الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي –

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

مذكرة تخرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر مهني

الشعبة : كيمياء

التخصص : كيمياء تحليلية

من إعداد الطالبتين :

وجدان صولي و رانيا عريق

# دراسة مقارنة لجسيمات أكسيد الحديد و أكسيد المنغنيز النانوية المحضرة باستعمال أوراق الزيتون و تقييم كفاءتها في إزالة الملوثات من المياه

تحت عنوان :

نوقشت يوم: .... /.../2026

أمام لجنة المناقشة المحترمة:

| | | | |
|---|---|---|---|
| وهراني محمّد رضا | أستاذ تعليم عالي | جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي– | رئيسا |
| مفتاح نسيمة | أستاذ تعليم عالي | جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي– | مناقشا |
| زواري أحمد رشيدة | أستاذ محاضر قسم (أ) | جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي– | مؤطرا |

**الموسم الجامعي2025/2026**

# شكر و تقدير

﴿ وَءَاخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَلَمِينَ ﴾

الحمد لله حمداً يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه، الذي وفقنا وأعاننا ومنّ علينا بإتمام هذا العمل، والصلاة والسلام على سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم، وعلى آله وصحبه أجمعين

تتقدم بعبارات الشكر والتقدير إلى أستاذتنا الفاضلة زواري أحمد رشيدة، التي تكرمت بالإشراف على هذه المذكرة.

كما نتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى الدكتورة مفتاح نسيمة على تفضلها بقبول مناقشة هذه المذكرة، وعلى الوقت والجهد اللذين ستبذلهما في تقييم هذا العمل، كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الدكتور وهراني محمد رضا لتفضله برئاسة لجنة المناقشة، وعلى تشريفه لنا بقبول تقييم هذا العمل العلمي.

كما نتوجه بالشكر إلى جميع أساتذة قسم الكيمياء بجامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي – الذين ساهموا في تكويننا العلمي والمعرفي طوال سنوات الدراسة، وإلى كل من قدم لنا يد العون والمساعدة من قريب أو بعيد وساهم في إنجاز هذا العمل.

كما نتوجه بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى كل من أسهم، من قريب أو بعيد، في إنجاز هذه المذكرة، وعلى رأسهم مهندسي المخابر البيداغوجية: كنزة، حفيظة، وكريمة، تقديراً لما قدموه من دعم ومرافقة قيمة.

كما نتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والاحترام إلى السيد علي طلبية، عرفاناً بمساندته وتوجيهاته القيّمة التي كان لها بالغ الأثر في إتمام هذا العمل.

في الأخير، نسأل الله تعالى أن يجعل هذا العمل خالصًا لوجهه الكريم، وأن ينفع به كل طالب علم وباحث.

# الإهداء

الحمد لله عند البدء وعند الختام فما تناهى درب ولا ختم جهد، إلا بفضله

أهدي تخرجي إلى من أحمل إسمه بكل فخر إلى مُعلمي الأول إلى من غرس في قلبي حبَّ العِلم و الطُّموح، لمن يُضيء دربي بحكمته إلى سندي و حبيب قلبي .. إلى أبي الغالي كل نجاح قادم إن شاء الله سيكون بإسمك

إلى وجهتي الأولى إلى من كانت دعواتها تحيطني إلى من أعطتني بلا مقابل إلى القلب الحنون . .أمي الحبيبة

إلى إخوتي، رفاق العمر وسند الأيام، دمتم لي عزاً وفخرا

إلى التي رافقتني في رحلة العلم صاحبة الأثر الجميل، شريكة السعي و التي كانت نِعم الرفيق .. وجدان

إلى صديقات قلبي، حورية ،اسراء ،سمية، راضية ،نهاد

إلى صاحب البصمة الجميلة في رحلتي العلمية، إلى من كان مصدراً للإلهام والتحفيز، إلى أستاذي العربي حدّاد

إلى الأستاذة المحترمين و زملاء الدراسة

إلى من تمنيت ان يشهد يوم تخرجي أستاذي . .جمال عطية

رحمه الله

أشكر كل من شاركنا الرحلة بكلمة طيبة أو نصيحة صادقة أو حضور مشجع فكان لكل أثر بصمة ، ولكل بصمة فضل لاينسى.

رانيا

# الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وَقُل رَّبِّ زِدْنِي عِلْمًا﴾

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل، والصلاة والسلام على سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى روح أمي الغالية، رحمها الله، التي غاب وجهها عن عيني ولم يغب أثرها عن قلبي، إلى من كان دعاؤها سر قوتي وذكراها نور طريقي، أهدي هذا العمل راجيةً من الله أن يجعله نورًا في قبرها ورفعةً لها في جنات النعيم.

إلى أبي الغالي، سندي وفخري ومصدر قوتي، الذي كان دعمه وثقته بي دافعًا لي لمواصلة الطريق رغم الصعوبات، والذي لم يبخل عليّ يومًا بالنصح والعطاء، أسأل الله أن يبارك في عمره ويحفظه لي ويديمه تاجًا فوق رأسي.

وإلى زوجة أبي الكريمة، التي أحاطتني بعطفها واهتمامها، وكانت مثالًا للطيبة والاحتواء، أسأل الله أن يبارك لها ويجزيها خير الجزاء.

وإلى جدتي العزيزة وإخوتي الأحبة وصال، نجم الدين، سهيلة، نضال وسوار، الذين كانوا مصدر الحب والدعم والقوة طوال هذا المشوار، حفظهم الله وأدامهم نعمةً في حياتي.

إلى رفيقة هذا المشوار رانيا عريق، التي شاركتني تعب البدايات وفرحة الوصول، فكانت خير رفيقة وخير عون، أسأل الله أن يديم بيننا المحبة وأن يجزيها عني كل خير.

إلى روح أستاذي الفاضل جمال عطية رحمه الله، وإلى الأستاذ العربي حداد، جزاه الله خيرًا على ما قدمه من توجيه ودعم في هذا المشوار.

وإلى صديقاتي العزيزات إسراء، سمية، وراضية، اللواتي كان لصدقهن ومحبتهن أثر جميل في أيامي، أسأل الله أن يحفظهن ويديم المودة بيننا.

وإلى كل من ترك أثرًا جميلًا في رحلتي وساهم في وصولي إلى هذه اللحظة، أهديكم ثمرة هذا الجهد المتواضع.

وجدان

# الملخص

تُعد الملوثات العضوية من أبرز مصادر التلوث البيئي لما تسببه من آثار خطيرة على الأنظمة المائية نتيجة سميتها العالية وصعوبة تحللها الحيوي. ومن بين هذه الملوثات تبرز صبغة أزرق الميثيلين باعتبارها من الأصباغ الصناعية واسعة الاستخدام والثابتة كيميائيًا وتأثيراتها السلبية على البيئة والكائنات الحية. يمثل التحفيز الضوئي باستخدام الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن نهجًا واعدًا لمعالجة الملوثات العضوية، نظرًا لقدرة هذه المحفزات على توليد أنواع تفاعلية نشطة تسهم في تفكيك جزيئات الصبغة وتحويلها إلى نواتج أقل ضررًا. تهدف هذه الدراسة إلى باستخدام نهج التصنيع الأخضر اعتمادًا على أوراق الزيتون، مع مقارنة طريقتين مختلفتين في التحضير تتمثلان في استخدام مستخلص أو مسحوق أوراق الزيتون، وذلك لتقييم تأثير طريقة التحضير على الخصائص البنيوية والكيميائية والأداء التحفيزي. اعتمدت الدراسة على تقنيات التوصيف FTIR وXRD وSEM، إضافة إلى تقييم النشاط التحفيزي في تحلل صبغة الميثيل الأزرق تحت الإشعاع الضوئي باستخدام UV-Visمع دراسة الحركية. أظهرت النتائج نجاح تحضير الجسيمات النانوية مع تسجيل اختلافات واضحة بين طريقتي التحضير، حيث تميزت الطريقة الثانية بخصائص فيزيائية وكيميائية أفضل من حيث الحجم البلوري، والمورفولوجيا، إضافة إلى كفاءة أعلى في التحفيز الضوئي لتحلل الصبغة. كما سجل مركب $Mn_3O_4$ المحضر باستعمال المستخلص النباتي أعلى كفاءة في التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين بلغت 88%، بثابت سرعة k قدره $0.016\ min^{-1}$ ومعامل ارتباط$R^2$ بلغ 0.97، مما يدل على أن عملية التحلل الضوئي تتبع نموذج شبه الرتبة الأولى بكفاءة عالية.



**الكلمات المفتاحية:**

التصنيع الأخضر؛ الجسيمات النانوية؛ أكاسيد المعادن؛ التحفيز الضوئي؛ أزرق الميثيلين؛ FTIR؛ XRD؛ SEM.

# Abstract

Organic pollutants are considered among the major sources of environmental pollution due to their high toxicity and resistance to biodegradation, posing serious threats to aquatic ecosystems. Among these pollutants, methylene blue dye is one of the most widely used industrial dyes, characterized by its chemical stability and harmful effects on the environment and living organisms. Photocatalysis using metal oxide nanoparticles represents a promising approach for the treatment of organic pollutants due to the ability of these catalysts to generate reactive species capable of degrading dye molecules into less harmful products. This study aims to synthesize iron oxide and manganese oxide nanoparticles through a green synthesis approach using olive leaves, while comparing two different preparation methods based on the use of olive leaf extract and olive leaf powder in order to evaluate the effect of the synthesis method on the structural, chemical, and photocatalytic properties. The synthesized nanoparticles were characterized using FTIR, XRD, and SEM techniques. In addition, the photocatalytic activity toward methylene blue degradation under light irradiation was evaluated using UV–Vis spectroscopy along with kinetic studies. The results confirmed the successful synthesis of the nanoparticles and revealed significant differences between the two preparation methods. The second method exhibited superior physical and chemical properties in terms of crystallite size, morphology, and photocatalytic efficiency. Furthermore, $Mn_3O_4$ synthesized using the plant extract method achieved the highest photocatalytic degradation efficiency of methylene blue, reaching 88%, with a rate constant k of 0.016 $min^{-1}$ and a correlation coefficient $R^2$ of 0.97, indicating that the photocatalytic degradation process follows a pseudo-first-order kinetic model with high efficiency.



**Keywords**

Green synthesis; Nanoparticles; Metal oxides; Photocatalysis; Methylene blue; FTIR; XRD; SEM.

# قائمة الجداول

| الجدول | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| **الجدول(1.III)** | المواد الكيميائية ومصدرها | 46 |
| **الجدول (2.III)** | الأجهزة المستخدمة | 47 |
| **الجدول (3.III)** | الأدوات الزجاجية المستخدمة | 48 |
| **الجدول (4.III)** | الخصائص الكيميائية والفيزيائية لصبغة أزرق الميثيلين | 57 |
| **الجدول (5.IV)** | جدول نتائج مردود التصنيع R(%) | 67 |
| **الجدول (6.IV)** | جدول أهم حزم الامتصاص المسجلة في أطياف FTIR لمختلف العينات | 69 |
| **الجدول (7.IV)** | جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة $Fe_xO_y$- M1 | 70 |
| **الجدول (8.IV)** | جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة $Fe_xO_y$- M2 | 71 |
| **الجدول (9.IV)** | جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة $Mn_xO_y$- M1 | 73 |
| **الجدول (10.IV)** | جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة $Mn_xO_y$- M2 | 74 |
| **الجدول (11.IV)** | جدول كفاءة تحلل صبغة أزرق الميثيلين عند أزمنة تشعيع مختلفة لمختلف العينات | 83 |

# قائمة الأشكال

| الشكل | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| الـشكل 1.I | تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها[8]. | 13 |
| الـشكل 2.I | تصنيف الجسيمات النانوية. | 14 |
| الـشكل 3.I | تصنيف الجسيمات النانوية. | 15 |
| الـشكل 4.I | تطبيقات الأكاسيد المعدنية مع الأمثلة[16]. | 20 |
| الـشكل 5.II | أهم المحطات التاريخية لتطور التحفيز الضوئي في الأدبيات العلمية خلال الفترة الممتدة من 1912 إلى 2025 [6]. | 31 |
| الـشكل 6.II | مخطط توضيحي يبيّن آلية التحفيز الضوئي في أشباه الموصلات. | 35 |
| الـشكل 7.III | تحضير مسحوق اوراق الزيتون والمستخلص النباتي انطلاقا من المادة الخام. | 49 |
| الـشكل 8.III | التصنيع الاخضر لجسيمات أكسيد الحديد بطريقة مسحوق أوراق الزيتون. | 50 |
| الـشكل 9.III | التصنيع الاخضر لجسيمات أكسيد المنغنيز بطريقة مسحوق أوراق الزيتون. | 51 |
| الـشكل 10.III | التصنيع الأخضر لجسيمات أكسيد الحديد بطريقة المستخلص النباتي لأوراق الزيتون. | 52 |
| الـشكل 11.III | التصنيع الأخضر لجسيمات أكسيد المنغنيز بطريقة المستخلص النباتي لأوراق الزيتون. | 53 |
| الـشكل 12.III | البنية الجزيئية لصبغة أزرق الميثيلين. | 57 |
| الـشكل 13.III | منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة أزرق الميثيلين. | 58 |

| | | |
|---|---|---|
| الـشكل 14.IV | طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات أكسيد الحديد $Fe_xO_y$-M1، $Fe_xO_y$-M2 | 67 |
| الـشكل 15.IV | طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات أكسيد المنغنيز $Mn_xO_y$-M1، $Mn_xO_y$-M2 | 68 |
| الـشكل 16.IV | نمط حيود الاشعة السينية لعينة $Fe_xO_y$-M1 | 70 |
| الـشكل 17.IV | نمط حيود الاشعة السينية لعينة $Fe_xO_y$-M2 | 71 |
| الـشكل 18.IV | نمط حيود الاشعة السينية لعينة $Mn_xO_y$-M1 | 72 |
| الـشكل 19.IV | نمط حيود الاشعة السينية لعينة $Mn_xO_y$-M2 | 74 |
| الـشكل 20.IV | صور SEM لجسيمات أكسيد الحديد النانوية المحضرة، حيث تمثل الصور (a,b,c) العينة $Fe_xO_y$-M2 وتمثل الصورة (d) العينة $Fe_xO_y$-M1. | 76 |
| الـشكل 21.IV | صور SEM لجسيمات أكسيد المنغنيز النانوية المحضرة، حيث تمثل الصور (a,b) العينة $Mn_xO_y$-M1و (c,d) العينة $Fe_xO_y$-M2. | 78 |
| الـشكل 22.IV | أطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) لصبغة أزرق الميثيلين تحت التشعيع الشمسي باستعمال المحفزات (a) $Fe_xO_y$-M1، (b) $Mn_xO_y$-M1، (c) $Fe_xO_y$-M2 و(d) $Mn_xO_y$-M2. | 82 |
| الـشكل 23.IV | تطور كفاءة إزالة صبغة أزرق الميثيلين باستعمال العينات$Fe_xO_y$-M1 ، $Fe_xO_y$-M2، $Mn_xO_y$-M1، $Mn_xO_y$-M2مع زمن التشعيع. | 83 |
| الـشكل 24.IV | الآلية المقترحة لتحلل صبغة أزرق الميثيلين (MB) ومساراتها المحتملة أثناء عملية التحفيز الضوئي[22] . | 84 |
| الـشكل 25.IV | منحنيات نموذج الرتبة الأولى (PFO) للعينات $Fe_xO_y$-M1، $Fe_xO_y$-M2، $Mn_xO_y$-M1-M1، و$Mn_xO_y$-M2 . | 86 |

| | | |
|---|---|---|
| **الـشكل 26.IV** | منحنيات نموذج الرتبة الثانية (PSO) للعينات $Fe_xO_y$-M1، $Fe_xO_y$- $Mn_xO_y$-M1-M1، M2 و $Mn_xO_y$-M2 . | 86 |

# فاصل الاختصارات

| الرمز | تسمية بالانجليزية | تسمية بالعربية |
|---|---|---|
| NPs | Nanoparticles | الجسيمات النانوية |
| IUPAC | Internationl Union of Pure and Applied Chemistry | الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية |
| ROS | Reactive Oxygen Species | أنواع الأكسجين التفاعلية |
| AOP | Advanced Oxidation Processes | عمليات الأكسدة المتقدمة |
| $Fe_xO_y$-M1 | Iron oxide nanoparticles synthesized by Method 1 | أكسيد الحديد المحضر بالطريقة الأولى |
| $Fe_xO_y$-M2 | Iron oxide nanoparticles synthesized by Method 2 | أكسيد الحديد المحضر بالطريقة الثانية |
| $Mn_xO_y$-M1 | Manganese oxide nanoparticles synthesized by Method 1 | أكسيد المنغنيز المحضر بالطريقة الأولى |
| $Mn_xO_y$-M2 | Manganese oxide nanoparticles synthesized by Method 2 | أكسيد المنغنيز المحضر بالطريقة الثانية |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy | مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه |
| UV-VIS | Ultraviolet–Visible Spectrophotometer | مطياف الاشعة الفوق البنفسجية والمرئية |
| XRD | X-ray Diffraction | حيود الأشعة السينية |
| SEM | Scanning Electron Microscopy | تقنية المجهر الإلكتروني الماسح |
| MB | Methylene Blue | أزرق الميثيلين |

# الفهرس

| العنوان | الصفحة |
| --- | --- |
| شكر و تقدير | |
| إهداء | |
| ملخص | |
| Abstract | |
| قائمة الجداول | |
| قائمة الأشكال | |
| فاصل الاختصارات | |
| مقدمة | |
| الفصل الأول: الجسيمات النانوية والأكاسيد المعدنية | |
| 1.I تمهيد | 11 |
| 2.I المواد النانوية | 11 |
| 1.2.I لمحة تاريخية | 11 |
| 2.2.I تعريف المواد النانوية | 12 |
| 3.2.I تصنيف المواد النانوية | 12 |
| 3.I الجسيمات النانوية | 13 |
| 1.3.I تعريف الجسيمات النانوية | 13 |
| 2.3.I تصنيف الجسيمات النانوية | 14 |
| 3.3.I خصائص الجسيمات النانوية | 15 |

| | |
|---|---|
| 4.I الأكاسيد المعدنية النانوية | 16 |
| 1.4.I تعريف الاكاسيد المعدنية | 16 |
| 1.1.4.I أكسيد الحديد النانوي | 16 |
| 2.1.4.I أكسيد المنغنيز النانوي | 17 |
| 2.4.I خصائص الاكاسيد المعدنية | 17 |
| 3.4.I تطبيقات الاكاسيد المعدنية | 20 |
| 5.I طرق التصنيع التقليدية | 20 |
| 1.5.I الترسيب الكيميائي (Chemical precipitation) | 21 |
| 2.5.I التحضير الكيميائي الرطب (Wet chemical synthesis) | 21 |
| 4.5.I الطريقة المذيبة الحرارية (Solvothermal) | 21 |
| 5.5.I طريقة السول–جيل (Sol–gel) | 21 |
| 6.5.I الطرق الحرارية في الحالة الصلبة ( Solid-state pyrolytic methods) | 22 |
| 7.5.I التحلل الحراري (Thermal decomposition) | 22 |
| 8.5.I التحضير بمساعدة الموجات الميكروية ( Microwave-assisted synthesis) | 22 |
| 6.I التصنيع الأخضر للأكاسيد | 22 |
| مراجع الفصل الأول | 24 |
| الفصل الثاني: عموميات حول التحفيز الضوئي | |
| 1.IIتمهيد | 28 |

| | |
|---|---|
| 2.II التحفيز الضوئي | 28 |
| 1.2.II تعريف التحفيز الضوئي | 28 |
| 3.II التطور التاريخي للتحفيز الضوئي | 29 |
| 4.II أنواع التحفيز الضوئي | 31 |
| 1.4.II التحفيز الضوئي المتجانس | 31 |
| 2.4.II التحفيز الضوئي غير المتجانس | 32 |
| 5.II مبدأ التحفيز الضوئي | 32 |
| 6.II آليات التحفيز الضوئي | 32 |
| 7.II العوامل المؤثرة في عملية التحلل الضوئي التحفيزي | 35 |
| 1.7.II التركيز الابتدائي للملوثات | 35 |
| 2.7.II جرعة المحفز | 36 |
| 3.7.II زمن الاشعاع | 36 |
| 4.7.II درجة حرارة التفاعل | 37 |
| 8.II المحفزات الضوئية | 37 |
| 1.8.II تعريف المحفزات الضوئية | 37 |
| 9.II أنواع الأكسجين التفاعلية | 38 |
| 10.II عمليات الأكسدة المتقدمة | 38 |
| مراجع الفصل الثاني | 40 |
| الجزء العملي | |
| الفصل الثالث: المواد، الأجهزة والمنهجية التجريبية | |
| 1.III المنهجية التجريبية | 46 |
| 1.1.III المواد و الأدوات | 46 |

| | |
|---|---|
| 2.III نبذة عن شجرة الزيتون | 48 |
| 3.III تحضير المادة الخام | 49 |
| 4.III تحضير أكاسيد المعادن | 50 |
| 1.4.III التحضير بالطريقة الأولى | 50 |
| 1.1.4.III تحضير جسيمات أكسيد الحديد بواسطة مسحوق أوراق الزيتون | 50 |
| 2.1.4.III تحضير جسيمات أكسيد المنغنيز بواسطة مسحوق أوراق الزيتون | 51 |
| 2.4.III التحضير بالطريقة الثانية | 51 |
| 1.2.4.III تحضير جسيمات أكسيد الحديد والمنغنيز بواسطة مستخلص أوراق | 51 |
| 1.1.2.4.III تحضير جسيمات أكسيد الحديد | 52 |
| 2.1.2.4.III تحضير جسيمات أكسيد المنغنيز | 53 |
| 5.III دراسة الخصائص | 54 |
| 1.5.III مردود التصنيع Yield (%) | 54 |
| 2.5.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) | 54 |
| 3.5.III حيود الأشعة السينية (XRD) | 55 |
| 5.5.III المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) | 56 |
| 6.5.III مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV-Vis) | 56 |
| 6.III تطبيق نظام التحفيز الضوئي | 56 |
| 1.6.III اختيار الصبغة النموذجية المناسبة للدراسة وتقييم قابليتها للإزالة | 56 |

| | |
|---|---|
| 2.6.III تحضير المحاليل القياسية لصبغة أزرق الميثيلين وتحديد الطول الموجي الأقصى (λmax) المستعمل في الدراسة التحفيزية الضوئية | 58 |
| 3.6.III إجراء التجربة التحفيزية الضوئية | 59 |
| 4.6.III متابعة التحلل الضوئي باستخدام مطيافية UV-Vis الماسح | 59 |
| 5.6.III حساب كفاءة التحلل الضوئي | 60 |
| 6.6.III دراسة الحركية | 61 |
| مراجع الفصل الثالث | 63 |
| الفصل الرابع النتائج والمناقشة | |
| 1.IV دراسة الخصائص الفزيوكيميائية لأكاسيد المعادن | 67 |
| 1.1.IV حساب مردود التصنيع | 67 |
| 2.1.IVالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR | 67 |
| 3.1.IV توصيف الاكاسيد المحضرة بجهاز حيود الأشعة السينية XRD | 70 |
| 1.3.1.IV جسيمات أكسيد الحديد المحضرة بالطريقة الأولى | 70 |
| 2.3.1.IV جسيمات أكسيد المنغنيز المحضرة بالطريقة الأولى | 71 |
| 3.3.1.IV جسيمات أكسيد الحديد المحضرة بالطريقة الثانية | 72 |
| 4.3.1.IV جسيمات أكسيد المنغنيز المحضرة بالطريقة الثانية | 74 |
| 4.1.IV تحليل نتائج SEM | 75 |
| 1.4.1.IV عينات أكسيد الحديد | 75 |
| 2.4.1.IV عينات أكسيد المنغنيز | 77 |
| 5.1.IV نتائج UV-Vis | 80 |

| | |
|---|---|
| 6.1.IV كفاءة التحلل | 82 |
| 7.1.IV آلية سلوك التحلل الضوئي | 84 |
| 8.1.IV دراسة الحركية | 86 |
| مراجع الفصل الرابع | 88 |
| الخاتمة | 92 |
| الملاحق | 95 |

# مقدّمة

يُعد الماء موردًا أساسيًا لاستمرار الحياة، ولذلك فإن الحفاظ على نقاوته وخلوّه من الملوثات يُمثل أحد أهم التحديات البيئية المعاصرة[1]. وقد أدى التزايد المستمر في عدد السكان، خاصة في المناطق الحضرية، إلى ارتفاع الطلب على المياه العذبة، مما زاد من الأعباء الملقاة على عاتق محطات معالجة المياه لضمان توفير مياه آمنة وصالحة للاستهلاك. وفي الوقت ذاته، تواجه محطات معالجة مياه الصرف الصحي تحديات متزايدة نتيجة ارتفاع تراكيز الملوثات وتعقد تراكيبها الكيميائية، الأمر الذي يحدّ من كفاءة عمليات المعالجة التقليدي[4] ,[3], [2].

ومن بين هذه الملوثات، تحظى الملوثات العضوية باهتمام خاص نظرًا لما تسببه من آثار بيئية وصحية خطيرة، وتشمل الفينولات[5]، والمبيدات الحشرية[6]، والمستحضرات الصيدلانية[7]، والأصباغ[8]. وتعود خطورة هذه المركبات إلى سميتها وقدرتها على الاستمرار في البيئة لفترات طويلة، مما يشكل تهديدًا لصحة الإنسان والكائنات المائية على حد سواء[9].

صبغة أزرق الميثيلين تُعدّ من الأصبغة الصناعية واسعة الاستخدام، حيث تُستعمل بكميات كبيرة كمادة ملوّنة في صناعات الورق، والصوف، والحرير، والقطن[10]. كما تُستخدم على نطاق واسع في صناعات الأغذية، ومستحضرات التجميل، والصناعات الدوائية[11]. على الرغم من بعض استخداماته العلاجية، فإن أزرق الميثيلين يكون آمنًا فقط عند استعماله وفق الجرعات والتعليمات الطبية الموصوفة[12]. إلا أن تصريف مياه الصرف المحتوية على أزرق الميثيلين يُشكل خطرًا بيئيًا وصحيًا، إذ قد يسبب التعرض له اضطرابات صحية وتأثيرات سامة متعددة.[13]. ولمعالجة تلوث المياه، تُستخدم عدة تقنيات لإزالة الملوثات، من أبرزها التحليل الكهربائي الغشائي[14]، والترشيح الغشائي[15]، والترسيب[16]، والامتزاز[17]، والاختزال الكهروكيميائي[18]، وإزالة الأيونات كهربائيًا [19].ومع ذلك، فإن هذه التقنيات تواجه بعض القيود، إذ تتطلب استهلاكًا مرتفعًا للطاقة في العديد

من الحالات. يعد التحفيز الضوئي من التقنيات الواعدة لمعالجة مياه الصرف بفضل بساطة تطبيقه وتوافقه مع مبادئ الكيمياء الخضراء، حيث يساهم في تفكيك الملوثات العضوية وتحويلها إلى نواتج أقل ضررا[21] ,[20].

برزت عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) خلال السنوات الأخيرة كإحدى التقنيات الفعالة لتنقية المياه ومعالجة الملوثات العضوية المعقدة، وتنقسم هذه العمليات إلى التحفيز المتجانس والتحفيز غير المتجانس، وقد أظهر الأخير كفاءة عالية في تحلل طيف واسع من المواد الخطرة وإزالتها من الأوساط المائية[22]. يُعد التحفيز الضوئي غير المتجانس من أكثر التقنيات الحديثة استخدامًا في إزالة الأصباغ الملوثة[23]. تعتمد عملية التحفيز الضوئي على الإشعاع الضوئي لتوليد أنواع نشطة قادرة على تفكيك الملوثات العضوية، وتُعد الطاقة الشمسية مصدرًا متجددًا لهذه العملية، إذ تستقبل الأرض سنويًا نحو $5 \times 10^{22}$ جول من الطاقة الشمسية[24]. ولا يقتصر أداء عملية التحفيز الضوئي على مصدر الإشعاع فحسب، بل يتأثر أيضًا بخصائص مادة المحفز الضوئي وتصميم المفاعلات الضوئية المستخدمة، حيث تُعد هذه العوامل من المحددات الأساسية لكفاءة إزالة الملوثات وتحسين فعالية المعالجة[26] ,[25].

تعتمد عملية التحفيز الضوئي على المحفزات الضوئية ، نظرا لقدرتها على تفكيك الملوثات العضوية وتحويلها إلى نواتج غير ضارة تحت الظروف المحيطة[27]. وقد حظيت المواد النانوية المركبة (NCs)باهتمام كبير، خاصة أكاسيد المعادن، بسبب خصائصها المحسّنة ونشاطها التحفيزي المرتفع[28]. وفي السنوات الأخيرة، برزت الجسيمات النانوية لأكاسيد الحديد، وخصوصًا جسيمات المغنيتيت $Fe_3O_4$ NPs ، كمواد واعدة في إزالة الملوثات العضوية وغير العضوية والتطبيقات البيئية[29]، وذلك بفضل صغر حجمها، وانخفاض سميتها، وتوافقها الحيوي، وخصائصها

المغناطيسية العالية. ومن جهة أخرى، تُعدّ أكاسيد المنغنيز (MnOx) من المحفزات غير المتجانسة الفعالة في عمليات الأكسدة المتقدمة، بفضل خصائصها التأكسدية وصداقتها للبيئة، كما تتميز بتعدد حالات الأكسدة والأطوار البلورية مثل $Mn_3O_4$[30]. ويمكن تحضير أكاسيد المعادن بطرق كيميائية أو بيولوجية، وتُعدّ الطرق البيولوجية المعتمدة على النباتات أكثر صداقةً للبيئة مقارنةً بالطرق الكيميائية التقليدية [32] ,[31]، ضمن ما يُعرف بالكيمياء الخضراء التي تسهم في تقليل استهلاك الطاقة والمواد السامة[33]. على الرغم من التقدم في مجال التخليق الأخضر للجسيمات النانوية، لا تزال الدراسات المقارنة حول تأثير طريقة التحضير النباتي على خصائصها البنيوية والمورفولوجية وأدائها في التحفيز الضوئي محدودة[34].

لسد هذه الفجوة البحثية، تم تحضير جسيمات نانوية من أكسيد الحديد وأكسيد المنغنيز باستخدام مستخلص ومسحوق أوراق الزيتون، بهدف دراسة تأثير طريقة التحضير على خصائصها البنيوية والمورفولوجية وكفاءتها في التحفيز الضوئي لتحلل صبغة أزرق الميثيلين.

بناءً على ما سبق، سعت هذه الدراسة إلى معالجة مجموعة من الإشكاليات العلمية، من أبرزها:

1. ما مدى تأثير طريقة التخليق الأخضر على الخصائص البنيوية والفيزيائية لجسيمات $Fe_3O_4$ NPs و$Mn_3O_4$ NPs، مثل الحجم البلوري، التبلور، الشكل المورفولوجي وعلى الكفاءة التحفيزية الضوئية لجسيمات $Fe_3O_4$ NPs و$Mn_3O_4$ NPs في تحلل صبغة أزرق الميثيلين تحت التشعيع الضوئي؟
2. أي من الجسيمات النانوية المحضرة بطريقة خضراء، $Fe_3O_4$ NPs أم $Mn_3O_4$ NPs، يُظهر نشاطًا تحفيزيًا أعلى في إزالة الملوثات العضوية؟3

**3.** . إلى أي مدى يؤثر اختلاف طريقة التحضير على دور المركبات النباتية الفعالة في التحكم في الخصائص البنيوية والمورفولوجية للجسيمات النانوية؟

ومن أجل الإحاطة بمختلف جوانب الموضوع والإجابة عن التساؤلات البحثية المطروحة، قُسمت هذه المذكرة إلى أربعة فصول رئيسية:

الفصل الأول: الجسيمات النانوية والأكاسيد المعدنية.

الفصل الثاني: عموميات حول التحفيز الضوئي.

الفصل الثالث: المواد، الأجهزة والمنهجية التجريبية.

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة.

## مراجع المقدمة العامة

[1] P. G. Whitehead *et al.*, “Modelling microplastics in the river thames: sources, sinks and policy implications,” *Water*, vol. 13, no. 6, p. 861, 2021.

[2] L. Xiao, J. Liu, and J. Ge, “Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries,” *Agricultural Water Management*, vol. 243, p. 106417, 2021.

[3] L. Zhang *et al.*, “Denitrification mechanism and artificial neural networks modeling for low-pollution water purification using a denitrification biological filter process,” *Separation and Purification Technology*, vol. 257, p. 117918, 2021.

[4] S. Mashuri *et al.*, “Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society. Catalysts 10 (11): 1–29,” 2020.

[5] X. Cao, K. Wang, and X. Feng, “Removal of phenolic contaminants from water by pervaporation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 623, p. 119043, 2021.

[6] Y. Liu *et al.*, “Effects of electrolyzed water treatment on pesticide removal and texture quality in fresh-cut cabbage, broccoli, and color pepper,” *Food Chemistry*, vol. 353, p. 129408, 2021.

[7] A. L. Camargo-Perea, E. A. Serna-Galvis, J. Lee, and R. A. Torres-Palma, “Understanding the effects of mineral water matrix on degradation of several pharmaceuticals by ultrasound: Influence of chemical structure and

concentration of the pollutants," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 73, p. 105500, 2021.

[8] I. Ibrahim *et al.*, "Surfactant effects on the synthesis of redox bifunctional V2O5 Photocatalysts," *Materials*, vol. 13, no. 20, p. 4665, 2020.

[9] A. Enesca, "The influence of photocatalytic reactors design and operating parameters on the wastewater organic pollutants removal—a mini-review," *Catalysts*, vol. 11, no. 5, p. 556, 2021.

[10] M. Khodaie, N. Ghasemi, B. Moradi, and M. Rahimi, "Removal of methylene blue from wastewater by adsorption onto ZnCl2 activated corn husk carbon equilibrium studies," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, no. 1, p. 383985, 2013.

[11] S. Dardouri and J. Sghaier, "Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, no. 4, pp. 1037–1043, 2017.

[12] J. Prashant, R. Ginimuge, and S. Jyothi, "Methylene blue: revisited," *Anaesthesiol. Clin. Pharmacol*, vol. 26, pp. 517–520, 2010.

[13] R. Ahmad and R. Kumar, "Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste," *Journal of environmental management*, vol. 91, no. 4, pp. 1032–1038, 2010.

[14] M. A. Zazouli and L. R. Kalankesh, "Removal of precursors and disinfection by-products (DBPs) by membrane filtration from water; a review," *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 15, no. 1, p. 25, 2017.

[15] E. Matei, A. Predescu, and E. Vasile, "Properties of magnetic iron oxides used as materials for wastewater treatment," presented at the Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2011, p. 012022.

[16] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, and M. Ansarpour, “Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review,” *ChemBioEng Reviews*, vol. 4, no. 1, pp. 37–59, 2017.

[17] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 209, pp. 172–184, 2014.

[18] E. Mousset and K. Doudrick, “A review of electrochemical reduction processes to treat oxidized contaminants in water,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 22, pp. 221–227, 2020.

[19] Ö. Arar, Ü. Yüksel, N. Kabay, and M. Yüksel, “Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review,” *Desalination*, vol. 342, pp. 16–22, 2014.

[20] Z. Li, X. Meng, and Z. Zhang, “Fabrication of surface hydroxyl modified gC 3 N 4 with enhanced photocatalytic oxidation activity,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, no. 15, pp. 3979–3993, 2019.

[21] Z. Li, X. Meng, and Z. Zhang, “Fewer-layer BN nanosheets-deposited on Bi2MoO6 microspheres with enhanced visible light-driven photocatalytic activity,” *Applied Surface Science*, vol. 483, pp. 572–580, 2019.

[22] K. M. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review,” *Applied Water Science*, vol. 7, no. 4, pp. 1569–1578, 2017.

[23] B. Viswanathan, “Photocatalytic degradation of dyes: an overview. Curr Catal 7: 99–121,” 2017.

[24] K. Tong, L. Yang, X. Du, and Y. Yang, “Review of modeling and simulation strategies for unstructured packing bed photoreactors with CFD method,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 131, p. 109986, 2020.

[25] S. Fatima, S. I. Ali, M. Z. Iqbal, and S. Rizwan, “Congo red dye degradation by graphene nanoplatelets/doped bismuth ferrite nanoparticle hybrid catalysts under dark and light conditions,” *Catalysts*, vol. 10, no. 4, p. 367, 2020.

[26] W. Zhao *et al.*, “Facile construction of all-solid-state Z-scheme g-C3N4/TiO2 thin film for the efficient visible-light degradation of organic pollutant,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, p. 600, 2020.

[27] S. B. Atla *et al.*, “Fabrication of Fe3O4/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 216, pp. 380–386, 2018.

[28] W. Liu *et al.*, “Treatment of CrVI-containing Mg (OH) 2 nanowaste,” *Angewandte Chemie*, vol. 120, no. 30, pp. 5701–5704, 2008.

[29] S. Fatima, S. I. Ali, M. Z. Iqbal, and S. Rizwan, “Congo red dye degradation by graphene nanoplatelets/doped bismuth ferrite nanoparticle hybrid catalysts under dark and light conditions,” *Catalysts*, vol. 10, no. 4, p. 367, 2020.

[30] P. Wang *et al.*, “Manganese oxide catalytic materials for degradation of organic pollutants in advanced oxidation processes: A review,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 66, p. 106048, 2024.

[31] D. Kulkarni *et al.*, “Biofabrication of nanoparticles: sources, synthesis, and biomedical applications,” *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 11, p. 1159193, 2023.

[32] S. M. Mustafa, A. A. Barzinjy, A. H. Hamad, and S. M. Hamad, “Green synthesis of Ni doped ZnO nanoparticles using dandelion leaf extract and its solar cell applications,” *Ceramics International*, vol. 48, no. 19, pp. 29257–29266, 2022.

[33] R. Saxena *et al.*, “A review on green synthesis of nanoparticles toward sustainable environment,” *Sustainable Chemistry for Climate Action*, vol. 6, p. 100071, 2025.

[34] D. H. Hanna *et al.*, “Plant-derived nanoparticles: Green synthesis, factors, and bioactivities,” *Next Materials*, vol. 9, p. 101275, 2025.

# الجزء النظري

# الفصل الأوّل

## الجسيمات النانوية والأكاسيد المعدنية

## 1. I تمهيد

تمثل الجسيمات النانوية (**NPs**) تطورًا بارزًا في علم المواد، إذ ساهمت بشكل كبير في إحداث تقدم ملحوظ في مجالات متعددة مثل الطب، والإلكترونيات، ومعالجة البيئة. كما شهد استخدامها توسعًا واسعًا في المنتجات التجارية والتطبيقات الصناعية، وذلك بفضل خصائصها الفريدة التي تمنحها قدرة عالية على التكيف مع مختلف الاستخدامات العلمية والتكنولوجية[1].

من بين هذه الجسيمات، تحظى الأكاسيد المعدنية النانوية باهتمام واسع بفضل نشاطها التفاعلي العالي، واستقرارها الكيميائي الجيد، وتنوع تطبيقاتها في مجالات مثل معالجة المياه، والتحفيز الضوئي، والتطبيقات البيئية والطبية. كما يركز التوجه الحديث على التخليق الأخضر لهذه الأكاسيد المعدنية، بهدف الحد من الآثار البيئية السلبية والاعتماد على مواد طبيعية صديقة للبيئة في عمليات التحضير[2].

## 2.I المواد النانوية

### 1.2.I لمحة تاريخية

تم استخدام المواد النانوية ومشتقاتها منذ عصور ما قبل التاريخ، ومع التقدم الكبير في تقنيات توصيف المواد النانوية أصبح من الممكن فهم خصائصها ودراسة أصولها في أنظمة الأرض وتقييم تأثيراتها على البيئة وصحة الإنسان[3].

وعلى الرغم من أن الجسيمات النانوية (**NPs**) دُرست منذ قرون، فإن مفهوم تكنولوجيا النانو برز سنة 1959 عندما طرح الفيزيائي Richard Feynman فكرة التحكم في المادة على المستوى الذري والجزيئي، والتي شكلت الأساس النظري لهذا المجال[4].

لاحقًا، تم تعميم مصطلح تكنولوجيا النانو من قبل البروفيسور Norio Taniguchi الذي عرّفه بمعالجة المواد وفصلها وتدعيمها على مستوى الذرات والجزيئات، مما ساهم في ترسيخ المفهوم العلمي لهذا المجال. كما شهدت ثمانينيات القرن الماضي تطورًا كبيرًا بفضل ظهور تقنيات التحليل النانوية، إضافة إلى اكتشاف النقاط الكمومية و الفوليرينات، وهو ما أدى إلى تسارع الأبحاث وظهور مفاهيم علمية حديثة في تكنولوجيا النانو[5].

### 2.2.I تعريف المواد النانوية

يُقصد بالمادة النانوية مادة طبيعية أو عرضية أو مُصنَّعة تتكون من جسيمات صلبة منفردة أو متجمعة، بحيث يكون 50% أو أكثر من هذه الجسيمات في مجال حجمي يتراوح بين 1 و100 نانومتر في بُعد واحد على الأقل، أو تمتلك أشكالا ممدودة أو صفيحية ضمن هذا المقياس[6].

### 3.2.I تصنيف المواد النانوية

تصنّف المواد النانوية إلى أربعة أنواع بناءً على أبعادها الحجمية D0، 1D، 2D، و3D.

#### 1.3.2.I المواد النانوية صفرية الأبعاد (D0)

تتميز بأن جميع أبعادها الثلاثة (x، y، z) تقع ضمن النطاق النانوي (أقل من 10 نانومتر). أمثلة على ذلك النقاط الكمومية، الفوليرينات، والجسيمات النانوية. هذه المواد قد تكون متبلورة أو غير متبلورة، ومعدنية أو خزفية.

#### 2.3.2.I المواد النانوية أحادية الأبعاد (D1)

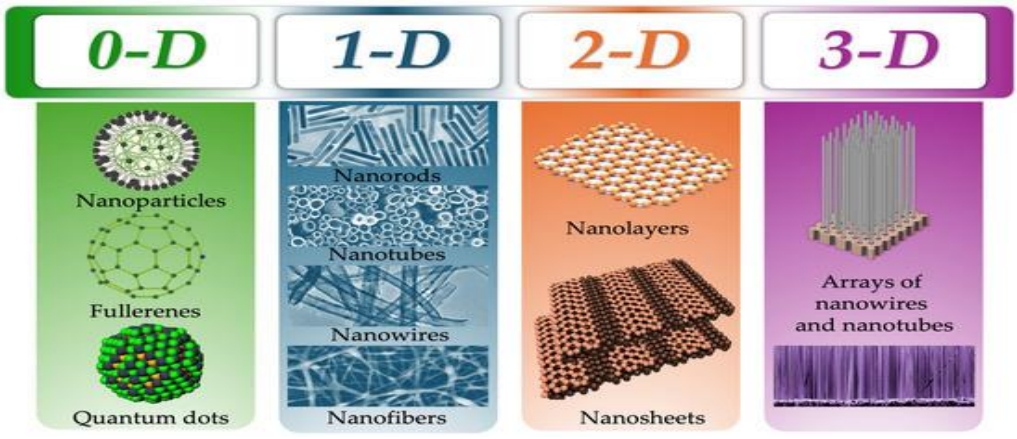
لها بعد واحد خارج النطاق النانوي، وبعدين ضمنه. من أمثلتها الألياف النانوية، الأنابيب النانوية، والأسلاك النانوية. يمكن أن تكون هذه المواد نقية أو ملوثة، متبلورة أو غير متبلورة، ومصنوعة من مواد معدنية، خزفية، أو بوليمرية.

### I.3.2.2 المواد النانوية ثنائية الأبعاد (D2)

تكون على شكل صفائح حيث بعدان أكبر من النطاق النانوي وبعد واحد فقط ضمنه (بين 1 و100 نانومتر). من أمثلتها الطلاءات الرقيقة، الصفائح النانوية، والطبقات متعددة الطبقات. قد تكون مصنوعة من تراكيب كيميائية مختلفة، ومتبلورة أو غير متبلورة، ومعدنية أو بوليمرية.

### I.4.3.2 المواد النانوية ثلاثية الأبعاد (D3)

جميع أبعادها أكبر من النطاق النانوي (>100 نانومتر)، لكنها تحتوي في تركيبها على كتل أو عناصر نانوية (D0، 1D، 2D) متجمعة معاً. تشمل أمثلة مثل تشتت الجسيمات النانوية، الأغشية الرقيقة المسامية، الغرويات، وحزم الأسلاك النانوية[7].



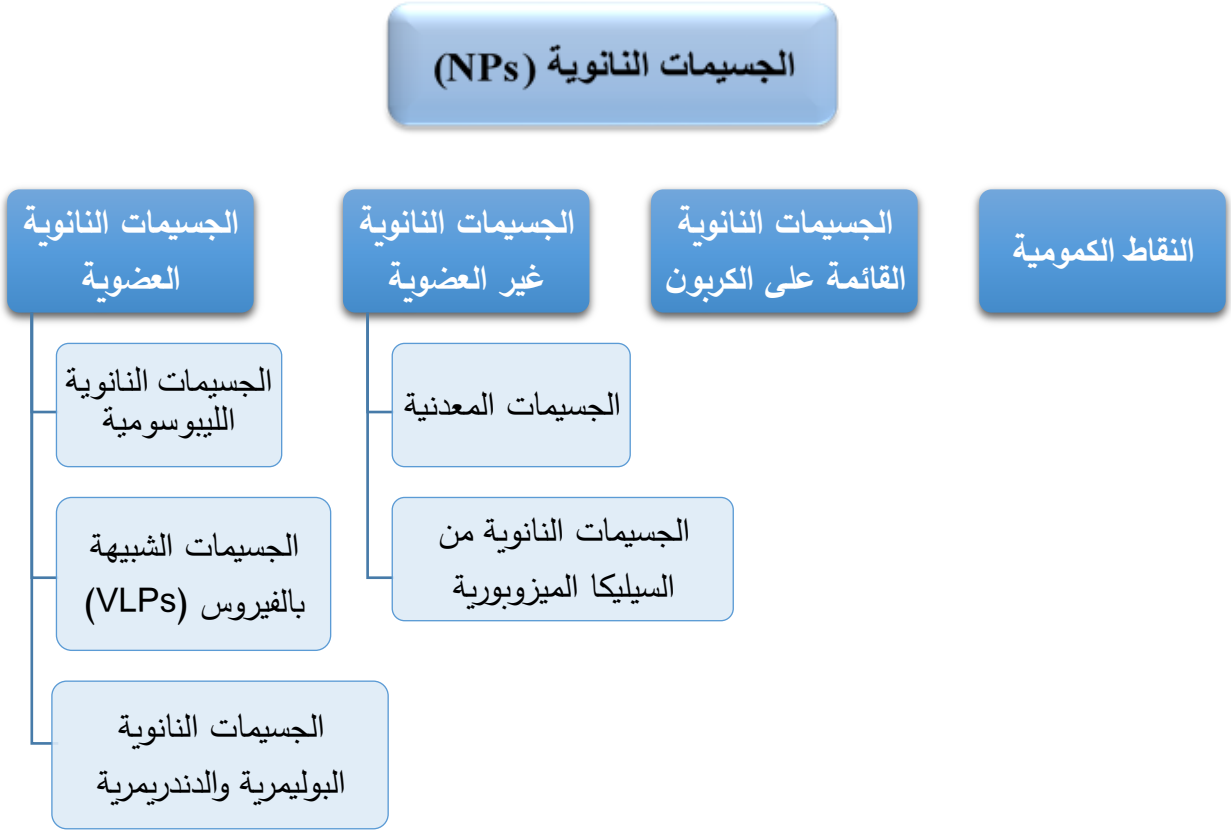

**الشكل(I.1):** تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها[8].

## 3.I الجسيمات النانوية

### 1.3.I تعريف الجسيمات النانوية

تُعرَّف الجسيمات النانوية بأنها جسيمات متناهية الصغر يتراوح حجمها عادة بين 1 و100 نانومتر. وعند هذا المقياس، تكتسب المواد خصائص فيزيائية وكيميائية وبيولوجية مميزة تختلف بشكل ملحوظ عن خصائصها في حالتها التقليدية، نتيجة التأثيرات الكمية وارتفاع نسبة مساحة السطح إلى الحجم. وقد جعلت هذه الخصائص الفريدة الجسيمات النانوية محط اهتمام واسع في مختلف المجالات والتخصصات العلمية[9].

### 2.3.I تصنيف الجسيمات النانوية



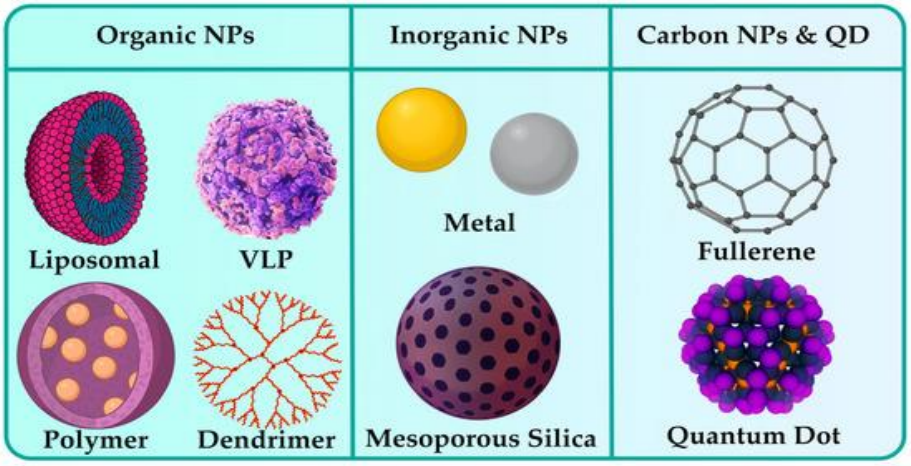

**الشكل(I2.):** تصنيف الجسيمات النانوية.

**1.2.3.I الجسيمات النانوية العضوية:** تمثل الجسيمات النانوية العضوية جسيمات تتكون أساسًا من مركبات عضوية مثل الكربوهيدرات والهياكل البروتينية المتنوعة.

**2.2.3.I الجسيمات النانوية غير العضوية:** تُعرَّف الجسيمات النانوية غير العضوية بأنها مواد لا تحتوي على الكربون في تركيبها ويشمل ذلك الجسيمات النانوية للمعادن النبيلة المنتشرة على نطاق واسع.

**3.2.3.I الجسيمات النانوية القائمة على الكربون:** جسيمات الكربون النانوية هي جسيمات مكونة بالكامل من ذرات الكربون، وتشمل أشكالًا مهمة مثل الفوليرينات(Fullerenes) .

**4.2.3.I النقاط الكمومية:** النقاط الكمومية هي جسيمات نانوية صغيرة جدًا تمتلك خصائص بصرية




**الشكل(I3.):** تصنيف الجسيمات النانوية.

وإلكترونية فريدة، تُستخدم في التشخيص الطبي، العلاج، وتوصيل الأدوية[8].

**3.3.I خصائص الجسيمات النانوية**

تتميز الجسيمات النانوية بمجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة التي تختلف عن المواد التقليدية مما يجعلها ذات أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات العلمية والصناعية.

ومن أهم هذه الخصائص ما يلي:

- حظيت الجسيمات النانوية باهتمام واسع بسبب صغر حجمها ومساحة سطحها الكبيرة[10].
- تتميز الجسيمات النانوية بخصائص ميكانيكية محسّنة مقارنة بالجسيمات الميكرونية، حيث تُظهر قوة وصلابة ومرونة أعلى نتيجة صغر حجمها وتأثيرات السطح، مما يزيد من قدرتها على مقاومة الأحمال والعوامل البيئية المختلفة[11].
- تتميز بخصائص حرارية خاصة مثل ارتفاع التوصيل الحراري وانخفاض درجة الانصهار المرتبط بصغر حجم الجسيمات.
- تظهر سلوكًا مغناطيسيًا مميزًا، مثل البارامغناطيسية الفائقة، والذي يعتمد على الحجم والشكل والتركيب البنيوي.
- تمتلك خصائص بصرية وإلكترونية فريدة ناتجة عن الحصر الكمي والرنين البلازموني السطحي، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الإلكترونية والضوئية.
- تتميز بنشاط تحفيزي مرتفع يزداد مع تقليل حجم الجسيمات وتحسين تركيبها ودعامتها، وهو ما يعزز استخدامها في التحفيز والتفاعلات الكيميائية[8].

## 4.I الأكاسيد المعدنية النانوية

### 1.4.I تعريف الاكاسيد المعدنية

الأكاسيد المعدنية النانوية هي جسيمات نانوية ناتجة عن اتحاد معدن مع الأكسجين، وتتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة مقارنة بالمواد التقليدية، مثل الاستقرار العالي، وإمكانية التحكم في الحجم والشكل، وتعدد تطبيقاتها في المجالات الطبية و البيئية[10].

### 1.1.4.I أكسيد الحديد النانوي

تُعد أكاسيد الحديد من المركبات المنتشرة على نطاق واسع في الطبيعة نتيجة وفرة الحديد والأكسجين والهيدروجين في القشرة الأرضية، حيث تتشكل طبيعيًا من تجوية الصخور المحتوية على الحديد، وتوجد في عدة أشكال بلورية مثل الهيماتيت ($\alpha$-$Fe_2O_3$) والماغهيميت ($\gamma$-$Fe_2O_3$) والمغنيتيت ($Fe_3O_4$)، وتمتلك خصائص فيزيائية ومغناطيسية متنوعة تجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الصناعية والبيئية والطبية، كما يمكن أن توجد في صورة جسيمات نانوية ذات مساحة سطح عالية وخصائص مغناطيسية مميزة[12].

### 2.1.4.I أكسيد المنغنيز النانوي

أكسيد المنغنيز (MnOx) هو أكسيد معدني يوجد في عدة حالات أكسدة مثل MnO، $MnO_2$، $Mn_2O_3$، و$Mn_3O_4$[13], [14]، ويُستخدم في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل تخزين الطاقة، والتحفيز، ومعالجة التربة، والزراعة المستدامة، نظراً لخصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة[13]، وقد أثبتت هذه الجسيمات قدرتها على إزالة الملوثات البيئية وامتزاز المعادن الثقيلة[15].

## 2.4.I خصائص الاكاسيد المعدنية

### 1.2.4.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية

تتميز أكاسيد المعادن (MOs) بتنوع واسع في خصائصها الإلكترونية، إذ تتراوح من مواد عازلة إلى مواد معدنية وحتى مواد فائقة التوصيل، مما يمنحها أهمية علمية وتطبيقية كبيرة في مجالات مثل الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية، والمواد ذات المقاومة المغناطيسية، والمواد الكهروضغطية، والمواد الكهروضوئية الحديدية.

تُعد أكاسيد المعادن والمواد غير المتجانسة المبنية عليها فئة مهمة من المركبات نظرًا لخصائصها مثل الشفافية البصرية، والاستقرار الكيميائي، والصلابة الميكانيكية، وانخفاض التكلفة، إضافة إلى بنيتها البلورية المنتظمة وخصائصها السطحية المميزة، مما يجعلها أشباه موصلات فعالة في العديد من التطبيقات.

كما يمكن تحسين خصائصها الفيزيائية والإلكترونية من خلال تعديل فجوة الطاقة عبر التشويب أو تكوين المتراكبات النانوية، مما يعزز امتصاص الضوء في المجال المرئي ويوسّع نطاق استخدامها في الأجهزة الإلكترونية والضوئية الحديثة.

### 2.2.4.I الخصائص المغناطيسية

ترتبط الخصائص المغناطيسية لأكاسيد المعادن بوجود أيونات فلزية ذات غلاف d غير ممتلئ جزئيًا مثل الحديد والمنغنيز والكوبالت والنيكل والنحاس، حيث يؤدي توزيع هذه الأيونات داخل البنية البلورية إلى ظهور سلوكيات مغناطيسية مختلفة. ويُعد معدن المغنيتيت ($Fe_3O_4$) من أوائل المواد المغناطيسية المعروفة، إذ يمتلك بنية سبينل عكسي تؤدي إلى مغناطيسية حديدية مضادة نتيجة تفاعل أيونات $Fe^{2+}$ و$Fe^{3+}$ في المواقع البلورية المختلفة.

تتأثر الخصائص المغناطيسية بعوامل مثل تفاعلات التبادل والمجال البلوري ودوران الإلكترونات، مما يؤدي إلى ظهور أنماط مغناطيسية متعددة مثل المغناطيسية الحديدية والمضادة والحديدية المضادة.

وفي المواد النانوية تختلف هذه الخصائص عن المواد الضخمة نتيجة تأثير الحجم وزيادة مساحة السطح، حيث يظهر نموذج النواة–الغلاف وتفاعل الانحياز التبادلي.

### I.4.2.3 الخصائص الإلكترونية

تلعب البنية الإلكترونية لأكاسيد المعادن دورًا أساسيًا في تحديد سلوكها، حيث يمكن أن تكون عوازل أو أشباه موصلات أو مواد معدنية أو فائقة التوصيل. وتعتمد هذه الخصائص على توزيع الإلكترونات في المدارات d وفجوة الطاقة بين نطاقي التكافؤ والتوصيل.

يمكن تعديل البنية الإلكترونية من خلال التشويب أو الإجهاد البلوري أو هندسة العيوب، مما يؤدي إلى تغيير نوع حوامل الشحنة (p أو n) وتحسين الخصائص الكهربائية والبصرية والمغناطيسية، وبالتالي توسيع تطبيقاتها في الأجهزة الإلكترونية والضوئية.

### I.4.2.4 الخصائص البصرية

تعتمد الخصائص البصرية لأكاسيد المعادن بشكل رئيسي على فجوة الطاقة، حيث تُظهر المواد ذات الفجوة الكبيرة سلوكًا عازلًا بينما تعمل المواد ذات الفجوة الأقل من 3.5 إلكترون فولت كأشباه موصلات تمتص الضوء في المجال فوق البنفسجي والمرئي.

كما يمكن تعديل فجوة الطاقة عبر التشويب أو إدخال العيوب البلورية، مما يؤثر على لون المادة وامتصاصها الضوئي، مثل أكسيد الحديد الذي يظهر لونًا قويًا بسبب فجوة طاقته الصغيرة، وأكسيد الزنك الذي يكون شبه شفاف نتيجة فجوة طاقته الكبيرة.

### I.4.2.5 الخصائص التحفيزية

تُعد أكاسيد المعادن من أهم المواد الحفازة في العمليات الصناعية والتطبيقات البيئية نظرًا لنشاطها العالي واستقرارها الكيميائي، حيث تُستخدم في تفاعلات الأكسدة والاختزال والتحفيز الحمضي والقاعدي والتحفيز الضوئي وإزالة الملوثات وتحويل الكتلة الحيوية.

تشمل الأكاسيد الشائعة المستخدمة كحفازات ZnO وCuO وTiO₂ وAl₂O₃ إضافة إلى الأكاسيد المعقدة مثل البيروفسكايت، وتعتمد كفاءة الحفاز على النشاط التحفيزي والانتقائية ومقاومة التعطيل وقابلية التجديد. كما يمكن استخدام الأكاسيد كمواد حاملة للطور النشط، حيث تؤثر التفاعلات بين الحامل والمعدن على الأداء التحفيزي من خلال تحسين التوصيل الإلكتروني والحراري وزيادة المواقع النشطة[16].

### 3.4.I تطبيقات الاكاسيد المعدنية

**تخزين الطاقة**
- البطاريات ، المكثفات الفائقة .

**الإلكترونيات الضوئية**
- الخلايا الكهروضوئية ، الخلايا الشمسية ، الصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LED) .

**إنتاج الطاقة**
- المواد الحرارية الكهربائية ، المواد الكهروضغطية ، الخلايا الشمسية ، خلايا الوقود .

**المعالجة البيئية**
- التحفيز الضوئي ، التحفيز الكهروضغطي .

**السيراميك**
- المكثفات ، المستشعرات الكهروضغطية ، هوائيات الرنين العازلي .

**التطبيقات البيولوجية**
- التحليل الحيوي ، الوسم الحيوي ، التصوير الحيوي ، مضاد للمكروبات .

**الشكل(I4.):** تطبيقات الأكاسيد المعدنية مع الأمثلة[16].

## 5.I طرق التصنيع التقليدية

تعتمد طرق التصنيع التقليدية لأكاسيد المعادن النانوية على مجموعة من الأساليب الفيزيائية والكيميائية التي تهدف إلى الحصول على جسيمات نانوية ذات خصائص محددة من حيث الحجم والشكل والبنية البلورية. وتنقسم هذه الطرق عمومًا إلى منهجين رئيسيين، هما منهج Top–down الذي يعتمد على تقليل حجم المواد الضخمة إلى أبعاد نانوية باستخدام تقنيات مثل الطحن والاستئصال بالليزر والترذيذ، ومنهج Bottom–up الذي يقوم على بناء الجسيمات النانوية انطلاقًا من الذرات أو الجزيئات من خلال تفاعلات كيميائية أو فيزيائية مختلفة. ويُعد منهج Bottom–up الأكثر استخدامًا في تحضير أكاسيد المعادن النانوية نظرًا لقدرته على التحكم في الخصائص البنيوية وإنتاج كميات مناسبة من الجسيمات، إلا أن هذه الطرق غالبًا ما تتطلب استخدام مواد كيميائية ودرجات حرارة مرتفعة وقد تؤدي إلى تلوث الجسيمات أو زيادة تكلفتها، وهو ما دفع الباحثين إلى البحث عن بدائل أكثر أمانًا مثل التخليق الأخضر.

### 1.5.I الترسيب الكيميائي (Chemical precipitation)

تعتمد هذه الطريقة على إدخال عامل مرسب إلى محلول يحتوي على طليعة المعدن، مما يؤدي إلى تكوين راسب يتم تجفيفه ومعالجته حراريًا للحصول على أكسيد المعدن في صورة جسيمات نانوية. وتتميز بسهولة التطبيق وإنتاج جسيمات صغيرة نسبيًا، إلا أنها قد تعاني من ضعف التبلور أو حدوث تلوث خلال المراحل الوسيطة.

### 2.5.I التحضير الكيميائي الرطب (Wet chemical synthesis)

يرتكز هذا الأسلوب على إجراء التفاعلات الكيميائية في وسط سائل مع إضافة مواد مثبتة تساعد على منع تجمع الجسيمات وتحسين استقرارها، ويُستخدم بشكل واسع نظرًا لبساطته وإمكانية التحكم في خصائص الجسيمات الناتجة.

### I.4.5 الطريقة المذيبة الحرارية (Solvothermal)

تشبه الطريقة الحرارية المائية من حيث المبدأ، لكنها تعتمد على مذيبات عضوية بدل الماء، مما يسمح بالتحكم بشكل أفضل في الخصائص البلورية والشكل المورفولوجي للجسيمات النانوية.

### I.5.5 طريقة السول–جيل (Sol–gel)

تعتمد هذه الطريقة على تحويل طليعة المعدن إلى محلول متجانس ثم إلى هلام، يليه التجفيف والمعالجة الحرارية للحصول على أكاسيد المعادن النانوية، وتمتاز بإمكانية التحكم في النقاوة والبنية البلورية والحجم.

### I.6.5 الطرق الحرارية في الحالة الصلبة (Solid-state pyrolytic methods)

تعتمد هذه التقنية على تسخين المواد الصلبة أو طليعة المعدن عند درجات حرارة مرتفعة للحصول على جسيمات نانوية ذات تبلور عالٍ، حيث تلعب درجة الحرارة وزمن التفاعل دورًا مهمًا في تحديد خصائص الجسيمات.

### I.7.5 التحلل الحراري (Thermal decomposition)

يقوم هذا الأسلوب على تفكك المركبات المعدنية عند درجات حرارة عالية لإنتاج أكاسيد المعادن النانوية، ويتميز بالحصول على جسيمات مستقرة وذات بنية بلورية جيدة.

### I.8.5 التحضير بمساعدة الموجات الميكروية (Microwave-assisted synthesis)

تعتمد هذه الطريقة على التسخين السريع والمتجانس لمزيج التفاعل باستخدام الموجات الميكروية، مما يؤدي إلى تقليل زمن التفاعل وتسريع تكوين الجسيمات وتحسين خصائصها، رغم محدودية استخدامها على نطاق صناعي واسع[10].

## 6.I التصنيع الأخضر للأكاسيد

يمكن تحضير المركبات النانوية باستخدام طرق فيزيائية أو كيميائية أو بيولوجية[17]. وعلى الرغم من أن الطرق الفيزيائية والكيميائية تُستخدم على نطاق واسع في تحضير الجسيمات النانوية[18]، إلا أنها غالبًا ما تتطلب مواد خطرة وتكاليف مرتفعة وأجهزة معقدة، إضافة إلى ظروف مخبرية قاسية مثل درجات الحرارة والضغط المرتفعين وإجراءات تحضير طويلة. وللتغلب على هذه التحديات، ركزت الدراسات الحديثة على التخليق الأخضر للجسيمات النانوية المعدنية باستخدام المستخلصات النباتية[19]، حيث يزداد الاهتمام بتطوير طرق صديقة للبيئة ومنخفضة التكلفة وسهلة التحضير، مع تقليل خطوات الإعداد واستهلاك الطاقة والوقت[21] ,[20].

يُعدّ التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية من الاتجاهات الحديثة في تكنولوجيا النانو، حيث يهدف إلى تقليل استخدام المواد الكيميائية الخطرة والاعتماد على مواد طبيعية صديقة للبيئة في عملية التحضير. وتعتمد هذه الطريقة على استخدام المستخلصات النباتية كمصادر طبيعية للعوامل المختزِلة والمثبِّتة، مما يسمح بالحصول على جسيمات نانوية مستقرة ومتجانسة وذات تكلفة منخفضة وتأثير بيئي محدود. وقد ازداد الاهتمام بهذا النهج نتيجة دوره في تطوير مواد نانوية فعالة في التحفيز الضوئي ومعالجة المياه والتطبيقات الطبية، خاصة مع تزايد المشكلات البيئية ومقاومة البكتيريا للمضادات الحيوية، مما يجعل التصنيع الأخضر خيارًا مستدامًا لإنتاج أكاسيد المعادن النانوية مثل $MnO_2$ وغيرها من المواد ذات التطبيقات البيئية والبيولوجية[22].

## مراجع الفصل الأول

[1] A. A. Yameny, “A comprehensive review on nanoparticles: definition, preparation, characterization, types, and medical applications,” *Journal of Medical and Life Science*, vol. 6, no. 4, pp. 663–672, 2024.

[2] A. M. Negrescu, M. S. Killian, S. N. Raghu, P. Schmuki, A. Mazare, and A. Cimpean, “Metal oxide nanoparticles: review of synthesis, characterization and biological effects,” *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 13, no. 4, p. 274, 2022.

[3] A. Barhoum *et al.*, “Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials: history, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 2, p. 177, 2022.

[4] K. L. Jetha *et al.*, “History of nanoparticles,” *Nanocarrier Vaccines: Biopharmaceutics-Based Fast Track Development*, pp. 1–23, 2024.

[5] M. G. Montiel Schneider *et al.*, “Biomedical applications of iron oxide nanoparticles: current insights progress and perspectives,” *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 1, p. 204, 2022.

[6] S. F. Hansen *et al.*, "To be or not to be a nanomaterial," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 24, no. 12, p. 235, 2022.

[7] B. Mekuye and B. Abera, "Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications," *Nano select*, vol. 4, no. 8, pp. 486–501, 2023.

[8] G. V. Petrov, A. M. Koldina, O. V. Ledenev, V. N. Tumasov, A. A. Nazarov, and A. V. Syroeshkin, "Nanoparticles and nanomaterials: a review from the standpoint of pharmacy and medicine," *Pharmaceutics*, vol. 17, no. 5, p. 655, 2025.

[9] A. A. Yameny, "A comprehensive review on nanoparticles: definition, preparation, characterization, types, and medical applications," *Journal of Medical and Life Science*, vol. 6, no. 4, pp. 663–672, 2024.

[10] A. M. Negrescu, M. S. Killian, S. N. Raghu, P. Schmuki, A. Mazare, and A. Cimpean, "Metal oxide nanoparticles: review of synthesis, characterization and biological effects," *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 13, no. 4, p. 274, 2022.

[11] N. Joudeh and D. Linke, "Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists," *Journal of nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, p. 262, 2022.

[12] S. A. M. K. Ansari *et al.*, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the central nervous system," *Materials*, vol. 12, no. 3, p. 465, 2019.

[13] L. J. Johnston, X. Du, A. Zborowski, and D. C. Kennedy, "Characterization and cellular toxicity studies of commercial manganese oxide nanoparticles," *Nanomaterials*, vol. 14, no. 2, p. 198, 2024.

[14] R. K. Manavalan, K. Enoch, A. S. Volegov, G. Angusamy, and S. Nallasivam, "Review on medical applications of manganese oxide (Mn2+,

Mn3+, and Mn4+) magnetic nanoparticles," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2024, no. 1, p. 1073915, 2024.

[15] I. Ullah *et al.*, "Chlorophyllum molybdites-synthesized manganese oxide nanoparticles (MnO-NPs): morphology, biocompatibility, and anticancer properties against liver cancer (HepG2) cell line," *Scientific Reports*, vol. 15, no. 1, p. 23696, 2025.

[16] S. C. Baral, P. Maneesha, S. Sen, S. Sen, and S. Sen, "An introduction to metal oxides," in *Optical properties of metal oxide nanostructures*, Springer, 2023, pp. 1–34.

[17] N. Joudeh and D. Linke, "Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists," *Journal of nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, p. 262, 2022.

[18] A. Ibrahim, A. Klopocinska, K. Horvat, and Z. Abdel Hamid, "Graphene-based nanocomposites: Synthesis, mechanical properties, and characterizations," *Polymers*, vol. 13, no. 17, p. 2869, 2021.

[19] P. Mondal, A. Anweshan, and M. K. Purkait, "Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review," *Chemosphere*, vol. 259, p. 127509, 2020.

[20] P. Mondal, A. Anweshan, and M. K. Purkait, "Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review," *Chemosphere*, vol. 259, p. 127509, 2020.

[21] M. Kendie, B. Kassaw, and T. Bizuayehu, "Eco-friendly synthesis, characterization of silver-doped manganese oxide nanocomposites using Rumex Nervosus Vahl leaf extract and its antibacterial activity," *South African Journal of Chemical Engineering*, 2025.

[22] P. Ramesh and A. Rajendran, "Green synthesis of manganese dioxide nanoparticles: photocatalytic and antimicrobial investigations," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 104, no. 19, pp. 8464–8476, 2024.

# الفصل الثاني

## عموميات حول التحفيز الضوئي

## 1.IIتمهيد

برز التحفيز الضوئي على الصعيد العالمي كنهج مستدام لمعالجة مياه الصرف الصحي، وذلك بفضل التقدم السريع في تطوير محفزات نانوية جديدة. وقد تم اقتراح هذه التقنية كاستراتيجية قابلة للتطبيق لتنقية المياه نظراً لفعاليتها، وعدم انتقائيتها، وكفاءتها الاستثنائية، فضلاً عن إمكانية إعادة استخدام المحفز الضوئي عدة مرات. تسهل هذه المنهجية التخلص من مجموعة واسعة من الملوثات وتساعد في تمعدن أو تحلل الملوثات المعقدة، مثل المياه المترشحة في مدافن النفايات، إلى مكونات أساسية أكثر بما في ذلك الماء وثاني أكسيد الكربون. وبالتالي، تم الاعتراف بالتحفيز الضوئي كطريقة فعالة لتمعدن الملوثات المعقدة، مما يمثل بديلاً تكنولوجياً واعداً يتفوق في تكسير وإزالة الملوثات التي يصعب معالجتها[1].

## 2.II التحفيز الضوئي

### 1.2.II تعريف التحفيز الضوئي

مصطلح «التحفيز الضوئي» مشتق من اللغة اليونانية ويتألف من كلمتين: «photo»، التي تعني «الضوء» باليونانية، و«catalysis»، التي تأتي من الفعل اليوناني «katalyo»، الذي يعني «التفكيك» أو «التحلل».

وقد تسبب مصطلح التحفيز الضوئي في الكثير من الالتباس والخلاف بشأن معناه الدقيق. وقد قرر الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) رسميًا أن مصطلح التحفيز الضوئي يُستخدم فقط للتفاعلات التي تحدث في وجود مادة شبه موصلة تسقط عليها أشعة الضوء.

في العلوم، يشير التحفيز الضوئي إلى عملية يتم فيها تنشيط مادة حساسة للضوء بواسطة الضوء، مما يؤدي إلى تسريع التفاعل الكيميائي دون استهلاك المادة الحساسة للضوء نفسها أثناء التفاعل. وهي

ظاهرة تنقسم فيها عملية التحلل الكامنة في تقنية التحفيز الضوئي إلى أربع مراحل متميزة: الإثارة الضوئية، والتقاط الحامل (الشحنة)، وتكوين الجذور الحرة، وتفاعل الأكسدة اللاحق. ويشكل المحفز الضوئي المكون الأساسي لهذا الإطار التكنولوجي[2].

هناك مجموعة واسعة من المواد التي يمكن أن تستخدم كمحفزات ضوئية. وفي الخطاب العلمي المعاصر، حظيت تقنية التحفيز الضوئي باهتمام كبير بفضل استدامتها البيئية وفعاليتها من حيث التكلفة وكفاءتها المذهلة. توفر تقنية التحفيز الضوئي العديد من المزايا. أولاً، إن ظروف التفاعل المطلوبة بما في ذلك ضوء الشمس ودرجة الحرارة المحيطة والضغط الجوي القياسي متوفرة بسهولة ويسهل تنفيذها. ثانياً، إن العمليات والمنتجات الثانوية المرتبطة بالتحلل التحفيزي الضوئي خالية من الملوثات، مما يتماشى مع مبادئ الاستدامة البيئية منخفضة الكربون. وتساهم خصائص مثل عدم السمية والاستقرار والجدوى الاقتصادية وإمكانية إعادة الاستخدام بشكل كبير في دفع وتسهيل تقدم هذه التقنية[1][3] .

## 3.II التطور التاريخي للتحفيز الضوئي

يستعرض هذا القسم المراحل الرئيسية في تاريخ أبحاث التحفيز الضوئي، ويقدم بعض المعلومات الأساسية عن المراحل المبكرة.

في عام 1912، تم تسجيل وتوثيق أولى الأحداث المرتبطة باستخدام التفاعل بمساعدة الضوء ضمن التجارب العلمية، وذلك بهدف تحليل (تفكيك) محاليل الهيبوكلوريت. وقد تم الاستشهاد بهذا العمل في مقال علمي كتبه William Cudmore McCullagh Lewis المنتمي إلى جامعة ليفربول[4].

وقد ركزت الدراسات في تلك الفترة بشكل أساسي على الجوانب النظرية أكثر من تركيزها على المتطلبات العملية أو التجريبية. كما أن الأبحاث المتعلقة بالتحفيز لم تكن بارزة أو منتشرة قبل عام

1972 مقارنةً بما أصبحت عليه في العقود اللاحقة. وكانت بعض الأبحاث في تلك المرحلة تعتمد على استخدام التفاعلات الضوئية بشكل رئيسي في التخليق العضوي، إضافة إلى تفاعلات أكسدة ثاني أكسيد الكربون. وفي عام 1972، توصل عالمان يابانيان هما Fujishima و Hondaإلى اكتشاف مهم أحدث تقدمًا كبيرًا في مجال الطاقة البديلة والمتجددة، حيث أثبتا إمكانية استخدام تفاعلات شطر الماء لإنتاج الهيدروجين.

وقد اعتمدا في ذلك على ثاني أكسيد التيتانيوم ($TiO_2$) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية، حيث يمكن شطر جزيئات الماء لإنتاج الهيدروجين مع إطلاق الأكسجين، مما شكّل خطوة جوهرية في تطور تقنيات الطاقة المتجددة. وقد ساهم هذا التقدم في تعزيز تطور مجال التحفيز الضوئي بشكل كبير، وأدى إلى ظهور تطبيقات جديدة في مجالات متعددة مثل البيئة والطاقة. كما امتد تأثيره إلى عدة مجالات أخرى، من بينها العلوم البيئية والطب، واستمرت الدراسات وتطبيقاتها في التطور حتى الوقت الحاضر.

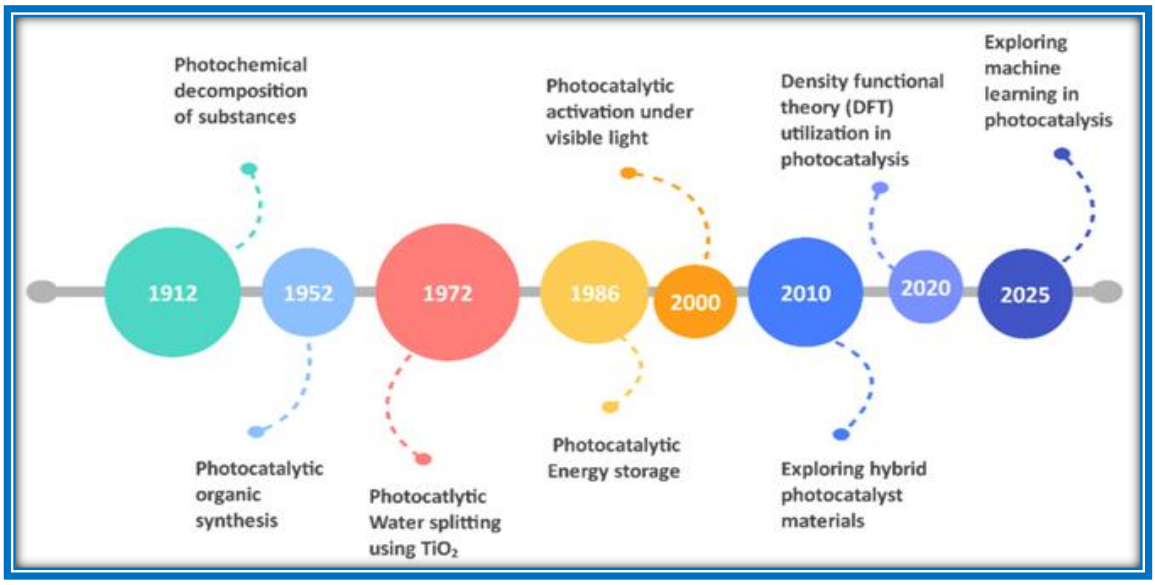
ومنذ بداية الألفية الجديدة(2000s) ، شهد مجال التحفيز الضوئي تطورات ملحوظة، حيث تحققت إنجازات مهمة خاصة في تطوير محفزات ضوئية فعّالة تعمل تحت الضوء المرئي أو ضوء الشمس.

خلال العقد الثاني من القرن الحادي والعشرين(2010s) ، بدأت مرحلة جديدة من التقدم بفضل دمج المحفزات الضوئية مع مواد أخرى، مما أدى إلى تحسين كبير في أدائها وتوسيع نطاق تطبيقاتها المستقبلية.

ومن بين هذه التطورات، تصنيع البنى غير المتجانسة عن طريق دمج المحفزات الضوئية مع أشباه الموصلات، والمواد المعتمدة على الكربون، إضافة إلى مواد أخرى مثل السليلوز، والكيتوزان، وغيرها.

وقد ساهم هذا الدمج في رفع كفاءة هذه المواد وتحسين فعاليتها، مما جعلها أكثر قابلية للاستخدام في مجالات تطبيقية متنوعة.

منذ بداية عقد العشرينيات(2020s) ، فقد أصبح الاعتماد على نظرية دالة الكثافة (DFT) وتقنيات إنترنت الأشياء والذكاء الاصطناعي أكثر شيوعًا لتسريع تصميم المحفزات وتحليل البيانات وتحسين نتائج التجارب[5].




**الشكل(II.5 ):** أهم المحطات التاريخية لتطور التحفيز الضوئي في الأدبيات العلمية خلال الفترة الممتدة من 1912 إلى 2025 [6].

## 4.II أنواع التحفيز الضوئي

يمكن تقسيم تفاعلات التحفيز الضوئي إلى فئتين: التحفيز الضوئي المتجانس والتحفيز الضوئي غير المتجانس[6].

### 1.4.II التحفيز الضوئي المتجانس

عندما يكون المتفاعل والمحفز الضوئي في نفس الطور، يُشار إلى ذلك في المصطلحات العلمية بالتحفيز الضوئي المتجانس. المحفزات الضوئية المتجانسة، هي عوامل شائعة الاستخدام ومعترف بها في عمليات التحفيز الضوئي.

### 2.4.II التحفيز الضوئي غير المتجانس

في هذه الفئة من المحفزات الضوئية غير المتجانسة، يكون المادة المتفاعلة والمحفز الضوئي في مراحل مختلفة. أحد الأمثلة على عملية الأكسدة المتقدمة (AOP) التي حظيت باهتمام كبير في السنوات الأخيرة هو التحفيز الضوئي. هنا يتم تنشيط محفز صلب شبه موصل بواسطة الضوء، مما يؤدي إلى تسريع تحلل الملوثات في المرحلة المائية[3].

## 5.II مبدأ التحفيز الضوئي

الإثارة الضوئية هي عملية تستخدم محفزًا ضوئيًا شبه موصل لتحويل المواد العضوية إلى مواد أبسط وتتمثل في ثاني أكسيد الكربون والماء عند تعرضها لأشعة الشمس أو أي نوع آخر من الضوء. ويمكن أن تحدث هذه العملية لإزالة المواد الضارة باستخدام الضوء لإحداث تفاعلات كيميائية تُعرف بالأكسدة والاختزال. الإثارة الضوئية عندما يصطدم سطح المادة النشطة ضوئيًا بفوتونات ذات طاقة كافية، تساوي أو تزيد عن الحد الأدنى المطلوب من الطاقة للمادة. إذا كانت الطاقة أكبر من فجوة النطاق، فإنها تنقل الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، مما يؤدي إلى تشكيل أزواج إلكترونية وفجوات في كلا المنطقتين. يؤدي تشكيل الفجوات الموجبة في نطاق التكافؤ إلى أكسدة جزيئات الملوثات أو الماء، مما ينتج جذور الهيدروكسيل. تساعد هذه الجذور في تحلل الملوثات. تقلل الإلكترونات المثارة من كمية الأكسجين التي يمتصها المحفز الضوئي. في نطاق التوصيل، يمكن للإلكترونات المثارة أن تقلل بشكل كبير من جزيئات الأكسجين المذابة وتتفاعل معها في تنفيذ عملية التحفيز الضوئي[7].

## 6.II آليات التحفيز الضوئي

التحفيز الضوئي هو عملية تُستخدم فيها طاقة الضوء لتحفيز التفاعلات الكيميائية في المواد شبه الموصلة. وتُعد هذه العملية ذات قيمة كبيرة لمجموعة واسعة من التطبيقات البيئية والطاقة[3]. ولتحسين أداء المحفزات الضوئية، من الضروري وجود فهم شامل للمبادئ العلمية الأساسية، بما في ذلك تصميم المحفز وآليات التفاعلات التحفيزية الضوئية. وتتضمن عملية التحفيز الضوئي عدة خطوات رئيسية[8].

- امتصاص الضوء وإثارة الإلكترونات:

تبدأ عملية التحفيز الضوئي عندما يمتص شبه الموصل، مثل $TiO_2$، فوتونات ذات طاقة مساوية أو أكبر من طاقة فجوة النطاق($h\nu \geq Eg$) [9]. يؤدي ذلك إلى انتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ (VB) إلى نطاق التوصيل (CB)، مع تكوّن فجوات موجبة الشحنة، مما ينتج أزواج الإلكترون–الفجوة [10]($e^-/h^+$). وتصبح هذه الحوامل المشحونة بعد ذلك قادرة على المشاركة في التفاعلات الكيميائية على سطح المحفز الضوئي كما هو موضح في الشكل (6.II).

بعد تكوّن أزواج الإلكترونات والفجوات، يجب أن تبقى منفصلة لمدة كافية للمشاركة في التفاعلات الكيميائية على سطح المحفز الضوئي، إذ إن إعادة اتحادها السريعة تؤدي إلى فقدان الطاقة على شكل حرارة، مما يقلل من كفاءة التحفيز الضوئي. لذلك، اتجه الباحثون إلى تحسين فصل الشحنات عبر إضافة شوائب مناسبة أو تصميم هياكل هجينة ومركبات نانوية من أشباه موصلات مختلفة، بهدف توجيه الإلكترونات والفجوات نحو مسارات متباينة وتعزيز الكفاءة العامة للمحفزات الضوئية [12].[11],

عندما تصل حاملات الشحنة (الإلكترونات والفجوات) إلى سطح أشباه الموصلات، تبدأ عمليتان مختلفتان: الاختزال والأكسدة.

- تفاعلات الاختزال:

تحدث تفاعلات الاختزال عندما تتفاعل إلكترونات نطاق التوصيل مع الأكسجين الممتز على سطح المحفز الضوئي، مما يؤدي إلى تكوين أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) مثل جذور فوق الأكسيد ($\bullet O_2^-$). وتمتاز هذه الأنواع بقدرتها العالية على أكسدة وتحلل الملوثات العضوية، كما يمكن أن تساهم في اختزال ثاني أكسيد الكربون ($CO_2$) وتحويله إلى مركبات مفيدة، وهو ما يمنح التحفيز الضوئي أهمية كبيرة في التطبيقات البيئية وتطبيقات الطاقة[13].

- تفاعلات الأكسدة:

تحدث تفاعلات الأكسدة عندما تتفاعل الفجوات الموجبة في نطاق التكافؤ مع الماء أو أيونات الهيدروكسيد، مما يؤدي إلى تكوين جذور الهيدروكسيل عالية النشاط ($\bullet OH$). وتُعد هذه الجذور من أقوى العوامل المؤكسدة، حيث تساهم في تفكيك الملوثات العضوية والقضاء على الكائنات الحية الدقيقة الضارة مثل البكتيريا. ويؤدي التكامل بين تفاعلات الأكسدة والاختزال إلى تعزيز كفاءة عملية التحفيز الضوئي في تنقية المياه وتحويل الملوثات إلى نواتج أقل خطورة وأكثر أمانًا على البيئة[14].

وتُمثل المعادلات التالية الخطوات الأساسية للتفاعلات المشاركة في التحلل الضوئي[15]:

$$\text{Photocatalyst} + h\nu \rightarrow \text{Photocatalyst}\ h^+(VB) + e^-(CB) \qquad (1.II)$$

✓ الخطوة 1 تبدأ تفاعلات الاختزال بوساطة إلكترونات نطاق التوصيل ($e^-$):

$$h^+(VB) + e^-(CB) \rightarrow \text{Energy} \qquad (1.II)$$

$$O_2 + e^-(CB) \rightarrow \bullet O_2^- \qquad (1.II)$$

$$\bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HOO\bullet \qquad (1.II)$$

$$e^-(CB) + HOO\bullet \rightarrow HOO^- \qquad (1.II)$$

$$HOO^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (1.II)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow \bullet OH + \bullet OH \quad (1.II)$$

$$H_2O_2 + e^-(CB) \rightarrow OH^- + \bullet OH \quad (1.II)$$

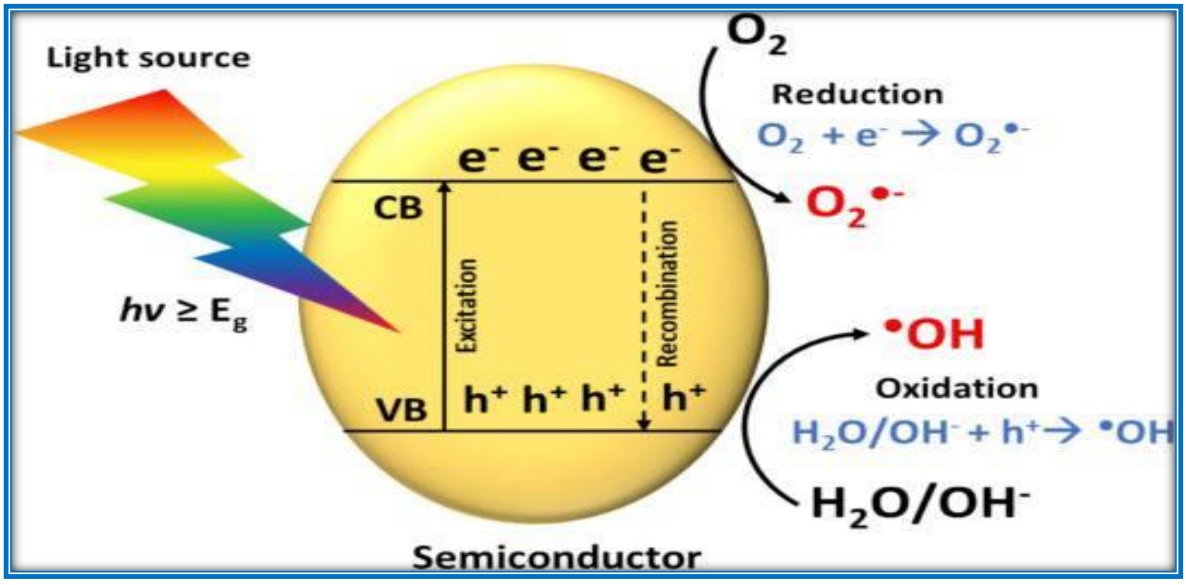
$$H_2O_2 + \bullet O_2^- \rightarrow OH^- + \bullet OH + O_2 \quad (1.II)$$

✓ الخطوة 2 تبدأ تفاعلات الأكسدة بوساطة الفجوات الموجبة في نطاق التكافؤ($h^+$):

$$h^+(VB) + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (1.II)$$

✓ الخطوة 3 يتم تحلل الملوثات بواسطة جذور الهيدروكسيل (•OH) وجذور فوق الأكسيد($O_2\bullet^-$):

$$\bullet OH + \bullet O_2^- + \text{Pollutants} \rightarrow \text{Degraded products} \quad (1.II)$$




**الشكل(6.II ):** مخطط توضيحي يبيّن آلية التحفيز الضوئي في أشباه الموصلات.

## 7.II العوامل المؤثرة في عملية التحلل الضوئي التحفيزي

### 1.7.II التركيز الابتدائي للملوثات

يعتمد نجاح عملية التحفيز الضوئي على مدى التصاق الملوثات العضوية بسطح المحفّز النانوي. إذ يلعب مقدار هذه الملوثات المرتبطة بسطح المحفّز دوراً أساسياً في عملية تفككها عند التعرض للضوء. عموماً، كلما زاد تركيز الملوثات العضوية في المحلول، تنخفض نسبة الإزالة أو التحلل الضوئي، حتى مع بقاء كمية المحفّز ثابتة90. ويُفسَّر ذلك بأن زيادة تركيز الملوثات تؤدي إلى تغطية أكبر لسطح المحفّز، وفي الوقت نفسه تقل كمية الفوتونات المتاحة للوصول إلى سطحه، مما يؤدي إلى انخفاض إنتاج الأنواع التفاعلية مثل جذور الهيدروكسيل (OH•) وأنيونات فوق الاكسيد ($O_2$•−)، وبالتالي تنخفض كفاءة التحلل[16].

### 2.7.II جرعة المحفز

يتأثر مستوى تحلل الملوثات العضوية بشكل مباشر بكمية المحفّز الضوئي المستخدم. إذ يزداد معدل تفكك الملوثات العضوية بفعل الضوء مع زيادة كمية المحفّز[17]. وعند إضافة كميات أكبر من المحفّز، يزداد عدد المواقع النشطة على سطحه، مما يؤدي إلى إنتاج أكبر للأنواع التفاعلية. وتلعب هذه الأنواع التفاعلية دوراً أساسياً في عملية تفكيك المواد عند التعرض للضوء، وبالتالي يزداد معدل التحلل بشكل أسرع[18].

### 3.7.II زمن الإشعاع

يتحسن تحلل الملوثات العضوية بواسطة الضوء مع زيادة مدة التعرض خلال عملية التحفيز الضوئي. ويرجع ذلك إلى أنه كلما زاد زمن الإشعاع، يزداد إنتاج الأنواع التفاعلية، وبالتالي يزداد معدل التحلل الضوئي، ومع استمرار التعرض للضوء لفترة أطول خلال عملية التحفيز الضوئي، تتوفر فرصة أكبر لتكوين المزيد من الأنواع التفاعلية، كما

تزداد التفاعلات بين هذه الأنواع وجزيئات الملوثات العضوية الموجودة في المحلول، مما يؤدي إلى استمرار عملية التحلل بشكل تدريجي ورفع كفاءتها. وبالتالي فإن زيادة زمن الإشعاع تساهم بشكل مباشر في تحسين نسبة إزالة الملوثات العضوية بشكل عام[19].

### 4.7.II درجة حرارة التفاعل

تلعب درجة الحرارة دورًا مهمًا في تحديد كفاءة التحفيز الضوئي، حيث تكون الفعالية المثلى عادة ضمن المجال°C 0–80. ضمن هذا النطاق، يتم الحفاظ على نشاط جيد للتفاعل التحفيزي. أما عند تجاوز °C 80، فإن معدل إعادة اتحاد أزواج الإلكترونات والفجوات ($e^-/h^+$) يزداد، مما يؤدي إلى انخفاض ملحوظ في كفاءة العملية التحفيزية الضوئية. لذلك تُعد درجة حرارة التفاعل عاملًا أساسيًا في التحكم في أداء التحفيز الضوئي[21] ,[20].

## 8.II المحفزات الضوئية

### 1.8.II تعريف المحفزات الضوئية

المحفزات الضوئية عبارة عن جزيئات صغيرة تسمى الجسيمات النانوية ولها خصائص خاصة مثل امتصاص الضوء، وتحريك الشحنات، ولها بنية إلكترونية جيدة. وفي تطبيقات مختلفة مثل إنتاج الطاقة المستدامة والمعالجة البيئية، تعمل هذه المواد كمحفزات[22]. عند مقارنتها بالمواد السائبة، تتمتع المحفزات الضوئية بهياكل خاصة ومساحة سطحية أكبر بالنسبة لحجمها، مما يجعلها أكثر فعالية[24] ,[23].

يمكن تصنيع الجسيمات النانوية الضوئية الخضراء من مصادر بيولوجية مختلفة مثل المواد النباتية والكائنات الحية الدقيقة. هذه الطريقة في الجمع بين الأشياء مفيدة للبيئة، وصديقة للبيئة، وآمنة

للكائنات الحية، وتوفر المال[26] ,[25]. تعمل المحفزات الضوئية النانوية الخضراء بشكل أفضل وتستخدم مواد كيميائية أقل تكلفة وأقل ضررًا.

## 9.II أنواع الأكسجين التفاعلية

تُمثل أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، مثل جذر الأنيون فوق الأكسيدي ($O_2^{\bullet-}$)، وفوق أكسيد الهيدروجين ($H_2O_2$)، وجذر الهيدروكسيل ($OH^{\bullet}$)، والأكسجين الأحادي ($^1O_2$)، فئةً من الأنواع الكيميائية شديدة التفاعل التي تؤدي دورًا أساسيًا في تفاعلات الأكسدة والاختزال المرتبطة بالتحفيز الضوئي. وتعود أهميتها إلى قدرتها العالية على إحداث عمليات الأكسدة أو الاختزال، مما يجعلها مسؤولة عن العديد من التطبيقات الحيوية، بما في ذلك تحلل الملوثات، وشطر الماء، والتخليق العضوي، والتطهير المضاد للكائنات الدقيقة. تُعدّ أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) من أهم الوسائط النشطة المتولدة خلال التفاعلات التحفيزية الضوئية، ويشمل ذلك أربعة أنواع رئيسية تُعتبر الأكثر شيوعًا وتأثيرًا، وهي جذر الهيدروكسيل ($OH^{\bullet}$)، وجذر الأنيون فوق الأكسيدي ($O_2^{\bullet-}$)، وفوق أكسيد الهيدروجين ($H_2O_2$)، والأكسجين الأحادي ($^1O_2$)[27].

## 10.II عمليات الأكسدة المتقدمة

حظيت عمليات الأكسدة المتقدمة (Advanced Oxidation Processes, AOPs) باهتمام متزايد في مجال معالجة المياه ومياه الصرف، نظرًا لفعاليتها العالية في إزالة الملوثات العضوية الخطرة والمقاومة للتحلل الحيوي. وتعتمد هذه العمليات على توليد أنواع شديدة التفاعل، وعلى رأسها جذور الهيدروكسيل ($OH^{\bullet}$)، التي تتميز بقدرة أكسدية مرتفعة تمكّنها من مهاجمة مجموعة واسعة من

الملوثات العضوية وتحليلها. ونتيجة لذلك، يمكن تحويل هذه المركبات إلى نواتج أقل سمية أو تمعدنها كليًا إلى ثاني أكسيد الكربون ($CO_2$) والماء ($H_2O$).

ومن بين مختلف تقنيات الأكسدة المتقدمة، يُعد التحفيز الضوئي أحد أكثر الأساليب الواعدة والفعالة في معالجة الملوثات البيئية. وتعتمد هذه التقنية على استخدام مواد شبه موصلة تعمل كمحفزات ضوئية، حيث تؤدي إثارتها بواسطة الإشعاع الضوئي إلى تسريع التفاعلات الكيميائية وإنتاج أنواع أكسجينية تفاعلية قادرة على تفكيك الملوثات العضوية وتحويلها إلى مركبات أقل ضررًا[28].

## مراجع الفصل الثاني

[1] S. Mishra and B. Sundaram, “A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 102, pp. 393–409, 2024.

[2] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, “Impact of titanium dioxide (TiO2) modification on its application to pollution treatment—a review,” *Catalysts*, vol. 10, no. 7, p. 804, 2020.

[3] F. Mohamadpour and A. M. Amani, “Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications,” *RSC advances*, vol. 14, no. 29, pp. 20609–20645, 2024.

[4] W. C. M. Lewis, “CCL.—Photo-kinetics of sodium hypochlorite solutions,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 101, pp. 2371–2382, 1912.

[5] A. Wafi, D. Aji, and M. M. Khan, “Recent advances in photocatalysis: from laboratory to market,” *Results in Chemistry*, p. 102672, 2025.

[6] L. D. Tamang *et al.*, “Recent progress on the solid-state materials for photocatalysis,” *Discover Electrochemistry*, vol. 2, no. 1, p. 28, 2025.

[7] S. BESRA, “Synthesis and characterization of thin films based on functional metal oxides,” 2023.

[8] M. M. Khan, “Fundamentals and principles of photocatalysis,” *Theoretical Concepts of Photocatalysis; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, pp. 15–32, 2023.

[9] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “J. Photochem. Photobiol. C Photochem,” *Re*, vol. 1, p. 1, 2000.

[10] H. Yan, X. Wang, M. Yao, and X. Yao, “Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO2,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, no. 4, pp. 402–407, 2013.

[11] A. Wafi, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth, É. Makó, M. Jakab, and B. Zsirka, “Coumarin-based quantification of hydroxyl radicals and other reactive species generated on excited nitrogen-doped TiO2,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 404, p. 112913, 2021.

[12] R. Saravanan, F. Gracia, and A. Stephen, “Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis,” in *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*, Springer, 2017, pp. 19–40.

[13] A. Halilu, M. Hayyan, M. K. Aroua, R. Yusoff, and H. F. Hizaddin, “Mechanistic insights into carbon dioxide utilization by superoxide ion generated electrochemically in ionic liquid electrolyte,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 2, pp. 1114–1126, 2021.

[14] M. M. Khan, “Fundamentals and principles of photocatalysis,” *Theoretical Concepts of Photocatalysis; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, pp. 15–32, 2023.

[15] D.-E. Lee, M.-K. Kim, M. Danish, and W.-K. Jo, “State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation,” *Catalysis Communications*, vol. 183, p. 106764, 2023.

[16] K. Vishwakarma *et al.*, “Abscisic acid signaling and abiotic stress tolerance in plants: a review on current knowledge and future prospects,” *Frontiers in plant science*, vol. 8, p. 161, 2017.

[17] H. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie, and R. Amal, "Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO2 based photocatalytic and H2O2/UV processes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 3, pp. 496–501, 2007.

[18] A. Kumar and G. Pandey, "Photocatalytic degradation of Eriochrome Black-T by the Ni: TiO2 nanocomposites," *Desalination and Water Treatment*, vol. 71, pp. 406–419, 2017.

[19] S. Kundu, A. Pal, and A. K. Dikshit, "UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation," *Separation and purification technology*, vol. 44, no. 2, pp. 121–129, 2005.

[20] G. Mamba, M. A. Mamo, X. Y. Mbianda, and A. K. Mishra, "Nd, N, S-TiO2 decorated on reduced graphene oxide for a visible light active photocatalyst for dye degradation: Comparison to its MWCNT/Nd, N, S-TiO2 analogue," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 37, pp. 14329–14338, 2014.

[21] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO2 photocatalysis: a historical overview and future prospects," *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, no. 12R, p. 8269, 2005.

[22] M. A. Hassaan, M. A. El-Nemr, M. R. Elkatory, S. Ragab, V.-C. Niculescu, and A. El Nemr, "Principles of photocatalysts and their different applications: a review," *Topics in Current Chemistry*, vol. 381, no. 6, p. 31, 2023.

[23] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha, and T. Hofmann, "Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media," *Ecotoxicology*, vol. 17, no. 5, pp. 326–343, 2008.

[24] Y. Yin, H. Chen, and Q. Yuan, "Strain-induced bandgap engineering in C3N nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 768, p. 138390, 2021.

[25] H. A. Salam, R. Sivaraj, and R. Venckatesh, “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from Ocimum basilicum L. var. purpurascens Benth.-Lamiaceae leaf extract,” *Materials letters*, vol. 131, pp. 16–18, 2014.

[26] N. G. Sarath, A. Shackira, H. A. El-Serehy, D. I. Hefft, and J. T. Puthur, “Phytostabilization of arsenic and associated physio-anatomical changes in Acanthus ilicifolius L,” *Environmental Pollution*, vol. 298, p. 118828, 2022.

[27] Q. Liu *et al.*, “Strategies for regulating reactive oxygen species in carbon nitride-based photocatalysis,” *Molecules*, vol. 30, no. 17, p. 3586, 2025.

[28] A. Al Miad, S. P. Saikat, M. K. Alam, M. S. Hossain, N. M. Bahadur, and S. Ahmed, “Metal oxide-based photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants for a sustainable environment: a review,” *Nanoscale Advances*, vol. 6, no. 19, pp. 4781–4803, 2024.

# الجزء العملي

# الفصل الثالث

## المواد، الأجهزة والمنهجية التجريبية

يتناول هذا الفصل عرض المواد الكيميائية والأجهزة المستعملة في هذا العمل، مع تقديم موجز للطرق التجريبية المعتمدة في تحضير أكاسيد المعادن انطلاقًا من أوراق شجرة الزيتون كمصدر للتصنيع الأخضر. كما يتضمن توصيف المواد المحضرة باستخدام تقنيات فيزيائية وكيميائية مختلفة لتحديد خصائصها البنيوية. إضافةً إلى ذلك، تتم دراسة فعاليتها في التحفيز الضوئي لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية.

## 1.III المنهجية التجريبية

### 1.1.III المواد و الأدوات

**الجدول(2.III):** المواد الكيميائية ومصدرها.

| المواد الكيميائية | الصيغة الكيميائية | مصدرها |
|---|---|---|
| كلوريد الحديد الثنائي المميه | $FeCl_2.xH_2O$ | BIOCHEM CHEMOPHARMA |
| كلوريد الحديد الثلاثي | $FeCl_3$ | BIOCHEM CHEMOPHARMA |
| برمنغنات البوتاسيوم | $KMnO_4$ | HONEWELL/FLUKA |
| هيدروكسيد الصوديوم | NaOH | BIOCHEM CHEMOPHARMA France |
| حمض الهيدروكلوريك | HCl | BIOCHEM CHEMOPHARMA France |
| صبغة أزرق المثيلين | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ | BIOCHEM CHEMOPHARMA |

**الجدول(3.III):** الأجهزة المستخدمة.

| الأجهزة | نوعها |
|---|---|
| جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) | Agilent Diamond ATR Accessory for FTIR Spectroscopy |
| جهاز الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) | Shimadzu UV-1900i UV-Vis Spectrophotometer (Double-beam) |
| جهاز التجفيف بالتجميد | CHRIST Alpha 1-4 LDplus Freeze Dryer (Lyophilizer) |
| جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) | PROTO MANUFACTURING AXRD Benchtop Powder Diffraction System (XRD) |
| جهاز الطرد المركزي | DLAB DM0412P Laboratory Centrifuge |
| ميزان حساس | OHAUS Explorer Precision Balance |
| فرن التجفيف | ELOS Heat Laboratory Incubator |
| فرن الحرق | Nabertherm |

**الجدول(4.III)**: الأدوات الزجاجية المستخدمة.

| الأدوات الزجاجية | الحجم |
|---|---|
| بيشر | 250/50 mL |
| ارلن ماير | 250 mL |
| حوجلة | 50/250/1000mL |
| محرك مغناطيسي | / |
| أنابيب إختبار | / |

## 2.III نبذة عن شجرة الزيتون

شجرة الزيتون، المعروفة أيضًا باسم Olea europaea L، هي نوع من النباتات دائمة الخضرة تنتمي إلى عائلة الزيتونيات (Oleaceae). تشتهر هذه الشجرة بثمارها، وتزرع بشكل رئيسي في مناطق مثل البحر الأبيض المتوسط[1]. في الوقت الحالي، يأتي 98% من منتجات الزيتون من منطقة البحر الأبيض المتوسط، وهو ما يمثل أهمية كبيرة لاقتصاد تلك المنطقة. وإلى جانب أهميتها الاقتصادية، توفر أشجار الزيتون أيضًا فوائد غذائية وطبية[2]. وهي النوع الوحيد في جنسها الذي يُستخدم كغذاء[3].

تتميّز المنتجات الرئيسة المستخلصة من شجرة الزيتون، بما في ذلك الأوراق والثمار والبذور وزيت الزيتون، بتركيب كيميائي غني ومتنوع. ويمكن تصنيف هذه المركبات إلى عدة فئات، من أبرزها

الليغنانات، والفلافونويدات، والفينولات، والأحماض البسيطة[4]. وتشمل هذه المركبات عددًا من المواد الفعالة مثل الأوليوروبين، إضافة إلى الفينولات المستبدلة مثل حمض الفانيليك وحمض الكافيين[5].

ويُعد الأوليوروبين المركب الفينولي السائد في معظم أجزاء شجرة الزيتون، حيث يُشار إليه غالبًا بوصفه المكوّن الرئيسي، إلى جانب وجود الفلافونويدات بكميات معتبرة[6]. أظهرت العديد من الدراسات امتلاك هذه الشجرة خصائص دوائية متعددة، تشمل التأثيرات المضادة للسكري، والمضادة للميكروبات، والمضادة للالتهابات.

## 3.III تحضير المادة الخام

تم الحصول على أوراق الزيتون من مصادر محلية، غسلت الأوراق جيدا عدة مرات بالماء المقطر لإزالة الغبار والشوائب العالقة على سطحها، وذلك لضمان نقاوة المادة النباتية قبل استخدامها في التحضير. بعد ذلك، جففت الأوراق في الظل عند درجة حرارة الغرفة لمدة كافية، بهدف التخلص التدريجي من الرطوبة المتبقية مع الحفاظ على مكوناتها الفعالة دون تعرضها للتحلل الحراري. عقب عملية التجفيف، ثم طحنت باستخدام وسيلة مناسبة للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس. استُخدم هذا المسحوق في الطريقة الأولى لتحضير الأكاسيد. كما استُخدم نصف كمية المسحوق في عملية النقع على البارد لتحضير مستخلص اوراق الزيتون، حيث ترك المسحوق في الماء المقطر لمدة أربعة أيام لاستخلاص

المركبات الفعالة، وقد اعتُمد هذا المستخلص كطريقة ثانية في التحضير.

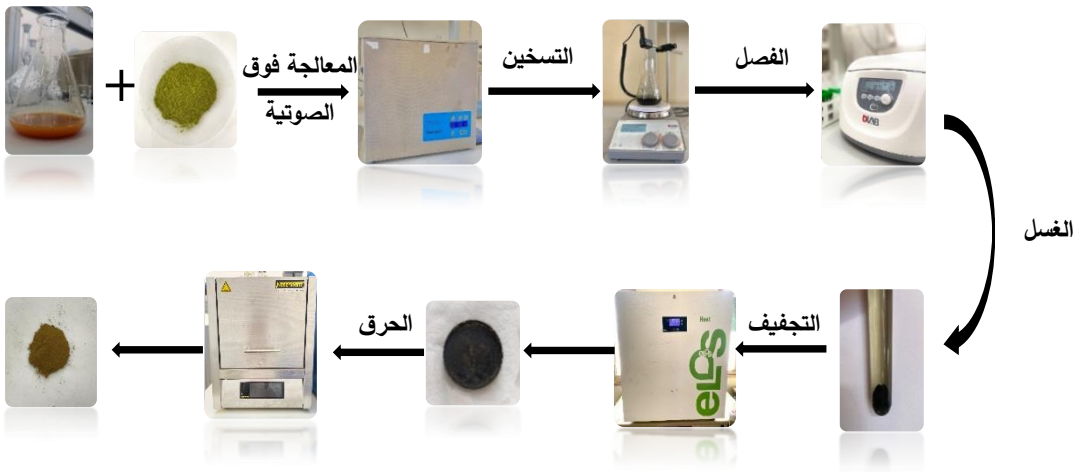
**الشكل(7.III)**: تحضير مسحوق اوراق الزيتون والمستخلص النباتي انطلاقا من المادة الخام.

## 4.III تحضير أكاسيد المعادن

### 1.4.III التحضير بالطريقة الأولى

#### 1.1.4.III تحضير جسيمات أكسيد الحديد باستخدام مسحوق أوراق الزيتون

تم تحضير محلول كلوريد الحديد الثلاثي ($FeCl_3$) مع محلول كلوريد الحديد الثنائي المميه $FeCl_2.xH_2O$ بنسبة (2:1) للحصول على حجم كلي قدره 100 mL من المزيج. أُضيف هذا الخليط تدريجيًا إلى 5 g من مسحوق أوراق الزيتون المجففة والمطحونة، مع التحريك المستمر لضمان تجانس التفاعل. بعد ذلك، تم إضافة كمية مناسبة من الماء المقطر إلى المزيج، ثم خضع للمعالجة بالموجات فوق الصوتية لمدة 10 min لتحسين تشتت الجسيمات. بعد ذلك، تم تسخين المزيج عند 80 C° لمدة 10 min و تم فصل الناتج باستخدام الطرد المركزي، ثم غُسل لإزالة الشوائب. تم تجفيف الناتج لمدة ليلة كاملة عند درجة حرارة 70 C°، ثم خضع لعملية الحرق الحراري في فرن عند درجة حرارة 600 C° لمدة 4 h، مما أدى إلى الحصول على جسيمات أكسيد الحديد.

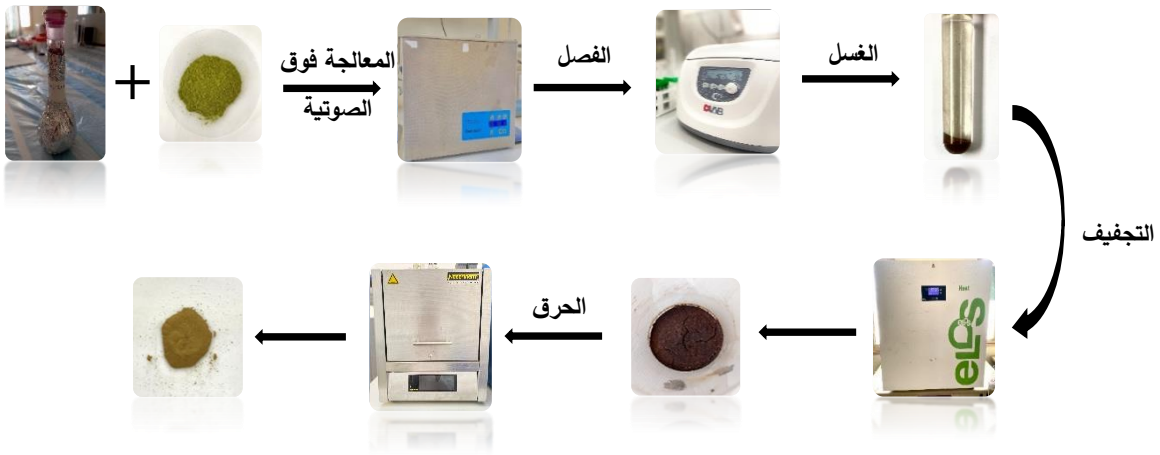



**الشكل(8.III) :** التصنيع الاخضر لجسيمات أكسيد الحديد بطريقة مسحوق أوراق الزيتون.

### 2.1.4.III تحضير جسيمات أكسيد المنغنيز باستخدام مسحوق أوراق الزيتون

تم تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) بتركيز 0.1 mol/L. بعد ذلك، أُضيف حجم معين من هذا المحلول تدريجيًا إلى 5 g من مسحوق أوراق الزيتون المجففة والمطحونة، مع التحريك المستمر لضمان تفاعل متجانس. ثم تم إضافة الماء المقطر إلى المزيج، ثم خضع للمعالجة بالموجات فوق الصوتية لمدة 10 min لتحسين تجانس النظام. تلا ذلك فصل الناتج باستخدام الطرد المركزي وغسله عدة مرات لإزالة الشوائب.

في المرحلة النهائية، تم تجفيف الناتج عند درجة حرارة 70 C° لمدة ليلة كاملة، ثم خضع لعملية الحرق الحراري في فرن عند درجة حرارة 600 C° لمدة 4 h، بنفس شروط تحضير أكسيد الحديد،




**الشكل(9.III):** التصنيع الاخضر لجسيمات أكسيد المنغنيز بطريقة مسحوق أوراق الزيتون.

مما أدى إلى الحصول على جسيمات أكسيد المنغنيز.

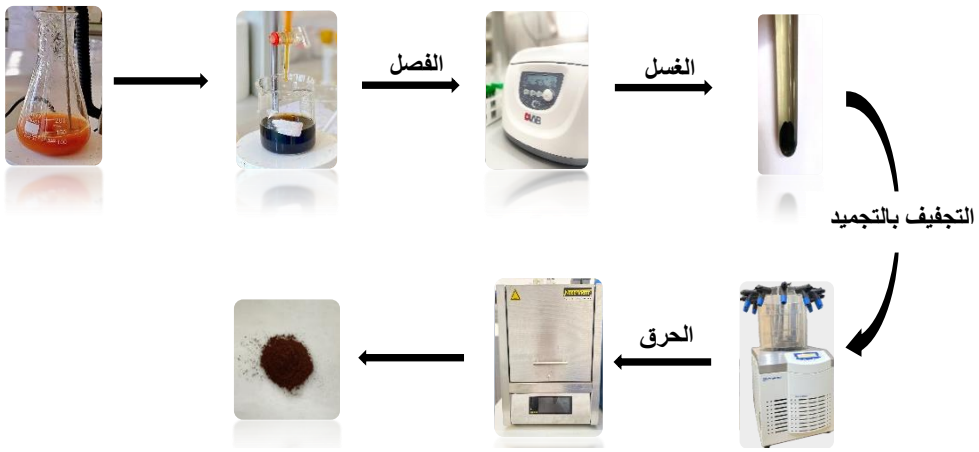
### 2.4.III التحضير بالطريقة الثانية

### 1.2.4.III تحضير جسيمات أكسيد الحديد والمنغنيز بواسطة مستخلص أوراق الزيتون

تم تحضير مستخلص أوراق الزيتون بطريقة النقع حيث استُخدم 50 g من مسحوق الأوراق مع 500 mL من الماء المقطر كمذيب عند درجة حرارة الغرفة، مع رج متقطع لمدة تقارب أربع أيام. بعد ذلك، خضع المستخلص لعملية الطرد المركزي لإزالة الشوائب، وتم الاحتفاظ بالجزء العلوي الصافي وحفظه عند درجة حرارة 4 C° لحين الاستعمال.

### 1.1.2.4.III تحضير جسيمات أكسيد الحديد

تم إذابة كمية من الحديد الثلاثي مع الحديد الثنائي المميه بنسبة مولية 2:1 في 100 mL من الماء المقطر. ثم سُخن المحلول الناتج إلى 80 C° مع تحريك مستمر لمدة 10 min. بعد ذلك، أُضيف محلول أملاح الحديد تدريجيا قطرة بقطرة إلى مستخلص أوراق الزيتون بنسبة حجمية 3:2. تم تعديل قيمة الأس الهيدروجيني للمزيج من 3 إلى 6 بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز mol/L 0.1. وقد دل ظهور راسب أسود اللون على تكوّن جسيمات الحديد النانوية. فُصل هذا الراسب بواسطة الطرد المركزي عند 4500 دورة في الدقيقة لمدة 15 min، ثم غسل مرتين بالماء المقطر ومرة بالإيثانول لإزالة الشوائب وبقايا المواد غير المتفاعلة. بعد ذلك، جُفف الراسب الأسود بالتجميد عند 40 C° - لمدة 24 h، بعد ذلك تم الحرق عند درجة حرارة 600 C° ثم حُفظت جسيمات الحديد النانوية المتحصل عليها في وعاء جاف ومحكم الإغلاق إلى حين إجراء التحاليل اللاحقة.



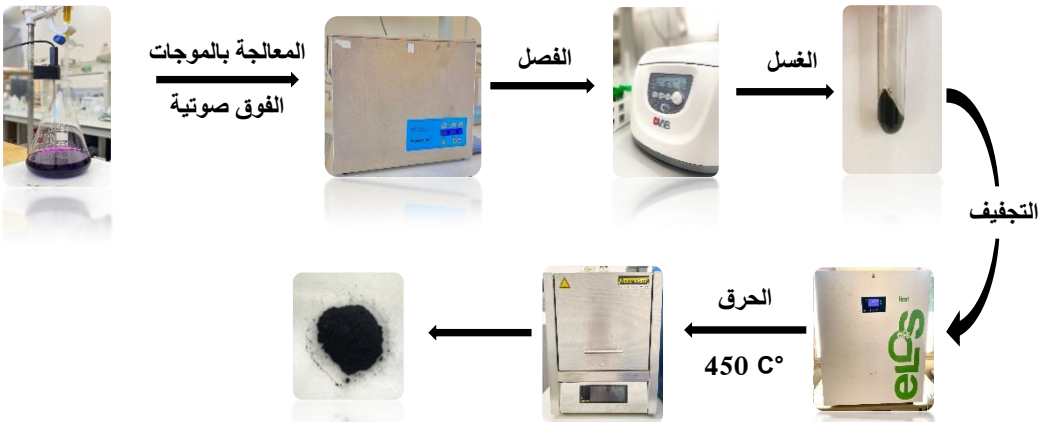

**الشكل(10.III):** التصنيع الأخضر لجسيمات أكسيد الحديد بطريقة المستخلص النباتي لأوراق الزيتون.

### 2.1.2.4.III تحضير جسيمات أكسيد المنغنيز

تم تحضير أكسيد المنغنيز باستخدام مستخلص أوراق الزيتون، حيث أُضيف 10 mL من المستخلص

إلى 30 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) بتركيز 0.1 mol/L، تلاه إضافة 1.5 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 0.1 mol/L. حُرِّك المزيج بسرعة ثابتة بلغت 200 دورة في الدقيقة عند درجة حرارة المخبر (حوالي 30 C°) لمدة 3 h لضمان تجانس التفاعل، ثم عُرِّض بعد ذلك لموجات فوق صوتية بتردد 40 kHz عند نفس درجة الحرارة المخبر لمدة 30 دقيقة لتعزيز تكوين الجسيمات. عقب ذلك، خضع المزيج لعملية الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة في الدقيقة لمدة 15 min، مما أدى إلى فصل الراسب البني الأسود عن المحلول. جُمِع الراسب وغُسل بالإيثانول لإزالة بقايا مستخلص أوراق الزيتون غير المتفاعل والمركبات العضوية المصاحبة، ثم غُسل بالماء المقطر عدة مرات للتخلص من الشوائب المتبقية. بعد ذلك، جُفف الناتج الصلب في

فرن عند 80 C° لمدة 12h. كخطوة أخيرة، أُجريت عملية التكليس لأكسيد المنغنيز عند درجة حرارة 450 C° لمدة 3 h باستخدام فرن حراري، وذلك بهدف تحسين البلورية وإزالة الشوائب المتبقية.




**الشكل(III11.):** التصنيع الأخضر لجسيمات أكسيد المنغنيز بطريقة المستخلص النباتي لأوراق الزيتون.

## 5.III دراسة الخصائص

تمت دراسة الخصائص البنيوية والفيزيائية والكيميائية للأكاسيد المحضّرة باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية المناسبة. في حين استُخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للتعرّف على المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية في العينات، حيث تم تحديد البنية البلورية ودرجة التبلور بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، و استخدم المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لدراسة مورفولجيا السطح و شكل الجسيمات كما تم توظيف مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) لمتابعة تغيّر امتصاصية الصبغة مع الزمن، بهدف دراسة السلوك الحركي لعملية الإزالة وتقييم كفاءة المواد المحضّرة في التطبيقات البيئية. إضافةً إلى ذلك، تم حساب مردود التصنيع (% Yield) [4] لتقدير فعالية طريقة التحضير.

### 1.5.III مردود التصنيع (%) Yield

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{mf}}{\text{mi}} \times 100$$

يعرف المردود أنه النسبة بين الكتلة المتحصل عليها بعد التصنيع $m_f$ والكتلة الأولية للعينة $m_i$، حيث يتم حسابه لتقييم كفاءة عملية التحضير.

### 2.5.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) هي تقنية تحليلية طيفية تعتمد على تفاعل الإشعاع تحت الأحمر مع المادة، حيث يتم امتصاص هذا الإشعاع من طرف الروابط الكيميائية داخل الجزيئات نتيجة اهتزازها ودورانها[7]، وتعتمد الفكرة الأساسية لهذه التقنية على أن المواد تمتلك نطاقات امتصاص مميزة في مجال الأشعة تحت الحمراء، تؤدي إلى حدوث اهتزازات مختلفة في الروابط الكيميائية. فالجزيئات المرتبطة كيميائيًا تهتز، وتكون هذه الاهتزازات مميزة تبعًا للمجموعات الوظيفية المختلفة المرتبطة بالجزيئات. وعند تمثيل هذه الاهتزازات بيانياً، فإنها تُشكّل طيفًا يُعتبر بمثابة البصمة الجزيئية لأي نوع من المواد[8].

وفي هذا العمل، استُخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتوصيف المواد المحضّرة والتأكد من البنية الكيميائية والمجموعات الوظيفية.

### 3.5.III حيود الأشعة السينية (XRD)

تُعد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) تقنية أساسية في توصيف المواد البلورية، إذ تعتمد على حيود الأشعة السينية عند تفاعلها مع المستويات البلورية، مما يتيح تحديد البنية البلورية ودراسة خصائص المواد على المستوى الذري و النانوي[9].

استُخدمت تقنية XRD لدراسة الأكاسيد المحضّرة، حيث سمحت بتحديد البنية البلورية والأطوار المختلفة، وتقييم درجة التبلور، إضافةً إلى دراسة الخصائص البنيوية وفهم ترتيب الذرات داخل المادة.

حيث تم حساب متوسط حجم البلورات للعينات المنتجة باستخدام معادلة ديباي–شيرر (Debye–Scherrer) التالية[10]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(III.1)}$$

**D:** الحجم البلوري المتوسط المحسوب باستخدام معادلة ديباي– شيرر.

**K:** ثابت الشكل، غالبًا يُؤخذ ≈ 0.9.

**λ** : طول موجة الأشعة السينية المستعملة

**β:** عرض القمة عند نصف الارتفاع (FWHM).

**θ:** زاوية براج (نصف قيمة 2θ).

### 5.5.III المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

يُعد المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) من أهم تقنيات التوصيف السطحي، حيث يعتمد على توجيه حزمة من الإلكترونات نحو سطح العينة، مما يسمح بالحصول على صور عالية الدقة تكشف عن المورفولوجيا والبنية السطحية للمواد[11].

### 6.5.III مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV-Vis)

جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV-Vis) هو تقنية تحليلية تُستخدم لقياس قدرة المادة على امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي ضمن المجال من حوالي 200 إلى 800 nm. يعتمد

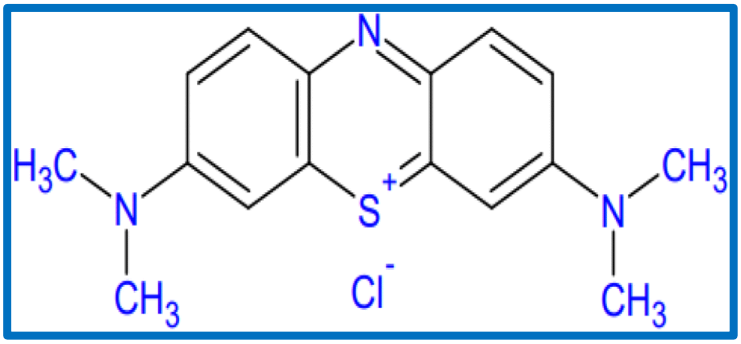
مبدأه على انتقال الإلكترونات داخل الجزيئات من مستويات طاقة منخفضة إلى مستويات أعلى عند امتصاص الضوء، مما يسمح بدراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات وتحديد تركيزها أو طبيعتها الكيميائية[12].

وفي هذا العمل، استُخدم هذا الجهاز لمتابعة عملية التحلل الضوئي من خلال قياس تغير الامتصاصية مع الزمن، وذلك لتقييم كفاءة تحلل الصبغة المدروسة.

## 6.III تطبيق نظام التحفيز الضوئي

### 1.6.III اختيار الصبغة النموذجية المناسبة للدراسة وتقييم قابليتها للإزالة

في هذه الدراسة، تم اعتماد صبغة أزرق الميثيلين (MB) كنموذج للأصباغ العضوية المستخدمة في تقييم الأداء التحفيزي الضوئي. ويُعرف الميثيلين الأزرق، ذو الصيغة الكيميائية($C_{16}H_{18}ClN_3S$) ،




**الشكل(12.III):** البنية الجزيئية لصبغة أزرق الميثيلين.

بأنه صبغة عضوية كاتيونية[13]. تتميز بلونها الأزرق المخضر اللامع، وتُعد هذه الصبغة من أكثر الأصباغ الصناعية استخدامًا في العديد من المجالات، لاسيما في صناعات النسيج والأغذية ومستحضرات التجميل والأدوية. يوضح **الشكل(12.III)** البنية الجزيئية لصبغة أزرق الميثيلين[14].

ورغم أن الميثيلين الأزرق قد يُستخدم طبيًا بشكل آمن وفق الإرشادات العلاجية، فإن تصريفه في المياه دون معالجة يمثل خطرًا بيئيًا وصحيًا نظرًا لما قد يسببه من تأثيرات ضارة على الإنسان والكائنات الحية. لذلك، تُعد إزالته من المياه الصناعية قبل تصريفها أمرًا ضروريًا للحد من التلوث وحماية البيئة[15].

حيث تم اختيار هذه الصبغة استنادًا إلى خصائصها الفيزيائية والكيميائية التالية[16] ,[14]:

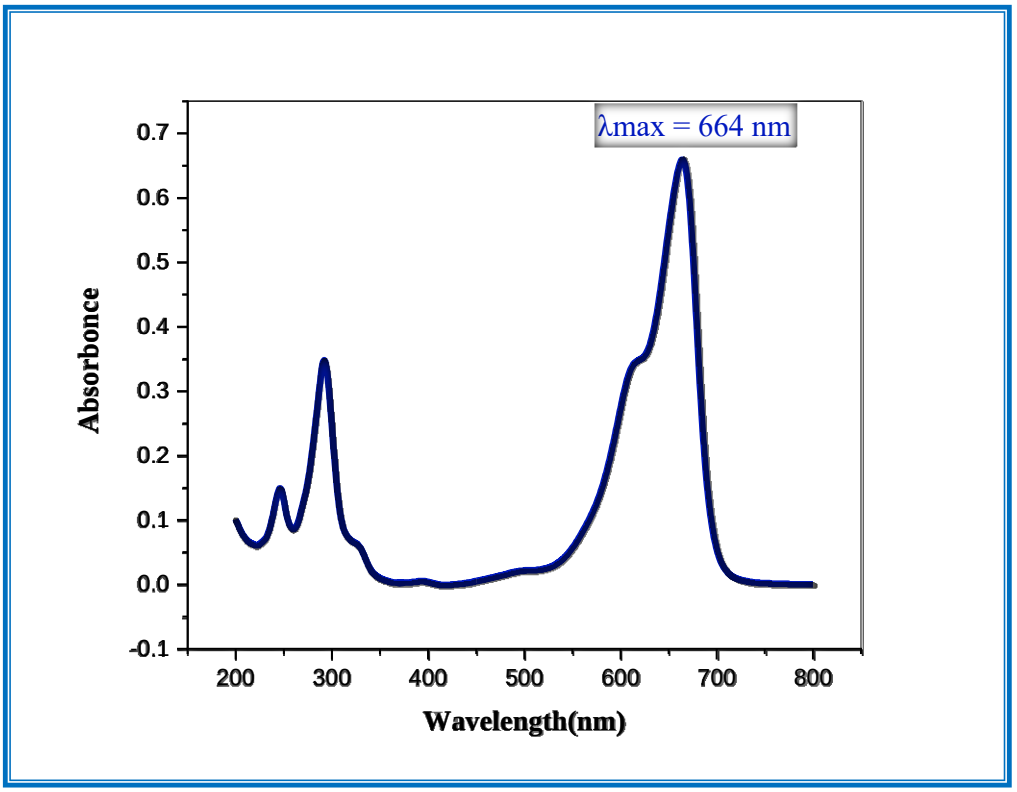
**الجدول (4.III):** الخصائص الكيميائية والفيزيائية لصبغة أزرق الميثيلين.

| | |
|---|---|
| الاسم الشائع | أزرق الميثيلين methylene blue |
| الاسم النظامي | 3,7-bis(dimethylamino) phenothiazine chloride |
| الاسم | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ |
| الطبيعة الأيونية | كاتيونية |
| الكتلة المولية | 319.9 g/mol |

### 2.6.III تحضير المحاليل القياسية لصبغة أزرق الميثيلين وتحديد الطول الموجي الأقصى (λmax)المستعمل في الدراسة التحفيزية الضوئية

تم في هذه الدراسة تحضير محلول أم لصبغة أزرق الميثيلين باستخدام الماء المقطر، حيث تم وزن كمية مقدارها 20 mg من الصبغة بدقة، ثم إذابتها في حجم قدره 1L للحصول على تركيز ابتدائي معلوم. بعد ذلك، تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية بتراكيز مختلفة (5، 10، 15و mg/L 20)عن طريق التخفيف المتدرج انطلاقًا من المحلول الأم.

ولتحديد الطول الموجي الأقصى للامتصاص(λmax) ، تم تسجيل طيف الامتصاص باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV-Vis) عند تركيز 5mg/L، ضمن مجال أطوال موجية مناسب. وقد تم تحديد قيمة λmax الموافقة لأعلى شدة امتصاص، والتي اعتُمدت لاحقًا كمرجع




**الشكل(III13.):** منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة أزرق الميثيلين.

أساسي لمتابعة تغير تركيز الصبغة أثناء تجارب التحفيز الضوئي. وتُعد هذه الخطوة ضرورية لضمان دقة وموثوقية القياسات الطيفية، إذ إن القياس عند λmax يعزز حساسية التحليل ويقلل من الأخطاء التجريبية، مما يسمح بتقييم أكثر دقة لكفاءة التحفيز الضوئي.

### 3.6.III إجراء التجربة التحفيزية الضوئية

تم إجراء تجارب التحفيز الضوئي باستعمال ضوء الشمس كمصدر للإشعاع في المجال المرئي. حيث تم تحضير المزيج التفاعلي بإضافة 2 mg من أكسيد المعدن المحضّر إلى 8 mL من محلول صبغة أزرق الميثيلين عند التركيز المطلوب.

قبل تعريض المزيج للإشعاع الضوئي، تم إبقاؤه في الظلام لمدة 30 min مع التحريك المستمر. تُعد هذه الخطوة ضرورية لعزل تأثير الامتزاز عن عملية التحلل، ولمتابعة تطور تحلل الصبغة ضوئيًا، مما يضمن أن الانخفاض اللاحق في تركيز صبغة الميثيل الأزرق يُعزى أساسًا إلى التحفيز الضوئي، وليس إلى الامتزاز فقط. ثم تم تعريض المزيج لأشعة الشمس مع الاستمرار في التحريك لضمان تجانس الوسط.

### 4.6.III متابعة التحلل الضوئي باستخدام مطيافية UV-Vis الماسح

تمت متابعة عملية التحلل الضوئي لصبغة الميثيل الأزرق باستخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية في نمط المسح الطيفي، حيث تم تسجيل أطياف الامتصاص الكاملة للمحلول عند مختلف الأزمنة.

بعد مرحلة التوازن في الظلام، تم تسجيل الطيف الابتدائي($t = 0$) ، والذي يمثل الامتصاصية الابتدائية قبل التعرض للإشعاع الشمسي. بعد ذلك، تم تعريض المزيج التفاعلي لأشعة الشمس، مع أخذ قياسات عند أزمنة منتظمة (15، 30، 45، 60، 75 و90 min)، حيث تم تسجيل الطيف الكامل في كل مرة.

سمح هذا الأسلوب بمتابعة التغير في شدة الامتصاص عند الطول الموجي الأقصى ($\lambda max$) مع الزمن، بالإضافة إلى ملاحظة تطور الشكل العام للطيف، مما يوفر معلومات دقيقة حول انخفاض تركيز الصبغة وتقدم عملية التحلل الضوئي.

### 5.6.III حساب كفاءة التحلل الضوئي

تم تقييم كفاءة التحلل الضوئي لصبغة الميثيل الأزرق من خلال تتبع تغير شدة الامتصاص عند الطول الموجي الأقصى (λmax) باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV-Vis). وبالاعتماد على مبدأ قانون بير–لامبير، والذي ينص على أن الامتصاصية تتناسب طرديًا مع تركيز المادة في المحلول، تم حساب نسبة التحلل الضوئي اعتمادًا على قيم الامتصاصية المقاسة.

وقد تم حساب كفاءة التحلل ( Degradation% )[17] باستخدام العلاقة التالية:

$$\text{Degradation (\%)} = \frac{A_0 - At}{A_0} \times 100 \qquad \text{(III.2)}$$

حيث:

- **$A_0$**: الامتصاصية الابتدائية عند الزمن (t=0) بعد مرحلة التوازن في الظلام.
- **At**: الامتصاصية عند زمن t أثناء التعريض للإشعاع.

### 6.6.III دراسة الحركية

تُستخدم الدراسات الحركية في مجال التحلل الضوئي التحفيزي لفهم آلية التفاعل وتقييم كفاءته في إزالة الملوّثات العضوية. ويُعد اختيار النموذج الحركي المناسب أمرًا أساسيًا لوصف سلوك التفاعل بدقة،

خاصة في الأنظمة التحفيزية غير المتجانسة. ومن بين النماذج الأكثر استعمالًا في هذا المجال، تُستخدم الحركية الزائفة من الدرجة الأولى(Pseudo-first-order kinetics) ، حيث يُفترض أن سرعة التفاعل تتناسب طرديًا مع تركيز الملوّث، كما يُستعمل نموذج الحركية الزائفة من الدرجة الثانية (Pseudo-second-order kinetics)عندما تعتمد سرعة التفاعل على مربع التركيز أو على تفاعلات سطحية أكثر تعقيدًا. وتُساهم هذه النماذج في تحليل نتائج التحلل الضوئي وتحديد ثوابت السرعة، مما يساعد على فهم أداء النظام التحفيزي.

تم تحليل حركية التحلل الضوئي لصبغة الميثيل الأزرق بالاعتماد على نموذجي الحركية الزائفة من الدرجة الأولى (Pseudo-first-order) والدرجة الثانية (Pseudo-second-order). ونظرًا لأن الامتصاصية تتناسب طرديًا مع تركيز الصبغة وفق قانون بير–لامبرت[18]، فقد تم اعتماد الامتصاصية بدل التركيز في الدراسة الحركية، وذلك من خلال تتبع تغيرها مع الزمن باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية(UV–Vis).

حيث يمكن التعبير عن النموذجين الخطيين كما يلي:

$$\text{PFO: } \ln\left(\frac{A_0}{At}\right) = k_1 t \qquad \text{(III.3)}$$

$$\text{PSO: } \frac{1}{At} - \frac{1}{A_0} = k_2 t \qquad \text{(III.4)}$$

حيث:

- $\mathbf{A_0}$:الامتصاصية الابتدائية بعد مرحلة التوازن في الظلام.
- $\mathbf{A_t}$: الامتصاصية عند الزمن t.

- $\mathbf{k_1}$: ثابت سرعة التفاعل من الدرجة الأولى ($min^{-1}$).
- $\mathbf{k_2}$: ثابت سرعة التفاعل من الدرجة الثانية ($min^{-1}$).
- **t:** الزمن (min).

## مراجع الفصل الثالث

[1] T. Bracci, M. Busconi, C. Fogher, and L. Sebastiani, "Molecular studies in olive (Olea europaea L.): overview on DNA markers applications and

recent advances in genome analysis," *Plant cell reports*, vol. 30, no. 4, pp. 449–462, 2011.

[2] R. Ghanbari, F. Anwar, K. M. Alkharfy, A.-H. Gilani, and N. Saari, "Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (Olea europaea L.)—a review," *International journal of molecular sciences*, vol. 13, no. 3, pp. 3291–3340, 2012.

[3] D. H. Spennemann and L. Allen, "Feral olives (Olea europaea) as future woody weeds in Australia: a review," *Australian Journal of Experimental Agriculture*, vol. 40, no. 6, pp. 889–901, 2000.

[4] R. S. Farag, M. S. Abdel-Latif, H. H. Abd El Baky, and L. S. Tawfeek, "Phytochemical screening and antioxidant activity of some medicinal plants' crude juices," *Biotechnology Reports*, vol. 28, p. e00536, 2020.

[5] N. Talhaoui, A. M. Gómez-Caravaca, L. León, R. De la Rosa, A. Segura-Carretero, and A. Fernández-Gutiérrez, "Determination of phenolic compounds of 'Sikitita'olive leaves by HPLC-DAD-TOF-MS. Comparison with its parents 'Arbequina'and 'Picual'olive leaves," *LWT-Food Science and Technology*, vol. 58, no. 1, pp. 28–34, 2014.

[6] K. Qabaha, F. Al-Rimawi, A. Qasem, and S. A. Naser, "Oleuropein is responsible for the major anti-inflammatory effects of olive leaf extract," *Journal of medicinal food*, vol. 21, no. 3, pp. 302–305, 2018.

[7] Y. Gong, X. Chen, and W. Wu, "Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation," *Advances in Sample Preparation*, vol. 11, p. 100122, 2024.

[8] K. Al-Amin, M. Kawsar, M. T. R. B. Mamun, and M. S. Hossain, "Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review," *Nanoscale Advances*, vol. 7, no. 21, pp. 6677–6702, 2025.

[9] P. Prosekov, V. Nosik, and A. Blagov, “Methods of coherent x-ray diffraction imaging,” *Crystallography reports*, vol. 66, no. 6, pp. 867–882, 2021.

[10] P. Ramesh and A. Rajendran, “Green synthesis of manganese dioxide nanoparticles: photocatalytic and antimicrobial investigations,” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 104, no. 19, pp. 8464–8476, 2024.

[11] A. Ali, N. Zhang, and R. M. Santos, “Mineral characterization using scanning electron microscopy (SEM): a review of the fundamentals, advancements, and research directions,” *Applied Sciences*, vol. 13, no. 23, p. 12600, 2023.

[12] M. C. Minchiotti, “UV-Visible spectrophotometry: introduction, quantification, equipment and biotechnological applications,” in *Recent Advances in Infrared Spectroscopy and Its Applications in Biotechnology*, IntechOpen, 2024.

[13] U. Shanker, M. Rani, and V. Jassal, “Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials,” *Environmental chemistry letters*, vol. 15, no. 4, pp. 623–642, 2017.

[14] F. T. Geldasa, M. A. Kebede, M. W. Shura, and F. G. Hone, “Experimental and computational study of metal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic pollutants: a review,” *RSC advances*, vol. 13, no. 27, pp. 18404–18442, 2023.

[15] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” *Results in Engineering*, vol. 16, p. 100678, 2022.

[16] J. B. Adeoye *et al.*, “A comprehensive review on adsorption technologies for methylene blue elimination: efficiency, mechanisms, and future perspectives,” *Discover Applied Sciences*, vol. 7, no. 11, p. 1285, 2025.

[17] D. A. Kadhim, M. A. Abid, and W. M. Salih, “Study the degradation and photocatalytic activity of the methylene blue dye by mixing the Aloe vera extract with rust iron oxide nanoparticle,” 2023.

[18] X. Gong, H. Wang, C. Yang, Q. Li, X. Chen, and J. Hu, “Photocatalytic degradation of high ammonia concentration wastewater by TiO2,” *Future Cities and Environment*, vol. 1, no. 1, p. 12, 2015.

# الفصل الرابع

## النتائج والمناقشة

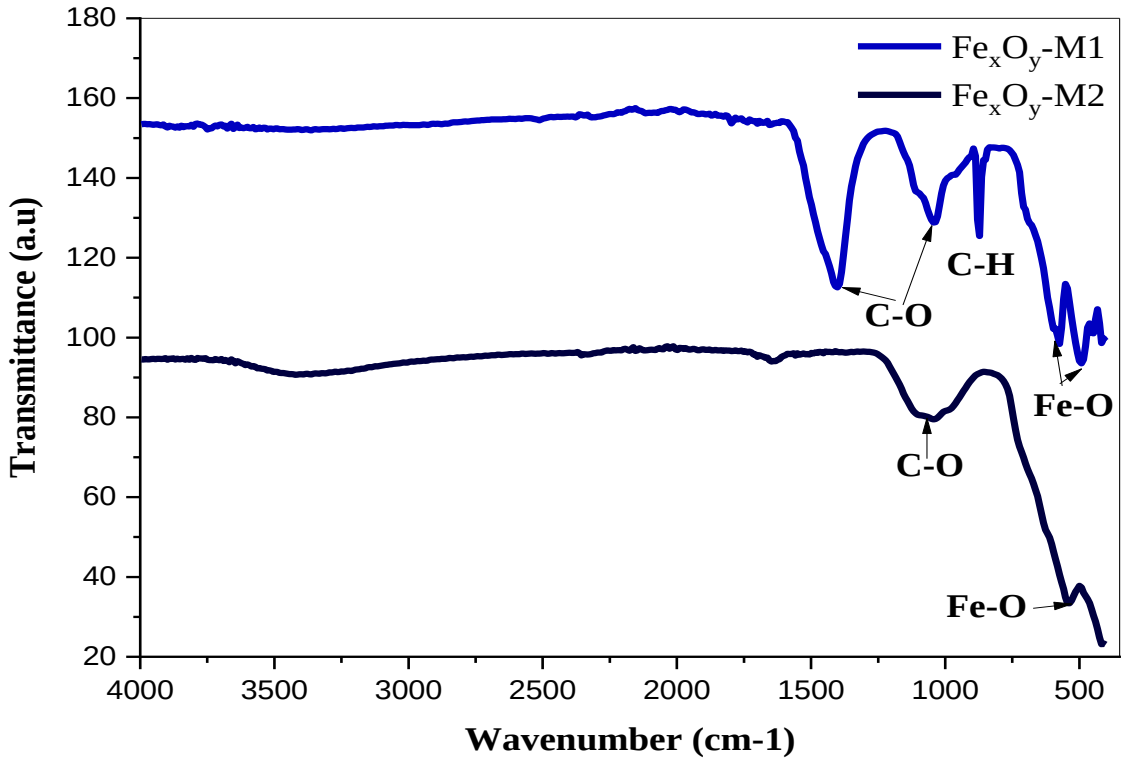
يُخصّص هذا الفصل لعرض ومناقشة النتائج المتحصّل عليها من مختلف تقنيات التوصيف المستعملة، بهدف دراسة الخصائص البنيوية والكيميائية للمواد المحضّرة. كما يتضمن تحليل أداء هذه المواد في التطبيق المدروس، مع تفسير النتائج اعتمادًا على المعطيات التجريبية ومقارنتها بالدراسات السابقة.

## 1.IV دراسة الخصائص الفزيوكيميائية لأكاسيد المعادن

### 1.1.IV حساب مردود التصنيع

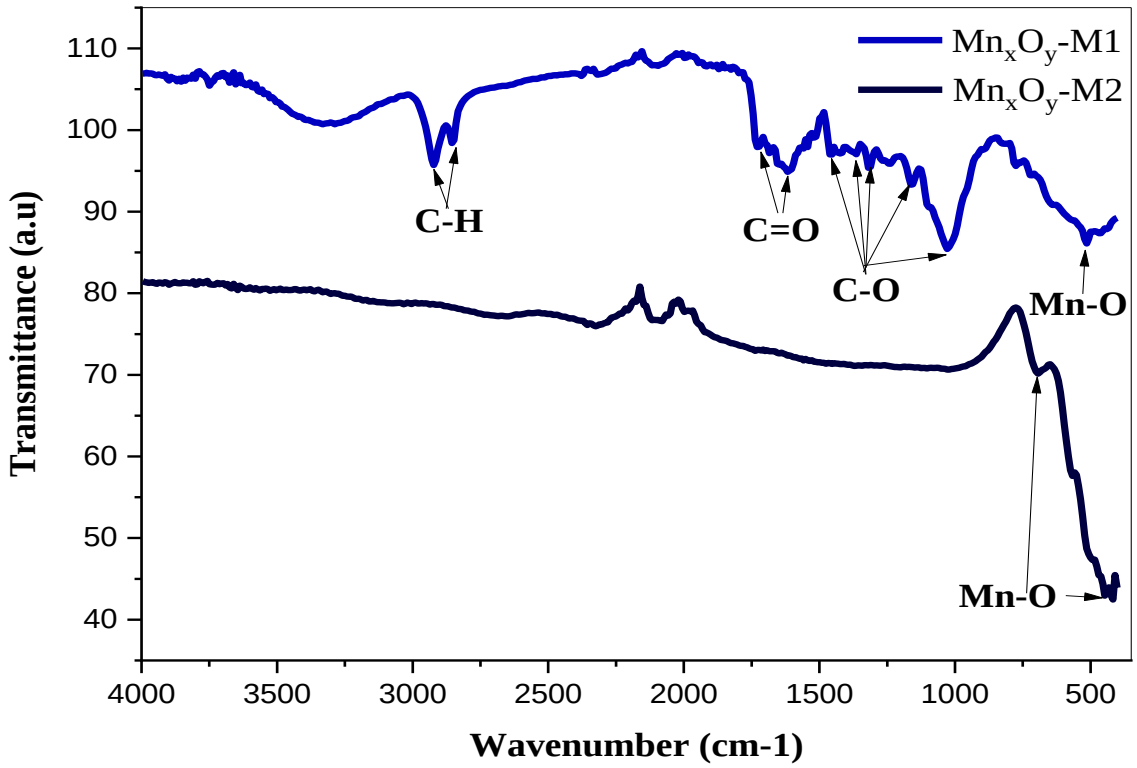
| | $Fe_xO_y$-M1 | $Fe_xO_y$-M2 | $Mn_xO_y$-M1 | $Mn_xO_y$-M2 |
|---|---|---|---|---|
| **مردود التصنيع R(%)** | 4.27 | 51.80 | 29.46 | 42.76 |

**الجدول (IV. 5):** جدول نتائج مردود التصنيع $R(\%)$




**2.1.IV التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR**

**الشكل(IV14.)**: طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات أكسيد الحديد $Fe_xO_y$-M1،$Fe_xO_y$-M2 .




**الشكل(IV15.):** طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات أكسيد المنغنيز $Me_xO_y$-M1 ، $Me_xO_y$-M2.

يعرض **الشكل(14.III) و الشكل(15.III)** طيف FTIR للعينات $Fe_xO_y$-M1،$Fe_xO_y$-M2 ،$Me_xO_y$-M1 ،$Me_xO_y$-M2 على التوالي والذي يهدف إلى تحديد الروابط والمجموعات الوظيفية.

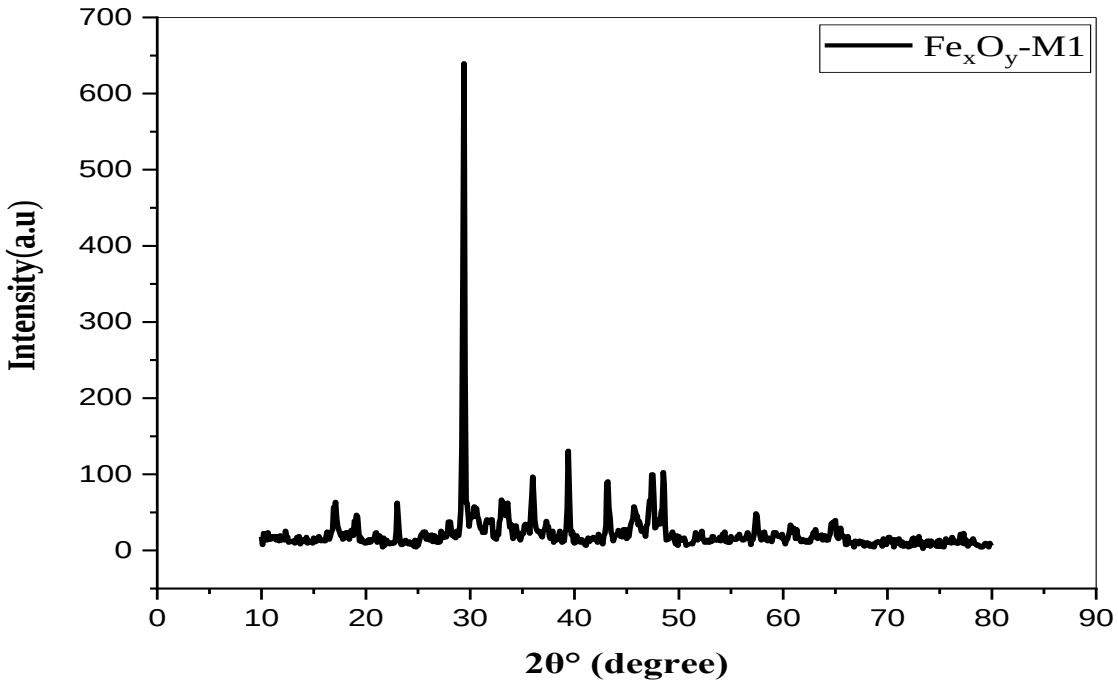
تم تلخيص أهم حزم الامتصاص المسجّلة في أطياف FTIR لمختلف العينات، مع إسنادها إلى المجموعات الوظيفية والاهتزازات المميزة المقابلة لها، كما هو موضح في **الجدول4**.

**الجدول(6.IV):** جدول أهم حزم الامتصاص المسجلة في أطياف FTIR لمختلف العينات.

| التعيين | $Fe_xO_y$-M1 | $Fe_xO_y$-M2 | $Mn_xO_y$-M1 | $Mn_xO_y$-M2 |
|---|---|---|---|---|
| تمدد رابطة C–H | — | — | 2855 و2922 | — |
| تمدد رابطة C=O | — | — | 1617 و1729 | — |
| رابطة C–O | 1401–1043 | 1049 | 1319–1028 و 1461 | — |
| تمدد وانحناء رابطة C-H | 881 | — | — | — |
| إهتزاز رابطة Metal–O | 574 / 492 | 544 | 514 | 698–449 |

يُظهر تحليل أطياف FTIR للعينات الأربع وجود نطاقات امتصاص مشتركة تعكس طبيعة المجموعات الوظيفية السطحية، حيث سُجّلت حزم في المجال ($2855–2922cm^{-1}$) تخص اهتزازات C–H[1]، وتظهر أساسًا في عينة $Mn_xO_y$-M1. كما لوحظت حزم في المجال ($1730cm^{-1}$–1617) تُنسب إلى روابط C=O [2], [3] في عينة $Mn_xO_y$-M1. أما نطاق ($1460cm^{-1}$–1028) فيُعزى إلى رابطة C–O[4], [5]، ويظهر بشكل واضح في جميع العينات ما عدا عينة $Mn_xO_y$-M2 مع اختلاف بسيط في الشدة والموقع. بالإضافة إلى ذلك، سُجلت حزمة عند $881cm^{-1}$ في عينة $Fe_xO_y$-M1 تُنسب إلى تمدد و انحناء رابطة C–H [6]. والأهم هو ظهور حزم قوية في المجال المنخفض ($425–574\ cm^{-1}$) في جميع العينات، والتي تعود إلى اهتزازات روابط Metal–O[7] [8] ، مؤكدة تكوّن أكاسيد المنغنيز والحديد.

### 3.1.IV توصيف الاكاسيد المحضرة بجهاز حيود الأشعة السينية XRD




**الشكل(16.IV):** نمط حيود الاشعة السينية لعينةFe$_x$O$_y$-M1.

#### 1.3.1.IV جسيمات أكسيد الحديد المحضرة بالطريقة الأولى

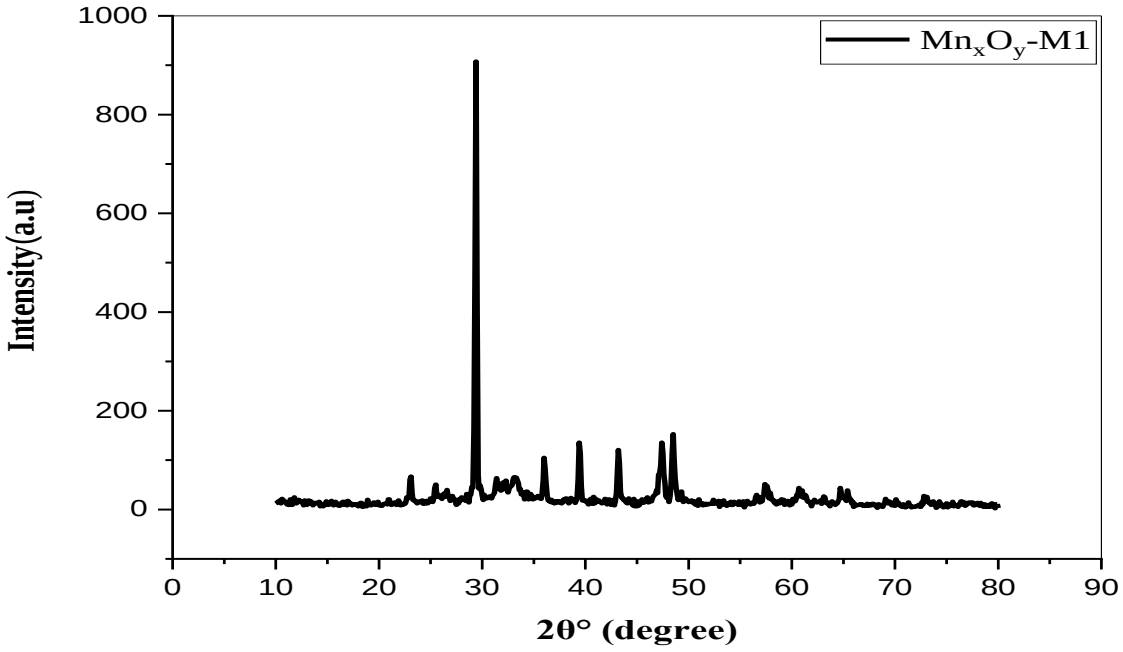
**الجدول(7.IV):** جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة Fe$_x$O$_y$-M1.

| D (nm) | h k l | 2θ (°) |
|---|---|---|
| 27.2 | 2 2 0 | 30.11 |
| 23.70 | 3 1 1 | 35.99 |
| 29.80 | 4 0 0 | 43.17 |
| 31.74 | 3 3 3 | 57.43 |

يوضح الشكل **(16.IV)** نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لعينة أكسيد الحديد النانوية المحضّرة باستخدام مسحوق أوراق الزيتون ظهور قمم حيود رئيسية عند زوايا تساوي 30.11°، 35.99°،

43.17° و 57.43°، والتي تم إسنادها إلى المستويات البلورية (220)، (311)، (400) و(333) على الترتيب، مما يدل على تشكّل طور $Fe_3O_4$ ذي البنية المكعبة وفق بطاقة JCPDS. حيث قُدّر متوسط الحجم البلوري 21.99 nm مع ملاحظة انزياحات طفيفة في مواقع القمم تعود لتأثيرات الحجم النانوي[9].

### 2.3.1.IV جسيمات أكسيد المنغنيز المحضرة بالطريقة الأولى

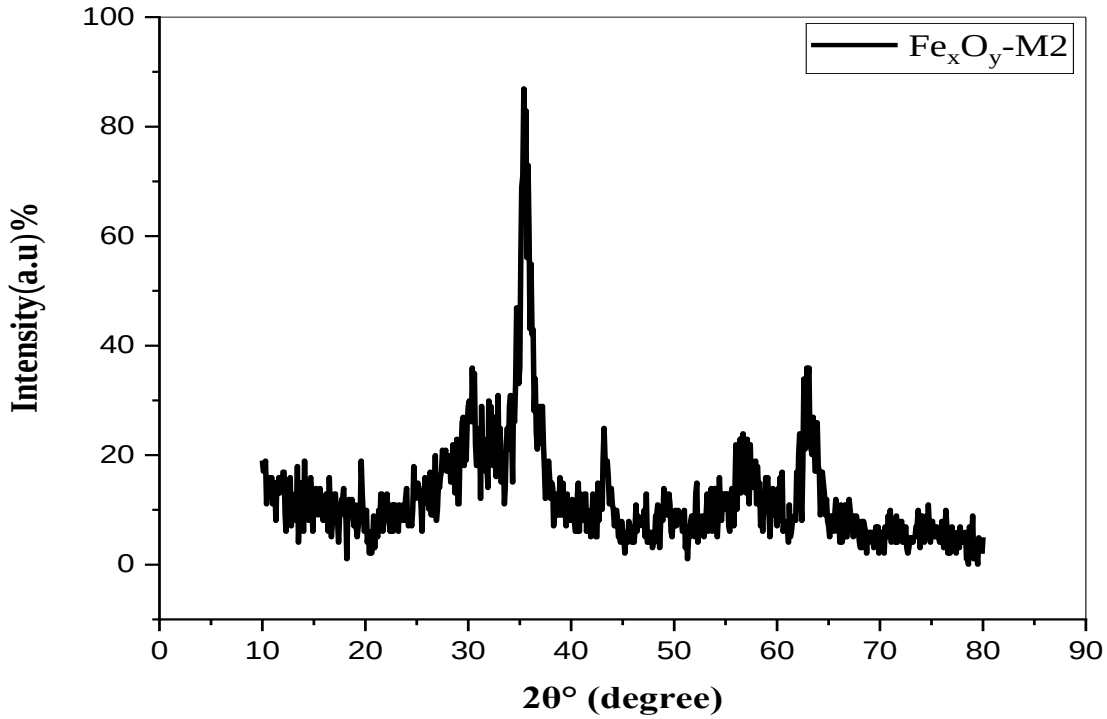



**الشكل(17.III):** نمط حيود الاشعة السينية لعينة $Mn_xO_y$-M1.

**الجدول(8.IV):** جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة $Mn_xO_y$-M1.

| D (nm) | h k l | 2θ (°) |
|---|---|---|
| 42.87 | 1 1 2 | 29.39 |
| 34.75 | 2 1 1 | 36.03 |
| 38.60 | 0 0 4 | 39.43 |
| 34.68 | 2 2 0 | 43.21 |
| 16.84 | 1 0 5 | 47.39 |
| 15.54 | 3 2 1 | 57.39 |

تم تحديد البنية البلورية لمسحوق أكسيد المنغنيز النانوي المحضَّر باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، حيث أظهرت الأنماط قمم حيود مميزة تؤكد طبيعته البلورية الجيدة. وقد سُجلت القمم الرئيسية عند زوايا 2θ تساوي 29.39°، 36.03°، 39.43°، 43.21°، 47.39° و57.39°، والتي تم تحديد مستوياتها البلورية (h k l) على الترتيب (112)، (211)، (004)، (220)، (105) و(321)، وتستند هذه القيم إلى طور $Mn_3O_4$ حسب بطاقة JCPDS (240734)– [10] ، مما يدل على تشكل بنية بلورية رباعية. كما قُدّر متوسط الحجم البلوري بحوالي 30.54 nm اعتمادًا على معادلة ديباي–شيرر، وهو ما يؤكد الطبيعة النانوية للعينة المحضَّرة.




**الشكل(III. 18):** نمط حيود الاشعة السينية لعينةFe$_x$O$_y$-M2 .

### 3.3.1.IV جسيمات أكسيد الحديد المحضرة بالطريقة الثانية

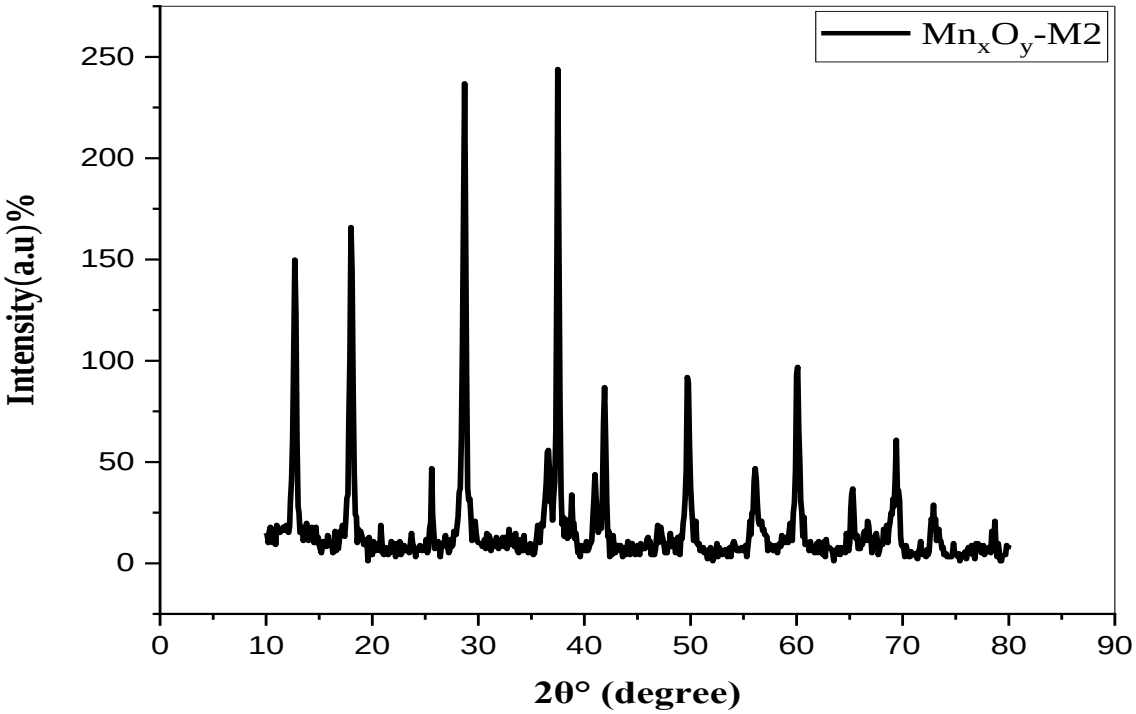
**الجدول(9.IV):** جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة Fe$_x$O$_y$-M2.

| D (nm) | h k l | 2θ (°) |
|---|---|---|
| 7.43 | 2 2 0 | 30.18 |
| 8.10 | 3 1 1 | 35.48 |
| 10.26 | 4 0 0 | 43.31 |
| 20.90 | 3 3 3 | 57.11 |
| 14.96 | 4 4 0 | 62.98 |

يوضح الشكل **(18.III)** نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لعينة أكسيد الحديد النانوية المحضّرة باستخدام مستخلص أوراق الزيتون ظهور قمم حيود رئيسية عند زوايا 2θ تساوي 30.18°، 35.48°، 43.31°، 57.11°و 62.98، والتي تم إسنادها إلى المستويات البلورية (220)، (311)، (400)، (333)و (440) على الترتيب.

تشير هذه النتائج إلى تشكّل طور $Fe_3O_4$ ذي البنية المكعبة وفق بيانات بطاقة JCPDS[9]، مما يؤكد نجاح عملية التحضير. كما يُقدَّر متوسط الحجم البلوري بحوالي 12.33 nm، وهو ما يدل على الطبيعة النانوية للعينة المحضّرة.

وقد سُجلت انزياحات طفيفة في مواقع القمم مقارنة بالقيم القياسية، ويمكن إرجاع ذلك إلى تأثيرات الحجم النانوي والإجهادات الداخلية الناتجة عن طريقة التحضير.




**الشكل(III. 19):** نمط حيود الاشعة السينية لعينة$Mn_xO_y$-M2.

### 4.3.1.IV جسيمات أكسيد المنغنيز المحضرة بالطريقة الثانية

**الجدول(10.IV):** جدول نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD لعينة $Mn_xO_y$-M2.

| D (nm) | h k l | 2θ (°) |
|---|---|---|
| 21.73 | 1 0 1 | 18.02 |
| 22.23 | 1 1 2 | 28.63 |
| 10.65 | 2 1 1 | 36.53 |
| 17.30 | 0 0 4 | 37.50 |
| 23.35 | 1 0 5 | 49.70 |
| 15.39 | 3 0 3 | 56.08 |
| 22.88 | 2 2 4 | 60.08 |

| | | |
|---|---|---|
| 65.25 | 3 1 4 | 32.42 |

تم تحليل البنية البلورية لعينة أكسيد المنغنيز المحضَّرة باستخدام مستخلص أوراق الزيتون بواسطة تقنية XRD أظهر النمط قمماً عند الزوايا 18.02°، 28.68°، 36.53°، 37.50°، 49.70°، 56.08°، 60.08° و65.25°، والتي تعود إلى المستويات (101)، (112)، (211)، (004)، (105)، (303)، (224) و(314)، مما يؤكد تشكل طور $Mn_3O_4$ ذي البنية الرباعية (hausmannite) والمتوافق مع بطاقةJCPDS (24−0734) [10] ، حيث قُدّر متوسط الحجم البلوري بحوالي 20.74 nm.

### 4.1.IV تحليل نتائج SEM

#### 1.4.1.IV عينات أكسيد الحديد

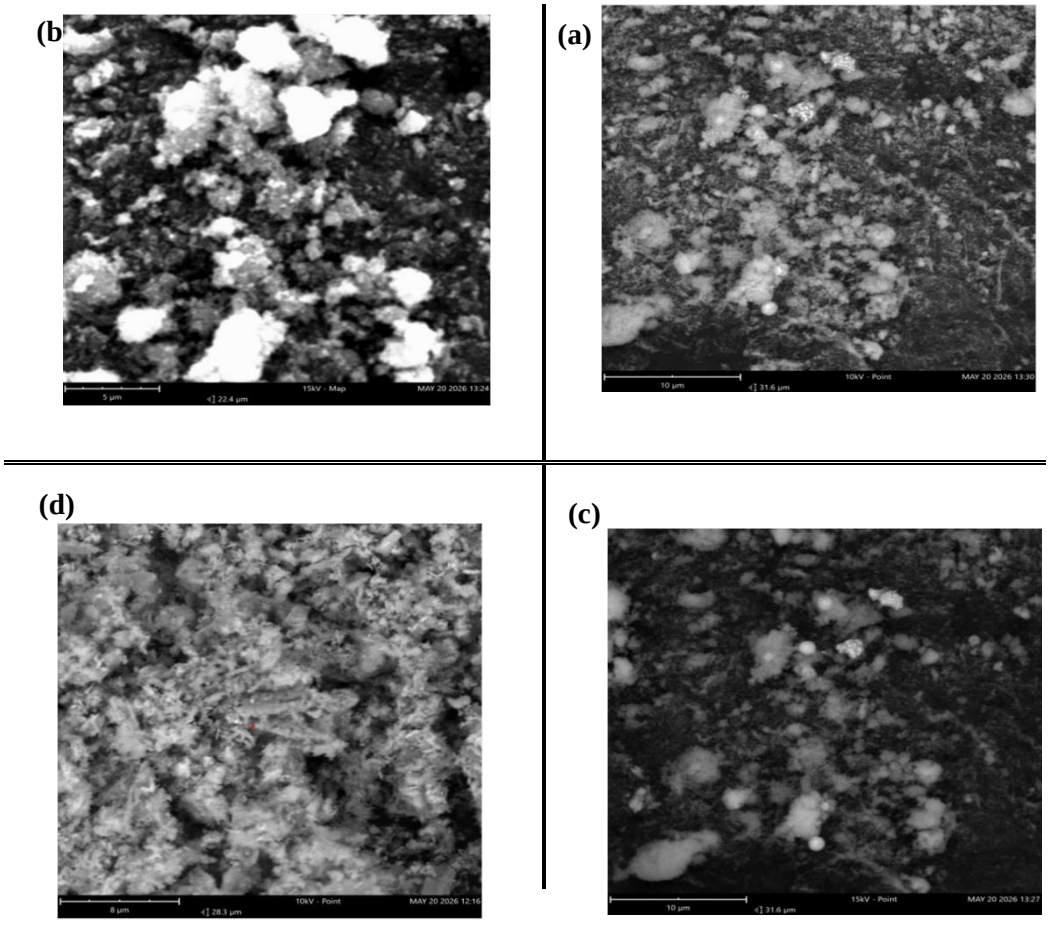
**التوصيف و التحليل المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)**

أظهر الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تباينًا هندسيًا واضحًا في نمط تشتت وتكتل حبيبات المغنتيت النانوية نتيجة لتغير آلية الوسط التفاعلي:

**عينات$Fe_xO$-M2:** عند فحص العينة بمقياس رسم 10µm وجهد تسريع 10 kV( الشكل **(20.III)** (a)) ، ظهرت الجسيمات في بنية كروية عامة محاطة بتكتلات. وعند رفع جهد التسريع إلى 15 kV بمقياس رسم 5µm و 10µm ( الشكل **(20.IV)** (b) و (c) على التوالي)، زاد تباين السطح و اتضح جلياً أن هذه الكتل الكبيرة تتكون في حقيقتها من تجمعات حبيبية وعناقيد نانوية مكثفة و ليست جسيمات مصمتة مفردة كما تبين في دراسة ل [15]. كما رُصدت بعض الومضات الساطعة

عند الجهد العالي 15kV ( الشكل**(20.IV)** (b)). و التي تُعزى فيزيائياً إلى تأثير الشحن الكهربائي الطبيعي للأكاسيد تحت الشعاع الإلكتروني[18] .

**عينات$Fe_xO$-M1:** كشفت اللقطات المأخوذة عند مقياس رسم 8 µm وجهد تسريع 10 kV عن ظهور الجسيمات الكروية في هيئة تجمعات عشوائية مكثفة وتراكيب مميزة تشبه العُقد ( الشكل **(20.IV)** (d)) .




**الشكل (20.IV):** صور SEM لجسيمات أكسيد الحديد النانوية المحضرة، حيث تمثل الصور (a,b,c)العينة $Fe_xO_y$-M2 وتمثل الصورة (d) العينة$Fe_xO_y$-M1.

**تفسير آلية النمو**

يقدم دمج نتائج الطور البلوري (XRD) مع المورفولوجيا (SEM) تفسيراً علمياً صلبًا [12]، حيث تُعزى التجمعات الحبيبية والعُقد العشوائية الكثيفة المرصودة في صور الـ SEM مباشرة إلى قوى التجاذب المغناطيسي ثنائية القطب الطبيعية والقوية التي يمتلكها طور المغنتيت ($Fe_3O_4$) بشكل تلقائي عند مقياس النانو [14] تسعى هذه الجسيمات الكروية الفتية إلى الالتصاق والالتحام ببعضها لتقليل طاقتها السطحية الحرة العالية.

أما ظهور أشكال العُقد المكثفة في الطريقة الثانية تحديداً، فيعود إلى القيود الحركية والفراغية التي فرضها وسط التفاعل العجيني عالي اللزوجة وغياب المذيب السائل الحُر كما ثبت ذلك في دراسة [19] و [16]، حيث عملت الألياف الصلبة غير الذائبة للمسحوق النباتي (كالسليلوز) كقوالب طبيعية محصورة قيدت تشتت الجسيمات وأجبرتها على الالتحام الفوري تحت تأثير قوى الضغط الميكانيكي والتجاذب المغناطيسي حول بقايا المصفوفة النباتية و هذا يتوافق مع نتائج دراسة كل من[15][13] [17].

أثبتت الدراسة نجاح التخليق الأخضر في تحضير جسيمات أكسيد الحديد النانوية بطور المغنتيت النقي($Fe_3O_4$) ، كما أظهرت أن تغيير طريقة التحضير لا يؤثر في الطور البلوري للمادة، بينما يلعب دورًا حاسمًا في التحكم بخصائصها المورفولوجية والتكتلية، مما يتيح تصميم هياكل نانوية مغناطيسية ملائمة لمختلف التطبيقات البيئية والتحفيزية.

### 2.4.1.IV عينات أكسيد المنغنيز

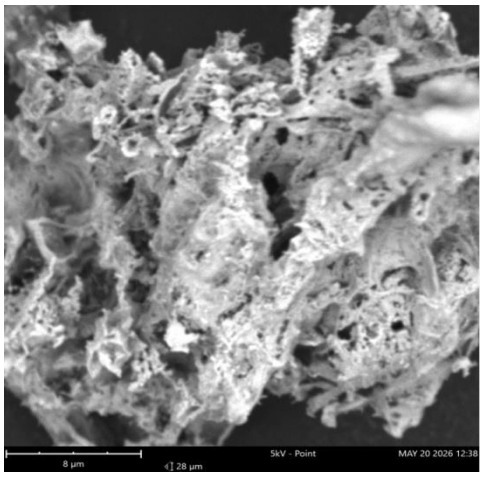
**التوصيف و التحليل المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)**

كشف الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) عن تباين هندسي مذهل في التوزيع الفراغي ونمط نمو حبيبات الهاوسمانيت نتيجة لتغير طبيعة وسط التفاعل:

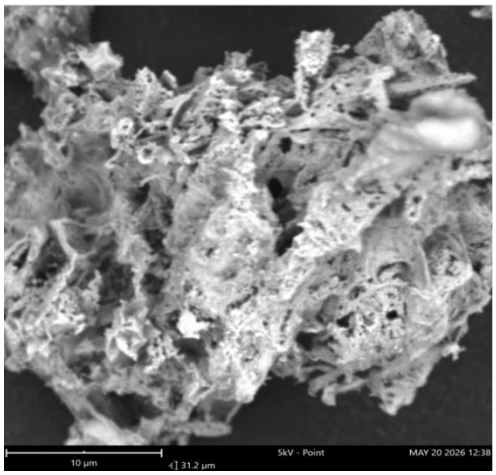
**عينات$Mn_xO_y$-M2**: أظهرت الصور المأخوذة عند مقياس رسم 8 µm و 10 µm بجهد تسريع 5 kV (الشكل **الشكل(21.IV)** a و b على التوالي) بنية متطورة و معقدة ثلاثية الأبعاد تتمثل في شكل شجيري مسامي. حيث تتكون البنية من جذوع بلورية رئيسية تنبثق وتتفرع منها فروع ثانوية دقيقة تشبه تفرعات أوراق الأشجار أو بلورات الثلج، مما يخلق شبكة فراغية مفتوحة ذات مسامية بينية عالية.

**عينات$Mn_xO_y$-M1 :** الصور المأخوذة عند مقياس رسم 30 µm و 10 µm بجهد تسريع 5 kV الشكل**(21.IV)** c و d على التوالي) كشفت عن تحول المورفولوجيا الشجيرية إلى تجمعات حبيبية كروية متكتلة عشوائياً بكثافة عالية. غابت هنا التفرعات الإبرية الطويلة، وحلت محلها تراكيب متلاحمة ومدمجة ومحصورة فراغياً.

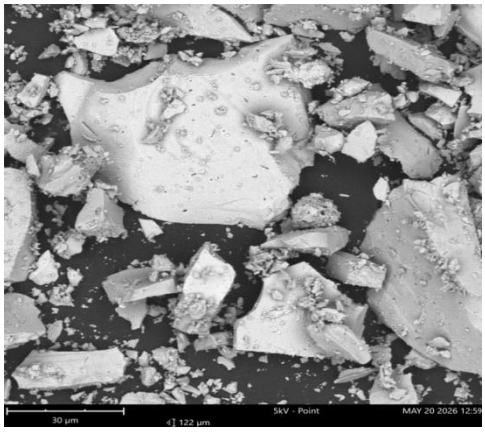
**(a)**

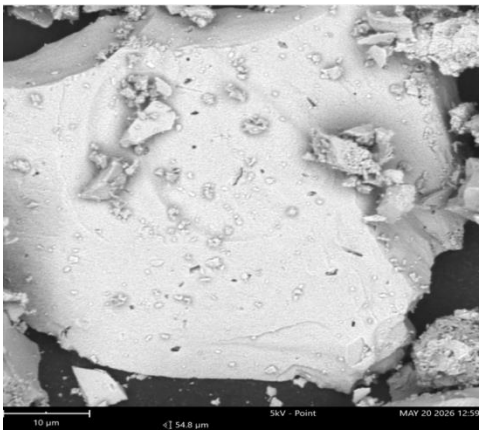



**(b)**



(c)





(d)

**الشكل(21.IV):** صور SEM لجسيمات أكسيد المنغنيز النانوية المحضرة، حيث تمثل الصور (a,b) العينة $Mn_xO_y$-M2 و (c,d) العينة $Mn_xO_y$-M1.

في الطريقة الاولى يؤدي غياب المذيب السائل الحُر واللزوجة العالية للعجينة إلى فرض قيود حركية وفراغية، و المصفوفة الصلبة للمسحوق الجاف قيدت نمو البلورات ومنعتها من الاستطالة والتفرع لتشكيل الشجيرات، مما أجبر الحبيبات الكروية الفتية لـ ($Mn_3O_4$) على التكتل المباشر والالتحام العشوائي المكثف حول القوالب النباتية الصلبة بفعل قوى السطح العالية والضغط الميكانيكي أثناء التحضير[17] [16].

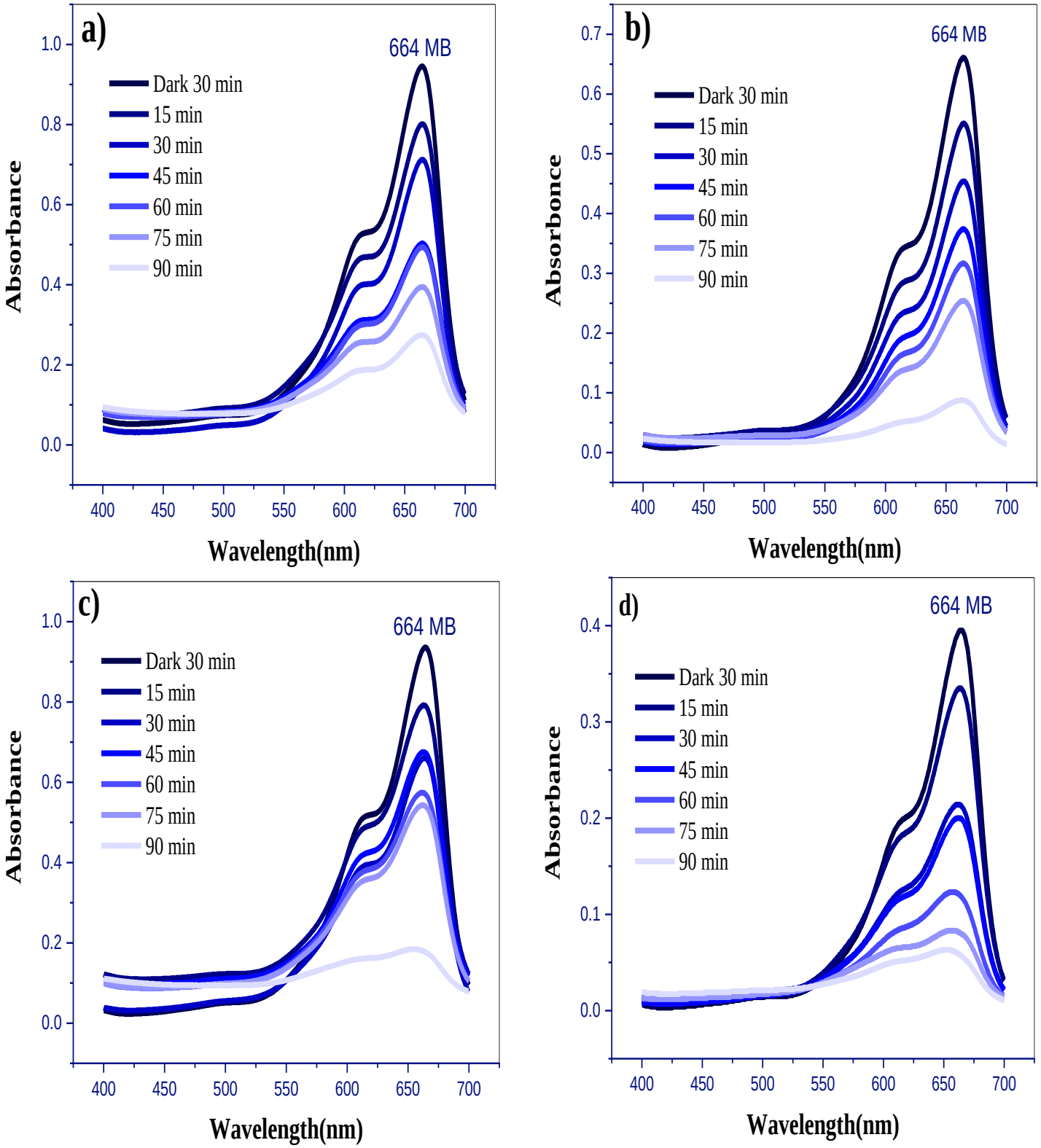
في الطريقة الثانية يسمح الوسط المائي بحرية حركة عالية لأيونات المنغنيز والجزيئات النامية. تتبلور حبيبات الـ ($Mn_3O_4$) الأولية وتنمو عبر آلية التجمع الذاتي، حيث تصطف وتتلاحم خلف بعضها في اتجاهات بلورية محددة بفعل قوى التجاذب السطحي لتصنع الفروع الشجرية و هذا ما أكدته دراسات سابقة ل [20] و [21]. وفي الوقت نفسه، تعمل المركبات العضوية للمستخلص كقالب حيوي يتبخر أثناء التجفيف اللاحق، تاركاً وراءه تلك المسامات البينية الهائلة داخل الهيكل الشجيري.

أكدت الدراسة نجاح استراتيجية التصنيع الأخضر بطريقتيها في تحضير طور الهاوسمانيت النقي ($Mn_3O_4$). وأثبتت النتائج أن الانتقال من الوسط السائل المتجانس إلى الوسط الصلب الغير متجانس يمثل أداة تحكم حركية قوية تتيح هندسة أشكال أكسيد المنغنيز، فإما الحصول على هياكل شجيرية مفتوحة ذات مسامية فائقة عبر الوسط السائل، أو تجمعات حبيبية متكتلة ومدمجة عبر الوسط الصلب، مما يتيح تخصيص المادة النانوية حسب متطلبات التطبيق المستهدف.

### 5.1.IV نتائج UV-Vis

تم تسجيل أطياف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية–المرئية لصبغة أزرق الميثيلين عند أزمنة مختلفة أثناء عملية التحلل الضوئي، وذلك في المجال الطيفي (700–400 nm). تم تتبع التغير في شدة القمة المميزة للصبغة عند حوالي 664 nm.

وقد تم اعتماد التركيز الابتدائي 5 mg/L لعرض النتائج الطيفية، نظرًا لما أظهره من كفاءة إزالة مرتفعة مقارنة بباقي التراكيز المدروسة. وعليه، تم عرض أطياف الامتصاص لأربع عينات، وهي جسيمات أكسيد الحديد وأكسيد المنغنيز النانوية المحضّران بطريقتين مختلفتين.

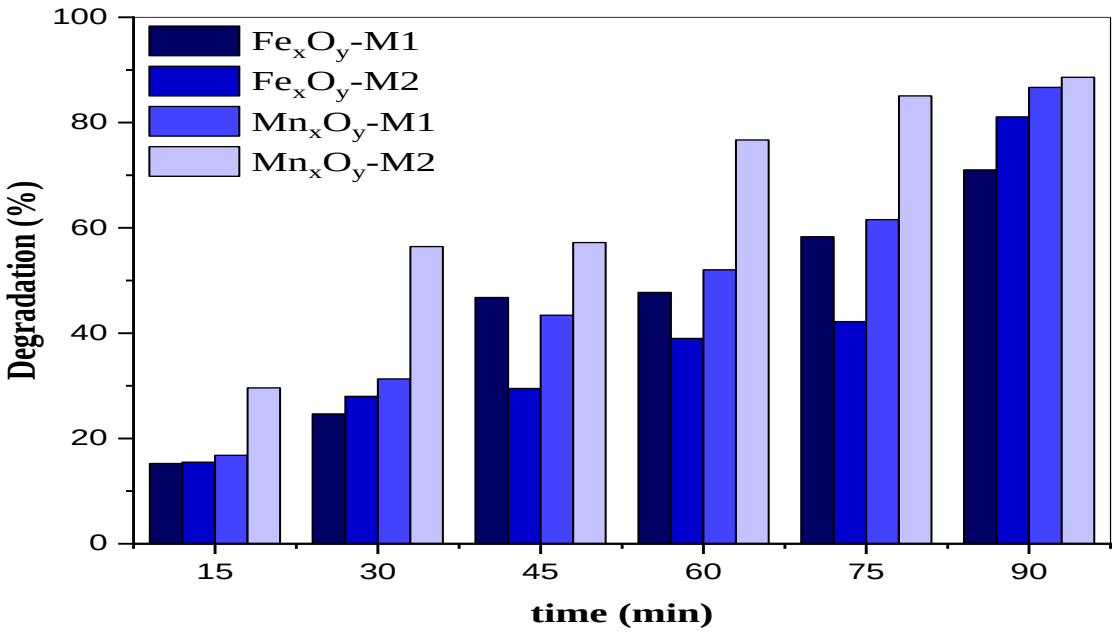



**الشكل(IV22.):** أطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) لصبغة أزرق الميثيلين تحت التشعيع الشمسي باستعمال المحفزات(a) $Fe_xO_y$-M1 ، و(b) $Mn_xO$ -M1 ، و(c) $Fe_xO_y$-M2 ، و(d) $Mn_xO_y$-M2 .

تُبيّن المنحنيات الطيفية المسجلة تناقصًا تدريجيًا في شدة قمة الامتصاص المميزة لصبغة أزرق الميثيلين عند حوالي 664 nm مع ازدياد زمن التفاعل، مما يدل على انخفاض تركيز الصبغة في المحلول. ويُلاحظ أن هذا الانخفاض يختلف من عينة إلى أخرى، حيث تُظهر بعض المواد تراجعًا أسرع في شدة الامتصاص مقارنة بغيرها، وهو ما يعكس اختلافًا في كفاءة التحلل الضوئي. كما تشير النتائج إلى أن طريقة التحضير (M1 و M2) لها تأثير واضح على الأداء، حيث تؤدي إلى تغيّر في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفزات، مثل مساحة السطح وعدد المواقع النشطة، مما ينعكس مباشرة على قدرتها في إزالة الصبغة .وقد سُجلت أعلى كفاءة إزالة باستخدام العينة $Mn_xO_y$ –M2، مما يدل على تفوق أكسيد المنغنيز المحضر بالطريقة الثانية مقارنة بباقي العينات.

### 6.1.IV كفاءة التحلل

تم تقييم أداء المحفزات المحضّرة في عملية التحلل الضوئي لصبغة الميثيل الأزرق من خلال حساب كفاءة الإزالة اعتمادًا على تغير الامتصاصية مع الزمن، وفق العلاقة المذكورة في الفصل الثالث. وقد أُنجزت الدراسة عند تركيز ابتدائي قدره 5 mg/L باستعمال أربع عينات مختلفة.




**الشكل(IV23.):** تطور كفاءة إزالة صبغة أزرق الميثيلين باستعمال العينات $Fe_xO_y$-M1 ، $Fe_xO_y$-M2، $Mn_xO_y$-M1 و $Mn_xO_y$-M2 مع زمن التشعيع.

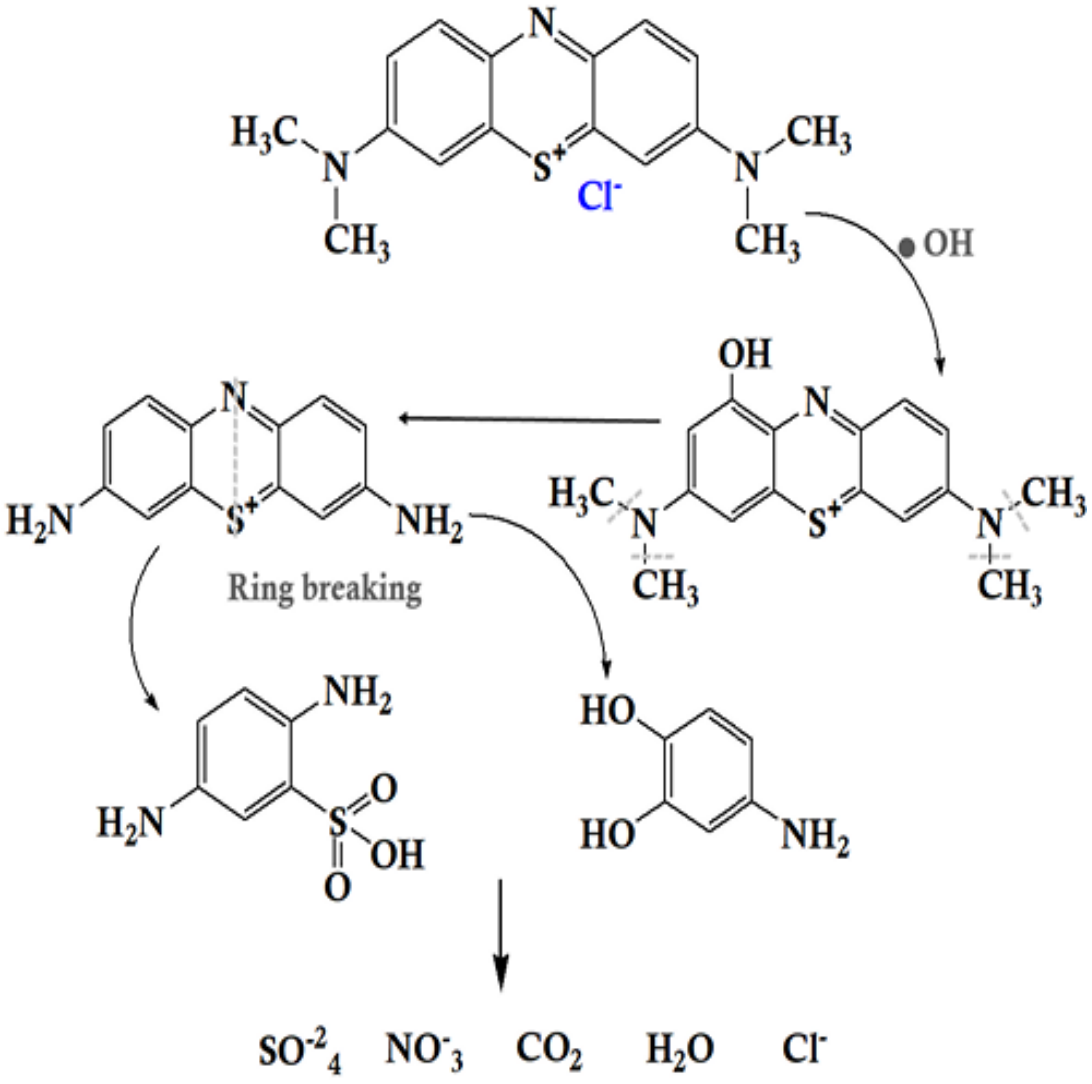
**الجدول(IV.11):** جدول كفاءة تحلل صبغة أزرق الميثيلين عند أزمنة تشعيع مختلفة لمختلف العينات.

| | | Time (min) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Conc 5 (mg/L)** | **Photocatalyst** | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min | 75 min | 90min |
| | $Fe_xO_y$-M1 | 15.24 % | 24.66 % | 46.77 % | 47.72 % | 58.31 % | 71% |
| | $Fe_xO_y$-M2 | 15.49 % | 27.99 % | 29.49 % | 39% | 42.2% | 81.09 % |
| | $Mn_xO_y$-M1 | 16.79 % | 31.32 % | 43.42 % | 52.04 % | 61.57 % | 86.68% |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Mn_xO_y$-M2 | 29.62 % | 56.46 % | 57.22 % | 76.71 % | 85.06 % | 88.61 % |

أظهرت النتائج أن كفاءة التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين تختلف باختلاف طريقة التحضير، حيث بلغت كفاءة التحلل للعينات المحضّرة بالطريقة الأولى باستخدام المسحوق انخفاضاً في كفاءة التحلل، إذ بلغت حوالي 86% لأكسيد المنغنيز و71% لأكسيد الحديد بينما سجلت العينات المحضّرة بالطريقة الثانية باستخدام مستخلص أوراق الزيتون حوالي 88% لعينة أكسيد المنغنيز وحوالي 81% لعينة أكسيد الحديد. وقد تم تسجيل هذه النتائج عند زمن تشعيع قدره 90 دقيقة، والذي اعتُبر أفضل مدة من بين الأزمنة الأخرى نظراً لتحقيقه أعلى نسبة تحلل.

### 7.1.IV آلية سلوك التحلل الضوئي

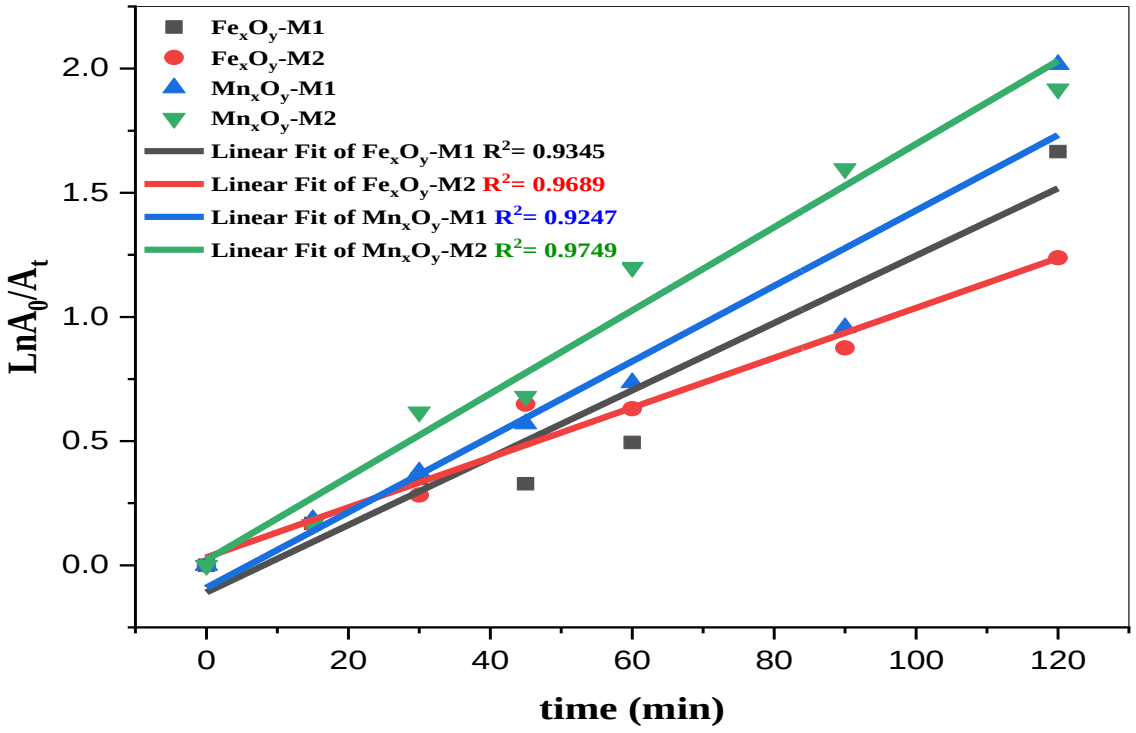



**الشكل(IV24.):** الآلية المقترحة لتحلل صبغة أزرق الميثيلين (MB) ومساراتها المحتملة أثناء عملية التحفيز الضوئي[22] .

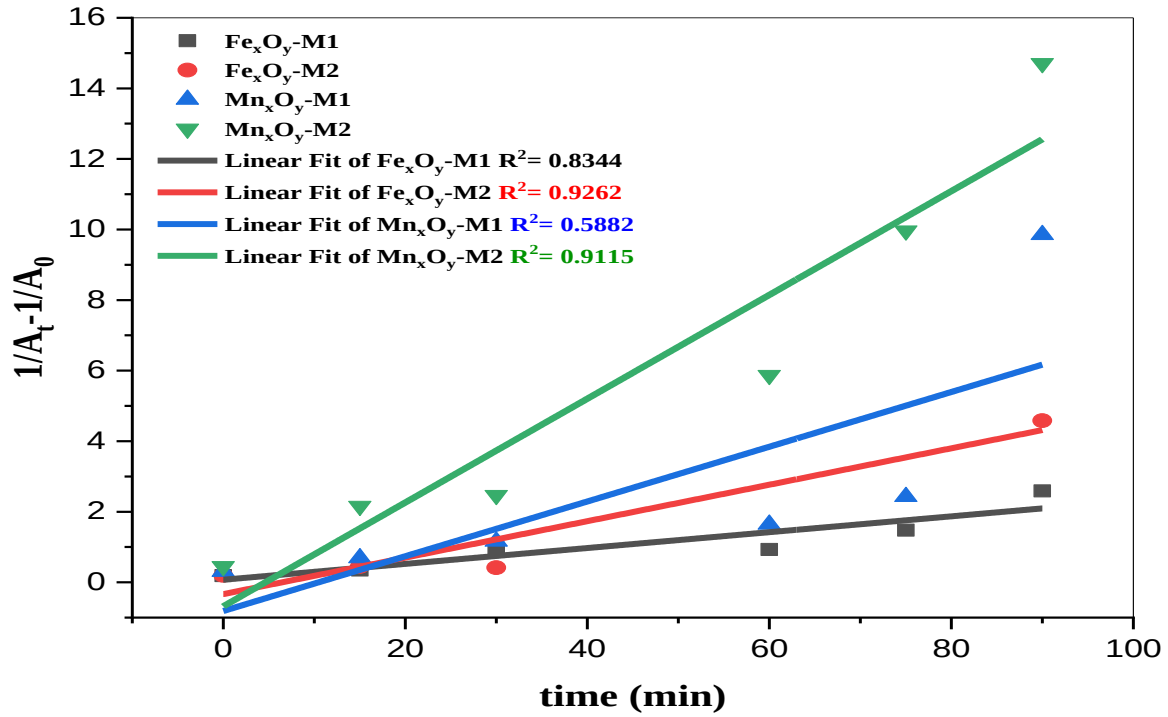
لتحسين الفهم، يقدم **الشكل(IV25.)** شرحًا مفصلًا للمسارات المختلفة لتحلل أزرق الميثيلين (MB) بالتحفيز الضوئي أثناء عملية التحفيز الضوئي. وقد أظهرت الدراسات السابقة أن أيونات الكلوريد ($Cl^-$)يمكن أن تتأين عند خلط أزرق الميثيلين بالماء[23]. في البداية، قد يتكون جزيء أزرق الميثيلين المهدرج هيدروكسيلًا(OH–MB) ، وتُسهَّل هذه العملية بواسطة جذور الهيدروكسيل الحرة ($OH^•$)التي تساهم في تفكيك جزيئات الصبغة.

في المرحلة اللاحقة من عملية التحلل الضوئي، تتعرض جزيئات أزرق الميثيلين لعملية نزع مجموعات الميثيل نتيجة مهاجمة الرابطة$N–CH_3$، مما يؤدي إلى تكوّن الفورمالدهيد ($CH_2O$) والهيدروجين ($H_2$)، ثم يتبع ذلك إنتاج ثاني أكسيد الكربون ($CO_2$) والماء ($H_2O$) خلال مراحل الأكسدة[24]. كما يمكن لجذور الهيدروكسيل الحرة ($OH^•$) أن تُسبب تفكك الرابطة$C–S^+=C$ ، مما يؤدي إلى تكوّن رابطة$C–S(=O)–C$[24]، وهو ما يستلزم انقسام الحلقة الوسطى المرتبطة بذرتي الكبريت والنيتروجين.

وتعمل جذور الهيدروكسيل الحرة أيضًا على إزاحة المجموعات النيتروجينية مطلقةً جذور الأمين ($NH_2^•$)، التي تتأكسد لاحقًا لتنتج أيونات النترات ($NO_3^-$) وأيونات الأمونيوم[25]. ($NH_4^+$) وفي الوقت نفسه، يتعرض الكبريت لعمليتي التحلل المائي والأكسدة ليتحول إلى أيونات الكبريتات . ($SO_4^{2-}$)وفي النهاية، تتحلل صبغة أزرق الميثيلين العضوية تدريجيًا إلى نواتج غير عضوية مستقرة، تشمل أيونات الكبريتات ($SO_4^{2-}$) وأيونات النترات($NO_3^-$) ، إضافةً إلى الماء ($H_2O$) وجزيئات صغيرة أخرى، مما يدل على تمعدن الصبغة وتحولها إلى مواد أقل ضررًا على البيئة.




**الشكل(25.IV):** منحنيات نموذج الرتبة الأولى (PFO) للعينات $Fe_xO_y$-M1، $Fe_xO_y$-M2، $Mn_xO_y$-M1 و $Mn_xO_y$-M2.




**الشكل(IV26.):** منحنيات نموذج الرتبة الأولى (PSO) للعينات $Fe_xO_y$-M1، $Fe_xO_y$-M2، $Mn_xO_y$-M1 و $Mn_xO_y$-M2.

### 8.1.IV دراسة الحركية

تُظهر نتائج دراسة الحركية الضوئية للأربع عينات ($Fe_xO_y$-M1، $Fe_xO_y$-M2، $Mn_xO_y$-M1، $Mn_xO_y$-M2) اعتماد نموذجين حركيين من الدرجة الأولى (Pseudo-first-order) والدرجة الثانية (Pseudo-second-order)، وذلك من خلال تمثيل $\mathrm{Ln}\ \frac{A0}{At}$ و $\frac{1}{At} - \frac{1}{A0}$ بدلالة الزمن على التوالي[11]. من خلال المنحنيات في **الشكل(25.IV)**، يُلاحظ وجود توافق خطي جيد جدًا لجميع العينات وفق نموذج الدرجة الأولى، حيث سجّلت معاملات ارتباط ($R^2$) مرتفعة (تقريبًا بين 0.92 و0.98)، مما يدل على أن تفاعل التحلل الضوئي يتبع بشكل أساسي حركية من الدرجة الأولى. كما يُستنتج من ميل المستقيمات أن العينة $Mn_xO_y$-M2 تمتلك أعلى ثابت سرعة ظاهر قدر بـ 0.016، وهو ما يعكس كفاءة تحفيزية أعلى لأكاسيد المنغنيز مقارنة بأكاسيد الحديد، خاصة عند طريقة التحضير الثانية (M2).

في المقابل، تُظهر منحنيات **الشكل(26.IV)**، الخاصة بنموذج الدرجة الثانية انحرافًا واضحًا عن الخطية، مع معاملات ارتباط ضعيفة نسبيًا ($R^2$ منخفضة) (تقريبًا بين0.58 و0.92)، مما يؤكد أن هذا النموذج لا يصف بدقة آلية التفاعل المدروس. وعليه، يمكن الاستنتاج أن آلية التحلل الضوئي لصبغة الميثيل كما تعكس النتائج أن تحسين طريقة التحضير (M2) ساهم في زيادة النشاط التحفيزي، نتيجة تحسين الخصائص السطحية مثل المساحة النوعية وهو ما يعزز كفاءة التحفيز الضوئي.

## مراجع الفصل الرابع

[1] W. M. Saod, L. L. Hamid, N. J. Alaallah, and A. Ramizy, “Biosynthesis and antibacterial activity of manganese oxide nanoparticles prepared by green tea extract,” *Biotechnology Reports*, vol. 34, p. e00729, 2022.

[2] D. Boudouh, R. Ikram, B. Mohamed Jan, H. Simon Cornelis Metselaar, D. Hamana, and G. Kenanakis, “Synthesis, characterization and filtration properties of ecofriendly Fe3O4 nanoparticles derived from olive leaves extract,” *Materials*, vol. 14, no. 15, p. 4306, 2021.

[3] P. Ramesh and A. Rajendran, “Green synthesis of manganese dioxide nanoparticles: photocatalytic and antimicrobial investigations,” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 104, no. 19, pp. 8464–8476, 2024.

[4] V. Kumar, K. Singh, S. Panwar, and S. K. Mehta, “Green synthesis of manganese oxide nanoparticles for the electrochemical sensing of p-nitrophenol,” *International Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 123–131, 2017.

[5] H. Kandil, M. Samy, and D. E. El-Nashar, “Gallate ester of castor oil as a multifunctional additive in HAF carbon black–filled natural rubber composites,” *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 28, no. 2, pp. 331–342, 2022.

[6] D. Boudouh, R. Ikram, B. Mohamed Jan, H. Simon Cornelis Metselaar, D. Hamana, and G. Kenanakis, “Synthesis, characterization and filtration properties of ecofriendly Fe3O4 nanoparticles derived from olive leaves extract,” *Materials*, vol. 14, no. 15, p. 4306, 2021.

[7] M. O. Yekeen, M. Ibrahim, J. Wachira, and S. Pramanik, “Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using Egeria densa plant extract,” *Applied Biosciences*, vol. 4, no. 2, p. 27, 2025.

[8] T. Ting, “Synthesis, characterization of Fe3O4/polymer composites with stealth capabilities,” *Results in Physics*, vol. 16, p. 102975, 2020.

[9] K. Parajuli, A. K. Sah, and H. Paudyal, “Green synthesis of magnetite nanoparticles using aqueous leaves extracts of Azadirachta indica and its application for the removal of As (V) from water,” *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 10, no. 04, pp. 117–132, 2020.

[10] M. R. Shaik *et al.*, “Mn3O4 nanoparticles: Synthesis, characterization and their antimicrobial and anticancer activity against A549 and MCF-7 cell lines,” *Saudi journal of biological sciences*, vol. 28, no. 2, pp. 1196–1202, 2021.

[11] V. Arumugaperumal and K. Sadaiyandi, “Solar light driven photocatalytic degradation of methylene blue dye over Cu doped α-MnO2 nanoparticles,” *Chemical Physics Impact*, vol. 8, p. 100434, 2024.

[12] A. S. Al-Khafaji and R. Kumar, “Green synthesized $Fe_3O_4$ nanostructures: Correlating inverse spinel crystalline phases with morphological agglomeration behaviors,” *Materials Letters*, vol. 380, p. 135910, 2025.

[13] J. A. Gomez and R. Schmidt, “Mechanochemical green synthesis of magnetic $Fe_3O_4$ nanoparticles using dry biomass: Structural correlation between XRD and SEM,” *Green Chemistry*, vol. 26, no. 8, pp. 4512–4524, 2024.

[14] M. Hashim, K. M. Batoo, S. Imran, G. Kumar, and M. Naeem, “Bio-directed synthesis of inverse spinel $Fe_3O_4$ nanoparticles: Investigation of magnetic dipole–dipole interactions and their manifestation as clusters in SEM micrographs,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 591, p. 171720, 2024.

[15] M. Nadeem, A. Mahmood, S. Atiq, M. Saeed, and S. Javed, “Polyphenol-mediated green synthesis of phase-pure $Fe_3O_4$ nanoparticles:

Understanding the role of magnetic dipole interactions in agglomeration behavior," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 312, p. 128604, 2024.

[16] Y. Sosa, C. R. Arce, M. A. Garcia, and E. V. Boldyreva, "Solvent-free mechanochemical green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using plant powders: Kinetic limitations and formation of knot-like aggregates," *Advanced Powder Technology*, vol. 35, no. 11, p. 104640, 2024.

[17] S. Thomas and B. Zhou, "Solid-state green synthesis of transition metal oxides: How dry biomass fibers constrain nanoparticle nucleation and drive random agglomeration," *Green Chemistry*, vol. 28, no. 2, pp. 840–855, 2026.

[18] A. M. Refai and H. Tanaka, "Optimization of SEM imaging parameters for un-coated and semi-conductive metal oxide nanoparticles: Managing the charging artifacts at higher accelerating voltages," *Micron*, vol. 169, p. 103445, 2023.

[19] F. S. Al-Mubaddel, I. A. Alnaser, G. Will, and A. Abdala, "Green synthesis of spherical iron oxide nanoparticles using plant extracts: Characterization and mechanisms of morphological control," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1275, p. 134612, 2023.

[20] X. Zhao and J. Kim, "Phase-pure tetragonal $Mn_3O_4$ with porous dendritic morphology: Correlating crystalline structure with green synthesis parameters," *Materials Characterization*, vol. 211, p. 114520, 2026.

[21] S. A. Siddiqui, M. F. Ahmed, M. D. Al-Otaibi, and S. Hussain, "Oriented attachment driven growth of porous $Mn_3O_4$ nanocrystals via bio-directed green chemistry," *Crystals*, vol. 15, no. 2, p. 142, 2025.

[22] S. BESRA, "Synthesis and characterization of thin films based on functional metal oxides," 2023.

[23] I. KHAN, K. SAEED, I. ZEKKER, B. ZHANG, A. H. HENDI, A. AHMAD, S. AHMAD, N. ZADA, H. AHMAD, L. A. SHAH, T. SHAH, and I. KHAN, "Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation," *Water*, vol. 14, no. 2, p. 242, 2022.

[24] Y. G. HABBA, M. CAPOCHICHI-GNAMBODOE, L. SERAIRI, and Y. LEPRINCE-WANG, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification," *Physica Status Solidi (b) Basic Research*, vol. 253, pp. 1480–1484, 2016.

[25] J. LUAN and Z. HU, "Synthesis, property characterization, and photocatalytic activity of novel visible light-responsive photocatalyst $Fe_2BiSbO_7$," *International Journal of Photoenergy*, 2012.

# الخاتمة

في ظل التحديات البيئية المتزايدة الناتجة عن تلوث الموارد المائية بالملوثات العضوية، برزت الحاجة إلى تطوير تقنيات فعالة ومستدامة لمعالجة هذه الملوثات بما يتوافق مع مبادئ الكيمياء الخضراء والتنمية المستدامة. وفي هذا السياق، هدفت هذه الدراسة إلى تحضير جسيمات نانوية من أكسيد الحديد وأكسيد المنغنيز اعتمادًا على نهج التصنيع الأخضر باستعمال أوراق الزيتون، مع مقارنة تأثير طريقتين مختلفتين للتحضير تتمثلان في استخدام مسحوق الأوراق والمستخلص النباتي، ودراسة انعكاس ذلك على الخصائص البنيوية والمورفولوجية والأداء التحفيزي الضوئي لهذه المواد في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية. أثبتت نتائج الدراسة نجاح عملية التخليق الأخضر لكلا الأكسيدين النانويين، حيث أكدت تحاليل FTIR وXRD وSEM تكوّن الأطوار البلورية المستهدفة و وجود اختلافات واضحة في الخصائص الفيزيائية والكيميائية تبعًا لاختلاف طريقة التحضير. كما بينت النتائج أن المركبات النباتية الموجودة في أوراق الزيتون لعبت دورًا مهمًا في عمليات الاختزال والتثبيت والتحكم في نمو الجسيمات النانوية، مما ساهم في الحصول على مواد ذات خصائص ملائمة للتطبيقات البيئية. كما أظهرت الدراسة أن طريقة التحضير تؤثر بشكل مباشر على الخصائص البنيوية والحجم البلوري والشكل المورفولوجي للجسيمات النانوية، وهو ما انعكس بدوره على النشاط التحفيزي الضوئي. وقد سجلت العينات المحضرة باستعمال المستخلص النباتي أداءً أفضل مقارنة بنظيراتها المحضرة باستعمال مسحوق الأوراق، حيث حقق أكسيد المنغنيز المحضر بالطريقة الثانية أعلى كفاءة في التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين بلغت 88%، مع توافق جيد مع نموذج الحركية شبه من الرتبة الأولى، مما يؤكد فعالية هذا المحفز في إزالة الصبغة وتحويلها إلى نواتج أقل ضررًا تحت تأثير الإشعاع الضوئي. وتبرز أهمية هذه الدراسة في إظهار الإمكانيات الواعدة للتصنيع الأخضر كبديل صديق للبيئة ومنخفض التكلفة للطرق التقليدية في تحضير المواد النانوية، مع الاستفادة من الموارد النباتية المحلية المتوفرة. كما تؤكد النتائج أن التحكم في طريقة التحضير يعد

عاملًا أساسيًا في توجيه خصائص المواد النانوية وتحسين أدائها الوظيفي في التطبيقات البيئية، خاصة في معالجة المياه الملوثة بالأصباغ العضوية مثل صبغة أزرق الميثيلين.وفي ضوء النتائج المتحصل عليها، يمكن اقتراح توسيع نطاق الأبحاث المستقبلية نحو دراسة تأثير متغيرات تحضير إضافية، وتطبيق هذه المواد في إزالة أنواع أخرى من الأصباغ والملوثات العضوية وغير العضوية، إضافة إلى تطوير مواد نانوية مركبة أكثر كفاءة واستقرارًا للاستغلال العملي في معالجة المياه على نطاق أوسع.

وفي الختام، تمثل هذه الدراسة مساهمة علمية متواضعة في مجال المواد النانوية الخضراء والتحفيز الضوئي البيئي، وتؤكد أن الجمع بين تكنولوجيا النانو ومبادئ الكيمياء الخضراء يفتح آفاقًا واعدة لتطوير حلول مبتكرة ومستدامة لمعالجة المياه الملوثة وإزالة الأصباغ العضوية، وعلى رأسها صبغة أزرق الميثيلين، بما يسهم في الحد من التلوث البيئي والحفاظ على الموارد المائية للأجيال القادمة.

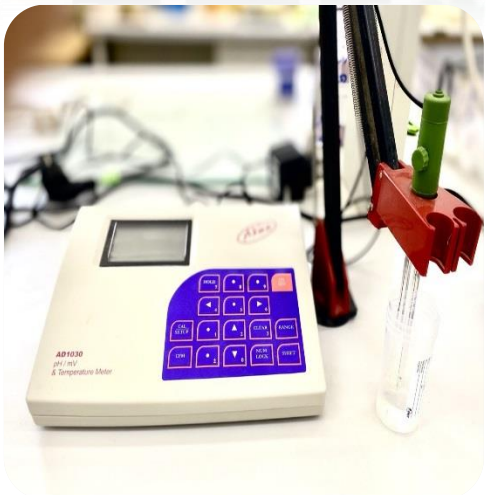
# الملاحق

DLAB

EXPLORER

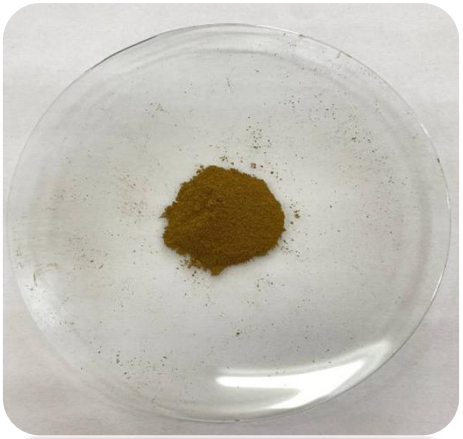
For Use
With
Diamond
ATR Only

57.9
Heat
eLOs

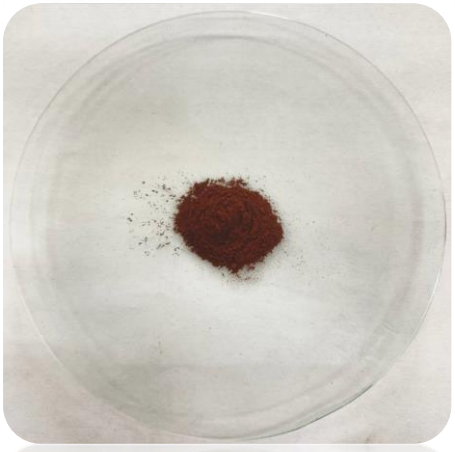

AD1030
pH / mV
& Temperature Meter

PROTO
AXRD
kV
mA

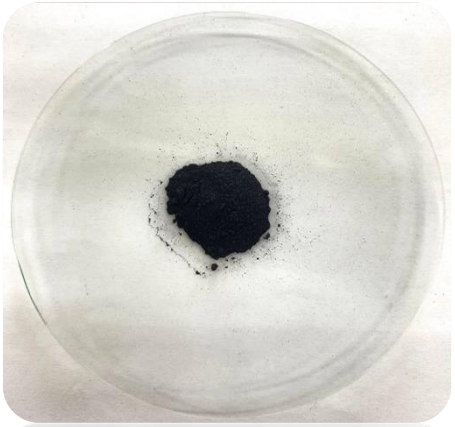
$Fe_3O_4$-M1

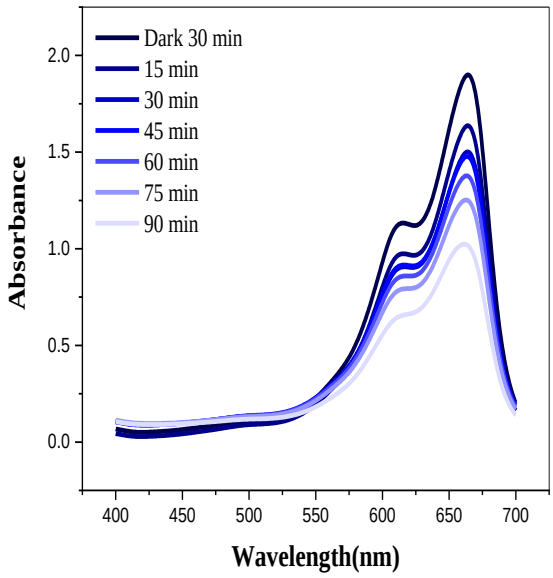


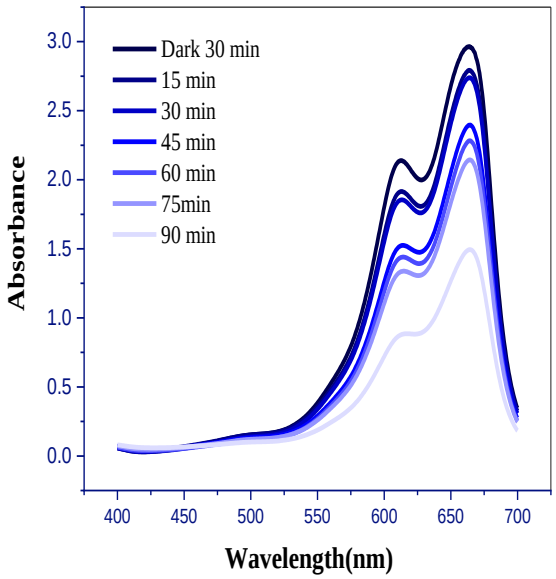
$Mn_3O_4$-M1

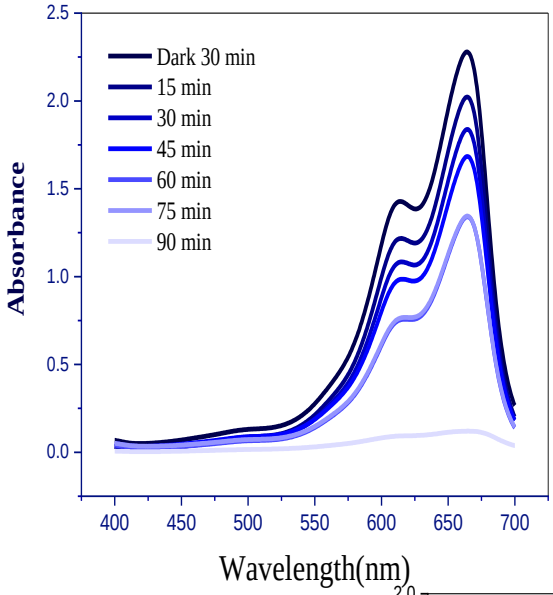


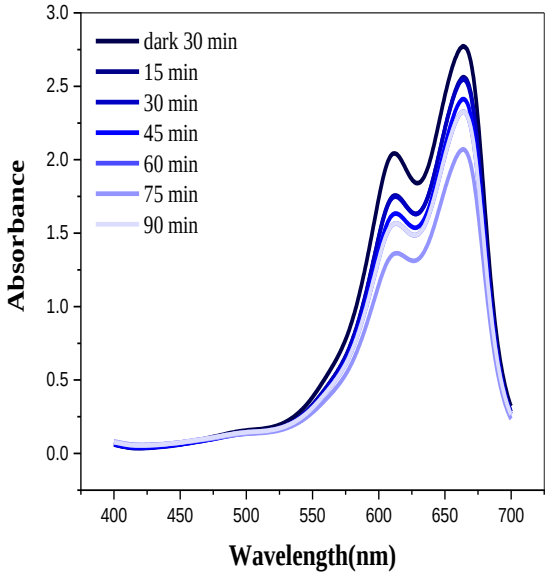
$Fe_3O_4$-M2

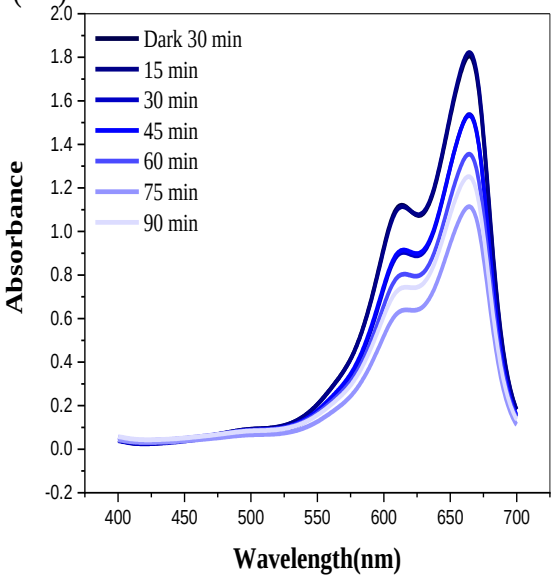


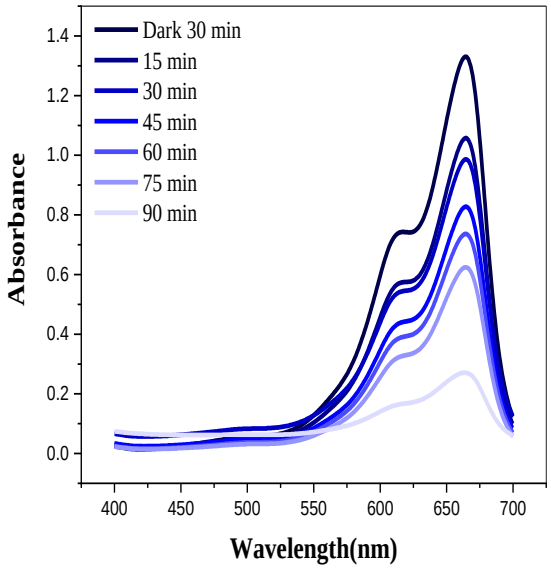

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

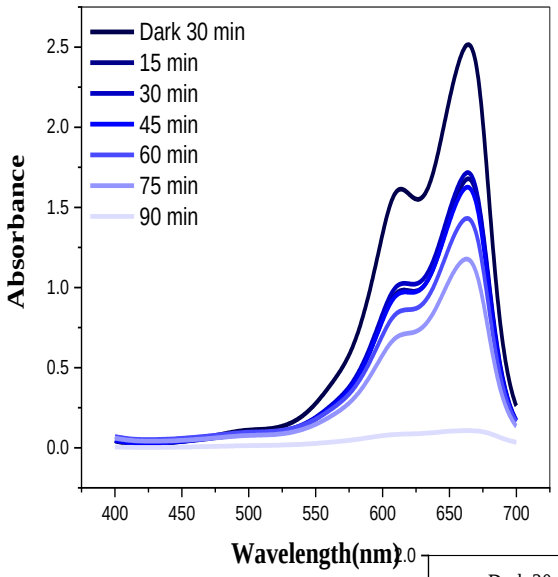

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

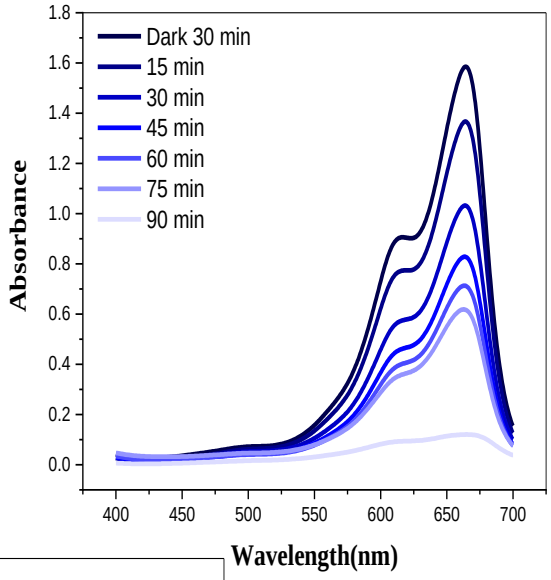

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

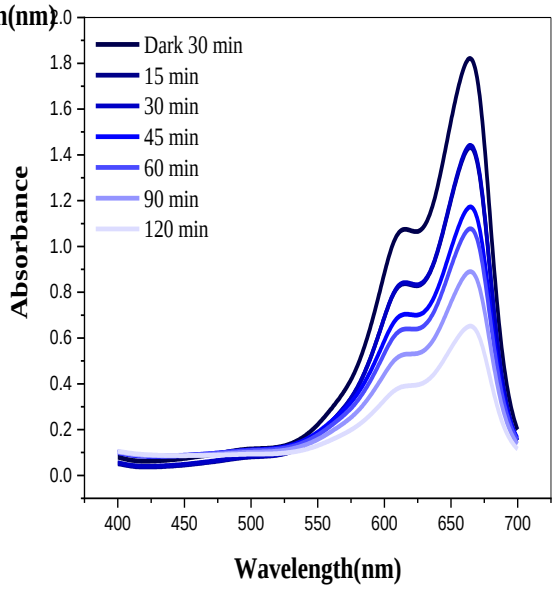

dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

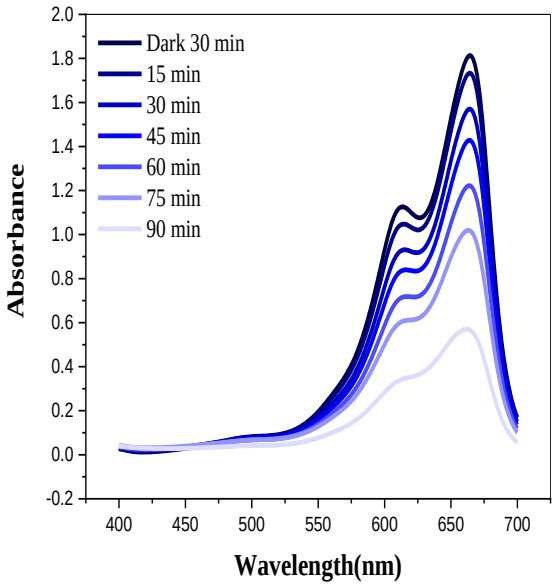

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

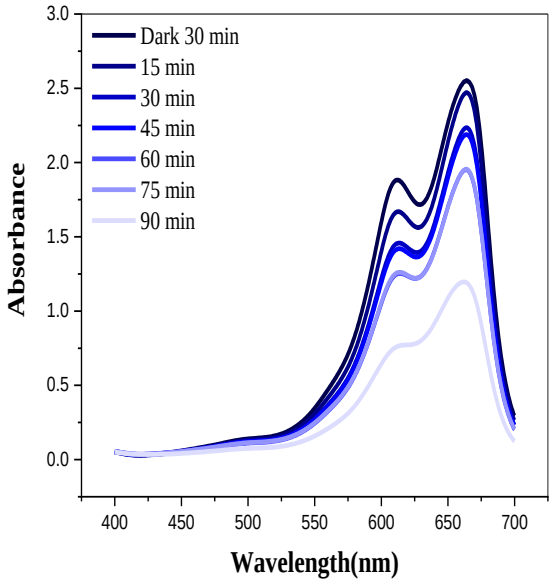

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

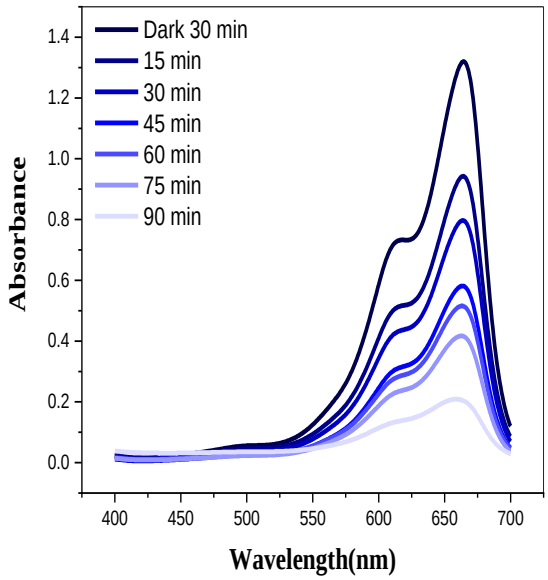

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

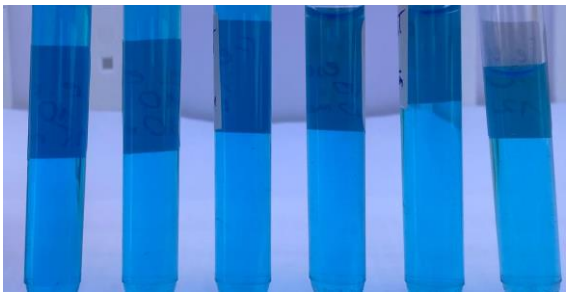
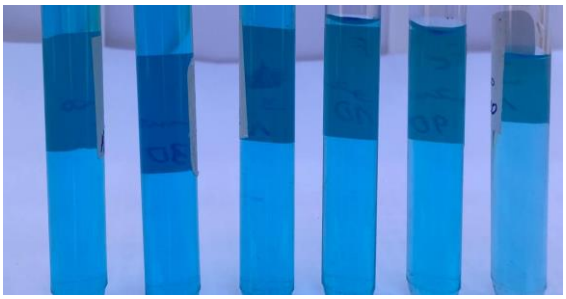
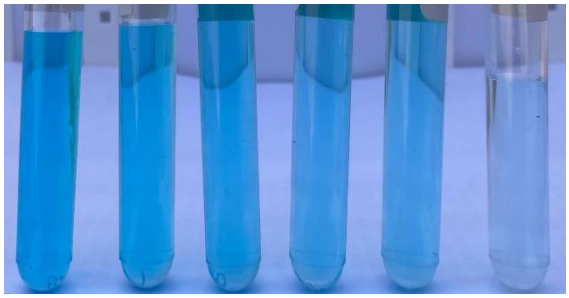
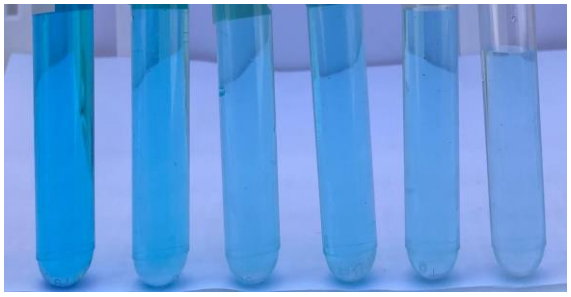

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

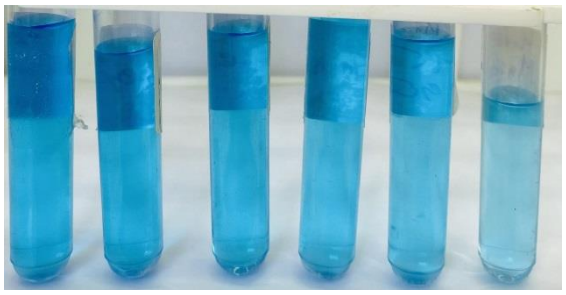
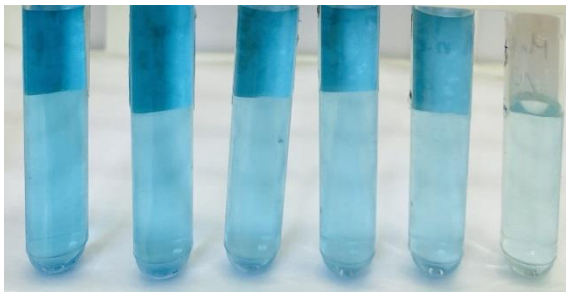
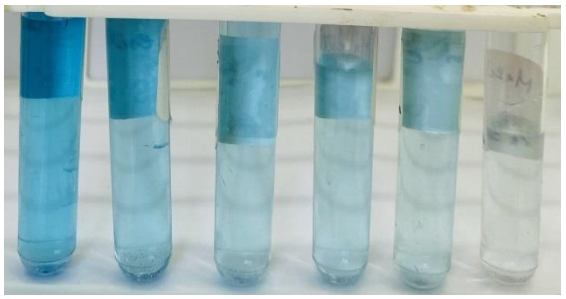

Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
90 min
120 min
Absorbance
Wavelength(nm)


Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)


Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)


Dark 30 min
15 min
30 min
45 min
60 min
75 min
90 min
Absorbance
Wavelength(nm)

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Echahid Hamma Lakhdar – El Oued

Faculty of Exact Sciences

Department of Chemistry

In Partnership with ACE & LEVRES Research Laboratories

# CERTIFICATE OF PARTICIPATION

*This is to certify that*

## ARIGUE Rania

*has successfully presented a Poster entitled:*

"Green Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Water Treatment"

*Co-authored by:* SOULI Ouijdane, HAROUN Intissar, BERIBECHE Abdelhak, ZOUARI Ahmed Rachida, DEBBECH Hanan

At the 3rd Study Day on Applied Chemistry and Environmental Engineering (SDACEE'3), held at the Faculty Exact Sciences, University of El Oued, on April 23, 2026.

**The Dean**

**Presented this 23rd day of April, 2026**

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Echahid Hamma Lakhdar – El Oued

Faculty of Exact Sciences

Department of Chemistry

In Partnership with ACE & LEVRES Research Laboratories

# CERTIFICATE OF PARTICIPATION

*This is to certify that*

Beribeche Abdelhak

*has successfully presented a Poster entitled:*

"Enhanced Solar Photo catalytic Degradation of Methylene Blue Using a Sustainable Nano-Hybrid Material: Parsley Leaf Powder/Ternary Metal Oxides(ZnO/ CuO/ $Fe_2O_3$)"

*Co-authored by:* Haroun Intissar, Souli Ouijdane, Arigue Rania, Zouari Ahmed Rachida, Debbeche Hanane

At the 3rd Study Day on Applied Chemistry and Environmental Engineering (SDACEE'3), held at the Faculty of Exact Sciences, University of El Oued, on April 23, 2026.

**The Dean**

**Presented this 23rd day of April, 2026**