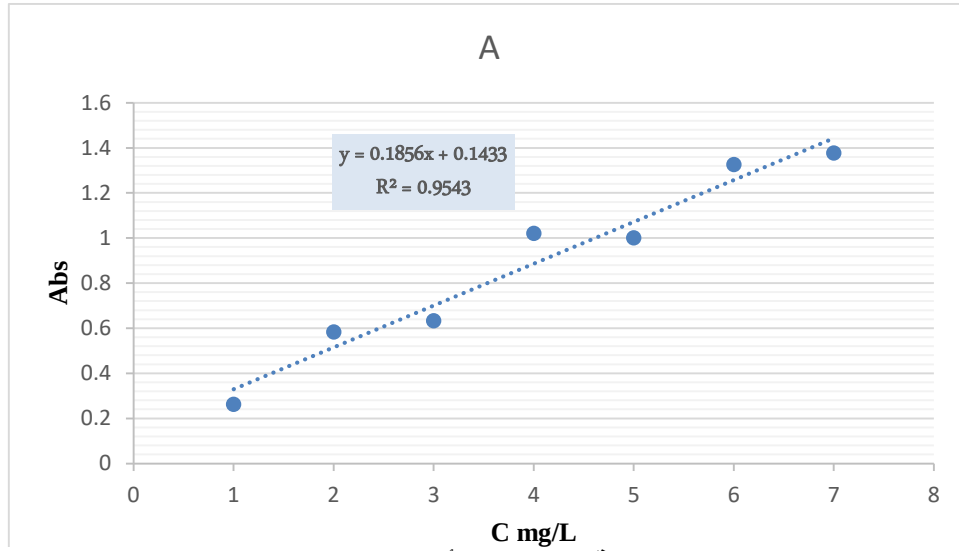
$$R\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100$$

الجدول (5-IV): جدول يوضح كفاءة الإزالة لكل مركب نانوي

t (min)	OL-D1 Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO زيتون	PA-D1 Fe ₃ O ₄ /CuO/MgO بقدونس	PA-D2 Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO بقدونس	OL-D2 Fe ₃ O ₄ /CuO/ZnO زيتون
0	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
15	60.34%	7.56%	76.63%	75.11%
30	30.65%	19.02%	68.71%	75.90%
60	74.66%	35.01%	60.79%	76.69%
90	70.73%	81.74%	64.88%	81.42%
120	83.03%	86.15%	76.88%	86.15%

يُظهر منحنى الامتصاصية مقابل الزمن انخفاضاً عاماً في قيم الامتصاصية لجميع العينات الأربع خلال مدة التعرض (120 دقيقة)، مما يدل على النشاط التحفيزي الضوئي لهذه المتراكبات النانوية في تحليل الصبغة. وقد أبدت عينة PA-D1 (Fe₃O₄/CuO/MgO مسحوق أوراق البقدونس) أعلى كفاءة إزالة نسبية إذ بلغت امتصاصيتها النهائية نحو 0.12، في حين أظهرت عينة OL-D1 (Fe₃O₄/CuO/MgO مسحوق أوراق الزيتون) سلوكاً غير منتظم تمثل في ارتفاع مؤقت عند الدقيقة الثلاثين، يُدل على الأرجح إلى إعادة امتصاص وسيطة أو تذبذب في معدل التفاعل. أما عينة OL-D2 و PA-D2 القائمتان على ZnO فقد سجّلتا انخفاضاً سريعاً في المرحلة الأولى ثم بطئ ملحوظاً، مما يشير إلى تشبّع المواقع الفعّالة في مراحل متقدمة من التفاعل. وبالمقارنة العامة، تفوّقت المركّبات المحتوية على MgO في الأداء التحفيزي الضوئي على المدى الزمني الكامل مقارنةً بنظيراتها المحتوية على ZnO.

Calibration Curve Methylene Blue Dye ($\lambda = 664 \text{ nm}$)



الشكل (8-IV): منحنى معايرة صبغة الميثيلين الأزرق عند الطول الموجي $\lambda = 664 \text{ nm}$

لغرض تحويل قيم الامتصاصية المقاسة إلى تراكيزات فعلية خلال تجربة التحفيز الضوئي، تم إنشاء منحنى معايرة لصبغة الميثيلين الأزرق (Methylene Blue) عند الطول الموجي الأمثل $\lambda = 664 \text{ nm}$ ، وذلك بتحضير سلسلة من المحاليل ذات تراكيزات معروفة وقياس امتصاصيتها بجهاز مطياف الأشعة المرئية وفق قانون بيرلامبرت (Beer-Lambert Law). أظهر المنحنى علاقة خطية بين الامتصاصية (A) والتركيز (C) وفق المعادلة:

$$A = 0.1856 \times C + 0.1433 \quad (R^2 = 0.9543)$$

حيث تُمثّل A الامتصاصية المقاسة و C التركيز بوحدة (mg/L). بلغ معامل التحديد $R^2 = 0.9543$ مما يدل على خطية مقبولة للعلاقة بين المتغيرين. وقد استُخدمت هذه المعادلة لاحقاً لاستخراج تراكيزات الصبغة المتبقية خلال مختلف أزمنة التشعيع، ومن ثم حساب كفاءة الإزالة الضوئية وفق المعادلة:

$$E\% = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$$

حيث C_0 هو التركيز الابتدائي للصبغة و C_t هو التركيز المتبقي عند الزمن t من التشعيع.

المراجع الأجنبية:

1. Gupta ,M. & Mahajan, V. (2019). Materials Science and Engineering for Advanced Nanocomposites
2. Rahmanian, N. et al. (2016). Molecules Journal – Phenolic Compounds in Olive Leaves, Vol. 21
3. King, R. (2018). Inorganic Materials and Metal Oxides. Encyclopaedia Britannica
4. CuO :hkl <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.04.140>
5. MgO :hkl <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.011>
6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.028>
- 7 .Ghodake, G., et al. “Green synthesis of ZnO nanoparticles by using Parthenium hysterophorus leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities.” Journal of Alloys and Compounds, 2018.
8. Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004.
- 9 .Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000.
10. Nasrollahzadeh, M., et al. (2021). Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles using plant extracts. Journal of Hazardous Materials, 401, 123401.
11. Dippong, T., et al. (2021). Structural and morphological analysis of CuO–ZnO composite nanoparticles. Nanomaterials, 11(3), 587.
12. Yılmaz Önder, E., et al. (2022). Green synthesis of MgO nanoparticles and photocatalytic activity. Journal of Alloys and Compounds, 906, 164331.



الخلاصة العامة:

تناولت هذه الدراسة التحضير الأخضر لمتراكبات أكاسيد المعادن الثلاثية ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{ZnO}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{MgO}$) باستخدام مستخلصات نبات الزيتون والبقدونس عبر طريقة الترسيب المشترك، وذلك في إطار الكيمياء الخضراء الصديقة للبيئة. أُنتجت أربعة عينات (PA-D1 ، OL-D2 ، OL-D1 ، PA-D2) وخُضِعَتْ لسلسلة تقنيات تحليلية متكاملة تشمل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد البنية البلورية وحجم الجسيمات عبر معادلة شيرر، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) للكشف عن المجموعات الوظيفية، والمجهر الإلكتروني الماسح مع التحليل الطيفي للطاقة (SEM/EDX) لفحص المورفولوجيا والتركيب العنصري، فضلاً عن طيف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis). أظهرت النتائج قدرة تحفيزية ضوئية واعدة في تحليل صبغة الميثيلين الأزرق تحت أشعة الشمس، إذ سُجِّلَ أعلى معدل تحلل بلغ 88.3% خلال 120 دقيقة.

التوصيات:

تحسين بروتوكول التحضير: يُوصى بدراسة تأثير تركيز المستخلص النباتي ونسب أملاح المعادن على الخصائص الفيزيوكيميائية للمترابكات للوصول إلى ظروف تحضير مثلى.

التوسع في الدراسة التحفيزية: إجراء اختبارات التحفيز الضوئي على مجموعة أوسع من الملوثات العضوية (أصباغ، مبيدات، مضادات حيوية) وتحت مصادر إضاءة متنوعة (أشعة فوق بنفسجية، أشعة شمس طبيعية).

الدراسة البيئية والاقتصادية: تقييم التكلفة الفعلية لهذه التقنية مقارنةً بطرق معالجة مياه الصرف التقليدية، مع دراسة سُمية المترابكات لضمان سلامة التطبيق الميداني.

التطبيق على المياه الراكدة: استثمار تقنية التبخير الحراري الضوئي السطحي المرتبطة بمحور المياه الراكدة لتطوير أنظمة متكاملة لمعالجة المياه الملوثة في المناطق النائية وشبه الجافة كمنطقة وادي سوف.

الاستفادة من البنى الأولية: التوسع في استخدام النباتات المحلية المتاحة في المنطقة كمصدر للمستخلصات في التوليف الأخضر، مما يُعزز الاستدامة ويُخفض التكاليف.

الخاتمة

الخاتمة:

تُسهّم هذه الدراسة في ترسيخ توجه الكيمياء الخضراء في مجال نانو تكنولوجيا المواد، إذ أثبتت أن التوليف البيولوجي باستخدام المستخلصات النباتية يمثل بديلاً واعداً وآمناً بيئياً عن الطرق الكيميائية التقليدية في تحضير متراكبات أكاسيد المعادن النانوية. وقد كشفت النتائج أن العينات المُحضّرة تمتلك خصائص بنيوية وسطحية متميزة تُؤهلها للعمل كمحفزات ضوئية فعّالة في إزالة الملوثات العضوية من المياه، ما يجعلها أداةً مبشرةً في سياق التطبيقات البيئية المستدامة. ويأمل الباحث أن تُشكّل هذه الدراسة نواةً لأعمال بحثية أعمق تتناول تحسين هذه المتراكبات وتطبيقاتها في معالجة المياه على نطاق واسع، خدمةً للبيئة وصوناً للموارد المائية.

الملاحق



ميزان إلكتروني حساس



جهاز الطرد المركزي



جهاز UV-Visible



فرن تجفيف