



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي-

كلية التكنولوجيا

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة :

ماستر أكاديمي

الميدان : علوم و تكنولوجيا

الشعبة : هندسة الطرائق

التخصص : هندسة كيميائية

من إعداد :

لينة صبرينة سواكر إيمان طالبي إلهام

عنوان المذكرة :

التحلل الضوئي للملوثات العضوية في المياه بواسطة أكاسيد المعادن

تمت مناقشة المذكرة في : 2024/06/03

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة :

جامعة الوادي

رئيسا

أ.د. رغبة عبد الله

جامعة الوادي

مناقشا

أ.د. حشاني صلاح الدين

جامعة الوادي

مؤظرا

أ.د. رواحنة نورالدين

الموسم الجامعي : 2024/2023

الأهل

باسم خالقي و مسير أموري و عصمت أمري، لك الحمد و الإمتنان ،الحمد لله الذي
بلغني لحظة تخرجي ، اهدي تخرجي **لنفسى** و إلى كل من سعي معي لإتمام هذه المسيرة دتم لي
إلى من كلفه الله بالهيبة والوقار ... إلى من أحمل اسمه بكل فخر ... إلى من حصد الأشواك عن دري ليهد لي
طريق العلم بعد فضل الله

أبي الغالي

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب و إلى معنى الحنان والتفاني ... إلى بسمة الحياة و
سر الوجود .. إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم ووجهتي التي استمد منها القوة

أمي الحبيبة

إلى من قيل فيهم " سنشد عضدك بأخيك "

إلى مصدر قوتي، الداعمين الساندين، للذين كانوا عوناً وسنداً إلى الشموع التي تنير طريقي

أخي وأختي

إلى رفيق الدرب، وصديق الأيام جميعاً جملوها ومرّها... إلى من كان دائماً في مساندي و

تشجيعي لإكمال هذا البحث أدامه الله لي دائماً

زوجي الغالي

وهبني الله عائلة ثانية كانت سنداً، بذلت جهداً لتخرجي راعاهم الله وحفظهم

أبي و أمي الثانيين

لله الشكر كله أن وفقني لهذه اللحظة فالحمد لله رب العالمين

والصلاة والسلام على نبيه الكريم

سواكر إيمان

الأصل

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿يرفع الله الذين امنوا منكم و الذين اوتوا العلم درجات والله بما تعملون خبيراً﴾

ها أنا اليوم ارفع قبعة التخرج واحصد ثمار التعب الحمد لله الذي أكرمني ومنا علي

بالتوفيق والنجاح أهدي ثمرة جهدي

إلى من أبصرت بها طريق حياتي واعتزازي بذاتي... إلى القلب الحنون إلى من كانت دعواتها

تحيطني أمي الغالية .

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة.... إلى الذي لم يبخل علي بأي شيء

إلى من سعى الأجل راحتي ونجاحي... إلى أعظم وأعز رجل في الكون

أبي الغالي دمت لي طول العمر.

إلى اللواتي أمسكن بيدي حين توقفت الحياة عن مدّ يدها لي "أخواتي الغاليات"

من كانتنا الداعم الأول لتحقيق طموحي إلى من كانتنا ملجأً و سندي و يدي اليمنى

في دراستي غاليتي

مريم ووجدان .

إلى من قال فيه المولى عز وجل "سنشدك بأخيك"

أخي يا خير عون كان لي عند المحن إلى الجدار الذي استند عليه في تعبي

وحزني إلى الكتف الذي أضع عليه أثقالتي إلى عزيزي

وحبيبي الذي أحبه بقدر هذا العالم

لبزة صبرينة

الإمام

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿يرفع الله الذين امنوا منكم و الذين اوتوا العلم درجات والله بما تعملون خبيراً﴾

ها أنا اليوم ارفع قبعة التخرج واحصد ثمار التعب الحمد لله الذي اكرمني ومنا علي

بالتوفيق والنجاح أهدي ثمرة جمدي

إلى سندي في هذه الحياة ... إلى الشمس التي أضئت دربي

إلى من كان دعائها سر نجاحي ... إلى من رضاها غايتي وطموحي

هي أمي ومأمني وأماني وإيماني وأمتي

إلى من كلفه بالهبة و الوقار ... إلى من احمل اسمه بكل افتخار

أبي الغالي

إلى أخوتي ... الذين قال فيهم المولى عز وجل " سنشد عضدك بأخيك "

إلى عزي في هذه الحياة ... حماه الله ورعاه

خطيبي العزيز

إلى أنا " إلهام " التي مكنها الله بحوله وقدرته لعيش هذه اللحظة

فاللهم لك الحمد حتى ترضى

ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضى.

طالبي إلهام

شكر و عرفان

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم " من لم يشكر الناس لم يشكر الله "

صدق رسول الله صلى الله عليه و سلم الحمد لله على إحسانه و الشكر له على توفيقه و امتنانه

ونشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له تعظيماً لشأنه و نشهد أن سيدنا و نبينا محمد عبده رسوله

الداعي إلى رضوانه صلى الله عليه و على آله و أصحابه و أتباعه و سلم.

بعد شكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم بجزيل الشكر إلى

الوالدين العزيزين

الذين أعانونا و شجعونا على الاستمرار في مسيرة العلم و النجاح وإكمال الدراسة الجامعية و البحث،

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى من شرفنا بإشرافه على مذكرة بحثنا الأستاذ الدكتور

رواحنة نورالدين

الذي لن تكفي حروف هذه المذكرة لإيفائه حقه بصبره الكبير علينا، ولتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن؛ و التي ساهمت بشكل كبير في إتمام و استكمال هذا العمل؛ إلى كل أساتذة قسم هندسة الطرائق و البتر و كيمياء، كما نتوجه بخالص شكرنا و

تقديرنا إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز و إتمام هذا العمل.

"رب أوزعنا أن نشكر نعمتك التي أنعمت علينا و على والدينا وأن نعمل صالحاً
ترضاه و أدخلنا برحمتك في عبادك الصالحين"

الفهرس

2	إهداء
3	إهداء
4	إهداء
أ	شكر و عرفان
ب	الفهرس
د	قائمة الاشكال و الجداول
ز	قائمة الرموز و الاختصارات
1	المقدمة العامة
3	الفصل الأول
4	مقدمة:
4	1. تلوث المياه :
4	1-1- تعريف تلوث المياه:
5	1-2- أنواع تلوث المياه :
5	1-2-1- التلوث الفيزيائي:
5	1-2-2- التلوث البيولوجي:
6	1-2-3- التلوث الكيميائي:
6	1-2-4- التلوث بالمخلفات النفطية :
7	1-2-5- تلوث بالامطار الحامضية :
7	1-3- الاضرار الناتجة عن تلوث المياه :
7	1-3-1- التلوث الكيميائي :
8	1-3-2- التلوث البيولوجي :
8	1-4- طرق معالجة تلوث المياه :
8	1-4-1- تقنية النانو : (Nanotechnology methods) :
8	1-4-2- الطرق الكيميائية : (Biological Methods) :
10	1-4-3- محطات تحلية المياه : (Desalination plants) :
11	1-4-4- الفحم الحيوي كمادة ماصة للمعادن السامة : (Biochars as absorbents of toxic metals) :
12	الفصل الثاني

13 : مقدمة
13 : II - أكاسيد المعادن
13 : II-1- تعريف الأكاسيد المعدنية
13 : II-2- طرق تحضير أكاسيد المعادن
15 : II-3- انواع أكاسيد المعادن
26 : الخلاصة
27 الجزء العملي
28 الفصل الأول
29 : I. التحفيز الضوئي (photocatalyse)
29 : I-1- تحفيز ضوئي متجانس
29 : I-2- تحفيز ضوئي غير متجانس
30 : II. تقنيات التخصيص
30 : II-1- حيود الأشعة السينية (XRD)
31 : II-2- التحلل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)
31 : II-3- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
32 الفصل الثاني
33 : III. طرق تحضير أكاسيد المعادن
33 : III-1- أكسيد الألمنيوم
40 : III-2- أكسيد التيتانيوم
58 : III-3- أكسيد الزنك ZnO
64 : III-4- أكسيد النحاس CuO
73 : الخلاصة
75 الخاتمة العامة
76 : الخاتمة العامة
77 قائمة المراجع
78 : قائمة مراجع الجزء النظري
81 : قائمة مراجع جزء العملي
83 : ملخص

قائمة الاشكال :

الشكل 01 : رسم توضيحي لأساسيات التحلل الضوئي للملوثات العضوية

الشكل 02 : الشكل الهيكلي ل anatase(a) و rutile(b)

الشكل 03 : البنية البلورية لأكسيد النحاس

الشكل 04 : (a): هيكل زنك سداسي ، (b) : هيكل مكعب ركائز الزنك ، (c): هيكل ملح صخري.

الشكل 05 : البنية البلورية لأكسيد الألمنيوم .

الشكل 06 : آلية التحفيز الضوئي الكيميائي باستخدام TiO_2 .

الشكل 07 : SEM للجسيمات النانوية Al_2O_3

الشكل 08 : FTLR للجسيمات النانوية Al_2O_3 .

الشكل 09 : XRD للجسيمات النانوية Al_2O_3 .

الشكل 10 : EDAX للجسيمات النانوية Al_2O_3 .

الشكل 11 : (c.b) صورة مجهرية TEM لـ Al_2O_3 NPs تم تصنيعها عند درجات حرارة تكليس مختلفة تبلغ (a) 900 (b) 1000 .

الشكل 12 : SEM (a) ، TEM (b) ، HRTEM (C) ، صور مجهرية لـ Al_2O_3/CuO .

الشكل 13 : إيزوثرم الامتزاز – الامتزاز للنتروجين .

الشكل 14 : أطياف FTIR للمحفزات الضوئية عند عمليات تحميل مختلفة لـ CeO_2 .

الشكل 15 : المسح المجهر الإلكتروني لعينات xCA .

الشكل 16 : التحلل الضوئي لأزرق للميثيلين في محفزات xCA .

الشكل 17 : التحلل الضوئي الأزرق للميثيلين في محفز 24CA عند درجة حموضة مختلفة .

الشكل 18 : أنماط XRD لـ TiO_2 غير المشوب و Mn-doped TiO_2 (0.15,0.30,0.45,0.60) .

الشكل 19 : أطياف الامتصاص لـ TiO_2 a: TiO_2 غير المنشط .

الشكل 20 : صور SEM لـ TiO_2 غير المنشط والمنشط. a. TiO_2 غير المنشط.

الشكل 21 : اللعان الضوئي لـ TiO_2 غير المنشط والمغنيسيوم.

الشكل 22: رسم تخطيطي لإعداد تجربة التفاعل الضوئي.

الشكل 23: صورة TEM لجسيمات TiO_2 النانوية.

الشكل 24: صور SEM لجسيمات TiO_2 النانوية .

الشكل 25: نمط XRD لجسيمات TiO_2 النانوية المحضرة.

الشكل 26: حساب فجوة النطاق عن طريق الجزء الخطي من $F(R(h\nu))^{1/2}$ مقابل $h\nu$.

الشكل 27: طيف FTIR لجسيمات TiO_2 النانوية قبل و بعد تحلل صبغة MB .

الشكل 28: (a) متساوي الحرارة لامتصاص النيتروجين و (b) توزيع حجم المسام لجسيمات TiO_2 .

الشكل 29: تأثير الضوء والجسيمات النانوية TiO_2 على كفاءة تحلل أزرق الميثيلين.

الشكل 30: تأثير جرعة المحفز على كفاءة التحلل الضوئي .

الشكل 31: تأثير تركيز الصبغة على كفاءة التحلل الضوئي.

الشكل 32: تأثير الرقم الهيدروجيني على كفاءة التحلل الضوئي.

الشكل 33: التحليل الحركي لتحلل أزرق الميثيلين .

الشكل 34: رسم تخطيطي للإعداد التجريبي لتخليق المحفز الضوئي.

الشكل 35: (a) مساحة السطح المحددة و (b) محتوى anatase في الجسيمات النانوية TiO_2 .

الشكل 36: أنماط XRD للجسيمات النانوية TiO_2 المنتجة عند كل تسخين حرارة TTIP كدالة لحرارة التوليف: (a)

،80 (c) و 110°C (d).

الشكل 37 : صورة TEM لـ $P25TiO_2$ (a) ، $80TiO_2900$ (b) ، $95TiO_2900$ (c) ، $110TiO_2900$ (d)

(e) $95TiO_2700$ ، (f) $95TiO_2900$ ، (g) $95TiO_21100$ ، (h) $95TiO_21300$.

الشكل 38: نسبة تحلل صبغة أزرق الميثيلين مقابل الزمن في وجود بيروكسيد الهيدروجين باستخدام عينة ZnO التي

تم تصنيعها باستخدام L-arginine.

الشكل 39: (a) مخططات الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية - المرئية ومخططات Tauc لجسيمات ZnO (b) تساوي درجة الحرارة الامتزاز وتوزيع حجم المسام.

الشكل (40): تأثير المتغيرات العملية على جسيمات أكسيد النحاس النانوية .

الشكل (41): (A) تحليل FTIR لجسيمات CuO Nps (B) الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لصبغة أزرق المثلين قبل وبعد المعالجة حتى 120 دقيقة .

قائمة الجداول :

جدول 01 : الخصائص الرئيسية لأشكال anatase و rutile من TiO_2

جدول 02 : أهم الخصائص الكهربائية و الكيميائية لأكسيد النحاس

جدول 03 : الخواص الأساسية لأكسيد الزنك

جدول 04 : الخصائص النسيجية للمحفزات الضوئية .

جدول 5 : الحجم البلوري ل TiO_2 المنشط و غير منشط بتركيزات مختلفة Ce و La و Mn .

جدول 06 : خصائص جسيمات TiO_2 النانوية .

قائمة الرموز و الاختصارات

الترجمة	الاصطلاحات	الرموز
Potentiel d' hydrog�en	الاس الهيدروجيني	PH
Micrometer	ميكرو متر	μM
Milligrams par liter	مليغرام / لتر	mg/l
Advanced oxidation processes	عملية الاكسدة المتقدمة	AoP
persistent organic pollutants	الملوثات العضوية الثابتة	PoP _s
hydroxyl radical	جذر هيدرو كسيل	OH
dioxyde de carbone	ثاني اكسيد الكربون	CO ₂
chromium	الكروم	Cr ⁺⁶
�lectronvolt	الالكترون فولت	Ev
nanom�tre	نانو متر	Nm
Cobalt oxide(II,III)	اكسيد كوبالت الثنائي و الثلاثي	Co ₃ O ₄
Titanium dioxide	اكسيد تيتانيوم	Tio ₂
Copper oxide (II)	اكسيد النحاس	Cuo
Grams per cubic centimeter	جم/سم ³	g/cm ³
Lanthanum	لانثانوم	La ⁺³
Manganese	المنجنيز	Mn
Cobalt	الكوبالت	Co
Aluminum oxide	اكسيد الالمنيوم	Al ₂ O ₃
Zinc oxide	اكسيد الزنك	Zno
Parity package	حزمة التكافؤ	Bu
Delivery package	حزمة التوصيل	Bc
Positive gap	فجوة موجبة	h ⁺
Lithium	الليثيوم	Li ⁺³
Cerium	سيريوم	Ce
millimeter	مليتر	ml
Watts	الوط	W
Grams per liter	جم/لتر	g/l
millimeter	مليتر	mm
Centimeter	سنتيمتر	Cm
Titanium isopropoxide	إيزوبروبوكسيد التيتانيوم	TTIP
Nanometer	نانومتر	nm
Millimol	مليمول	mmol
Band gap energy	طاقة فجوة النطاق	Eg
Nitrogen gas	غاز النتروجين	N ₂
Hydrochloric acid	حمض الهيدروكلوريك	Hcl
Sodium hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
Sodium tungstate	تينغستات الصوديوم	NaW ₁₀ O ₃₂

Chlorine	كلور	Cl
Methylene blue	ازرق المثلين	MB
Plants Melva Sylvesteris	نبات مالفا سيفستريس	MSLE
Copper oxide nanoparticles	جسيمات أكسيد النحاس النانوية	Cuo NPs/ MCu Nps
Ammonium bromide	بروميد الامونيوم	CTAB
Sodium dodecyl sulfate	كبريتات دوديسيل الصوديوم	SDS
Copper(II) sulfate	كبريتات النحاس الثنائي	CuSO ₄
Zinc hexahydrate	سداسي هيدرات الزنك	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Dimethyl sulfoxide	ثنائي ميثيل سلفوكسيد	DMSO
Tungsten	التنغستن	W
X-ray diffraction	مطيافية الأشعة السينية	XDR
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	التحليل الطيفي الإلكتروني الضوئي للأشعة السينية	XPS
Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)	تحليل الأشعة السينية المشتتة من الطاقة	EDX
Fourier Transform Infrared Spectroscopy	مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FTIR
Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
Energy Dispersive X-ray Analysis	تحليل الأشعة السينية المشتتة	EDAX
Field Emission Scanning Electron Microscopy	مجهر إلكتروني ماسح بالإصدار الميداني	FH SEM
Ultraviolet-Visible Spectroscopy	التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	UV -vis
Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	مطياف التصوير بالأشعة السينية المشتتة بالطاقة	EDS
BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area analysis	طريقة برونار-إيميت-تيلر	BET
Thermogravimetric Analysis	التحليل الوزني الحراري	TGA
Differential Thermal Analysis	التحليل التفاضلي الحراري	DTA
Dynamic Light Scattering	تشتت الضوء الديناميكي	DLS
Aluminate Group	مجموعة الالومينات	O-Al-O
Oxygen-Aluminum-Oxygen	روابط الاكسجين-الالمنيوم-الاكسجين	O-Al-O
Copper(II) oxide	اكسيد النحاس الثنائي	CuO
Accelerated Surface Area and Porosimetry	قياس مساحة السطح وتحليل المسام بوتيرة متسارعة	Micromeritics ASAP
Multifunctional X-ray Analysis Device	جهاز تحليل الأشعة السينية متعدد الوظائف	Rigaku DMAX 2500 PC Multifile
Aluminum Oxide-α	اكسيد الالومينا-ألفا	α - Al ₂ O ₃

High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM)	الفحص المجهر الالكتروني عالي الدقة	HR-TEM
Nitrogen gas	غاز النروجين	N ₂
Aluminum	الالمنيوم	Al
Kelvin	درجة الحرارة بالكلفن	K
Water	الماء	H-O-H
Cerium dioxide	ثاني اكسيد السيريوم	CeO ₂
Ceria-Alumina sample with x percentage	x عينة السيريوم-الومينا بنسبة	xCA
Point of Zero Charge	نقطة الشحنة الصفرية	PZC
Gamma-phase Aluminum Oxide	اكسيد الالمنيوم طور غاما	γ-Al ₂ O ₃
Methyl Orange"	البرتقال المثيلين	MO
Raman Spectroscopy	طيف رامن	Raman
Polyvinyl alcohol	كحول بولي فينيل	PVA
Aluminium Oxide	أكسيد الألمنيوم	Al ₂ O ₃
Aluminium Oxide/Copper Oxide	اكسيد النحاس/اكسيد الالمنيوم	Al ₂ O ₃ /CuO
Polytetrafluoroethylene	بولي رباعي فلورو الإيثيلين	PTFE
Scanning Electron Microscope	مجهر المسح الالكتروني	JEOL 5600 LV
NanoParticles	جسيمات النانوية	NPs
Ethylene glycol	الإيثيلين جلايكول	C ₂ H ₄ (OH) ₂

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يعد التلوث من أبرز التحديات التي تواجه الإنسان والبيئة، خصوصاً مع التطور التكنولوجي للحياة المعاصرة. يحدث التلوث بأشكاله المختلفة، سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة، نتيجة وجود مواد عضوية وغير عضوية ضارة، أو بسبب الزيادة أو النقصان في نسب بعض المركبات الأساسية في البيئة عن معدلاتها الطبيعية، نتيجة التدخلات البشرية. يعتبر التلوث المائي من أخطر أنواع التلوث البيئي، نظراً لأهمية الماء الحيوية للإنسان، إذ يعتمد بقاؤه على وجود الماء النقي. أصبحت مشكلة تنقية المياه محور اهتمام العديد من الباحثين ومؤسسات حماية البيئة، حيث تبين أن المواد الكيميائية المستخدمة في الصناعات المختلفة، وخاصة الأصباغ، هي من أبرز ملوثات المياه. [1] كالأزرق الميثيلين، يُعد هذا العامل قليل السمية، ولكنه قد يسبب تأثيرات ضارة متنوعة. يستخدم بجرعات أو تراكيز تقل عن 7 Kg/mg، ولكن زيادته عن هذا الحد قد يتسبب في آثار سلبية على الإنسان مثل الغثيان، وآلام البطن، والارتباك.

لذلك، اتجه الباحثون والعلماء نحو استخدام مصادر طبيعية للطاقة، مثل أشعة الشمس، باعتبارها جزءاً من التوازن البيئي ومصدراً دائماً ونظيفاً للطاقة. من هنا تبرز أهمية تقنية التحفيز الضوئي (photocatalysis)، والتي تتضمن استخدام الضوء لتنشيط مادة تحفز التفاعل الكيميائي دون أن تكون جزءاً منه فعلياً. تعتمد هذه العملية على مادة تعرف بالمحفز الضوئي (photocatalyst)، التي تعمل على زيادة معدل التفاعل دون أن تتغير أو تُستهلك. أظهرت هذه التقنية فعالية كبيرة في إزالة العديد من الملوثات في مجالات مختلفة، وفقاً للعديد من الدراسات المتعلقة بالتلوث. [2]

وبناء على هذا اعتمدنا في دراستنا هذه على طريقة التفكك الضوئي الكيميائي المحفز محاولين التوصل لإزالة أزرق الميثيلين كملوث من الملوثات العضوية في وسطه المائي بواسطة أكاسيد المعادن أهمها Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CuO ، واثبات فعاليتها في إزالته.

تهدف هذه الدراسة إلى عملية التحلل الضوئي للملوثات العضوية في المياه بواسطة أكاسيد المعادن، لذلك تم تقسيم العمل في هذه الدراسة إلى جزئين.

جزء نظري: تمحور حول أنواع تلوث المياه وطرق معالجتها، مع ذكر أهم الأكاسيد وخصائصها وتطبيقات وطرق تحضيرها نظرياً.

جزء عملي: تم من خلاله دراسة حول التحلل الضوئي وبعض تقنيات التخصيص ودراسة النتائج والمناقشة لطرق تحضير الأكاسيد.

في الأخير نأمل بتوسيع طرق لمعالجة تلوث المياه بواسطة الأكاسيد المعدنية.

الجزء النظري

الفصل الأول

يلعب الماء دوراً كبيراً في حياة جميع الكائنات الحية، وهو عصب الحياة وأهم مكوناتها، وصدق الله عز وجل إذ يقول في كتابه العزيز (وجعلنا من الماء كل شيء حي أفلا يؤمنون). (الانبياء/30) إذ يشكل الماء 71% من سطح الكرة الأرضية و 70% من جسم الإنسان ، وهو العنصر الأساسي لاستقرار الإنسان وازدهار حضارته وأينما وجد الماء وجدت مظاهر الحياة . وبذلك يعتبر تلوث الماء من احد اهم مشاكل تلوث البيئة . حيث يأخذ التلوث المائي أشكالاً مختلفة ، ويحدث تداعيات مختلفة ، وبالتالي تتعدد مفاهيم التلوث المائي. فيمكن تعريفه بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي ، وبذلك يقلل من قدرتها على اداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها. كذلك يُعرف التلوث المائي بأنه تدنيس لمجري الأنهار والبحيرات والمحيطات ، بالإضافة إلى مياه الأمطار والآبار والمياه الجوفية ، مما يجعل مياهها غير معالجة وغير قابلة للاستخدام لجميع الكائنات الحية ، وأيضاً هو تغيير كل الصفات الطبيعية في الماء من خلال إضافة مواد غريبة تسبب تعكيره أو تكسبه رائحة أو لوناً أو طعماً ، وقد تكون الميكروبات مصدراً للتلوث، مما يجعله مصدراً للمضايقة أو للإضرار بالاستعمالات المشروعة للحياة. وتحتوي المياه الملوثة على مواد غريبة عن مكوناتها الطبيعي، قد تكون صلبة ذائبة أو عالقة، أو مواد عضوية أو غير عضوية ذائبة، أو مثل البكتيريا أو الطحالب أو الطفيليات، مما يؤدي إلى تغيير خواصه الطبيعية أو الكيميائية أو الأحيائية، مما يجعل الماء غير مناسب للشرب أو الاستهلاك المنزلي، كذلك لا يصلح استخدامه في الزراعة أو الصناعة .

حيث تم في السنوات الأخيرة تطوير العديد من التقنيات لمعالجة النفايات وإزالة التلوث من النفايات السائلة المحملة بالمواد الكيميائية المختلفة، من بين هذه التقنيات التبادل الأيوني ، الامتزاز، الترشيح العشائي، التحفيز الضوئي، التبخير الحركي الكهربائي. جميع هذه الطرق لها حدودها في التطبيق على أساس التكلفة والتصميم وكفاءة الفصل. [3]

1. تلوث المياه :

1-1- تعريف تلوث المياه:

تلوث المياه يشير إلى أي تغيير في الخصائص الطبيعية والكيميائية، و البيولوجية للمياه وسواء كان ذلك بشكل مباشر أو غير مباشر، مما ينتج عنه تغير في حالته ، مما يجعلها غير صالحة للاستخدامات الطبيعية المعتادة ، مثل الشرب ، الاستهلاك المنزلي ، أو الاستخدام الزراعي . هوبكنز و شولز Hopkins et Schulz سنة 1954م عرفوا الماء الملوث على انه الماء الذي تنخفض جودته بسبب اختلاطه بالمخلفات الصرف الصحي أو غيرها ، مما يجعله غير صالح للشرب أو الاستخدام الصناعي . و تأثير مكونات الماء يتوقف على تركيزها، حيث يمكن أن تكون بتركيز منخفض دون أضرار عند استخدام الماء. [4]

2-1- أنواع تلوث المياه :

1-2-1- التلوث الفيزيائي:

هو اختلاف في الحالة الفيزيائية للماء، مثل درجة الحرارة والملوحة والناقلية الكهربائية وزيادة في المواد الصلبة سواء كانت مترسبة أو عالقة في الماء وينقسم إلى:

أ- التلوث الطبيعي:

ظهرت الفضلات العضوية في الماء منذ تواجد الكائنات الحية {النباتية والحيوانية} على وجه الأرض. تنتقل المخلفات الطبيعية التي تنشأ من أجسام الكائنات الحية والمواد العضوية الميتة إلى المياه في كل مرة تنهمر فيها المياه الجارية على التربة والصخور والرواسب المعدنية وفضلات الكائنات الحية. ومع ذلك، يمكن أن يلعب الإنسان دوراً في زيادة التلوث الطبيعي عبر تأثيراته على البيئة، مثل تدمير الغابات وتغيير أشكال الغطاء النباتي . [5]

ب- التلوث الحراري:

هو نوع من التلوث الناتج عن إدخال الحرارة بشكل فائض إلى البيئة، سواء من مصادر طبيعية مثل الحمم البركانية أو من مصادر إنسانية مثل محطات توليد الطاقة الكهربائية وتصريف مياه الصناعية الساخنة المستخدمة في تبريد في المصانع و المفاعلات الحرارية، ومحطات تحليه المياه، يتسبب هذا التلوث في زيادة درجة حرارة المياه، مما يؤدي إلى تغييرات في التوازن البيئي وتأثيرات سلبية على الحياة النباتية والحيوانية، بالإضافة إلى زيادة التفاعلات الكيميائية التي يمكن أن تؤدي إلى موت الكائنات الحية وتلويث و عرقلة تدفق المياه .

ج- التلوث الإشعاعي:

وهو يمثل تركز العناصر المشعة في جسم الكائن الحي ، سواء كان ذلك ناتجاً عن العناصر المشعة الطبيعية مثل الراديوم و اليورانيوم في المياه السطحية، أو غير طبيعي ناتج عن مخلفات الصناعات والتفجيرات النووية . قد يحدث هذا التلوث نتيجة الأنشطة الإشعاعية في المحطات النووية والمستشفيات ومراكز الأبحاث العلمية والصناعات الكهربائية والمولدات التي تعمل بالفحم والبتروول .

1-2-2- التلوث البيولوجي:

التلوث البيولوجي ينشأ من تصريف مياه الصرف في البيئات المائية سواء كانت نقية وصالحة للشرب أو غير صالحة مثل الأنهار والبحار. هذا الإجراء يؤدي إلى إضافة بكتيريا ممرضة وكائنات حية أولية مثل الفيروسات، مما ينتج عنه انخفاض في نسبة الأكسجين في الماء وموت الأسماك وتعفن المياه. كما يمكن للطحالب الاستفادة من هذه المياه العادمة الغنية بالمواد العضوية كمصدر للتغذية مما يؤدي إلى زيادة انتشارها وكثافتها، مما يساهم في تلوث المياه.

1-2-3- التلوث الكيميائي:

هو نتيجة تغير حالة المياه كيميائياً، سواء عبر تعديل (pH) أو زيادة تراكيز العناصر الكيميائية مثل الأملاح، الأحماض، والمعادن، ناتجة عن ويشمل الملوثات الأكثر شيوعاً، منها:

أ- التلوث بالمخلفات الصناعية:

يتسبب التلوث بالمخلفات الصناعية في إطلاق مركبات خطيرة على الأنظمة البيئية، حيث ترمي المنشآت الصناعية مخلفاتها الصلبة أو السائلة أو الغازية بشكل غير منظم . مما يتسبب في وجود مركبات خطيرة على البيئة. هذه مركبات كيميائية سامة، وتزيد خطورة أنها غالباً تظل ثابتة في البيئة، ولا تتحلل بشكل طبيعي. تتركب هذه المركبات من الأحماض، القواعد، المنظفات الصناعية، الأصباغ، مخلفات المدابغ، وبعض مركبات الفسفور، إلى جانب معادن ثقيلة سامة مثل الرصاص والزنك والزرنيخ، مما يتسبب في تلوث شديد للمياه التي تُصرف فيها .

ب- تلوث بالمبيدات:

يشكل تلوث التربة بالمبيدات تحدياً بيئياً حيوياً، حيث يتراكم جزء كبير من المبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات الزراعية في البيئة. الاستخدام المفرط يتسبب في تلوث التربة، حيث تظل نسبة تصل إلى حوالي 15% من إجمالي الكمية المستخدمة من المبيدات في الأرض لسنوات. مياه الأمطار تنقل بعض هذه المبيدات من التربة إلى المجاري المائية، محدثةً أضراراً بالغة للكائنات الحية في تلك البيئة. النباتات المزروعة تمتص جزءاً من هذه الملوثات من التربة وتخزنها في أنسجتها، مما ينتقل بعد ذلك إلى الحيوانات التي تتغذى عليها، مسببة تأثيرات سلبية في سلسلة الغذاء وتهديداً للصحة البيئية والبشرية.

ج- التلوث بالأسمدة الزراعية والكيميائية:

يعتمد العديد من الفلاحين على استخدام المخصبات الزراعية مثل الفوسفات والنترات نتيجة لقلّة الأراضي الصالحة للزراعة. ولكن عند استخدام هذه المخصبات بشكل عشوائي، تتراكم في التربة وتسهم في تلوثها. عند ري هذه الأراضي، يتم ذوبان جزء من المخصبات الزراعية الزائدة في مياه الري، مما يؤدي إلى انتقالها إلى المياه الجوفية، وبالتالي زيادة تركيز مركبات الفوسفات والنترات في تلك المياه. تلعب مياه الأمطار أيضاً دوراً في نقل هذه المركبات، ويشارك في ذلك مياه الصرف الزراعي والمياه الجوفية، مما يؤدي إلى نقلها إلى المجاري المائية المجاورة . [4]

1-2-4- التلوث بالمخلفات النفطية :

يشهد انتشاراً وتأثيراً واسعاً في المياه، ذلك راجع لعدة أسباب منها:

- الحوادث خلال عمليات الحفر والتنقيب في البحار والمحيطات.
- تسرب النفط إلى المحيط أثناء عمليات الحمولة والتفريغ في الموانئ النفطية.
- تسرب النفط الخام نتيجة لحوادث التآكل في الهياكل المعدنية للناقلات.
- إلقاء مياه الموازنة الملوثة بالنفط في مياه البحر.

1-2-5- تلوث بالامطار الحامضية :

ظهرت نتيجة للتطور الصناعي، وتشير إلى الأمطار الملوثة بأكسيد النيتروجين وأكسيد الكبريت. اكتشف العالم السويدي "سفانت أودين" أن حموضة الأمطار تزداد مع مرور الوقت. يؤدي هذا التلوث إلى تأثيرات سلبية على صحة الإنسان والحيوان، حيث تذيب هذه الأمطار موادًا سامة في التربة، مثل الزئبق والرصاص . [5]

1-3-3- الاضرار الناتجة عن تلوث المياه :

1-3-3-1- التلوث الكيميائي :

يحدث عندما يتسبب وجود مواد كيميائية في الماء في تأثير سام، سواء بسبب كميات زائدة أو نقص في الأملاح المذابة و الأحماض والفلورايد و الفلزات والمواد العضوية و الأسمدة والمبيدات الحشرية. الفلزات المذكورة ، مثل الباريوم و الكاديوم و الرصاص و الزئبق ، يمكن أن تكون سامة ، بينما الفلزات غير السامة مثل الكالسيوم و الماغنسيوم و الصوديوم و الحديد و النحاس تسبب زيادتها بعض الأمراض منها .

•مرض السرطان :

أملاح النيتريت تتفاعل مع نواتج تحلل المبيدات في المياه ، مشكلة نيتروزومينات التي تعتبر مركبات مسببة للسرطان . إضافة إلى ذلك ، ارتفاع الرقم الهيدروجيني يحول أيونات النشادر إلى غاز النشادر السام ، مسببا تسما في الأسماك .

•مرض زرقة الأطفال :

يحدث نتيجة لتفاعلات كيميائية داخلية ناتجة عن مركبات النتريت ، وهي تسبب تأثيرات ضارة على صحة الأطفال الرضع ، بما في ذلك تسهم الدم ، خاصة الأطفال دون سنة من العمر .

1-3-2- التلوث البيولوجي :

يعني وجود كائنات حية مرئية أو غير مرئية في البيئة المائية ، سواء في المياه العذبة أو المالحة ، سواء على السطح أو في الجوف . يمكن أن يحدث هذا التلوث بسبب الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض مثل البكتيريا و الفيروسات و الطفيليات و الطحالب و الأوليات ، او بسبب فضلات الإنسان المسطحات المائية . هذا النوع من التلوث يمكن أن يسبب العديد من الأمراض . [6]

1-4-4- طرق معالجة تلوث المياه :

1-4-1- تقنية النانو : (Nanotechnology methods) :

شهدت معالجة المياه الجوفية تطورات كثيرة لإيجاد الطرق المناسبة من أجل إزالة العناصر السامة من المياه من بينها تقنية النانو التي تلعب دوراً أساسياً في تنقية المياه عن طريق إزالة الملوثات الفيزيائية و البيولوجية و الكيميائية بكفاءة عالية . تم العثور على مواد ماصة نانوية فعالة جداً في إزالة الملوثات بواسطة خصائصها المميزة مثل القدرة على الامتصاص العالية و التفاعل و مساحة السطح الكبيرة و سهولة التطبيق. يوجد الكثير من الطرق لتقنية النانو مثل التحفيز الضوئي ؛ أغشية الترشيح النانوي ؛ تفرغ البلازما . مراجعة النانوية لطرق تنقية المياه باستخدام تكنولوجيا النانو . توفر المواد النانوية تقنيات فعالة و مستدامة و قابلة للتطوير لتنظيف المياه الملوثة بالمعادن و النظائر و الأنواع المعدنية و المواد الكيميائية الأخرى. من الممكن مراقبة المواد النانوية في مياه الشرب بشكل فعال للغاية أثناء تطبيق هذه الطرق المختلفة لمعالجة المياه. على سبيل المثال، حدد الجسيمات النانوية Ti و Ag و Au في عينات المياه الناتجة بطرق SP-ICP-MS أثناء عمليات معالجة مياه الشرب لمعرفة ما إذا كانت طرق المعالجة فعالة أم لا. تمتلك المواد الماصة النانوية قدرة امتصاص عالية جداً وتظهر أيضاً كفاءة عالية بسبب ارتفاع معدلات التفاعل. تتم دراسة المواد النانوية كطريقة تتمكن بها بإزالة الملح من مياه البحر، مما يجعل من الممكن شربها (ستكون هذه البيانات مفيدة لتصميم أنظمة محددة للكشف عن التلوث وكذلك لتطبيق تقنيات التخفيف المناسبة). في الوقت الحالي، تقدم تكنولوجيا النانو بتطوراتها المذهلة حلاً ودية لإزالة أنواع مختلفة من الملوثات من الماء. على سبيل المثال، تتوفر مرشحات لإزالة المبيدات الحشرية من مياه الشرب باستخدام كيمياء النانو. هناك أيضاً مرشحات متاحة لإزالة الملوثات غير العضوية مثل As. ويمكن أيضاً تنفيذ هذه التقنيات على نطاق واسع. [7]

1-4-2- الطرق الكيميائية : (Biological Methods) :

أ- عملية الترشيح : (Filtration process) :

تعتمد عملية الترشيح على تمرير الماء عبر وسط به مسام دقيقة. عادة، يتم استخدام إعداد بحجم مسام يبلغ حوالي 0.1 إلى 0.5 μm لهذا الغرض. يتم استخدامها لإزالة المواد الصلبة العالقة والشحوم والزيوت والبكتيريا وما إلى ذلك. ويمكن استخدام مرشحات مختلفة، مثل الأغشية والخراطيش. يمكن استعمال عملية الترشيح لإزالة المواد الصلبة التي يقل حجمها عن 100 mg/l وإزالة الزيت الذي يبلغ حجمه 25 mg/l والذي يمكن تخفيفه بنسبة تصل إلى 99%. يتم استخدام عملية الترشيح لمعالجة المياه. يتم استخدام المياه الناتجة عن الترشيح في عمليات الامتزاز أو التبادل الأيوني أو الفصل الغشائي. إضافة إلى ذلك، يتم إنتاج المياه الصالحة للشرب عن طريق أنظمة الترشيح. [8]

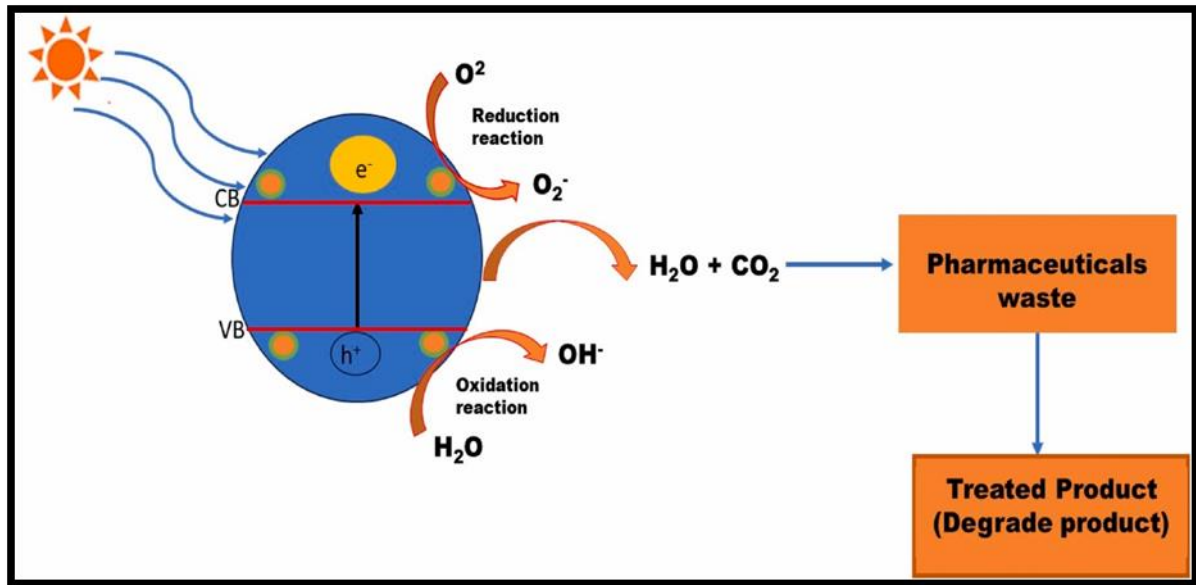
ب- طرق التخثر والتلبد : (Coagulation and flocculation methods) :

تستخدم طرق التخثر والتلبد على نطاق واسع لإزالة الجزيئات الغروية والمعلقة لتقليل تعكر الماء. تستخدم كبريتات الألومنيوم وأملاح الحديد على نطاق واسع في صناعات المياه الحالية. مواد التخثر الطبيعية - وجد أن الكيتين وبذور المورينغا أوليفيرا فعالة للغاية. من خلال تطبيق مواد مثل الشب، والجير، والطين يمكن إزالة الفلورايد بشكل فعال من مياه الشرب. استخدم كلوريد متعدد الألومنيوم وكلوريد الحديد كمواد تخثر، والكربون المنشط الحبيبي كمادة ماصة للمعالجة المسبقة لمياه الصرف الصحي الزيتية. اختبر كفاءة كل من مواد التخثر الطبيعية مثل بذور المورينغا أوليفيرا والكيتين، ومواد التخثر الكيميائية غير العضوية مثل كلوريد الحديد لمعالجة مياه الصرف الصحي من تربية الأحياء المائية ووجدت أن مواد التخثر الطبيعية يمكن أن تواجه تحديات معالجة مياه الصرف الصحي من تربية الأحياء المائية. وفي العديد من الدراسات الأخرى أيضاً، تم التوصل إلى أن مواد التخثر الطبيعية تعد بدائل واعدة لمعالجة مياه الصرف الصحي. قدم مراجعة شاملة لإمكانيات مواد التخثر النباتية لمعالجة المياه السطحية. [7]

ج- عملية الأكسدة المتقدمة : (Advanced oxidation process) :

تعدّ AOP من بين الطرق الواعدة والفعّالة والصديقة للبيئة المطورة لإزالة (POPs) من مياه الصرف الصحي والمياه العادية، نظراً لثباتها الكيميائي. AOP هو نهج تقني يتضمن مرحلة مائية حيث يتم تحلل الملوثات باستخدام مواد كيميائية متفاعلة بشكل كبير. تم تطبيق AOP بنجاح في معالجة مياه الصرف الصحي في قطاعات مختلفة مثل الصناعات النسيجية والصيدلانية، بالإضافة إلى استخدامه في الاقتصاد الدائري على مستوى عالمي. تقسم AOPs عادة إلى فئتين استناداً إلى آلية التنشيط: الكيمياء الضوئية والحرارية (والغير الضوئية). تفاعلات كيميائية مثل الفوتونات والأشعة فوق البنفسجية بالإضافة إلى أكسدة بلازما الأوزون والتحفيز الضوئي وبيروكسيد الهيدروجين يمكن أن تُنتج

(OH). يسهل تفكيك الملوثات العضوية إلى منتجات نهائية غير ضارة، مثل CO_2 و H_2O . بالرغم من قصر عمره، يقوم OH بمهاجمة الملوثات العضوية من خلال استخلاص الهيدروجين ونقل الإلكترونات، مكوناً روابط مزدوجة مع الجزيئات العضوية. فعالية هذه التقنية تجعلها قادرة على المنافسة مع العديد من أنظمة العلاج الأخرى. تم استخدام تقنية AOPs المعتمدة على الضوء لمعالجة الإيبوبروفين والسيبروفلوكساسين والكاربامازيبين في مياه الصرف الصحي، وتبين أن فعالية الإزالة بلغت 89.83% و 100% و 80.4% على التوالي للإيبوبروفين والسيبروفلوكساسين والكاربامازيبين بعد 40 دقيقة. عملية التحلل الضوئي هي نوع من عمليات الأكسدة المتقدمة، تشمل تفاعل الأشعة فوق البنفسجية مع الجزيء المستهدف، مما يمكن أن يؤدي إلى تفكيك الجزيء إلى منتجات بسيطة ومعادن غير عضوية. يمكن تقسيم العملية إلى مباشرة وغير مباشرة. في العملية المباشرة، يتم امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي مباشرة من قبل المركب المستهدف، مما يؤدي إلى كسر الروابط أو إعادة ترتيب المركب لتكوين منتج جديد. بينما في العملية غير المباشرة، يتم امتصاص الضوء من قبل الجزيء العضوي المذاب، مما يولد سلسلة من الأنواع التفاعلية القادرة على تدمير مكونات المركب المستهدف. نظراً لفعالية عمليات التحلل الضوئي، يمكن استخدامها للتخلص من مخلفات مياه الصرف الصحي الصيدلانية ومنع دخولها إلى البيئة. [9]



الشكل 1 : رسم توضيحي لأساسيات التحلل الضوئي للملوثات العضوية.

3-4-1- محطات تحلية المياه : (Desalination plants) :

هناك ثلاثة أنواع من العمليات في تحلية المياه. وهي عمليات تعتمد على الضغط (على أساس الغشاء)، وعلى درجة الحرارة الحرارية، وعلى العمليات الكيميائية (على سبيل المثال، التبادل الأيوني، واستخراج السائل، وهطول الأمطار). مقابل كل جالون من مياه البحر المعالجة، يتم إنتاج نصف جالون من المياه النظيفة. تُعرف عملية تحلية المياه

القياسية باسم التناضح العكسي، والتي تستخدم غشاء وضغطاً لفصل الملح عن السائل. والنتيجة من جهة هي مياه صالحة للشرب، ومن جهة أخرى، محلول ملحي تبلغ ملوحته حوالي 7% أو ضعف النسبة القياسية البالغة 3.5% الموجودة في مياه المحيط. وعلى الرغم من أن هذه التكنولوجيا مكلفة للغاية، إلا أن شركة شيفرون وغيرها من الصناعات تعمل على مشاريع بحثية وتجريبية لمعالجة المياه المنتجة وإعادة استخدامها بشكل فعال من حيث التكلفة خارج صناعة النفط. وسترکز المشاريع التجريبية أيضاً على إعادة استخدام المياه المنتجة في الزراعة غير الاستهلاكية مثل القطن والمحاصيل الأخرى بالإضافة إلى الاستخدامات الصناعية الأخرى.

4-4-1- الفحم الحيوي كمادة ماصة للمعادن السامة : (Biochars as absorbents of toxic metals) :

الفحم الحيوي يعني مواد امتصاص غنية بالكربون. حيث تتمتع هذه المواد والمواد المعدلة كيميائياً بالعديد من المزايا كمساحة سطحية كبيرة ومسامية عالية ومجموعات وظيفية وفيرة لامتصاص المعادن السامة مثل As و U من مياه الشرب. درس آلية امتزاز As من الماء بواسطة الفحم الحيوي المعدل ووجد أن عملية امتزاز As بواسطة الفحم الحيوي هي عملية ماصة للحرارة، وزيادة درجة حرارة التفاعل تتناسب طردياً مع تقدم الامتزاز. لقد أظهرنا أيضاً أن التعقيد والتفاعل الكهروستاتيكي وهطول الأمطار هي آليات محتملة للإزالة. اثبتت الدراسات أن الكربون المنشط المشتق من فول الصويا هو مادة ماصة فعالة للمعادن الثقيلة السامة من المياه ومياه الصرف الصحي بسبب قدرته العالية على الامتصاص. على سبيل المثال، قام بتصنيع مركب التورمالين والفحم الحيوي بنسبة 1.3 لإزالة Cr⁶⁺ بشكل فعال من المحلول المائي. تم تحضير الفحم الحيوي عند درجة حرارة 650 C°، وهذا المركب عبارة عن مادة ماصة منخفضة التكلفة وفعالة لإزالة Cr⁶⁺ من الماء. اقترح نهجاً أكثر خضرة لاستخدام تقنية العمود مع خميرة *S.cerevisiae* المثبتة للإزالة المتزامنة الكاملة للأيونات المعدنية من الماء والنفايات السائلة. هذه المادة الماصة الحيوية سهلة الاستخدام وصديقة للبيئة ومستقرة ومستدامة لأشهر من معالجة المياه. بالإضافة إلى إزالة المعادن السامة، يستعمل الكربون المنشط الحبيبي المشرب أيضاً لإزالة الفلورايد من مياه الشرب. صمم عموداً ذو قاعدة ثابتة مع الكتلة الحيوية النباتية لـ *Eichhornia crassipes* لإزالة Cr⁶⁺ من الماء. [7]

الفصل الثاني

مقدمة :

تعد أكاسيد المعادن أساسية في مجموعة متنوعة من التطبيقات، من المعالجة البيئية إلى تحويل الطاقة. تأثير خصائصها مثل التركيب البلوري والتكوين يعزز تنوع استخدامها. استخدام التقنيات النانوية والمواد البيئية يعزز من قدراتها. في مجال الطاقة، تلعب دورًا مهمًا في إنتاج الوقود المتجدد والمستدام. وتظهر الأشباه الموصلات المصنوعة منها مزايا كبيرة نظرًا لاستقرارها وتكلفتها المنخفضة. [10]

II - أكاسيد المعادن :

II-1- تعريف الأكاسيد المعدنية :

هي مركبات من الشكل (Mx, Oy) ، حيث تمثل M الذرة المعدنية و O الذرة الأكسجين. وهي عبارة عن أنصاف نواقل بوجود فجوة طاقة (gap) تكون مساوية أو تزيد عن 3ev، مما يمنع امتصاصها للفوتونات ذات طاقة أقل من 3ev، وبناءً ذلك تظهر شفافة للضوء المرئي. [11]

II-2- طرق تحضير أكاسيد المعادن :

II-2-1- التحلل الكهربائي (Electrolytic decomposition) :

هو تقنية تستخدم لتحويل أكسيد المعدن إلى شكله المعدني عن طريق تطبيق التيار الكهربائي. يتم وضع الأكسيد بين قطبين كهربائيين وغمره في محلول كهربائي. يشمل نوعين التحليل الكهربائي عند درجات حرارة عالية، الذي يتطلب درجات حرارة تصل إلى $1000^{\circ}C$ ، والتحليل الكهربائي لأكسيد المعدن المنصهر، الذي يشمل إنتاج المعدن في حالة سائلة. يعتبر التحليل الكهربائي بدرجات حرارة منخفضة بديلاً واعداءً، حيث يستخدم درجات حرارة تقارب $100^{\circ}C$ لتحقيق نفس الاختزال للأكسيد، ولكن بمدخلات طاقة أقل لتسخين التفاعل. [12]

II-2-2- الطرق السيراميكية (Ceramic methods) :

هي أحد أساليب تحضير المواد الصلبة وأكاسيد المعادن الأكثر شيوعًا. تتضمن هذه الطرق طحن مساحيق الأكاسيد والكربونات أو المركبات الأخرى التي تحتوي على المعادن المطلوبة وتسخين الخليط عند درجة حرارة محددة. تُستخدم حاويات الجرافيت لتحضير الكبريتيدات والكالكو جينيدات. قد يتم إجراء التفاعل في كبسولات مختومة إذا كان أحد المكونات حساسًا للتأثيرات الجوية. ومن بين عيوبها الصعوبة في مراقبة التفاعل بشكل مباشر. تتطلب هذه الطريقة درجات حرارة عالية ومراقبة دقيقة لتقدم التفاعل. على الرغم من التحديات، فإن تقنيات السيراميك قد استخدمت بنجاح لتحضير مجموعة متنوعة من المواد الصلبة [13].

II-2-3- تقنية الكريوجينية (Cryogenic chemical method) :

تشمل رش محلول على شكل رذاذ على سطح بارد للغاية، يتبعه جفاف المسحوق المنتج قبل تسخينه، وفي كثير من الحالات تؤدي هذه العملية إلى تكوين أكاسيد غير منتظمة الترتيب، ويظهر المنتج في الغالب بثبات كيميائي قد يكون غير مرجح، مما يشير إلى إمكانية أن يكون مزيجًا من المراحل، مثل الأكاسيد البسيطة والمختلطة. [14]

II-2-4- تقنية السول-جل (sol-gel) :

تعد وسيلة شائعة وفعالة للتحكم في تركيب المواد النانوية، حيث تتضمن عملية تركيب المحلول بشكل مكاني من خلال بلورة الأيونات. يتم تشكيل هلام من المادة السابقة للأكسيد المطلوب، ثم يتم تحويلها إلى شكل مسحوق وتحليلها حرارياً. يوفر هذا الأسلوب مواقع تكوين مناسبة للذرات، مما يزيد من كفاءة تكوين الأكاسيد عند درجات حرارة منخفضة بالمقارنة مع الطرق التقليدية. توفر هذه الطريقة أيضاً حجم حبيبات ضيق ومنظم. تعتبر واعدة لإنتاج هياكل مكانية غاية في الدقة مع تحكم دقيق في حجم. [15]

II-2-5- تقنية تحلل الحراري للأملاح المعدنية (Thermal decomposition technology) : (for mineral salts)

هي طريقة قديمة تتضمن تسخين أملاح المعادن مثل نترات المعادن أو الأسيتات أو الأوكسالات لإنتاج مساحيق. في هذه العملية، يتم تحليل الأملاح للحصول على الأكاسيد المعدنية المرغوبة. بالنسبة للأقطاب، يتم وضع محلول من نترات المعادن بطبقات متتالية على سطح موصل، مما يساعد في تشكيل الأقطاب بشكل متساوٍ وموحد. هذه العملية تؤثر على الخصائص النهائية للمنتج، مثل حجم الحبيبات وتركيب البلورات، مما يؤثر بدوره على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعدنية الناتجة.

II-2-6- التحلل الرذائي (Cryogenic decomposition) :

هو تقنية تحليلية تستخدم فيها عملية تحلل حراري لتحضير إلكترونيات ذات خصائص خاصة. يتم رش محلول على دعم موصل مسخن إلى درجة حرارة مناسبة لتحلل الأملاح المذابة فتتكون بذلك أفلام متماسكة تتماشى مع الدعم وتتمتع بتوصيلية عالية، ويمكن زيادة سطح المركبات المتكونة عن طريق تكوين هيكل مسامي باستخدام إضافة أملاح قابلة للذوبان في محلول الرذاذ. تترسب هذه الأملاح أولاً ثم تذوب في وقت لاحق، مما يساعد في تحسين الخصائص.

II-2-7- تقنية الرش الكاثودي (Cathodic spray technology) :

تعد طريقة الرش الكاثودي ثقيلة نسبياً ولكنها تتميز بفعاليتها. يتم إيونة الغاز (مثل الأرجون أو الأكسجين) تحت

ضغط منخفض في حقل كهربائي قوي، حيث تتسارع الأيونات وتصطدم بكاثود المادة المستهدفة مثل Co_3O_4 . يحدث ترسيب الذرات والجزيئات على دعم قريب من الكاثود، مما يؤدي إلى تكوين أفلام رقيقة بسمك يتراوح بين 10 و 700 nm. هذه الطريقة المعقدة نسبياً توفر طبقات مستوية وسلسة، مما يسمح بدراسة الأكسيد دون تأثيرات الخشونة.

II-2-8- تقنيه الكهروكيميائية فريدة (Unique electrochemical technology):

تم اقتراح هذه الطريقة من قبل (Arvia و آخرين)، حيث يتم تشكيل طبقة من أكسيد على كاثود معدني، مثل الكوبالت، باستخدام تشويش بإشارات كهروكيميائية ذات شكل مربع (من 1.7ev إلى 1.9ev) بتردد حوالي H 100 لمدة 3 دقائق. تم توصيف المنتج، الذي يتألف من مركب زجاجي، بواسطة تحليل الطيف الأشعة تحت الحمراء وأساليب تحليل [14]

II-3- انواع اكاسيد المعادن :

II-3-1- اكسيد التيتانيوم TiO_2 :

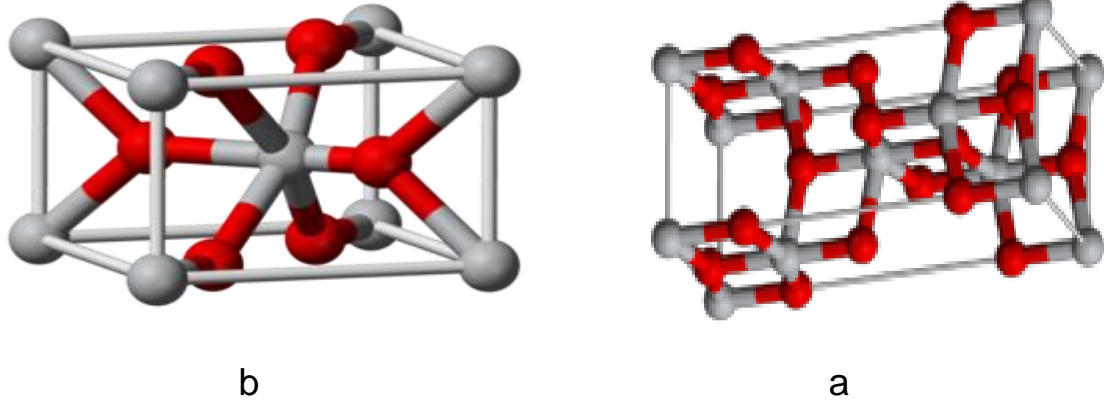
أ- تعريف TiO_2 :

ثاني اكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، أو أكسيد التيتانيوم الرباعي يتكون طبيعياً ، أبيض اللون ، عديم الرائحة ، و هو شبه موصل من نوع n-type ذو فجوة طاقة تتراوح بين (3.04-3.46). يعرف على أنه مادة رخيصة متوافر بكثرة في الطبيعة ثابتة كيميائياً و صديقة للبيئة و الانسان بسبب حبيباتها النانوية فائقة النعومة ، و سطحها الكبير الذي يساعدها على تجميع الاشعة فوق البنفسجية القادمة من ضوء الشمس . أكسيد التيتانيوم يمتلك قدرة التبلور على شكل ثلاث بنيات أساسية و هي أناتاز و الروتيل و بروكيت .

ب- البنية البلورية لـ TiO_2 :

الجدول 1 : الخصائص الرئيسية لأشكال Rutile و Anatase من TiO_2 [16]

Rutile	Anatase	الخصائص
رباعي	رباعي	الهيكل البلوري
2	4	ذرات لكل وحدة خلية
a=0.4594 c=0.29589	a=0.3785 c=0.9514	خصائص البنيوية
0.0624	0.1363	حجم خلية الوحدة
2.79~2.903	2.54~2.49	معامل الانكسار



الشكل 2 : الشكل الهيكلي ل anatase(a) و rutile(b)

ج-خصائص TiO_2 :

من اهم خصائص TiO_2 ما يلي :

- لامع ذو كثافة عالية.
- ناقل جيد للحرارة والكهرباء.
- مقاوم لدرجات الحرارة العالية.
- يتفاعل بسهولة [17]
- ذو مساحة نوعية تقدر ب $159 \text{ (m}^2/\text{g)}$. [18]
- مضاد للبكتيريا مما يمكن استخدامه للتطعيم في الطب النانوي .

ت-استعمالات TiO_2 :

للتيتانيوم استعمالات واسعة في عدة مجالات نذكر منها البعض حيث يستعمل في :

- معالجة المياه او معالجة مياه الصرف الصحي .
- الطب الحيوي و كذلك مستحضرات الصيدلانية كعامل علاجي لعلاج الامراض كالمعدية منها و السرطان .
- ازالة الملوثات العضوية مثل أزرق الميثيلين ، أحمر الكونغو ، البنفسجي البلوري .
- يستعمل على شكل صبغة لمستحضرات التجميل و الدهانات .
- يستعمل في المواد الحافظة و المضافات الغذائية و تطبيقات تغليف المواد الغذائية .
- ازالة السموم مثل غاز الامونيا في درجة حرارة الغرفة .
- تطبيقات أجهزة الاستشعار . [16]

II-3-2-أكسيد النحاس CuO :

أ- تعريف CuO :

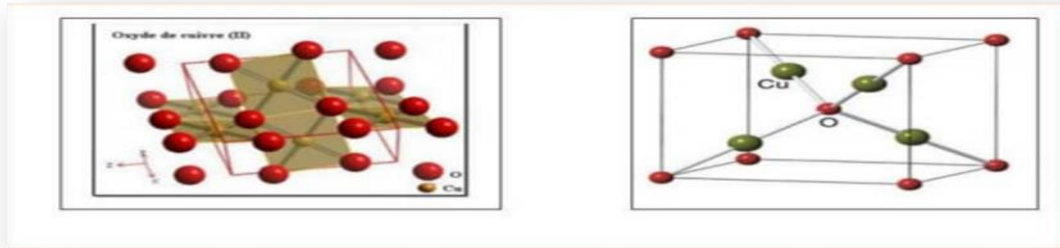
النحاس هو عنصر انتقالي له العدد الذري $Z = 29$ ، ورمزه Cu. يعتبر النحاس معدنًا مميزًا بوجود درجتي أكسدة مستقرتين I^+ و II^+ ، كما أنه يتمتع بتوصيلية كهربائية وحرارية عالية جدًا مما يجعله يستخدم في مجموعة متنوعة من التطبيقات. يُستخدم النحاس أيضًا كمادة للبناء ويدخل في تكوين العديد من السبائك، مثل السبائك النحاسية. وتوجد اثنين من أكاسيد النحاس: أكسيد النحاس الأسود (CuO) وأكسيد النحاس الأحمر (Cu_2O). لهما خصائص فيزيائية مختلفة، وألوان مختلفة، وهياكل بلورية مختلفة أيضًا. في أكسيد النحاس الأسود

ب-خصائص CuO:

أكسيد النحاس الأسود، المعروف أيضًا باسم التينوريت، يتميز بتركيب بلوري أحادي الميل من المجموعة الفضائية $C2/c$. الشبكة البلورية تحتوي على أربع جزيئات CuO، وثوابت الشبكة هي: $a = 0.47\text{nm}$ ، $b = 0.34\text{nm}$ ، $c = 0.51\text{nm}$ ، و $\beta = 99.54^\circ$. كل ذرة نحاس (أو أكسجين) تحتوي على أربعة أشباه مجاورين من الأكسجين (أو النحاس): تقع ذرات النحاس في وسط مستطيل من الأكسجين، بينما تقع ذرات الأكسجين في وسط هرم معدني مشوه. [19]

ج-البنية البلورية لـ CuO:

تتميز بتركيب بلوري أحادي الميل (Monoclinic)، وتتكون من أعمدة متركزة بشكل مكعب. في كل خلية، يحتوي أكسيد النحاس على 4 جزيئات من CuO، حيث يمكن لكل ذرة Cu أو O أن تتمتع بذرة من النحاس أو الأكسجين في الخلية المجاورة. بالإضافة إلى ذلك، يوجد في كل خلية عدد 30 وحدة تكرار، وتكون قيمة $Z=4$.



الشكل 3: البنية البلورية لأكسيد النحاس

د- خصائص CuO الضوئية :

خصائص الضوئية لأكسيد النحاس (CuO) تعد موضوع اهتمام كبير للعلماء والباحثين، حيث تشتمل على

النقاط التالية:

1-النفذية: تتراوح قيمة النفذية بين % (0 – 80)، وتتأثر بشكل كبير بعوامل مثل درجة الحرارة والضغط الجوي،

إضافة إلى التركيز والتطعيم بالشوائب الأخرى

2-التغير في اللون: قد يؤثر التعرض لدرجات الحرارة المرتفعة أو المواد الكيميائية على لون أكسيد النحاس، ويعتمد

هذا التأثير على عوامل مثل التركيز ونوع التطعيم.

هذه الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس تتمتع بأهمية كبيرة في مجالات البحث والتطوير، حيث يُستخدم هذا المعرف

العلمي في تطوير تطبيقات تقنية متعددة مثل الإلكترونيات والطاقة الشمسية والتصوير والحساسات الضوئية.

ه-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس (CuO):

أكسيد النحاس يعتبر مركباً كيميائياً هاماً وله خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة، حيث:

• لا يذوب في الماء أو في الأحماض.

• يتميز بكثافة تبلغ حوالي 6.31 g/cm^3 .

• له درجة انصهار عالية تبلغ حوالي 1330°C .

هذه الخصائص تجعل أكسيد النحاس مادة مهمة في العديد من التطبيقات الصناعية والكيميائية، وتساهم في

استخداماته الواسعة في مجالات مثل الصناعات الكهربائية والإلكترونية والمواد المغناطيسية وغيرها. [20]

الجدول 2: الخصائص الكهربائية والكيميائية لأكسيد النحاس .

81,08A°	حجم الخلية
2,62A°	طول الرابطة Cu-O
2,62A°	طول الرابطة Cu_Cu
2,90A°	طول الرابطة O-O
A=4,683A° B=3,422A° C=5,1288A° β=99,548°	ثوابت الشبكة
793,545g/mol	الكتلة المولية
2000°c	درجة الغليان
1330°c	درجة الانصهار
6,31g/cm³	الكثافة
P	نوع نصف ناقل
0,69A°	نصف قطر الايوني

و- استعمالات أكسيد النحاس (CuO):

1- الخلايا الشمسية:

يفضل كونه شبه موصل من النوع p ولديه فجوة في النطاق تتراوح بين 1.2 eV و 2.1 ، يُدرس CuO على نطاق واسع لتطبيقات الطاقة الشمسية بسبب تكلفته المنخفضة، وقدرته العالية على امتصاص الطاقة الشمسية، وانخفاض الانبعاث الحراري، وعدم سميته، وسهولة عملية تصنيعه. بالإضافة إلى ذلك، يعتبر CuO مادة واعدة للخلايا الشمسية بسبب استقراره الممتاز، وخصائصه الكهربائية الجيدة، وتركيز الشحنات العالي فيه.

2- مواد تحويل للبطاريات الليثيوم الدقيقة:

يعتبر CuO من بين اهم هذه المواد حيث يتمتع بسعة حجمية تفوق (100 μAh.cm⁻²μm⁻¹) ، وهو ما يعادل (Qv theo (CuO) = 426 μAh•cm⁻²•μm⁻¹)، وجهد انخفاض قريب من 1.4 V مقابل Li⁺/Li. يمكن استخدام CuO كمحفز إيجابي في بطاريات الليثيوم الدقيقة ويمكن أيضاً النظر في استخدامه كمحفز سلبي في بطاريات الليثيوم الأيونية الدقيقة.

3 - التطبيقات في التحفيز:

يعتبر CuO واحداً من أهم المحفزات وأكثرها استخداماً في عمليات التحفيز. تتميز الهياكل النانوية لـ CuO عادةً بنشاط تحفيزي عالي بسبب سطحها الكبير. تُعتبر هذه الهياكل النانوية محفزات مُحتملة لتفاعلات أكسدة ثاني أكسيد

الكربون وتعويض المحفزات القائمة على المعادن النبيلة بسبب نشاطها التحفيزي العالي وعدم سميتها وتكلفتها المنخفضة وتوفرها. [20]

II-3-3-أكسيد الزنك ZnO:

أ- تعريف أكسيد الزنك:

هو مركب كيميائي غير سام شفاف ينتمي إلى مجموعة (II-VI) يمتلك فجوة نطاق واسعة (3.3 eV) وطاقة ربط كبيرة (1260 eV). يتمتع بموصلية طبيعية من نوع n ويتبلور في النظام السداسي Wurtzite-. ويُصنف ضمن عائلة الأكاسيد الشفافة الموصلة، كان يستخدم كصبغة بيضاء بسبب تفاعله العالي واستقراره الكيميائي يعتبر مادة ذات مكانة فريدة بسبب مجموعة متنوعة من الخصائص المتفوقة، مثل قدرته على تحمل الكهرباء الضغطية، واستقراره الكيميائي، والتوافق الحيوي، وشفافيته البصرية في المنطقة المرئية، والقدرة على التحمل غير الخطي للجهد والتيار [21].

ب- البنية البلورية:

يتواجد أكسيد الزنك في طبيعة باسم زنكيت ويمكن تحضيره بطرق صناعية.

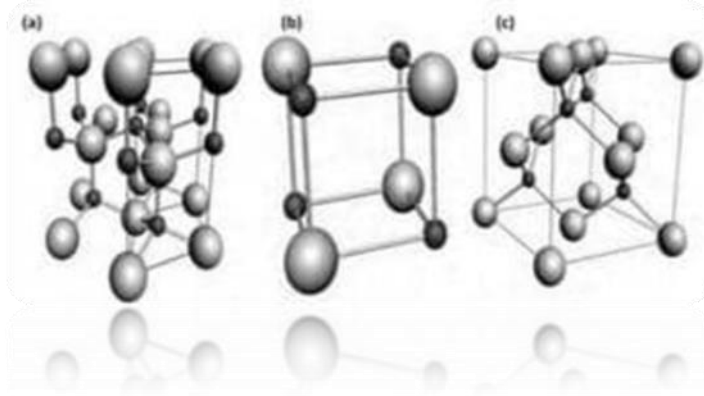
يتوجد أكسيد الزنك بثلاثة بُنى بلورية وهي:

• سداسي متراص (Wurtzite hexagonal).

• مكعب ركائز الزنك (Zinc-blende).

• ملح صخري (Rock salt).

يُعتبر التركيب السداسي المتراص (Wurtzite)، الهيكل الأكثر استقرارًا في الطبيعة [22]، حيث يتميز بمعاملات توتر ميكانيكي مثالية. تُعتبر قيم أبعاد الشبكة البلورية ($a=b=3.249 \text{ \AA}$ ، $c=5.206 \text{ \AA}$ ، $\alpha = \beta = 120^\circ$)، حيث تبلغ نسبة $1.63c/a$ تقريبًا مثالية للخلية السداسية، مما يزيد من أهمية هذا التركيب في مجالات النواظ الكهروضوئية والبيزوكهربية والضوئية.



الشكل 4 : (a): هيكل زنك سداسي ، (b) : هيكل مكعب ركانز الزنك ، (c): هيكل ملح صخري.

بناءً على المعطيات السابقة، يصبح هذا التركيب ذو أهمية كبيرة في مجالات النبائط الكهروضوئية والبايزوكتريكية، بالإضافة إلى النبائط الكهروضوئية. كما أن الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك قد تكون أحادية التبلور أو متعددة التبلور، في حين يمكن أن تكون غشاء عشوائياً في حال تكوين الطبقة الرقيقة عند درجة حرارة تقريباً $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ أو أقل، حيث تمثل هذه الدرجة الحرجة للمادة أثناء التحضير بطريقة التحليل الحراري.

جدول 3: الخواص الأساسية للأكسيد الزنك

الخاصية	القيمة
الكتلة الجزيئية	81.389
الكتلة الحجمية	5.642 g/cm ³
نوع الشبكة، التناظر	Wurtzite ، P63mc
ثوابت الشبكة عند 300K	
a	3.249Å
c	5.206Å
c/a	1.602
درجة الانصهار	2250K
قيمة ونوع الفاصل الطاقي (Eg) عند 300K	3.37ev
طاقة المثار الحر	60 mev
قربنة الانكسار	7_2
الناقلية الحرارية	0.6-1.2W/cm.K
درجة الأيونية	0.616
تركيز الحاملات الذاتي	< 10 ⁶ cm ⁻³

ج- خصائص ZnO :**1- خصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:**

أحد السمات البارزة لأكسيد الزنك (ZnO) هو أن فجوة الطاقة الإلكترونية له كبيرة وتبلغ حوالي 3.3ev، مما يجعلها تتمتع بمقاومة عالية للتوصيل الكهربائي. كما أنه يتميز بالتفاعل المباشر مع طاقة الفجوة وطاقة الفوتونات تبلغ 60 mev، مما يجعله مهما في مجال الإلكترونيات ولإلكترونيك الضوئي، حيث يمكن استخدامه في التطبيقات التي تتطلب جهد تشغيل عالٍ. وبالتالي، فهو يتمتع بإمكانية التحمل للحقول الكهربائية العالية، والتشويش الضوئي الضعيف، ودرجات الحرارة العالية، وهذا بالطبع يقلل من قيود استخدامه في العديد من التطبيقات [23].

2- الخواص الميكانيكية:

إن معرفة خصائص الميكانيكية للشبه الموصلات ضروري لتطبيقات متعددة، بما في ذلك القساوة، والمرونة، والتوصيل الكهربائي، لذا يُعتبر فهم خصائص ZnO، بما في ذلك المرونة، ذو أهمية بالغة. على سبيل المثال، عند المقارنة بين صلابة الزنك وتتريد غالسيوم تحت درجة حرارة الغرفة وضغط الهواء العادي، نجد أن ZnO تكون صلابته أقل من GaN

3- خواص الكهروإجهاديه:

الخواص الكهربائية والإجهادية للمواد تعتمد على استجابتها للحقول الخارجية مثل الحقول الكهربائية والمغناطيسية، بالإضافة إلى التشوهات الميكانيكية مثل الضغط والشد. عندما تتعرض المادة لحقل خارجي، يحدث تغير في ترتيب الشحنات الكهربائية داخل المادة، مما يؤثر على خصائصها الكهربائية. وعند تطبيق قوى ميكانيكية مثل الضغط أو الشد، يتأثر ترتيب الشحنات أيضاً، مما يؤثر على الخواص الإجهادية للمادة. على سبيل المثال، في مركبات أكسيد الزنك، يمكن أن تتأثر ترتيب الشحنات بتغيرات في البنية البلورية نتيجة للضغط أو الشد، مما يؤدي إلى تغيرات في الخصائص الكهربائية والإجهادية للمادة.

4- خواص المغناطيسية:

عندما يتم شحن (ZnO) بشكل متناسب في مجال الإلكترونيات السبينية، يمكن أن يظهر السبين ويتفاعل مع المعادن الانتقالية مثل (Mn) و (Co)، مما يؤدي إلى اكتسابه خواص مغناطيسية. هذه الأنصاف الموصلة من النوع المغناطيسي تكون ذات أهمية كبيرة في مجال الإلكترونيات السبينية.

5- الخصائص الحرارية :

الخصائص الحرارية الرئيسية تتضمن السعة الحرارية النوعية، التوصيل الحراري، والتمديد الحراري.

6- السعة الحرارية النوعية:

تأثيرات الاهتزازات في الشبكة والناقلات الحرة والعيوب في المواد تؤثر على السعة الحرارية النوعية لأكسيد الزنك، وقيمتها المقاسة تبلغ $40.3 \text{ (kJ/mol.j}^{-1}\text{.K)}$

7- التوصيل الحراري:

هذه الخاصية مهمة بشكل خاص لتطبيقات الموصلات في درجات حرارة عالية، وموصلية الحرارة المقاسة لأكسيد الزنك تتراوح بين 0.6 و 1 (W/cm).

8- التمديد الحراري:

درجة انصهار أكسيد الزنك تقريباً 975° درجة مئوية. يتأثر تمدد الشبكة لأكسيد الزنك بتغير درجة الحرارة، ويتم تحديد هذه التأثيرات عن طريق معاملات التمدد الحراري، والتي تعتمد على قياسات العناصر المتكافئة والعيوب وتركيز الناقلات الحرة في درجة الحرارة المحيطة. [22]

ه- استعمالات ZnO :

يمتلك أكسيد الزنك خصائص المتميزة كما له تكلفة منخفضة متوفر في الطبيعة، و لهذا لقي هذا النوع من الاكاسيد اهتماما كبيرا، وله عدة تطبيقات صناعية وتكنولوجيا منها:

- في أجهزة الاستشعار الحيوية.
- في الإلكترونيات الشفافة.
- في صناعة الخلايا الكهروضوئية.
- في أجهزة الاستشعار.
- في الإلكترونيات السبينية.
- في محولات الطاقة.
- في بواعث الأشعة فوق البنفسجية.

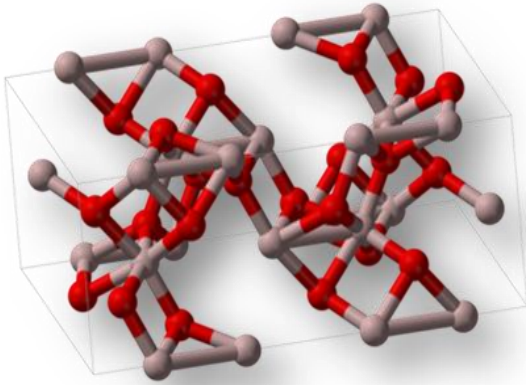
- في الكاشفات الضوئية.
- في واقيات الشمس.
- في صناعة البلاستيك والمطاط.
- في الصناعة الدوائية، ويمكن استخدامه في علاج الخلايا السرطانية. [23][25]

II-3-4- أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 :

أ- تعريف Al_2O_3 :

أكسيد الألمنيوم، المعروف أيضًا باسم الألومينا، يتكون في الطبيعة عادة على شكل هيدروكسيد الألمنيوم، الذي يشكل المكون الرئيسي لفلزات البوكسيت و الكورندوم. بعد معالجة وتنقية هذه الفلزات، يمكن الحصول على أكسيد الألمنيوم بنقاوة تصل إلى 99.5%. تتميز الألومينا برابطة أيونية قوية بين ذراتها، مما يؤثر بشكل كبير في خصائصها المميزة .

ب- بنية البلورية لأكسيد الألمنيوم :



البنية البلورية للألومينا تتألف من شبكة بلورية سداسية مترابطة حيث تحتل أيونات الألمنيوم الثلاثة الموجبة نصف مواقع مراكز ثمانية الوجوه في شبكة الأكسجين ، الذي يكون له نصف قطر يبلغ 0.138 nm ونصف قطر الألمنيوم الايجابي هو 0.053nm.

الشكل 5: بنية البلورية لأكسيد الألمنيوم

ج- خواص أكسيد الألمنيوم :

أكسيد الألمنيوم يتميز بخواص حرارية و كيميائية و فيزيائية ممتازة يجعله نموذجا مثاليا في تطبيقات متعددة ، بما في ذلك قساوته العالية ، و عازلته الكهربائية ، و استقراره الحراري ، و ثباته الكيميائي .

- يتميز $\alpha-Al_2O_3$ بقساوته العالية التي تتراوح بين 15-19 مما يجعله مقاوما للاهتراء ويتفوق في

القساوة فقط على الألماس وبعض المواد الاصطناعية مثل كربيد السيليكون.

- يتمتع ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) بثبات حراري عالي ، حيث تبلغ درجة انصهارها حوالي 2050 C° . تظهر مقاومة ممتازة لمعظم الغازات . يمكن استخدامها في الأجواء المرجعية والمؤكسدة حتى درجة حرارة تصل 1926 درجة مئوية ، إذا كانت ذات نقاء عالي لبناء الأفران .
- مقاومة الألومينا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) للضغط عالية جدا.
- العازلية الكهربائية للألومينا ($\text{Cm-Al}_2\text{O}_3$) ($1014\text{-}\Omega 1015\alpha$) بالإضافة إلى ناقلية حرارية متوسطة (30 K.m/W) [26].

د-استعمالات Al_2O_3 :

- يستخدم أكسيد الألومنيوم في النقل عبر تصنيع العربات، الطائرات، الشاحنات، السكك الحديدية، السيارات، السفن البحرية، والدراجات، بما في ذلك الأنابيب والمسبوكات.
- تعبئة والتغليف (علب، ورق فويل، وما إلى ذلك)
- البناء (النوافذ، الابواب، التحويلات، واسلاك البناء)
- أكسيد الألومنيوم يستخدم في تصنيع مجموعة متنوعة من الأدوات المنزلية، بدءًا من أواني الطهي إلى مضارب البيسبول، وحتى أجهزة الكمبيوتر المحمولة مثل أجهزة آبل.
- اعمدة انارة الشوارع، وصاري السفن، واقطاب المشي،
- يستخدم بشكل شائع في المستويات الخارجية من الإلكترونيات الاستهلاكية، ويستخدم أيضًا في حالات معدات مثل معدات التصوير، حيث يوفر خصائصه القوية ومقاومته للتآكل فوائد كبيرة في هذه التطبيقات.
- خطوط بث الكهرباء لتوزيع الطاقة
- الألومنيوم، الذي يتميز بنقاوته العالية (99.980%، 99.999%)، Al، يجد استخدامه في صناعة الإلكترونيات والأقراص المدمجة بشكل شائع.
- يستخدم مسحوق الألومنيوم في الطلاء، والصناعات النارية مثل وقود الصواريخ الصلبة.
- المغاسل الحرارية للأجهزة الإلكترونية مثل وحدات المعالجة المركزية . [27]

الخلاصة :

تطرقنا في هذا العمل الى مشاكل تلوث المياه و مخاطرها و أهم طرق معالجتها من بينها الطرق الكيميائية و تقنية النانو ، مع ذكر بعض أكاسيد المعادن (ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , CuO) و استخداماتها و اهم خصائصها ، حيث توصلنا الى أنها تلعب دورا كبيرا في معالجة الملوثات العضوية بواسطة طريقة التحلل الضوئي لهذه الاكاسيد في ازالة الملوثات و الذي سوف نتطرق اليه في ما يلي .

الجزء العملي

الفصل الأول

في هذا القسم نقوم بتقديم اهم الاعمال العلمية المنجزة في تحضير الاكاسيد المعدنية ومختلف التقنيات المستعملة في توصيف (DRX FTIR SEM).

كما سوف نتطرق الى استعمال هذه الاكاسيد المعدنية كمحفزات ضوئية والتي بدورها تستعمل في معالجة المياه الملوثة بالأكاسيد ، كما اخذنا على سبيل المثال ازرق المثل وذلك لاستعماله الواسعة في المجال الصناعي .

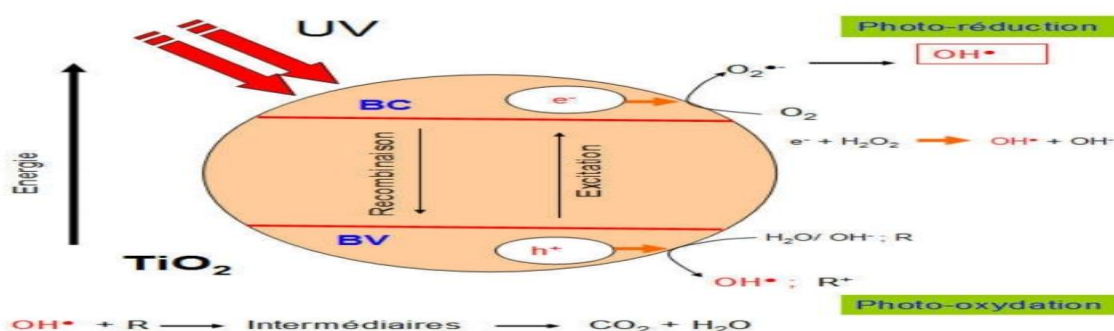
الفصل الاول :

1. التحفيز الضوئي (Photocatalysis) :

بدأ البحث في التحفيز الضوئي في أوائل 1970 حيث أقرحت تقنية استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع TiO_2 في عملية إزالة الملوث في مجال معالجة المياه ،وقد أظهرت العديد من الدراسات فعالية الطريقة على مجموعة من المركبات العضوية المختلفة جدا كالأصباغ ، و تتم هذه الطريقة بوجود محفز . هناك نوعان من هذه التفاعلات الضوئية ، متجانس (homogeneous photocatalysis) وذلك إذا كان المحفز يذوب في الماء مثل $NaW_{10}O_{32}$ وغير متجانس (heterogeneous photocatalysis) إذا كان المحفز لا يذوب في الماء مثل TiO_2 .

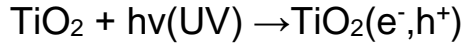
1-1- تحفيز ضوئي متجانس : تعتبر تقنية (homogeneous photocatalysis) أساس التفكك الكيميائي الضوئي المحفز و ذلك عن طريق تكوين نواتج ثانوية غير مستقرة بين المحفز و المواد المتفاعلة بشكل عام تنقسم هذه التفاعلات الى فئتين (اكسدة/ارجاع) و (اساس /حمض) . تعتمد سرعة التفاعلات لعمليات المتجانسة المحفزة لعدة عوامل مثل تركيز المواد المتفاعلة و تركيز المحفز و درجة الحرارة و الضغط .

1-2- تحفيز ضوئي غير متجانس : يتم تنفيذ هذه التقنية (heterogeneous photocatalysis) عندما يكون المحفز عبارة عن مادة شبه موصلة مثل TiO_2 الذي يعتبر الانسب للاستخدام كمحفز كيميائي ضوئي لما له من مميزات عدة منها مستقر حراريا ، مقاوم للتآكل ، غير سام و اقل من اشباه الموصلات الاخرى اي اقل تكلفة منهم . تحدث التفاعلات الضوئية في وجود أشباه الموصلات لكونها محفزات ضوئية لأنها تمتلك فجوة طاقة .



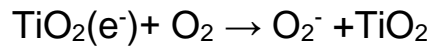
الشكل 6: آلية التحفيز الضوئي الكيميائي باستخدام TiO_2 .

من خلال الشكل تبين أن مادة شبه الموصل تمتص طاقة من أشعة الشمس مثلا أو من مصدر أشعة فوق بنفسجية مساوية على الأقل لفجوة الطاقة فتنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ (BV) إلى حزمة التوصيل (BC) فينتج لدينا إلكترون (e^-) في حزمة التوصيل وفجوة موجبة (h^+) في حزمة التكافؤ. الفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنه أكسدة الجزيئات حسب المعادلة المولية :



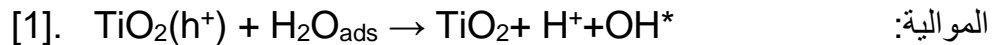
أ- عند حزمة التوصيل BC :

يتفاعل الإلكترون e^- مع جزيء الأكسجين ويعطي أيون مؤكسد قوي جدا وهذا ما تبينه المعادلة المولية:



ب- عند حزمة التكافؤ BV:

الفجوة الموجبة h^+ في ثاني أكسيد التيتانيوم تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين وهيدروكسيل وفقا للمعادلة



المولية:

II. تقنيات التخصيص :

II-1- حيود الأشعة السينية (XRD) :

هو تقنية تستخدم لدراسة التركيب البلوري للمواد. يعتمد مبدأ هذه التقنية على إرسال حزمة من أشعة X على عينة من المادة، حيث تتفاعل الأشعة مع البلورة وتنتشر عند الذرات بزوايا معينة بسبب ترتيبها الدوري. يعبر قانون براغ عن هذا التفاعل، حيث يحدد العلاقة بين زاوية السقوط وطول موجة الأشعة والمسافة بين الطبقات الذرية في البلورة. يستخدم جهاز حيود الأشعة السينية لقياس الأشعة المنتشرة وتسجيلها كنمط حيودي، ومن ثم يتم تحليل هذا النمط لفهم التركيب البلوري للمادة. تتيح هذه التقنية تحديد التركيب البلوري، وقياس حجم البلورات، وتحليل الإجهادات، وتحديد الأطوار البلورية المختلفة. في العملية، يتم وضع العينة على حامل العينة وتوجيه حزمة من أشعة X نحوها، ثم يُحلل النمط الناتج من الأشعة المنتشرة. [2]

II-2- التحلل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تم اكتشاف الإشعاع تحت الحمراء في عام 1800 من قبل فريدريك فيلهلم هيرشيل. وتندرج هذه الإشعاعات خارج نطاق الضوء المرئي، وتتراوح بين (0.7 إلى 50) mm، حيث يتم تقسيمها إلى ثلاث فئات: الحمراء القريبة، الحمراء المتوسطة، والحمراء البعيدة. وتستند مبادئ تقنية الطيفية تحت الحمراء على تفاعل الروابط الكيميائية في العينة مع الأشعة، حيث يتم قياس امتصاصها. وباستخدام هذه التقنية، يمكن تحليل التركيب الكيميائي والوصول إلى الهيكل الجزيئي للمواد المحللة بدقة. تعتمد مبادئ التحليل على اهتزاز الروابط الكيميائية للجزيئات تحت تأثير الحركة الحرارية، حيث يتم امتصاص الإشعاع تحت الأحمر عندما يتوافق تردد الموجة مع ترددات الاهتزاز الجزيئي، ثم يتم إطلاق الطاقة الممتصة في شكل حرارة بعد فترة قصيرة، مما يتيح للجهاز قياس امتصاص الإشعاع وتحويله إلى تحليل طيفي يكشف عن التركيب الكيميائي والهيكل الجزيئي للمواد. شرح بطريقة علمية مبسطة أكثر. [3]

II-3- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

هو جهاز يستخدم لرصد وتحليل تفاصيل سطح العينات بدقة عالية جدًا. بدلاً من استخدام الضوء، يستخدم المجهر الإلكتروني الاستشعاري شعاعًا من الإلكترونات الثانوية التي تنطلق من سطح العينة عند تعرضها للإلكترونات الأولية المسلطة عليها. يتم توجيه هذا الشعاع الإلكتروني الثانوي نحو العينة، ويتفاعل مع السطح لتكوين صورة دقيقة للتفاصيل الدقيقة على السطح. يساعد هذا الجهاز على فهم خصائص وتركيب العينة بشكل أفضل وتحديد المواد المكونة لها بدقة. يعتمد المجهر الإلكتروني الماسح على إطلاق الإلكترونات من سلك معدني بفعل الحرارة، حيث يتم تسخين سلك من التنغستن W في فراغ ثانوي لنزع الإلكترونات الموصلة. تركز الإلكترونات المنبعثة في نقطة واحدة تسمى "عقدة التقاط"، ثم تُسرّع هذه الإلكترونات بواسطة جهد كهربائي. يتم تركيز الحزمة الناتجة من ذلك على العينة باستخدام عدسات مكثفة، ويمكن تحريك الحزمة لتحديد المناطق المراد رؤيتها. في النهاية، يتم عرض صورة سطح العينة على شاشة الكمبيوتر. [4]

الفصل الثاني

III. طرق تحضير أكاسيد المعادن :

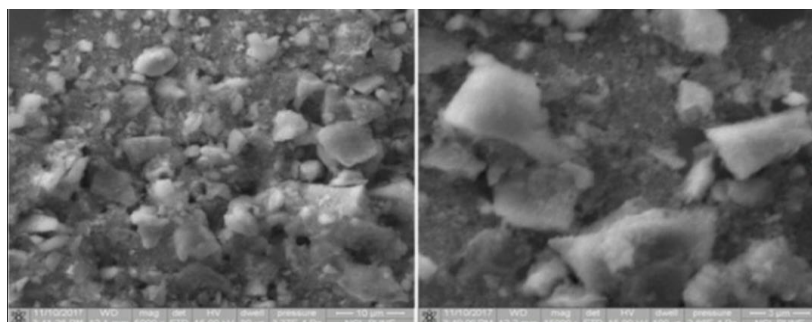
III-1-أكسيد الألمنيوم :

قام مجموعة من الباحثين بإجراء العديد من الدراسات والبحوث العلمية لطرق تصنيع Al_2O_3 في العديد من المجالات وذلك خلال سنوات مختلفة من بينها ما يلي:

الدراسة الأولى :

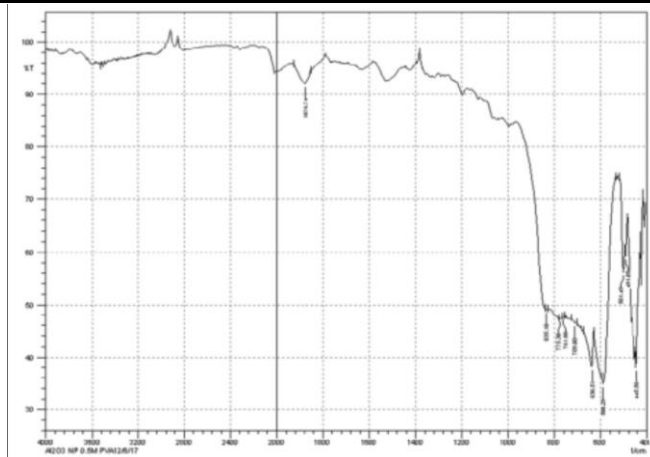
قام العالم Dhawale وفريق بحثه سنة (2018) دراسة حول تحضير و توصيف جسيمات نانوية في إزالة اللون من الأصباغ باستخدام تقنية سول جل .

تم تحضير محلول مائي يحتوي على 0.1mol من كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ ، ثم اضيف محلول الامونيا بتركيز 25% الى الخليط السابق ، مما ادى الى تحويل المحلول الى محلول ابيض ، ثم اضيف كمية من PVA بتركيز 0.5mol الى المحلول مع التنقيب المستمر باستخدام محرك مغناطيسي وكان الناتج جل وتم تركه لينضج لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة حتى اصبح هلاما لزجا شفافا ، وبعدها تم معالجة الهلام الناتج بالحرارة عند درجة حرارة 100°C لمدة 24 ساعة، مما ادى الى تكوين مواد مسامية خفيفة نتيجة لتطويع الغاز الهائل اثناء العملية ، ثم تم تسخين الهلام المجفف عند درجة حرارة 1200°C لمدة 4 ساعات و اخيرا تم سحق المساحيق المكلسة باستخدام الملاط و المدقة للحصول على مسحوق ناعم متجانس . تم اجراء مجموعة من التحليلات الطيفية و المجهرية لتوصيف الجسيمات النانوية و شملت هذه التحليلات FTIR EDAX SEM XRD ، و Raman . حيث أظهرت أطياف FTIR وجود مجموعات وظيفية (O-Al-O) المميزة للجسيمات النانوية عند الأطوال الموجية 420.48 ، 445.56 ، 410.84 ، صورة SEM (الشكل 7) كشفت عن نمط توزيع وحجم الجسيمات النانوية .



الشكل 7 : SEM للجسيمات النانوية Al_2O_3

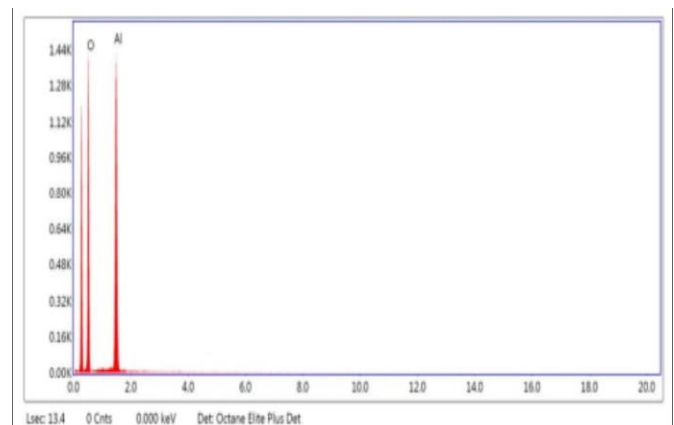
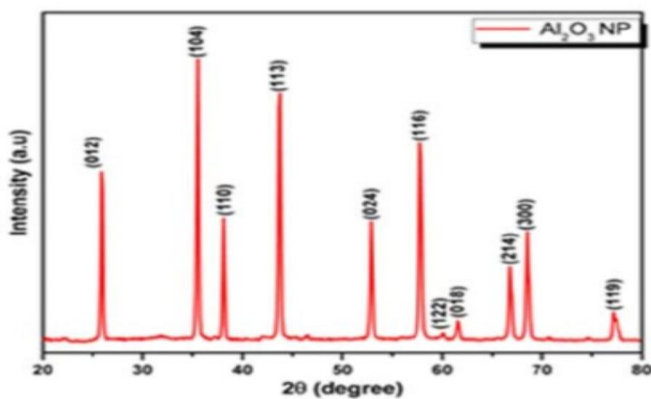
كشفت أطياف Raman كما هو موضح في الشكل (8)، نطاقات واسعة تعكس الطبيعة غير المتبلورة للجسيمات النانوية ، ومع ذلك يمكن استخلاص اطياف مميزة تدل على وجود طبيعة بلورية .



-أظهر طيف حيود الأشعة السينية (XRD) في الشكل (9) ذروة مميزة، مما يشير إلى الطبيعة البلورية للجسيمات النانوية. تم تحديد التركيب البلوري يتوافق مع أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3).

الشكل 8: FTLR للجسيمات النانوية Al_2O_3 .

- أظهرت نتائج تحليل الطيف باستخدام EDAX وجود الألمنيوم والأكسجين كمكونات رئيسية لجسيمات أكسيد الألمنيوم كما موضح في الشكل (10).



الشكل 9 : XRD للجسيمات النانوية Al_2O_3 .

الشكل 10 : EDAX للجسيمات النانوية Al_2O_3 .

تمت دراسة نشاط التحفيز الضوئي لجسيمات أكسيد الألمنيوم النانوية من خلال تحليل إزالة اللون لصبغة MB. لتعرض لضوء النهار تحت التشعيع بالضوء الطبيعي مع وبدون مسحوق نانوي، تم ملاحظة تدهور طفيف في لون صبغة MB. التعرض للأشعة فوق البنفسجية في الظلام، في هذا الظرف لوحظ تأثير ضئيل في إزالة اللون لصبغة MB (10%). التعرض للأشعة فوق البنفسجية بوجود مسحوق Al_2O_3 nano، أظهرت النتائج فعالية كبيرة في إزالة اللون لصبغة MB بنسبة 36% في هذا الظرف.

الدراسة الثانية :

اجرت العالمة حنان حسين وفريقها سنة (2024) دراسة التحلل الضوئي للميثيل البرتقالي باستخدام $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ مركب نانوي تم الحصول عليه عن طريق التحلل الحراري بمساعدة الميكروويف .

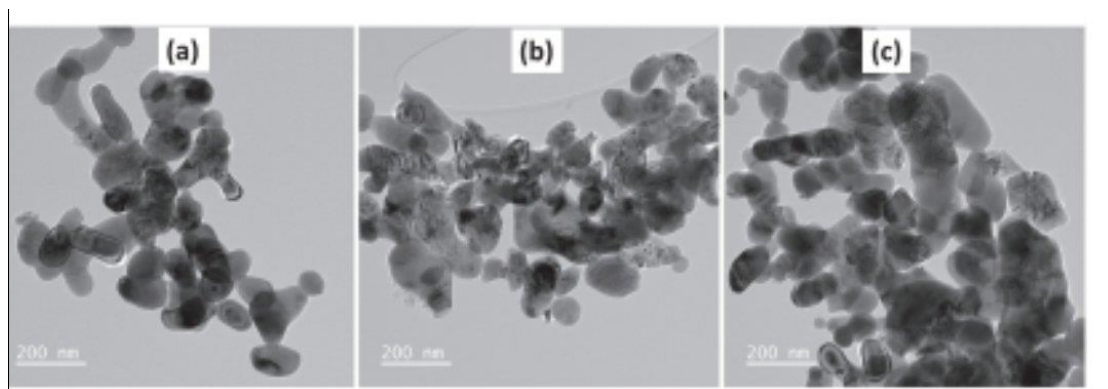
تم إذابة 1.5g من خلات الألومنيوم في 25ml من $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ، ثم تم تقليب المحلول جيداً لمدة ساعة عند درجة حرارة 40°C بعد ذلك، تم إضافة محلول 1mol NaOH قطرة قطرة لضبط الرقم الهيدروجيني إلى 10، تم صب المحلول في وعاء ميكروويف مبطن بـ PTFE ومقاوم للضغط، وتم إشعاعه في الميكروويف عند 800W لمدة 5 دقائق ثم تم تبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة، ثم طرده مركزياً وبعد ذلك تم شطف المادة المترسبة بـ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ثلاث مرات، ثم تركها لتجف في الهواء ، ثم تقسيم المنتج إلى 3 أجزاء وتكليس كل جزء في فرن عند درجات حرارة مختلفة $^\circ\text{C}$ (900، 1000، و1100) لمدة ساعتين . تم تحضير مركب نانو $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ عن طريق خلط كميات متساوية من خلات الألومنيوم وولات النحاس (0.5 g لكل منهما) في 20 ml من $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ، وتم تقليب الخليط بقوة لمدة ساعة عند درجة حرارة 40°C بعد ذلك، تم إضافة محلول 1mol NaOH قطرة قطرة لضبط الرقم الهيدروجيني إلى 10 ثم تم صب الخليط في وعاء ميكروويف مبطن بـ PTFE ومقاوم للضغط، وتم إشعاعه في الميكروويف عند 800W لمدة 5 دقائق و تم تبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة، ثم طرده مركزياً ثم شطف المادة المترسبة بالإيثانول ثلاث مرات، ثم تركها لتجف في الهواء، تم نقل المنتج إلى وعاء مقاوم للحرارة وتكليسه في فرن عند درجة حرارة 1000°C لمدة ساعتين بعد ذلك يتم الحصول على مركب نانو $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

تم تسجيل مقياس حيود مسحوق الأشعة السينية بالتزامن في درجة حرارة الغرفة لقياس أنماط الحيود باستخدام.

$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

تم تحليل المورفولوجيا المجهرية للعينات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (JEOL 5600 LV (SEM)، وايضا باستخدام المجهر الإلكتروني للإرسال (Hitachi HF-2000 (TEM). بالإضافة الى ذلك تم استخدام (UV-vis) أظهرت دراسات حيود الأشعة السينية XRD للجسيمات النانوية المكلسة من Al_2O_3 قما واسعة نسبيا تنسب إلى مستويات البلورية التالية : (012)، (104)، (110)... من $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

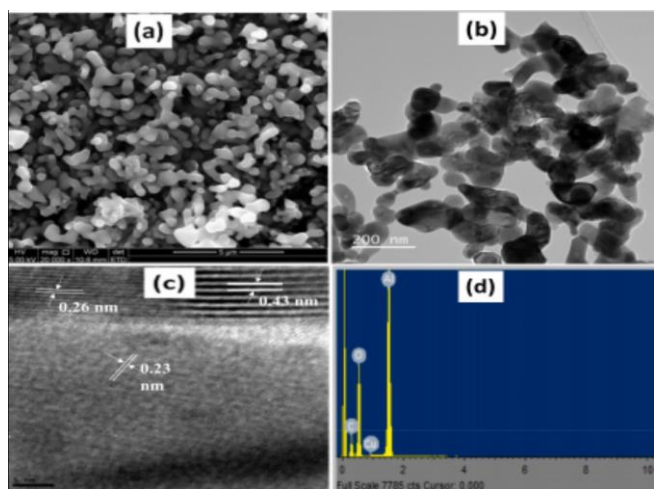
يمكن ملاحظة إن مرحلة $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدأ في التبلور بشكل أكثر وضوحا بعد التكليل عند درجة حرارة 1000C° ، كما هو موضح في الشكل (b و c) بالنسبة للعينه المعدة عند 1000 و 1100) C° .



الشكل 11: صورة مجهرية TEM لـ Al_2O_3 NPs تم تصنيعها عند درجات حرارة تكليل مختلفة

تبلغ (a) 900 (b) 1000 .

تم تصوير السطح الخارجي والتركيبية لجسيمات $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ النانوية باستخدام صور TEM عالية الدقة ، أظهرت هذه الصور ان جسيمات النانوية لها تركيبية كروية مع تكتل طفيف ومتوسط حجم يبلغ حوالي 52.4nm ، تم حساب الحجم البلوري باستخدام معادلة Scherrer ، توافقت النتائج جيدا مع البيانات المحسوبة ، عرضت صور HR-TEM



التباعد الشبكي ، حيث كان التباعد بين الطائرات البلورية 111 ، 110 ، ل Al_2O_3 حوالي 0.23 ، 0.26 nm على التوالي ، وهو ما يتوافق مع القيم المبلغ عنها لمركب CuO . تم تأكيد التكوين الناجح لمركب $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ النقي من خلال المحاليل باستخدام تقنيتي XRD ، EDX ، كما هو موضح في الشكل (12).

الشكل 12: SEM (a) ، TEM (b) ، HRTEM (c) ،

صور مجهرية لـ $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$.

تم تقييم نشاط التحفيز الضوئي لمركب النانو $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ من خلال دراسة فعاليته في تحفيز تحلل محلول مائي يحتوي على صبغة الـ MO تحت إشعاع الضوء المرئي.

تم تجهيز مفاعل التحفيز الضوئي بمصباح بقوة 250W ووعاء يحتوي على نظام تدوير للمياه. تم ملء الوعاء بمحلول الصبغة بتركيز معين وإضافة المحفز المعروف. استمرت تجربة التحفيز الضوئي مع التحريك المستمر لخليط المحلول والمحفز، قبل بدء التشعيع، تم وضع المحلول في الظلام لمدة 20-30 دقيقة للسماح له بالاستقرار، بعد ذلك، تم تشغيل مصباح مع الاستمرار في قلب المحلول بشكل مستمر تحت الإشعاع. خلال هذه العملية، تم أخذ عينات من المحلول كل 15 دقيقة، وترشيحها وتحليلها باستخدام قياسات الأشعة فوق البنفسجية المرئية. استمرت التجربة لمدة 3 ساعات وكانت النتيجة الأفضل بالتركيز الأولى بنسبة % 94.2 .

الدراسة الثالثة :

قام العالم Thais Martins Neves وفريقيه سنة 2017 دراسة حول تحقيق في محفز ضوئي بديل يعتمد على Al_2O_3/CeO_2 في تحلل الأصباغ .

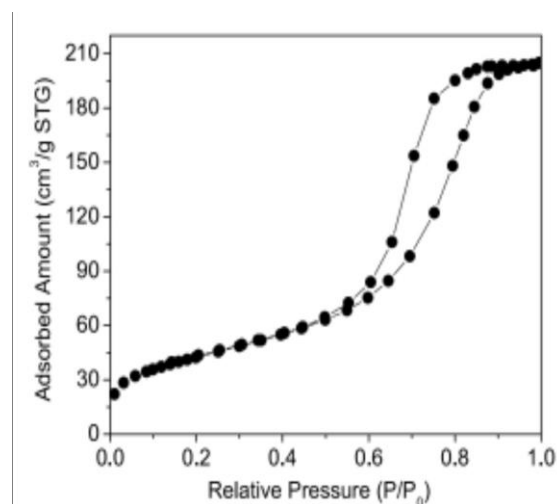
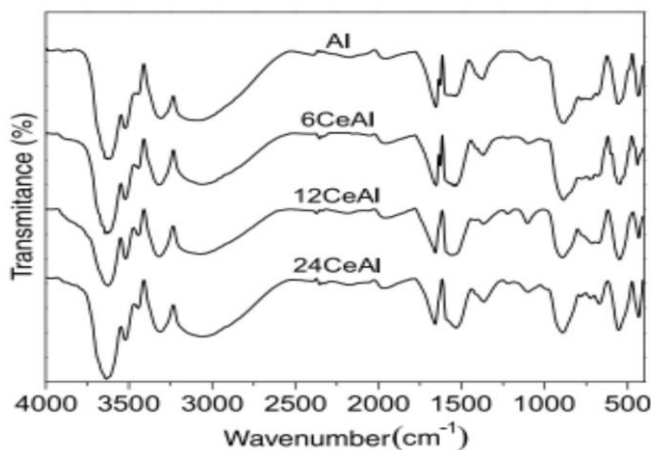
تم تحويل هيدروكسيد الألمنيوم إلى أكسيد الألمنيوم عند درجة حرارة 773 K لمدة 3 ساعات، تم تشريب الألومينا بمحلول كحولي يحتوي على نترات السيريوم لإضافة السيريوم إلى العينات ثم تم تجفيف العينات التي تحتوي على نسب مختلفة من أكسيد السيريوم على درجة حرارة 373 K لمدة 24 ساعة. تم تحديد مساحة النوعية للعينات باستخدام جهاز Micromeritics ASAP 2020 المجهز بكاشف التوصيل الحراري ، تم قياس امتصاص النيتروجين عند درجة حرارة 77 K باستخدام النيتروجين السائل. قبل القياس، تم معالجة العينات عند درجة حرارة 393 K تحت تدفق النيتروجين. تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية للعينات باستخدام جهاز Rigaku DMAX 2500 PC Multiflex مع إشعاع $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). تم جمع أنماط XRD في حدود 20 من 5 إلى 90 درجة، مع خطوة 0.02

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

درجة وزمن تكامل قدره ثانية لكل خطوة ،

إيزوثرمات الامتزاز – الازالة للنيتروجين للألومينا ، والتي تمثل سلوك جميع العينات ، موضحة في الرسم (الشكل 13)، الامتزاز يتميز بنوع 4 من الايزوثرم مع تاخر النيتروجين ، و الذي يرتبط بالتكثيف الذي يحدث في المواد متوسطة المسام ، كانت مساحة السطح للألومينا $154 \text{ m}^2/\text{g}$ وهي اعلى من العينات المشربة باكسيد بالسيريوم (بالجدول 4)، من المتوقع ان يقل انخفاض المساحة السطحية بعد إضافة أكسيد السيريوم لأن عملية التشريب تسبب في انسداد بعض المسام، ظهرت أنماط الانحراف بالأشعة السينية للمحفزات الذروات حول $\theta=37.7$ درجة ، و 45.8 درجة ، و 66.8 درجة هي مميزات لمرحلة $\gamma-Al_2O_3$ وتوجد في جميع العينات التي تحمل أكسيد السيريوم بنسبة أعلى من 12% كانت تظهر قممًا إضافية حول $2\theta = 28.5$ درجة، و 33.1 درجة، و 47.5 درجة، و 56.3 درجة، والتي ترتبط بانحراف أكسيد السيريوم ، لم يمكن تحديد أكسيد السيريوم البلوري في العينة CA6، وهو أمر قد يرتبط إما بالهيكل الزجاجي أو الجسيمات صغيرة جدًا من أكسيد السيريوم المتفرقة على سطح الألومينا. أدت شدة الذروات المرتبطة

بمرحلة CeO_2 مع زيادة تحميل أكسيد السيريا (من 6 CA إلى 24 CA) قد تعني هذه الزيادة زيادة في حجم بلورات أكسيد السيريا، والتي تم حسابها باستخدام معادلة Debye-Scherre ، تم تقدير القيم بين (7 و 8) nm في عينات CA 12 و CA 24 على التوالي (الجدول 4). أما في مرحلة $\gamma-Al_2O_3$ ، فقد كانت القيم بين (3 و 4) nm . (الشكل 14) يوضح نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء. تُعتبر المفروقات الطيفية من (3200 إلى 3700) cm^{-1} ذات صلة ليس فقط بالاهتزازات التمددية للماء الممتصة والتي تكون مرتبطة بشكل تناظري وغير تناظري، ولكن أيضاً بوجود مجموعات هيدروكسيل. ولكن أيضاً لوجود مجموعات هيدروكسيل. اهتزاز الانحناء لمجموعات H-O-H مسؤول عن الذروة عند $1659cm^{-1}$ ويمكن تعيين الذروة عند $546cm^{-1}$ إلى أوضاع الاهتزاز التمددية لروابط Al-O و استخدم المجهر الإلكتروني الماسح لاستكشاف الشكل الخارجي للعينات.



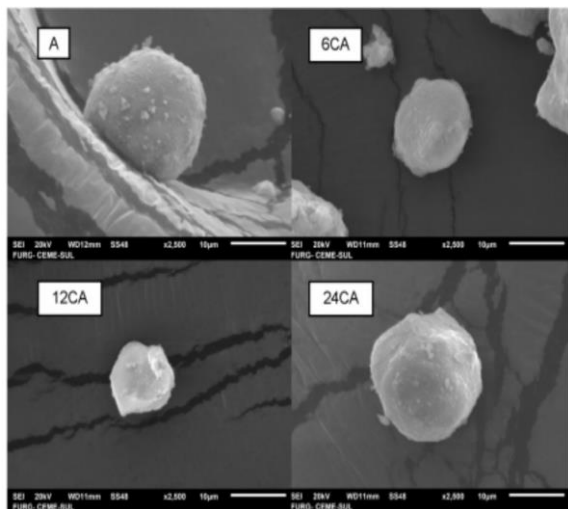
الشكل 13: إيزوثرم الامتزاز - الامتزاز للنتروجين . الشكل 14 : أطياف FTIR للمحفزات الضوئية عند عمليات

تحميل مختلفة لـ CeO_2 .

الجدول 4: الخصائص النسيجية للمحفزات الضوئية .

Sample	Crystallite Size(nm) ^a		particle Size(μm) ^b	Surface Area (m ² /g) ^c
	Al ₂ O ₃	CeO ₂		
Al	3	n.d.	20	154
6CeAl	4	n.d.	14	148
12CeAl	3	7	12	145
24CeAl	4	8	20	140

وضح (الشكل 15) صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينات بتحميلات مختلفة من أكسيد السيريا، لوحظ أن العينات لديها نفس الشكل الكروي للتركيبية.

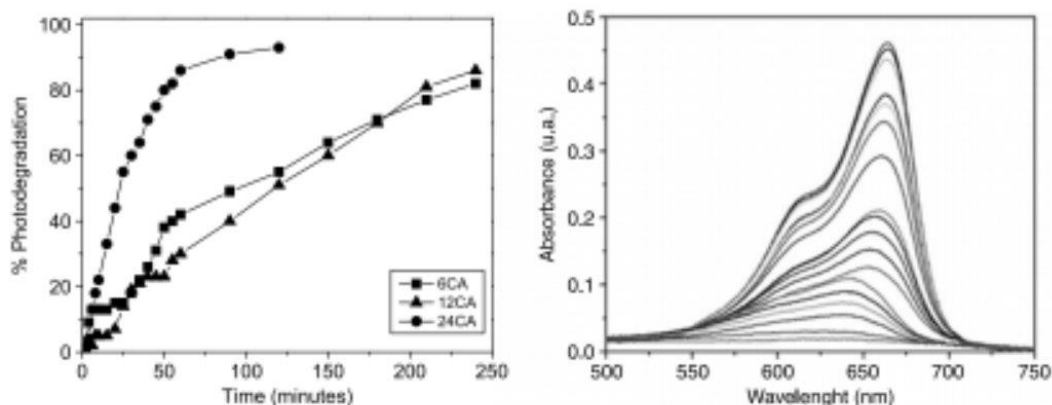


تم اختيار اداء التحفيز الضوئي للعوامل الحفازة في تحلل صبغة الميثيلين الأزرق تحت الاشعة فوق البنفسجية ، (الشكل 16) أظهرت النتائج أن المحفز 6CA أدى إلى تحلل حوالي 82% من الميثيلين الأزرق بعد 4 ساعات من التفاعل، في حين أظهرت العينة 12CA تحللاً مشابهاً بنحو 86% خلال نفس الفترة الزمنية. أما العينة 24CA، فقد أظهرت تحللاً بنسبة 93% بعد ساعتين من التفاعل تتمتع الألومينا بمساحة سطحية كبيرة، مما يمكنها من تشتيت الطور النشط بفعالية.

الشكل 15:المسح المجهري الإلكتروني لعينات XCA.

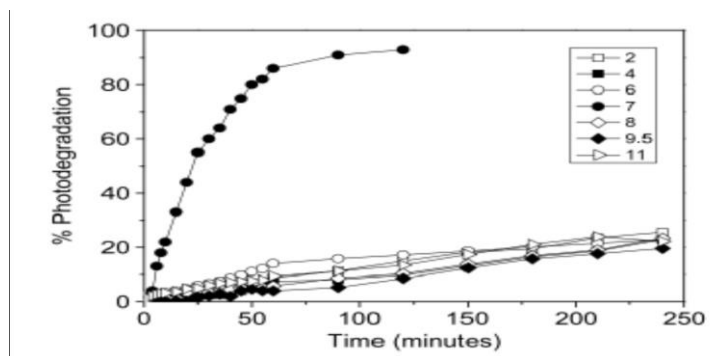
وجود المرحلة النشطة مشتتة على سطح المحفز يعزز انتشار المواد المتفاعلة في المادة بشكل أفضل، مقارنةً بالمحفز ذو المساحة السطحية المنخفضة. هذا يعزز التفاعل بين المادة المتفاعلة والمرحلة النشطة. بالإضافة إلى ذلك، وفقاً ، يقلل التشتت العالي من إعادة تركيب حامل الشحنة بسبب الفصل المكاني لجزيئات المحفز. أظهرت النتائج أن زيادة تحميل السيريا حسنت من أداء التحفيز الضوئي، مما يشير إلى الدور المباشر للسيريا في تحلل الميثيلين الأزرق،

تم اختبار العينة الأكثر نشاطاً (24CA) في ظروف pH متنوعة، (الشكل 17) أظهر المحفز أفضل أداء عند الرقم الهيدروجيني 7، وهو قريب من نقطة الشحنة الصفرية (Pzc). تشير نتائج Pzc إلى أن سطح المحفز يكون محايداً في هذه الحالة. يشير ذلك إلى أن تحلل الميثيلين الأزرق يحدث بسبب تأثير التحفيز الضوئي بنسبة 93% لمدة ساعتين؛ إذ لم يكن نتيجة لعملية تبادل أيوني أو عملية امتزاز، ومنه المحلول كان في حالة توازن بين الامتزاز والتحرر في بداية التفاعل.



الشكل 16: التحلل الضوئي لأزرق الميثيلين في محفزات xCA : (a) النسبة المئوية لإزالة أزرق الميثيلين و(b)

التغيرات في أطراف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للميثيلين الأزرق أثناء العملية في CA24 .



الشكل 17 : التحلل الضوئي للأزرق للميثيلين في محفز 24CA عند درجة حموضة مختلفة .

III-2- أكسيد التيتانيوم :

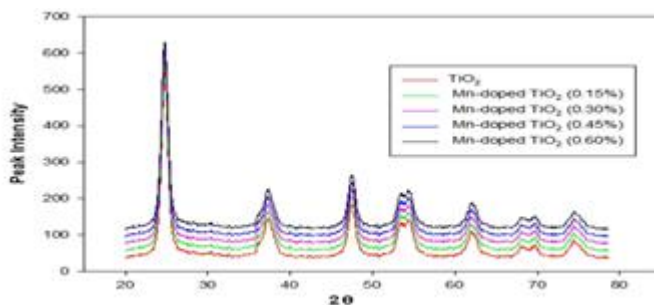
قام مجموعة من الباحثين بإجراء العديد من الدراسات والبحوث العلمية لطرق تصنيع TiO_2 في العديد من المجالات وذلك خلال سنوات مختلفة من بينها ما يلي:

الدراسة الأولى :

أجرى العالم عمر و فريق بحثه في سنة 2016 دراسة حول تحضير Mn المنشط ب TiO₂ لإزالة الملوثات العضوية (الأزرق ميثيلين) .

تم تصنيع الجسيمات النانوية Mn-doped-TiO₂ باستخدام الطريقة الحرارية المائية لتحلل رابع كلوريد التيتانيوم في محلول مائي. حيث تمت إضافة 1.6ml من TiCl₄ قطرة بقطرة إلى 30ml من الماء المقطر مع التحريك عند درجة حرارة الغرفة للحصول على المحلول 1. أذيتت الكمية المحسوبة من MnSO₄.H₂O % (0.60-0.15) إلى 15ml من الماء المقطر عند درجة حرارة الغرفة لتكوين المحلول 2. خلطت المحاليل 1 و 2 المذكورة أعلاه وقلبت لمدة 15 دقيقة. ثم نقل الخليط الناتج إلى الأوتوكلاف من الفولاذ المقاوم للصدأ ذو سعة 50ml وتم تسخينه عند 140C° لمدة 5h.

تم غسل المادة المترسبة الناتجة بالماء المقطر ثم تم تجفيفها عند 10C° لمدة 10h في الفرن. اما بالنسبة لـ Ce- و La-doped TiO₂ غير المنشط ، كان الإجراء هو نفسه باستثناء الاختلاف في المنشطات. حلت عينات جزيئات TiO₂ غير المنشطة والمنشطة بواسطة XRD. تم استخدام مقياس الطيف الضوئي Shimadzu UV-vis لتسجيل أطياف الأشعة فوق البنفسجية في حدود 800-300nm . باستخدام المجهر الإلكتروني بتكبيرات مختلفة من أجل فحص الشكل الهيكلي للمواد المحضرة. من أجل دراسة تفاعل التحفيز الضوئي للملوث MB حيث قام العالم وفريقه بتحضير مجموعة من العينات بتركيز مختلفة في الماء المقطر حيث حلت أنماط XRD لـ TiO₂ غير المنشط والمنشط و تم تحليل تراكيز مختلفة من Mn و Ce و La حيث أظهر (الشكل 18) XRD لـ TiO₂ غير المنشط والمغنيسيوم كمثل حيث تم الحصول على القمم بعد تحليل العينة، والتي تتوافق مع (101)، (103)، (004)، (112)....) المستويات البلورية، تتم فهرستها جيداً للنمط القياسي لمرحلة anatase وتظهر أيضاً الطبيعة البلورية لـ TiO₂ غير المنشط والمنشط. ومنه لا تظهر أنماط XRD لـ TiO₂ غير المنشط والمنشط أي تغييرات مهمة. يمكن ملاحظة أن أنماط XRD لا تعرض أي ذروة تتوافق مع المادة المشابهة، ربما لأن العينة تحتوي على تركيز أقل من المادة المشابهة مقارنة بتركيز TiO₂. إضافة إلى ذلك، فإن Mn²⁺ (0.080 Å) و La³⁺ (0.1016 Å) لهما أنصاف أقطار أيونية أكبر من Ti⁴⁺ (0.068 Å). لذلك من الصعب على هذه المنشطات أن تعمل كشوائب خلالية، أي قد تكون موجودة على الطبقة السطحية لـ TiO₂.



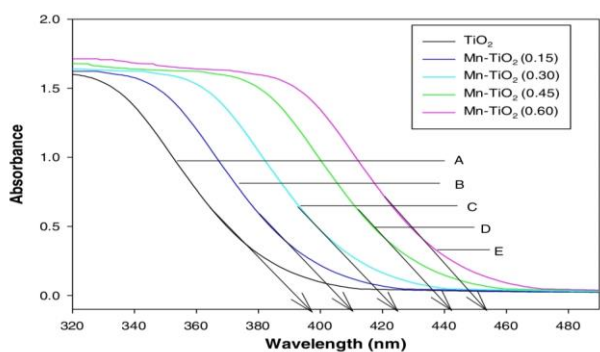
الشكل 18: أنماط XRD لـ TiO₂ غير المنشط و Mn-doped TiO₂ (0.15,0.30,0.45,0.60)

باستخدام صيغة Debye Scherer، حدد متوسط حجم بلورات anatase للجسيمات النانوية TiO₂ المنشطة وغير

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1) \dots\dots\dots$$

حيث D = الحجم البلوري، K = عامل الشكل، θ = زاوية الحيود. الجدول 1 يبين متوسط أحجام بلورات العينات غير المنشطة والمنشطة. ويتناقص حجم البلورات مع زيادة تركيز المنشطات ربما بسبب احتمال تكوين روابط الأكسجين المعدني والتيتانيوم، مما يمنع حجم الحبوب البلورية. الجدول 5 : الحجم البلوري لـ TiO₂ المنشط و غير منشط بتركيزات مختلفة La و Ce و Mn .

رقم	تركيز المنشطات %	حجم المنشط/البلوري (nm)	حجم المنشط/البلوري (nm)	حجم المنشط/البلوري (nm)
1	0	لاشيء / 15.4	لاشيء / 15.4	لاشيء / 15.4
2	0.15	Mn/12.9	Ce/13.0	La/13.2
3	0.30	Mn/10.6	Ce/10.7	La/10.8
4	0.45	Mn/9.1	Ce/9.2	La/9.3
5	0.60	Mn/7.9	Ce/8.0	La/8.1



عندما يثير ضوء UV-vis والمرئية، فإنه يولد إلكترونات وثقوبًا في بنية النطاق للمادة. وبالتالي، تم دراسة أطياف امتصاص UV-vis لـ TiO₂ غير المنشط و المنشط بتركيزات متفاوتة من Mn و La (المنشط)، ويظهر مثال تمثيلي، وهو أطياف امتصاص UV-vis لـ TiO₂ غير المنشط والمنشط بالمغنيسيوم. في(الشكل 19)

الشكل 19 : أطياف الامتصاص لـ Mn-doped TiO₂.

A: TiO₂ غير المنشط . b: 0.15% منجنيز TiO₂.

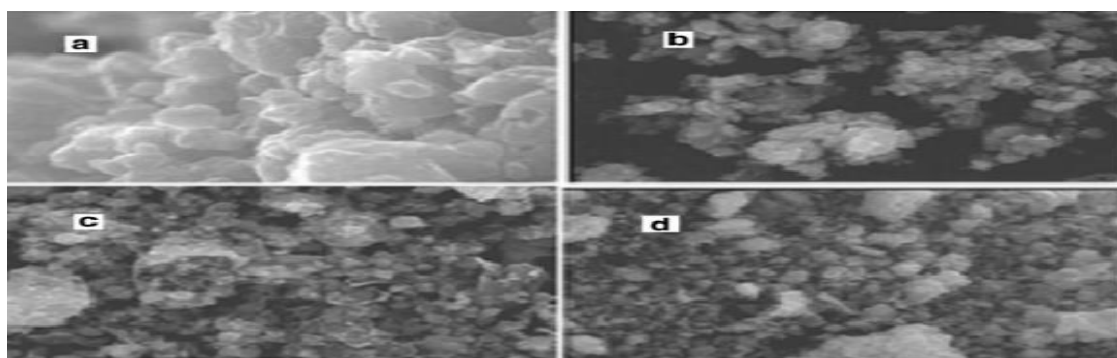
C: 0.30% TiO₂ المنشط بالمجنيز. d: 0.45% TiO₂

e: 0.60% من TiO₂ المنشط.

عند الطول الموجي الذي تم الحصول عليه من أطيايف امتصاص UV-vis ، تم حساب طاقات فجوة النطاق لعرض جسيمات TiO₂ غير المنشطة والمنشطة باستخدام المعادل. 2 وهي مدرجة في الجدول 2.

$$\text{طاقة النطاق (ev)} = 1240 / \text{الطول الموجي (nm)} \dots\dots (2).$$

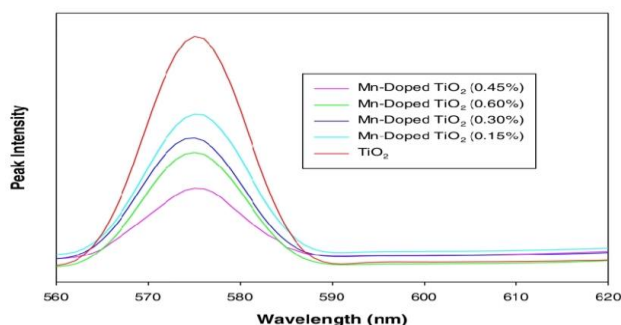
بحيث يُظهر أطيايف امتصاص UV-vis لـ TiO₂ المحتوي على المنغنيز تحولاً أحمر في انتقال فجوة النطاق ربما لأن المنشطات المعدنية تقدم مستويات طاقة جديدة في فجوة النطاق لـ TiO₂، مما يقلل من طاقة فجوة النطاق . قد يكون انخفاض فجوة النطاق لـ TiO₂ ناتجاً عن تداخل المدار d مع نطاق التوصيل لـ TiO₂ وبالتالي، مما يؤدي إلى امتصاص الضوء في المنطقة المرئية حيث تم إجراء التوصيف الهيكلي لـ TiO₂ غير المنشط والمنشط باستخدام SEM. يظهر (الشكل 20) الشكل السطحي لجزيئات TiO₂ غير المنشطة والمنشطة مع أيونات معدنية (0.45%).



الشكل 20 : صور SEM لـ TiO₂ غير المنشط والمنشط. a. TiO₂ غير المنشط. b. 0.45% TiO₂ المنشط Mn. c. 0.45% TiO₂ المنشط Ce. d. 0.45% TiO₂ المنشط La.

تُظهر صورة SEM لـ TiO₂ غير المنشط شبكة تشبه الإسفنج ذات خشونة عالية بينما تظهر جزيئات TiO₂ المنشط طبيعة مسامية ومعقدة مع سطح خشن للغاية، مما يؤدي إلى مساحة سطحية عالية تبلغ 472 m²/g مقدرة باستخدام نظرية (BET) متعددة النقاط بعد امتزاز وامتزاز غاز النيتروجين. اما بالنسبة لتفاعلات التحفيز الضوئي فقط تم تحضير محلول المخزون من الملوثات العضوية والميثيلين الأزرق (الصبغة) الذي يحتوي على التركيزات المطلوبة في الماء المقطر. و استخدم مفاعل كيميائي ضوئي في بيشر مصنوع من الزجاج سعته 250 ml مع التحريك و ضمان وصول الاكسجين . حيث صب محلول مائي (250ml) من الملوثات العضوية في المفاعل الضوئي. ثم تمت إضافة الكمية المطلوبة من المحفز الضوئي لإجراء عملية التحفيز الضوئي. بحيث تم تقليب المحلول و غليه بالأكسجين الجوي لمدة 10 دقائق على الأقل، قبل الإضاءة للسماح بموازنة النظام. تم استخدام مصباح ضوئي سعته (500w) لإجراء تجارب التحفيز الضوئي . اخذت عينة قدرها (8ml) قبل وعلى فترات منتظمة أثناء عملية التشعيع، و اجري التحليل بعد إزالة المحفز الضوئي باستخدام الطرد المركزي.

يوضح (الشكل 21) أطياف (PL)، والتي تُستخدم لدراسة نشاط المحفز الضوئي، والذي يعتمد على معدل إعادة



تركيب الإلكترونات والثغوب. تتناسب الطاقة التي تتبدد من خلال إعادة تركيب ثقب الإلكترون بشكل مباشر مع معدل إعادة التركيب. الاتجاه المعتمد على شدة التألق لهذه العينات يتبع الترتيب: TiO_2 النقي < TiO_2 المنشط بالمنجنيز (0.15%) < TiO_2 المنشط بالمنجنيز (0.30%) < TiO_2

الشكل 21 : اللعان الضوئي لـ TiO_2 غير المنشط والمغنيسيوم.

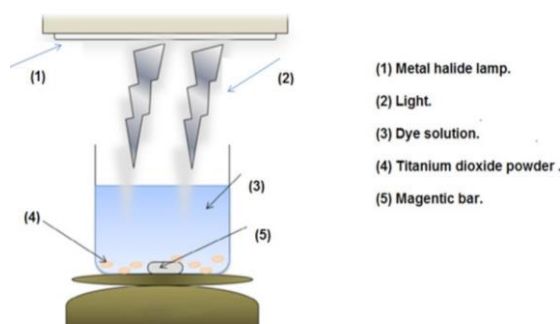
المنشط بالمنجنيز (0.60%) < TiO_2 المنشط بالمنجنيز (0.45%). يقترح أن TiO_2 المنشط بما يصل إلى كمية المنشط (Mn، 0.45%) يقلل من معدل إعادة التركيب. مع زيادة أخرى في محتوى المنشطات (Mn، 0.60%)، تتزايد شدة الذروة مما يشير إلى أن معدل إعادة التركيب أسرع. يمكن أن يعزى السبب في ذلك إلى عدم كفاءة نشر المنغنيز في شبكة TiO_2 والانخفاض اللاحق في فجوة النطاق. لذلك، فإن كمية المنشطات (Mn، 0.45%) يمكن أن تثبت أنها التركيز الأمثل للمنشطات في هذه الحالة. تمت مراقبة التحلل الضوئي للملوثات العضوية مثل الميثيلين الأزرق (الصبغة) عن طريق قياس الامتصاص عند λ_{max} كدالة لعملية التشعيع باستخدام تقنية (Shimadzu UV-vis 1601). حيث تم حساب تركيزات الملوثات العضوية على أساس منحنى المعايرة القياسي. من خلال التحفيز الضوئي للميثيلين الأزرق في وجود TiO_2 المنشط بالمغنيسيوم تم تشعيع محلول مائي من أزرق الميثيلين (0.50mM، 250ml) باستخدام مصباح ضوئي في وجود TiO_2 المنشط بالمنجنيز (1g/L) مع التحريك المستمر وغلجان الأكسجين الجوي. تمت مراقبة إزالة لون الصبغة عن طريق قياس التغير في الامتصاص كزمن تشعيع وظيفي. حيث كان التغير في تركيز الصبغة كدلالة لعملية التشعيع في وجود (Mn-doped 0.45%) وغياب TiO_2 المنشط بالمنغنيز. و منه نقول ان الدراسة اثبتت إزالة اللون بنسبة 75% من أزرق الميثيلين حيث حدثت بعد 300 دقيقة من عملية التشعيع في وجود TiO_2 المنشط بالمنغنيز والأكسجين الجوي. من ناحية أخرى، في غياب المحفز الضوئي، لا يمكن ملاحظة أي انخفاض ملحوظ في تركيز الصبغة.

تم اختبار نشاط التحفيز الضوئي من خلال دراسة تحلل الميثيلين الأزرق كملوث عضوي و استنتجنا أن TiO_2 بتركيز 0.45% لجميع أيونات المعادن (Mn, Ce, La) يظهر أعلى نشاط. بينما TiO_2 مع المنغنيز (0.45%) أظهرت نشاط تحلل أفضل من المحفزات الضوئية الأخرى. [8]

الدراسة الثانية :

اجرى العالم محمود سامي و فريق بحثه سنة 2019 دراسة حول ازالة أزرق الميثيلين بواسطة TiO_2 المحضر بطريقة Sol-Gel .

لتحضير جسيمات TiO_2 النانوية تم استخدام طريقة Sol-Gel. حيث تم تقليب $(82.7 \text{ mmol})C_{16}H_{32}O_2$ و 200ml من الماء المقطر في بيشر . بعدها تمت إضافة NH_5O إلى المحلول لتحقيق التجانس. ثم تم تحضير خليط من C_3H_8O (50ml) و $(16.7\text{mmol})TTIP$ وإضافته قطرة بقطرة إلى محلول $C_{16}H_{32}O_2$ لمدة 2h وتقليبه لمدة 12h . الى ان أصبح لون الخليط النهائي حليبي . تم تشكيل الهلام . بعد ذلك، تم تجفيفه عند $115^\circ C$ لمدة 48h للحصول على المسحوق الأبيض. أخيرًا، تم تحميص المسحوق عند $500^\circ C$ لمدة 3h . تم تشخيص مورفولوجيات TiO_2 المُصنَّعة باستخدام عدت طرق تخصيص و هي XRD و TEM و FTIR و SEM و UV-Vis-NIR . تم تنفيذ العمل التجريبي على جهاز مفاعل ضوئي. (الشكل 22) . تم تحضير تركيزات مختلفة من MB باستخدام محلول مخزون 500 جزء في المليون. تم تحضير محلول المخزون بإضافة 0.5 g من MB في 1L . يتكون المفاعل الضوئي



من كوب سعته 250 ml ومحرك مغناطيسي ومصباح هاليد معدني بقدرة 400w . تم تثبيت ارتفاع المصباح فوق الدورق ليكون 10 cm . تم تحضير 100 ml من التركيز المطلوب لـ MB ووضعها في المفاعل وتمت إضافة جرعة المحفز المطلوبة.

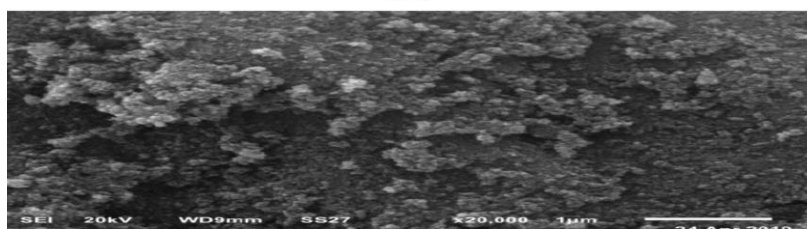
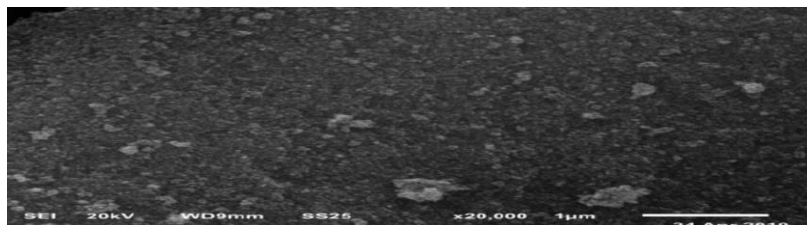
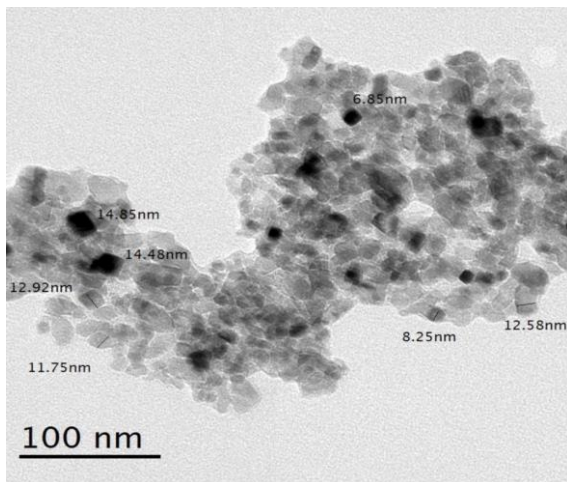
الشكل 22: رسم تخطيطي لإعداد تجربة التفاعل الضوئي.

حيث تم تقليب المحلول في الظلام لمدة 30 دقيقة لتحقيق الامتزاز، ثم تم تشغيل المصباح لبدء التفاعل التحفيزي الضوئي. تم أخذ عينة كل 30 دقيقة وطردها عند 4000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة. تمت مراقبة تدهور الصبغة عن طريق قياس الامتصاصية على مقياس UV-Vis . ثم قيس امتصاصية الصبغة عند الطول الموجي 660nm . تم حساب تركيز الصبغة باستخدام منحنى المعايرة القياسي لامتناس الصبغة وتركيزاتها. تم حساب كفاءة إزالة الصبغة X كما هو موضح في المعادلة. (1) في فترات زمنية مختلفة

$$X (\%) = 100 \times \frac{C_0 - C}{C_0} \dots\dots\dots (1)$$

حيث C_0 هو التركيز الأولي للصبغة و C هو تركيز الصبغة في الوقت t . يظهر (الشكل 23) صورة TEM للمحفز و تبين أن معظم الجسيمات النانوية المتبلورة تكون في شكل مكعب. حيث تشير مناطق الظل في الصورة إلى أن الجزيئات

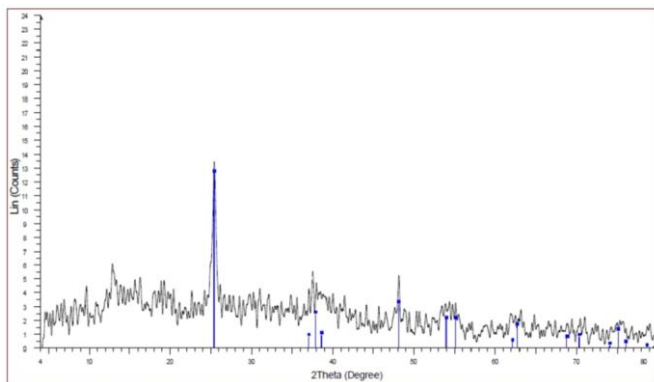
ربما كانت متكتلة. و تبين ايضا أنه تم العثور على حجم الجسيم في حدود (14.85-6.85) nm، مما يشير إلى مساحة سطح عالية للجسيمات المحضرة. أظهرت صور SEM (الأشكال 24 a، b) تغيرات كبيرة في التضاريس السطحية بين TiO₂ قبل وبعد تحلل صبغة MB. حيث يشير هذا التغيير إلى امتزاز صبغة MB على سطح TiO₂، وهو أمر ذو أهمية كبيرة لتحلل صبغة MB .



الشكل 23: صورة TEM لجسيمات TiO₂

الشكل 24: صور SEM لجسيمات TiO₂ النانوية (a) النانوية. قبل التحلل و (b) بعد تحلل صبغة MB .

تم تقييم تكوين الطور والحجم البلوري لعينات TiO₂ المحضرة من خلال تحليل XRD (الشكل 25). حيث يُظهر قَمَمًا



حاددة ومحددة جيدًا، مما يشير إلى تبلور جيد للمادة المركبة. تتوافق مواقع الذروة وكثافتها النسبية مع أنماط حيود المسحوق القياسية لـ Anatase TiO₂. حيث أن القمم الرئيسية تظهر عند 25.37° و 37.4° و 48.1°. تشير إلى أن TiO₂ رباعي الزوايا. تم تقدير متوسط الحجم البلوري لمسحوق النانو TiO₂ وفقًا لمعادلة التالية:

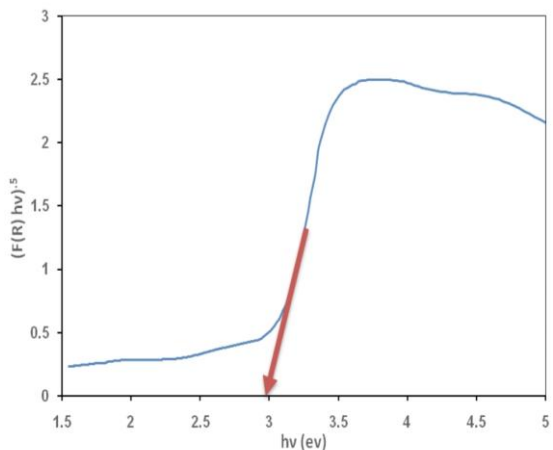
الشكل 25: نمط XRD لجسيمات TiO₂ النانوية المحضرة.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (2) \text{ حيث } K \text{ هو ثابت ، و } \lambda \text{ هو الطول الموجي للأشعة السينية، و } \beta \text{ هو عرض}$$

الذروة عند نصف الحد الأقصى و θ هي زاوية حيود . تم تحديد متوسط حجم الجسيمات من أعلى ذروة وتم حسابها على أنها 15nm وهو ما يتوافق مع النتائج التي تم الحصول عليها من TEM. اما بالنسبة لانعكاس UV-Vis فان تم

حساب طاقات فجوة النطاق للعوامل الحفازة المحضرة عبر UV-Vis باستخدام وظيفة Kubelka – Munk من خلال رسم الرسم البياني بين $(F(R) hv)^{1/2}$ على المحور y و hv على المحور x كما هو موضح في (الشكل 26).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots (3) \text{ حيث } R \text{ هو الانعكاس}$$



و $hv = 1240/\lambda$. قيمة فجوة النطاق كانت طاقة فجوة النطاق (Eg)

لجسيمات TiO_2 النانوية المركبة 2.97 eV. تقع فجوة النطاق لجسيمات

TiO_2 النانوية المركبة في منطقة الضوء المرئي من الطيف

الكهرومغناطيسي (417.5nm). يشير هذا إلى أن المحفز الضوئي TiO_2

نشط تحت إشعاع الضوء المرئي. تم استخدام مركب TiO_2

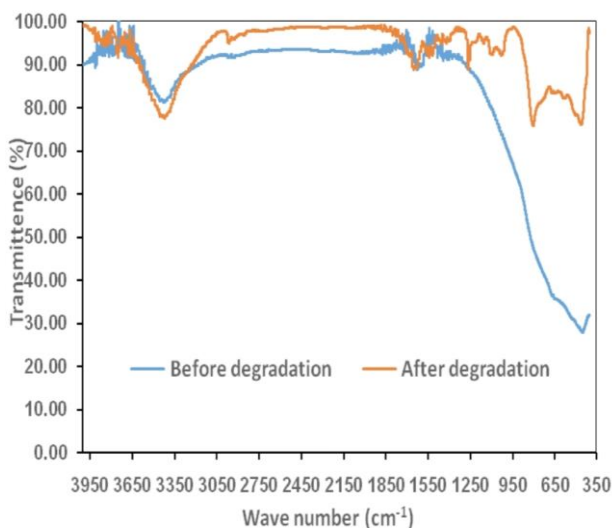
Polyaniline النانوي ذو البنية النانوية لتحقيق تحلل الضوء المرئي

لصبغة أزرق الميثيلين.

الشكل 26: حساب فجوة النطاق عن طريق

الجزء الخطي من $(F(R) hv)^{1/2}$ مقابل hv .

يوضح (الشكل 27) أطياف FTIR لـ TiO_2 لتحديد المجموعة الوظيفية. يتم تخصيص النطاقات العريضة التي



تمت ملاحظتها عند cm^{-1} (3450 و 3424) لاهتزازات التمدد

غير المتناظرة والمتماثلة لمجموعة (OH) ويظهر النطاق عند

cm^{-1} 1625 يتوافق مع اهتزاز التشوه لأنماط التمدد Ti-OH.

هذه النطاقات هي دليل على وجود الماء الممتز على سطح

TiO_2 . تتوافق النطاقات التي تمت ملاحظتها عند cm^{-1} (2927

و 2965 و 1382) مع أوضاع التمدد والانحناء لروابط CH،

والتي تأتي من المواد العضوية المتبقية في TiO_2 المحضرة.

يظهر النطاق عند cm^{-1} 449 يتوافق مع وضع الانحناء Ti-O لـ

TiO_2 .

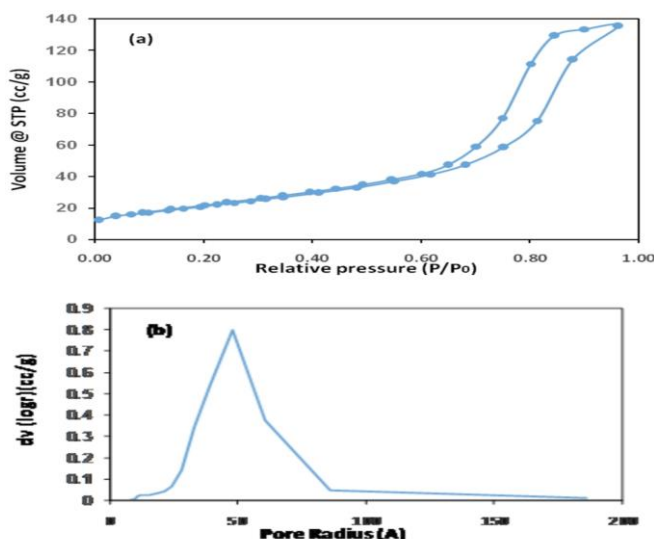
الشكل 27: طيف FTIR لجسيمات TiO_2 النانوية قبل و

بعد تحلل صبغة MB.

وكانت النطاقات العريضة عند cm^{-1} (650 و 580) بعد التدهور بسبب أوضاع الانحناء Ti-O. ظهر النطاق

عند cm^{-1} 804 بعد أن كان التدهور نتيجة لوضع تمدد رابطة Ti-O في Anatase لـ TiO_2 . تُعزى النطاقات

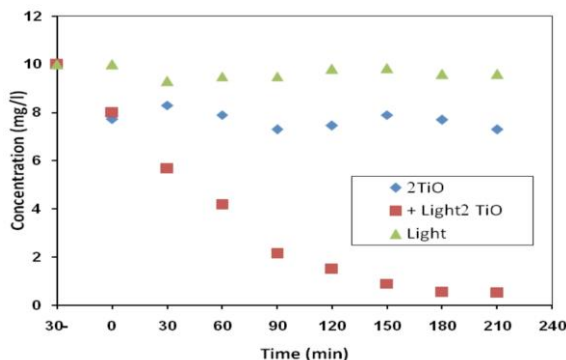
العريضة عند 1026 و 1099 و 1261 cm^{-1} بعد التحلل إلى اهتزاز تمديد ثاني أكسيد الكربون. كما تم تأكيد وجود مجموعة الميثيلين من خلال ظهور شريطين قويين عند 2856 - 2962 cm^{-1} بعد التحلل. النتائج بعد التحلل تشير إلى التفاعلات الجديدة بين جسيمات TiO_2 وأزرق الميثيلين. تم فحص بنية المسام والمساحة السطحية لـ TiO_2 المركب من خلال إجراء دراسات الامتزاز الفيزيائي - الامتزاز N_2 عند 77.35 K. وتم الحصول على متساوي الحرارة لامتزاز / امتصاص N_2 وتوزيعات عرض المسام كما هو موضح في الشكلين. (28 a و b). تمتلك الجسيمات النانوية TiO_2 المُصنَّعة نصف قطر مسام متوسط يبلغ 5.267 nm. تم العثور على مساحة السطح لـ BET متعددة النقاط التي تم الحصول عليها من بيانات الامتزاز عند الضغط النسبي (P / P_0) البالغ 0.962677 وهي m^2/g 79.63 . كان حجم المسام هو 0.02097 cm^3/g . حيث أكدت هذه النتائج أن الجسيمات المحضرة لها مساحة سطحية عالية ومسامية متوسطة.



الشكل 28: (a) متساوي الحرارة لامتصاص النيتروجين

و (b) توزيع حجم المسام لجسيمات TiO_2 .

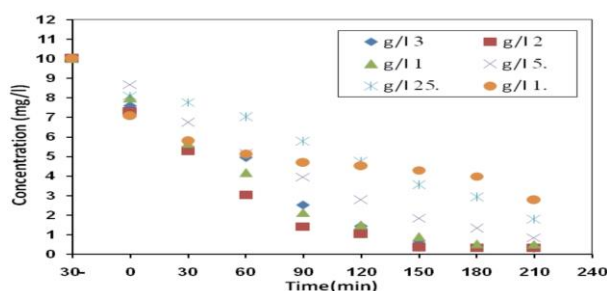
يوضح (الشكل 29) التغيير في تركيز الصبغة مع زمن التشغيل لثلاث حالات باستخدام TiO_2 (1 g/L) في الضوء، واستخدام TiO_2 (1 g/L) في الظلام وأخيرًا في الضوء بدون إضافة TiO_2 . اتضح ان التحلل الأمثل لصبغة MB قد تم تحقيقه باستخدام TiO_2 في وجود الضوء. يقوم الضوء بتنشيط TiO_2 مما يؤدي إلى تكوين الإلكترونات والثقوب وينتج جذري (OH^-) الذي يؤدي إلى أكسدة المادة العضوية. حقق TiO_2 في وجود الضوء كفاءة إزالة الصبغة بنسبة 94.9% بعد 210 دقيقة من وقت التشغيل، مقارنة بتحلل 27% لصبغة MB باستخدام TiO_2 في الظلام. قد يعزى ذلك إلى حقيقة أن امتصاص TiO_2 يكون محدودًا في الظلام وأن TiO_2 لا يتم تنشيطه بسبب غياب الضوء ولا يمكنه تعزيز أكسدة صبغة MB. في حالة التشغيل تحت الضوء بدون TiO_2 ، لم يتم تحقيق أي تدهور كبير بعد 210 دقيقة من وقت التشعيع.



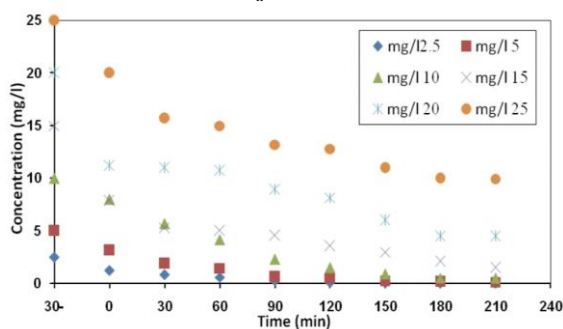
الشكل 29: تأثير الضوء والجسيمات النانوية TiO₂

على كفاءة تحلل أزرق الميثيلين.

يوضح (الشكل 30) التغيير في تركيز MB مع وقت التشعيع باستخدام تراكيز مختلفة من جرعة المحفز TiO₂. ومع زيادة تركيز المحفز من (0.1 إلى 1) g/L، تزداد كفاءة تحلل MB من 72.3% إلى 94.9%. ولذلك، تزيد كفاءة تدهور الصورة لـ MB. زادت كفاءة تحلل بروميد الميثيل من 94.9% إلى 96.9% عن طريق زيادة جرعة المحفز من 1g/L إلى 3g/L.



الشكل 30: تأثير جرعة المحفز على كفاءة التحلل الضوئي.



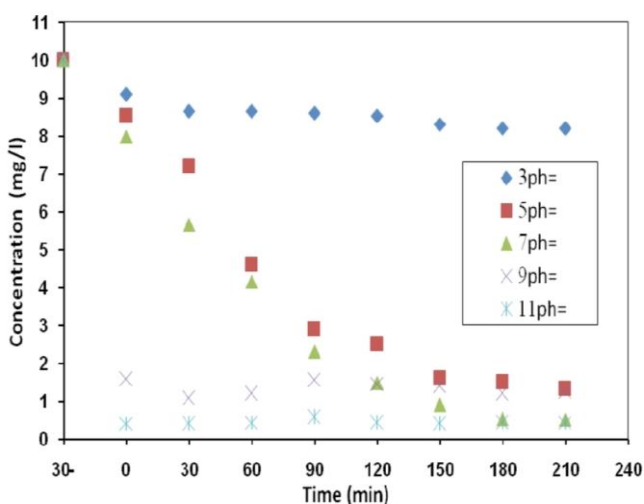
أشارت النتائج إلى أن استخدام جرعة محفز أعلى من 1g/L لم يتحسن بشكل ملحوظ في كفاءة التحلل الضوئي. قد يكون السبب متعلقاً بتجميع الجزيئات عند جرعة محفزة عالية، مما يؤدي إلى تقليل السطح النشط المتاح لامتصاص بروميد الميثيل والإشعاع الضوئي. يوضح (الشكل 31) تأثير التركيز الأولي لـ MB الذي يتراوح من 2.5 إلى 25) على كفاءة الإزالة باستخدام جرعة محفز تبلغ 1 g/L عند قيمة الرقم الهيدروجيني 7±0.5.

الشكل 31: تأثير تركيز الصبغة على كفاءة التحلل الضوئي

عند تركيز الصبغة المنخفض، يمر الضوء بسهولة عبر المحلول لتشعيع TiO₂، بحيث تزيد الكفاءة الضوئية مما يؤدي إلى زيادة كفاءة التحلل الضوئي. أدت زيادة التركيز الأولي للصبغة من 2.5 g/L إلى 25 g/L إلى تقليل كفاءة التحلل

الضوئي من 98% إلى 60%. قد يكون هذا مرتبطاً بعدد جزيئات الميثيل الممتزة المتزايدة على سطح TiO_2 ، مما قلل من المواقع النشطة المتاحة لامتصاص أيونات (OH^-) وقلل من توليد جذور (OH^-) .

حيث مع زيادة تركيز الصبغة، يتم اعتراض الفوتون قبل أن يتمكن من الوصول إلى سطح المحفز، وبالتالي انخفض امتصاص الفوتونات بواسطة المحفز، وبالتالي لن يتم تنشيط سطح المحفز وستنخفض كفاءة تحلل MB.



حققت هذه الدراسة إزالة 96.97% في 210 دقيقة مقارنة

بإزالة 91% في 420 دقيقة. في ظل نفس الظروف

التشغيلية مما يشير إلى تحسن كفاءة تحلل النانو تيتانيوم. تمت

دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على كفاءة التحلل الضوئي لـ

MB. ولم يتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للمحلول أثناء

التفاعل وتم ضبطه قبل التشعيع باستخدام HCl و NaOH

بتركيز 1M. يوضح (الشكل 32) أن كفاءة التحلل تزداد مع

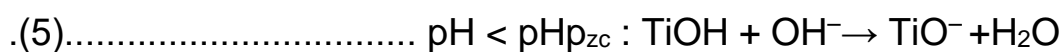
زيادة الرقم الهيدروجيني.

الشكل 32: تأثير الرقم الهيدروجيني على كفاءة التحلل الضوئي

حيث قد زادت كفاءة التحلل الضوئي من 18% إلى 96%. لا يؤثر الرقم الهيدروجيني على تفكك الصبغة فحسب، بل

يؤثر أيضاً على الخصائص السطحية للمحفز الضوئي والتكوين الجذري OH. يمكن وصف تأثير الرقم الهيدروجيني

على الشحنة السطحية وفقاً للمعادلات التالية:



يحتوي سطح TiO_2 على شحنة موجبة عند الرقم الهيدروجيني للمحلول وله شحنة سالبة صافية عند الرقم

الهيدروجيني للمحلول أعلى من الرقم الهيدروجيني pHP_{ZC} . بالنسبة إلى الرقم الهيدروجيني الذي يساوي 3، تم

امتصاص الأنيونات Cl^- على سطح TiO_2 مما يؤدي إلى التنافس بين امتصاص Cl^- والصبغة على سطح TiO_2 . هذه

الظاهرة تقلل

من نشاط التحفيز الضوئي. ومع ذلك، عند قيمة الرقم الهيدروجيني 5، تكون كمية Cl^- أقل من الحالة السابقة،

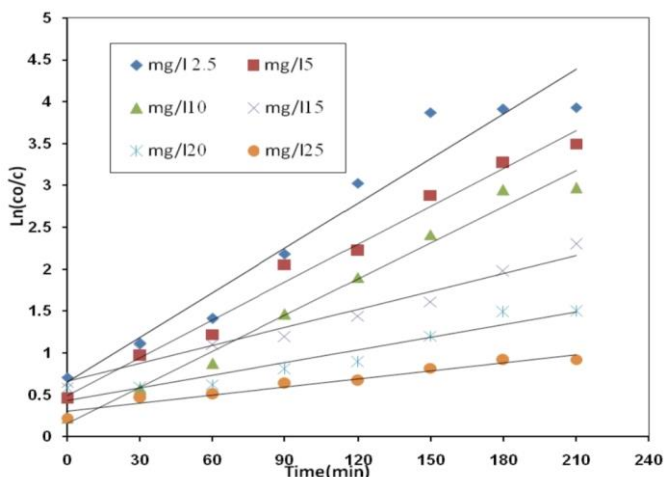
بحيث تزداد كفاءة التحلل. عند الرقم الهيدروجيني العالي، يصبح TiO_2 سالباً. نظراً لأن MB عبارة عن صبغة كاتيونية

، فإن هذا يزيد من امتصاص MB إلى TiO_2 وبالتالي يزيد من معدل تحلل MB. تم حساب معدل التحلل لـ MB باستخدام نموذج Langmuir-Hinshelwood المعبر عنه على النحو التالي :

$$r = \frac{K_r \times K_{ad} \times C}{1 + K_{ad} \times C} \dots \dots \dots (6).$$

حيث r هو معدل التحلل، و C هو تركيز المادة المتفاعلة في الوقت (t) ، و K_r هو المعدل الثابت، و K_{ad} هو ثابت توازن الامتزاز. في التحفيز الضوئي يكون الامتزاز ضعيفاً نسبياً أو يكون تركيز المادة المتفاعلة منخفضاً، المعادلة (6) يمكن تبسيطها إلى الدرجة الأولى مع معدل ثابت واضح من الدرجة الأولى:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_r \times K_{ad} t = K_{app} t \dots \dots \dots (7).$$



الشكل 33: التحليل الحركي لتحلل أزرق الميثيلين .

حيث C_0 هو التركيز الأولي لـ MB و C هو تركيز MB المتبقي بعد الوقت t . لدراسة حركية التحلل الضوئي لبروميد الميثيل، أجريت تجارب باستخدام جرعة TiO_2 قدرها $1g/L$ ، وزمن تشعيع قدره 210 دقيقة ودرجة الحموضة $= 7 \pm 0.5$. يعتبر تركيز صبغة MB بعد 30 دقيقة في الظلام هو التركيز الأولي لتحليل الحركية. يوضح (الشكل 33) معادلة النموذج والبيانات التجريبية بتركيزات مختلفة للمحلول.

حيث وجد أنه مع زيادة تركيزات الصبغة الأولية، انخفض معدل التفاعل. يمكن أن يكون التفسير المحتمل لهذا السلوك هو زيادة تركيز الصبغة الأولي، وانخفاض طول مسار الفوتونات التي تدخل المحلول ولكن بالنسبة لتركيزات الصبغة المنخفضة لوحظ التأثير العكسي. بالإضافة إلى ذلك، عند تركيزات الصبغة العالية، قد تمتص جزيئات الصبغة كمية كبيرة من الضوء بدلاً من المحفز وهذا قد يقلل أيضاً من الكفاءة التحفيزية . حصلت على نتائج مماثلة باستخدام المحفز الضوئي TiO_2 والضوء الشمسي لتحلل أصباغ النسيج التجارية.

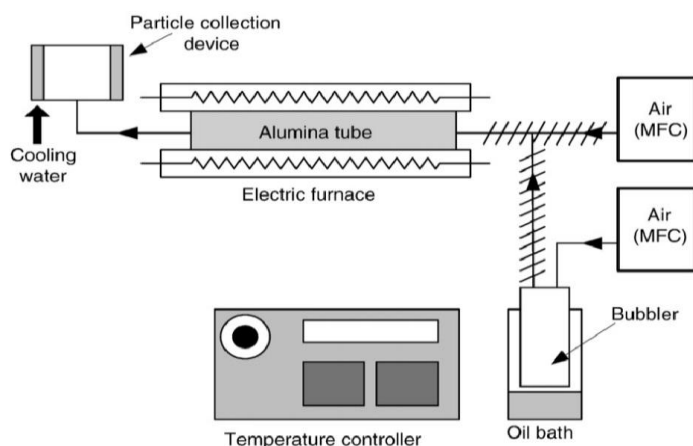
و منه في هذه الدراسة، تم إجراء تجارب تحفيزية ضوئية في ظل ظروف تشغيل مختلفة باستخدام النانو TiO_2 المركب لتحلل الميثيلين، تم تحلل MB بنجاح باستخدام nano TiO_2 المركب في الضوء المرئي اعتماداً على حسابات

طاقة فجوة النطاق. يشير التحليل المورفولوجي إلى وجود مساحة سطحية عالية للجزيئات المحضرة، وكان متوسط حجم الجسيمات TiO_2 من 15 nm. تقع فجوة النطاق الخاصة بـ TiO_2 المركب في منطقة الضوء المرئي، مما يشير إلى تنشيط TiO_2 تحت إشعاع الضوء المرئي. أظهر SEM و FTIR قبل وبعد التحلل التفاعل بين صبغة MB و TiO_2 . حيث زادت كفاءة التحلل التحفيزي الضوئي لـ MB مع زيادة وقت الإضاءة. ولوحظ أيضاً أن كفاءة إزالة MB كانت مرتبطة عكسياً بالتركيز الأولى لتغذية MB تم تحقيق أعلى تدهور تحفيزي ضوئي لـ MB في الوسائط. [9]

الدراسة الثالثة :

قام العالم سونغ مين تشين و فريق بحثه سنة 2010 دراسة حول تحلل الضوئي لأزرق الميثيلين باستخدام جسيمات TiO_2 المحضرة بواسطة عملية التحلل الحراري .

من أجل تحضير (TiO_2) تم استخدام عملية التحليل الحراري بدرجة حرارة عالية كما هو موضح في (الشكل 34). حيث تم ادخال (($Ti(CH_3)_2CHO_4$), (TTIP)) بنسبة اكبر من 97% في النظام عن طريق فقائيع الارجون بنقاوة 99.99% من خلال الفقاعة ، ثم وضعت الفقاعة في حمام زيت عند درجة حرارة يتم التحكم فيها بواسطة وحدة تحكم الطاقة مع لف الانابيب قبل (المتصلة



بالأرجون) وبعد (المتصلة بمدخل نظام الفرن) بشرط تسخين لمنع تكثيف السلائف و إضافة مدخل بالمفاعل لتزويد الهواء ، ثم تم وضع أنبوب ألومينا في فرن كهربائي تحت درجة حرارة يتم التحكم فيها بجهاز تحكم حيث تم تركيب جهاز تجميع الجسيمات المبرد بالماء تحته لجمع المحفزات المركبة.

الشكل 34: رسم تخطيطي للإعداد التجريبي لتخليق المحفز

الضوئي.

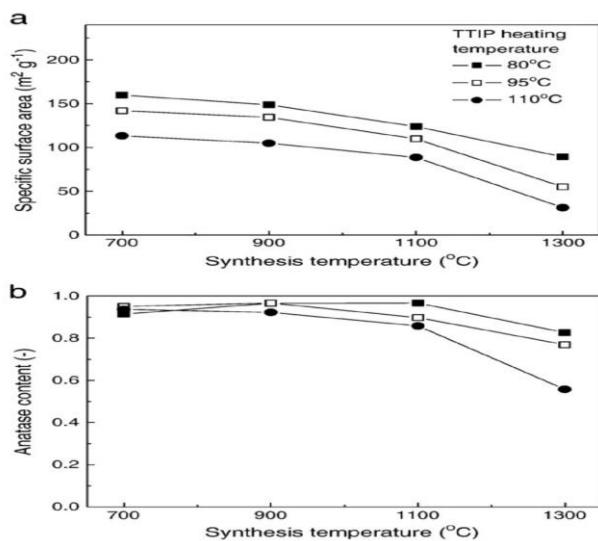
ضبطت درجة حرارة TTIP على التوالي بـ 80 و 90 و 100 $^{\circ}C$ حيث تراوحت حرارة المحفز من 700 $^{\circ}C$ الى 1300 $^{\circ}C$ على فترات 200 $^{\circ}C$. تم تصنيف عينات المسحوق المنتج من TTIP على أنها TiO_2 . وتم اجراء قياس (XRD) عالي الدقة وحيث حديد محتوى Anatase، p_a من الكثافة المتكاملة لخط حيود Anatase، I_a و Rutile باستخدام المعادلة :

$$\rho_a = \frac{0.79IA}{IR + 0.79IA}$$

تم ترسيب المواد على رفائق الكربون المدعومة بشبكة نحاسية من اجل مسح (TEM) باستخدام مجهر CM-30 بسرعة 300K ودقة 0.23nm مساحة السطحية للمسحوق ($SSA \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) حددت عن طريق امتصاص النتروجين (99.99%) عند 77K باستخدام طريقة (BET) قبل التحليل تم تسخين العينة 150C° لمدة 1h مع تدفق بنسبة 99.99% لإزالة الماء الممتز . ثم تحديد توزيعات حجم المسام من متساوي حرارة الامتزاز باستخدام طريقة BJH بافتراض توزيع الجسيمات أحادية التشتت والاولية الكروية ومنه فان قطر الجسيم المكافئ (d_{BET}) ثم حسابها باستخدام

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho \times SSA}$$

الصيغة .d_{BET} تعبر عن كثافة الجسيمات.



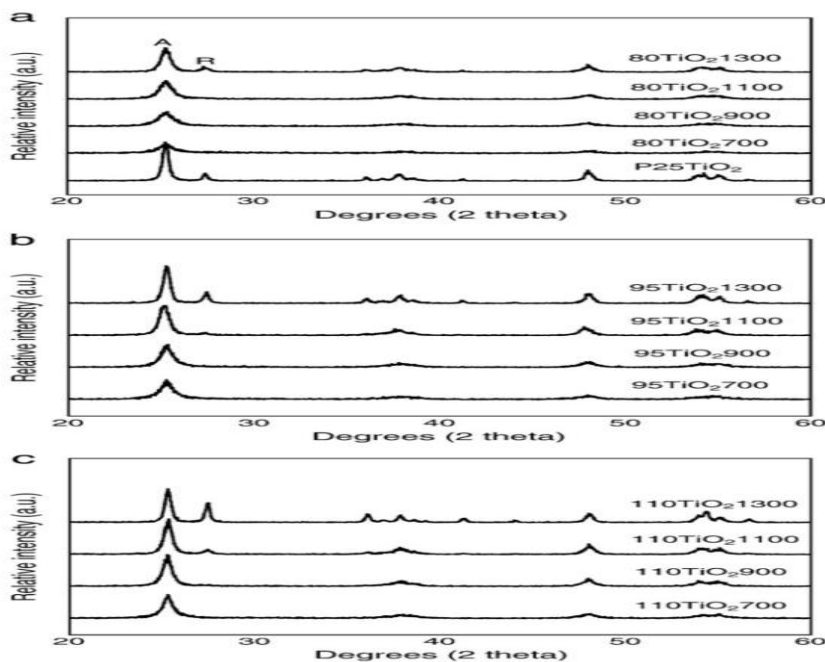
الشكل 35: (a) مساحة السطح المحددة و (b) محتوى

Anatase في الجسيمات النانوية TiO_2 .

يمثل الشكل 35 محتوى SSA ومحتوى Anatase ل TiO_2 النانوية يتم انتاجه تحت التسخين في درجات حرارة مختلفة ل TTIP والتوليف . حيث زادت SSA مع انخفاض درجة حرارة تسخين TTIP والتوليف . يشير تحويل الغاز الى جسيم الى انتاج ذرات فردية وجزئيات في الطور الغازي والحصول على احجام الجسيمات من مقياس احادي الى متعدد ميكرومتر مع زيادة في توزيع الحجم من شبه احادي الى متعدد عند معدل تدفق الهواء ثابت زاد حجم تطاير الجوي

المتزايد لكل وحدة حجم الهواء مع زيادة حرارة تسخين TTIP مما أدى الى تعزيز نمو الجسيمات وانخفاض SSA حيث تم في هذه الدراسة انتاج الجسيمات عند درجة حرارة ثابتة عند 900C° مع زيادة تسخين TTIP البالغة $104.9, 134.4, 148.8 \text{ m.g}^{-1}$ (80 و 95 و 110) الى مستوى SSA قدرت على التوالي 52.2 m.g^{-1} $\text{P}_{25}\text{TiO}_2$ بالمقارنة كان SSA ل $1300, 1100, 700 \text{ C}^\circ$ (شكل 6) وقد لوحظ عند درجة حرارة التوليف اتجاه مماثل ب $1300, 1100, 700 \text{ C}^\circ$. إضافة فان التفاعل الكيميائي يزداد مع زيادة درجة حرارة التوليف . تم انتاج الجسيمات عند درجة حرارة شكل 35 (a) إضافة فان التفاعل الكيميائي يزداد مع زيادة درجة حرارة التوليف . تم انتاج الجسيمات عند درجة حرارة

تسخين ثابتة TTIP 95°C مع زيادة حرارة التوليف 700 و900 و1100 و1300°C حيث قدرت SSA ب $m.g^{-1}$ (141.9 و134.4 و109.8 و54.9) جدول (6) ودرجة حرارة تسخين ل TTIP البالغة 80°C و110 ليكون اكبر من (0.823) ل $p_{25}TiO_2$ كما موضح في (الشكل 35b) ومع ذلك انخفض محتوى Anatase فجأة عند الوصول التوليف 1300°C بسبب تحويل Anatase الى Rutile يظهر الشكل 36 أنماط XRD جسيمات TiO_2 عند كل درجة حرارة تسخين (80_110°C) TTIP ودرجة حرارة التوليف (700_1300) C° عند 700°C ذروة واسعة ب $2\theta=25.3^\circ$.



الشكل 36: أنماط XRD للجسيمات النانوية TiO_2 المنتجة عند كل تسخين حرارة TTIP كدالة لحرارة التوليف: (a) 80، (b) 95 و (c) 110 C°. يشير الرمز "A" و"R" إلى anatase و rutile على التوالي.

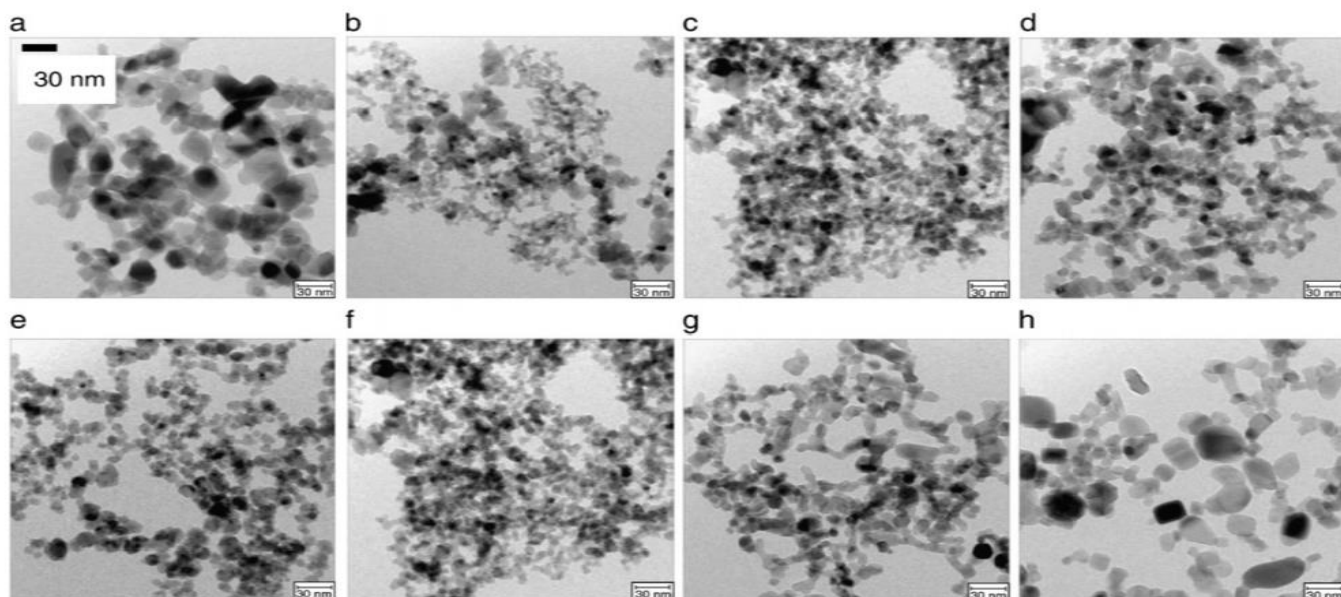
بين الشكل 36 (a) استجابة حيود Anatase(101) كان بسبب اتساع ذرة الحيود ب ($d_{BET}= 8.8 \text{ nm}$) وضعف تبلور العينة. حيث زادت شدة الذرة مع زيادة حرارة التوليف الى 900 و1100 C° مما يشير الى تعزيز التبلور. حيث اصبح عرض قمم الحيود (101) اضعف مما يشير الى زيادة حجم بلورات anatase (9.4 الى 11.3 nm) جدول 6 مع ذرة صغيرة عند $2\theta=27.4^\circ$ تقابل حيود Rutile (110) عند زيادة حرارة التوليف الى 1300°C يعني حرارة التحويل Anatase الى Rutile تبلغ حوالي 1300 C° الشكل 35b وهو ما يطابق مع تقرير تحويل anatase جزئيا الى Rutile فوق 1100 C° حيث زاد حجم بلورة anatase بشكل كبير الى 15.7nm بسبب الحرارة مما أدى الى مرحلة التحويل الى تسريع نمو الحبوب وتحويل 17.4% من Anatase الى Rutile. Anatase اكثر نشاطا ضوئيا من Rutile و brookite. لذلك لا يجب ان تتجاوز حرارة التوليف 1100 C° بسبب

ظهور Rutile كما موضح في جدول 6 حيث تم حساب anatase المحضر عند C° (700 و 900) يكون اكثر من 0.90 واعلى بكثير من $P_{25}TiO_2$ حيث ان معدل انتاج الجسيمات الذي يكون اقل من $80C^{\circ}$ منخفضا جدا بحيث لا يسمح بفحص بنيته البلورية بواسطة XRD . أدت زيادة الحرارة $(110;95)^{\circ}C$ الى قمم اضيق واعلى مقارنة مع تلك التي لوحظت عند $80 C^{\circ}$ كما موضح في (الشكل 36 b و c) حيث عند تسخين TTIP الى C° (110 و 95) كانت قمم Rutile عند C° (1100 و 1300) أعلى من تسخين TTIP في $80C^{\circ}$ حيث يشير هذا الى حرارة التحويل Anatase الى Rutile يتم تسريعها عن طريق زيادة حرارة تسخين TTIP . اي حرارته المرتفعة تعزز معدا تصادم و اندماج الجسيمات مما يؤدي الى زيادة حجم TiO_2 .

الجدول 6 : خصائص جسيمات TiO_2 النانوية .

f _A (-)	d _{BET} (nm)	SSA(m ² /g)	تسمية العينة
0.914	8.8	159.9	80TiO ₂ 700
0.965	9.4	148.8	80TiO ₂ 900
0.966	11.3	123.8	80TiO ₂ 1100
0.826	15.7	89.2	80TiO ₂ 1300
0.950	9.9	141.9	95TiO ₂ 700
0.966	10.5	134.4	95TiO ₂ 900
0.897	12.8	109.8	95TiO ₂ 1100
0.769	25.6	54.9	95TiO ₂ 1300
0.936	12.4	113.2	110TiO ₂ 700
0.922	13.4	104.9	110TiO ₂ 900
0.858	15.9	88.5	110TiO ₂ 1100
0.557	45.2	31.1	110TiO ₂ 1300
0.823	26.9	52.2	P25TiO ₂

يوضح (الشكل 37) صور TEM للمحفز الضوئي التجاري (P25) والجسيمات النانوية TiO_2 الناتجة عن التحلل الحراري في ظروف التوليف المختلفة.



الشكل 37 : صورة TEM لـ $P25TiO_2$ (a)، $80TiO_2900$ (b)، $95TiO_2900$ (c)، $110TiO_2900$ (d)، $95TiO_2700$ (e)، $95TiO_2900$ (f)، $95TiO_21100$ (g)، $95TiO_21300$ (h).

حيث من خلال (شكل 37) نلاحظ ان صورة f و c مكررة . و قطر جسيمات P25 أكبر من 30 nm مع بنية متعددة السطوح نادرة (الشكل 36 a) اما بالنسبة لـ c و b و d من شكل 36 يظهر تأثير درجة حرارة تسخين TTIP على مورفولوجيا الجسيمات. حيث كانت متنوعة من 80 إلى 110 C° بزيادات $15C^\circ$ عند درجة حرارة ثابتة من $900C^\circ$. انخفاض درجة حرارة تسخين TTIP يعني انخفاض تركيز. طول الجسيمات وكمية التجميع انخفض بشكل ملحوظ مع انخفاض درجة حرارة تسخين TTIP . أدت الزيادة في درجة حرارة تسخين TTIP إلى جسيم أكبر الحجم، وهو ما يتوافق جيداً مع النتائج الموضحة في الجدول 6. كان قطر جزيئات TiO_2 المصنعة عند $900C^\circ$ حوالي 10nm يتم تحديد حجم الجسيمات الأولية ليس فقط بمعدل الاندماج ولكن ايضا بمعدل التخثر . يوضح (الشكل 37 e و f و g و h) صور TEM للجسيمات النانوية TiO_2 يتم تصنيعه في درجات حرارة توليف مختلفة (700، 900، 1100 و $1300C^\circ$) عند درجة حرارة تسخين ثابتة TTIP تبلغ $95C^\circ$. في أقل درجات حرارة التوليف، انخفض قطر الجسيمات الأولية و ثم تزداد مع زيادة درجة الحرارة. وهذا يتفق مع الدراسات الأخرى المبلغ عنها. تميز نشاط التحفيز الضوئي لـ TiO_2 بقياس معدل تحلل (MB). حيث تم اختيار أزرق الميثيلين بسبب امتصاصه القوي لأسطح أكسيد المعادن، وامتصاصه البصري المحدد جيداً، ومقاومته الجيدة لتدهور الضوء. تم إجراء تجارب التحفيز الضوئي عند درجة حموضة أولية قدرها 7.0. بحيث تم خلط المحفز 80mg في 500 cm^3 من محلول أزرق الميثيلين في دورق سعته 500 cm^3 باستخدام ضوء الأشعة فوق البنفسجية (UV Itec، LF-204) مع خطوط انبعاث مكثفة عند 365nm. تم تقليب الخليط باستمرار لتجنب الترسب ولضمان التعرض المستمر للمحفز للأشعة فوق البنفسجية لمدة

0 - 120 دقيقة. في غياب المحفز الضوئي، كان MB مستقرًا عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية لفترات طويلة. حيث تم قياس MB المتبقي في المحلول من الامتصاص عند 600nm باستخدام مقياس الطيف (Hach، DR-2800). يوضح (الشكل 38) تأثير التحلل الضوئي لـ MB مع جسيمات TiO_2 النانوية المحضرة كدالة للتوليف عند (700-1300 °C) وحرارة تسخين C° (80-110) TTIP. وتجدر الإشارة إلى أن التحلل الضوئي كان MB يعتمد على ظروف توليف لجسيمات TiO_2 النانوية. وكما هو مبين في الشكل a37، كانت الأنشطة بالترتيب ; $80TiO_2$; $90TiO_2$; $110TiO_2$; $130TiO_2$ مع $80TiO_2$ وجود أعلى. كان لـ $80TiO_2$ أقل نشاطا بسبب محتواه المتدني من anatase و SSA على الرغم من تبلوره العالي. ولذلك، فإن حرارة التوليف عالية جداً $1300C^\circ$ من شأنها أن تلحق الضرر للشكل السطحي لـ TiO_2 ، مما يؤدي إلى انخفاض واضح في نشاط التحفيز الضوئي. علاوة على ذلك كان نشاط $80TiO_2$ أعلى من $P25TiO_2$. يحتوي SSA العالي للمحفزات الضوئية على تأثير مفيد على التحفيز الضوئي. ومع ذلك، كانت مساحة السطح العالية مرتبطة بظواهر أخرى، مثل انخفاض البلورة و تأثير الحجم الكمي، والتي لها تأثير سلبي على التحفيز الضوئي. بسبب ارتفاع SSA كان نشاط $80TiO_2$ أعلى على الرغم من أن تبلور $80TiO_2$ كان أقل من $P25TiO_2$ ، كما هو مبين في (الشكل 35 و 36). كما أن نشاط $80TiO_2$ كان أعلى نظراً لبلورته المعززة، على الرغم من أن SSA $80TiO_2$ كان أقل من $80TiO_2$ ، كما هو مبين في (الشكل 35 و 36). يوضح (الشكل b38 و c) تدهور MB على TiO_2 حيث انتج مع زيادة حرارة التوليف عند حرارة تسخين TTIP البالغة 95 و $110C^\circ$ على التوالي، وأشارت النتائج إلى تشابهات مماثلة مقارنة بـ TiO_2 المحضر عند حرارة تسخين TTIP من $80C^\circ$. ومن خلال النتائج والمناقشات المذكورة أعلاه، ثبت أن زيادة حرارة تسخين TTIP إلى تعزيز الاصطدام و معدل اندماج الجسيمات، مما أدى إلى انخفاض في SSA للجسيمات النانوية TiO_2 . ومن ناحية أخرى، أدى ارتفاع حرارة تسخين TTIP إلى قمع أضييق وأعلى، مما يشير إلى ارتفاع التبلور. وبالإضافة إلى ذلك، كانت الأنشطة في حدود ; $80TiO_2$; $90TiO_2$; $110TiO_2$; $130TiO_2$ عند $900C^\circ$ ، كما هو مبين في (الشكل 38). أظهر $95TiO_2$ أعلى نشاط بسبب تبلوره المعزز، على الرغم من أن SSA كان $95TiO_2$ أقل من $80TiO_2$.

ومنه نستنتج أن كلا من مساحة السطح والبلورة بحاجة إلى تحسين (حرارة التوليف و حرارة تسخين TTIP) لتحسين نشاط التحفيز الضوئي. و منه من خلال هذه الدراسة تمكنا من معرفة ان تأثيرات ظروف التشغيل، وخاصة درجة حرارة التوليف وحرارة تسخين TTIP في التحلل الحراري. حيث أدت الزيادة في درجة حرارة التوليف إلى زيادة في حجم بلورات anatase، وحدث تحول anatase إلى rutile عند حوالي $1300C^\circ$. و الزيادة في درجة حرارة تسخين TTIP أدت إلى قمع XRD أضييق وأعلى، مما يشير إلى زيادة حجم الجسيمات وتحسين التبلور. و منه فان نشاط التحفيز الضوئي للجسيمات النانوية TiO_2 المحضرة عند درجة حرارة تسخين TTIP تبلغ $95C^\circ$

وحرارة توليف تبلغ 900°C هو الأعلى مقارنةً بنشاط المحفزات الضوئية الأخرى. نشاط التحفيز الضوئي لـ MB اعلى من نشاط محفز التجاري. [10]

3-III- أكسيد الزنك ZnO :

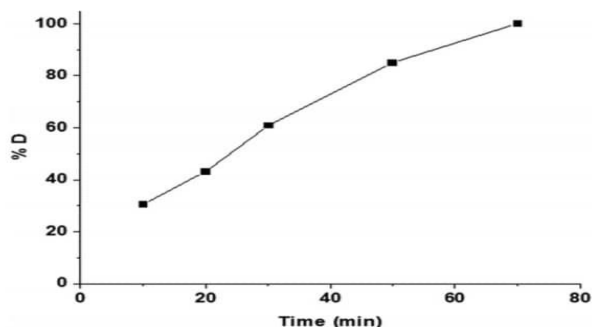
يعتبر أكسيد الزنك من المواد ذات الأهمية الكبيرة في مجالي الكيمياء والفيزياء، ويتم تحضيره بطرق متنوعة. سنستعرض ثلاث طرق لتحضير أكسيد الزنك واستخدامه في التحفيز الضوئي، مسلطين الضوء على دوره الحيوي في هذا المجال المثير.

الدراسة الأولى :

قام العالم Almehizia وفريق بحثه في سنة 2022 بدراسة التحضير السهل وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية لدراسة نشاطها البيولوجي وخصائص التحلل الضوئي لصبغة الميثيلين الأزرق ، المحضر بطريقة التوليف بالاحتراق، انطلاقاً من : L-arginine ، L-valine ، L-alanine ، تمت التجربة عن طريق الخطوات التالية: تم خلط 2.50 من $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ في 60 ml من الماء المقطر، للحصول على محلول مائي للزنك. خلط 60ml من محلولات مائي L-arginine (0.43g, 2.48m mol) ، أو L-valine (0.37g, 3.13m mol) ، أو L-alanine (0.50g, 5.63m mol) مع المحلول السابق للزنك لتشكيل محاليل مختلطة. تقلب المزيج لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 22°C باستخدام محرك مغناطيسي. ثم رفع درجة حرارة المحرك المغناطيسي إلى 150°C لتبخير الماء بالكامل. وضع المسحوق المنتج في فرن مخصص للحرق وتعرضه لدرجة حرارة 500°C لمدة 200 دقيقة لتحويله إلى جسيمات أكسيد الزنك. تم التعرف على عينات ZnO المحضرة، بأدوات التخصيص المختلفة: FT-IR و XRD FE-SEM و HR.TEM و UV-VIS. حيث أظهرت نتائج XDR وجود تسعة قمم، عند $2\theta = 31.77^{\circ}, 34.45^{\circ}, 36.30^{\circ}, \dots$ ، يدل على (100)، (002)، (101)، مستويات البلورية على التوالي، وهذا يدل على تشكل ZnO. ومتوسط الحجم البلوري للعينات التي تم تصنيعها باستخدام الوقود L-arginine و L-valine هو 25.24 و 31.11 و 35.65nm على التوالي. ومن خلال أنماط EDS تبين وجود قمم عند 1.0 و 8.6 Kev للزنك وقمم عند 0.6 Kev للأكسجين ، ومجموع نسبة الزنك والأكسجين هو 100% وهذا يدل على نقاوة العينات المصنعة. بينما أظهرت FTIR فجوة الطاقة تساوي 2.88 eV، 2.63 eV و 3.30 eV وبالتالي فإن عينة ZnO التي تم تصنيعها L-arginine لديها أقل حجم

بلوري وفجوة طاقة أعلى. حيث أظهرت صور FE-SEM و HR-TME أن عينات ZnO تتكون من جزيئات تشبه الصفائح، غير منتظمة وسداسية وكروية متوسط قطرها 22.46 و 34.57 و 40.29 nm. تمت دراسة فعالية التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين باستخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة. حيث أظهرت النتائج أن الحد الأقصى

لنسبة تحلل صبغة MB (30.76، 41.34، 54.69) % بعد 90 دقيقة من استخدام عينات ZnO المصنعة باستخدام L-arginine تعتبر L-alanine و L-valine على التوالي. ومنه عينة ZnO المصنعة باستخدام L-arginine تعتبر الافضل من ناحية التحفيز الضوئي، وهذا راجع للحجم البلوري الأصغر والمساحة السطحية الأكبر وبالتالي كفاءة تحفيزية أعلى.



لزيادة كفاءة أكسيد الزنك المحضر باستخدام L-arginine تمت إضافة بيروكسيد الهيدروجين، ثم قياس نسبة التحلل الضوئي لفترات زمنية مختلفة كما هو موضح في الشكل (38)، بعد مرور 70 دقيقة بلغت نسبة التحلل 100%.

[11]

الشكل 38: نسبة تحلل صبغة أزرق الميثيلين مقابل الزمن في وجود بيروكسيد الهيدروجين باستخدام عينة ZnO التي تم تصنيعها باستخدام L-arginine.

الدراسة الثانية :

قام العالم تبريزي وفريق بحثه سنة 2019 بدراسة التخليق الأخضر لأوراق نانوية سداسية الشكل من أكسيد الزنك باستخدام الصمغ المستخلص من بذور الكتان لإزالة الميثيلين الأزرق، حيث تم استخراج الصمغ من بذور الكتان: وضع 5g من بذور الكتان في 150ml من الماء المقطر. بعد ذلك تم تغليب الخليط في حمام على درجة حرارة 80 C° مع التحريك المستمر لمدة 4 ساعات. تمت عملية الطرد المركزي لتعليق لمدة 10 دقائق عند سرعة 6000 دورة في الدقيقة. من خلال توليف صفائح نانوية من أكسيد الزنك تم خلط 5 g من نترات الزنك مع 20 ml من مستخلص النبات ثم أضيف الماء المقطر للوصول إلى 100 ml. ترك المحلول لمدة 4 ساعات لكي يتفاعل ثم تبريد وتجفيف المحلول للحصول على المنتج النهائي حيث أجريت عملية التكليل لتخلص من الصمغ النباتي وفق الخطوات التالية :

بعد تحضير صفائح أكسيد الزنك النانوية باستخدام صمغ بذور الكتان. تم تسخين العينات في فرن عند درجات حرارة مختلفة: 400، 500، و 600 C°. هذه الدرجات تم تحديدها بناءً على نتائج التحليل الوزني الحراري (TGA) وتحليل التفاضل الحراري (DTA) للصمغ النباتي، الذي أظهر أن الصمغ يتحلل بشكل كامل عند حوالي 343 C°. تم الحفاظ على درجة الحرارة المحددة لكل عينة لمدة ساعتين لضمان التحلل الكامل للصمغ وتشكيل البنية البلورية النقية لأكسيد الزنك. تم تحلل وإزالة الصمغ النباتي، مما يترك صفائح أكسيد الزنك النانوية النقية. تكونت صفائح أكسيد الزنك النانوية

ببلورات منتظمة وخصائص محسنة، مما يجعلها فعالة في التطبيقات المختلفة مثل التحفيز الضوئي ، بعد تحضير ZnO تم اجراء سلسلة من التحليلات المختلفة لتوصيفها و فحص خصائصها . اظهرت صور FE SEM الملتقطة تركيب اوراق ZnO النانوية تمتلك توزيع موحد إلى حداً ما، مع بعض التكتلات ومتوسط سمك لصفائح يبلغ 75nm. لتحديد البنية الهيكلية تم استخدام XRD تبين أن البنية المتحصل عليها من عملية التكليل هي بنية بلورية رباعية، والتي تتطابق مع النمط القياسي لأكسيد الزنك ذو الرقم المرجعي 36-1451 في قاعدة بيانات (XRD). ملاحظة أن انعكاسات العينات تظهر عند درجات الحرارة 400، 500، 600 °C، عند الزوايا 26.54°، 33.02°، 51.76°، ... على التوالي، وهذه الزوايا ترتبط بالمستويات (110)، (101)، (200)، ... ، في درجات الحرارة الثلاثة، نسبة الزنك مع الأكسجين (72.88، 27.12%) عدم وجود قمم اضافية يدل على درجة نقاء عالية. لتحديد المجموعات الوظيفية في صفائح أكسيد الزنك النانوية المحضرة تم استخدام FTIR. أهم النتائج والقيم :

- تم إجراء التحليل في نطاق الطول الموجي $4000-400 \text{ cm}^{-1}$.

• الذروة المميزة لرباط Zn-O:

- $500-400 \text{ cm}^{-1}$: تظهر الذروة في هذا النطاق، مما يتوافق مع الامتصاص المميز لرابطة Zn-O في أكسيد الزنك.

• الذروات المميزة لمجموعات C=O:

1383.9 cm^{-1} : يتوافق مع اهتزاز التمدد غير المتماثل لرابطة C=O ، 1634.6 cm^{-1} : يتوافق مع اهتزاز التمدد المتماثل لرابطة C=O.

• الذروات المميزة لمجموعة OH:

3465 cm^{-1} : يتوافق مع اهتزاز التمدد لمجموعة OH ، 1598 cm^{-1} : يتوافق مع اهتزاز الانحناء لمجموعة OH

بزيادة درجة حرارة التكليل من C (400 إلى 600)، تتغير فقط شدة نطاقات الامتصاص، مما يدل على استقرار البنية الكيميائية الأساسية.

• أظهر طيف FTIR عدم وجود قمم إضافية غير متوقعة، مما يدل على نقاء عالي للمادة المنتجة، هذه النتيجة تتوافق مع نتائج التحليل الحراري الوزني (TGA) للصبغ، مما يؤكد نقاء صفائح ZnO النانوية

-أظهرت نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية أن صفائح ZnO النانوية تمتلك فجوة نطاق تبلغ 3.29 eV مع ذروة امتصاص عند 384 nm . هذه الخصائص تشير إلى قدرة المادة على التحفيز الضوئي بفعالية.

لتحديد تأثير صفائح أكسيد الزنك النانوية على تدهور صبغة MB تحت الضوء فوق البنفسجي مقارنة بعملية الامتزاز في الظلام ، تم إجراء تجربتين مرة في الظلام ومرة تحت مصدر ضوء الأشعة فوق البنفسجية. لمدة 120 دقيقة . تم تحضير 50 ml من محلول صبغة أزرق الميثيلين بتركيز 10 mg/L و 6.50pH ، اضيف 0.2g من ZnO إلى المحلول. تم تقليب الخليط لمدة 120 دقيقة في الظلام لضمان تحقيق توازن بين الصبغة والجسيمات النانوية. تم تعريض المحلول لأشعة فوق بنفسجية باستخدام مصباح، و أخذ عينات بانتظام وقياس امتصاصية الصبغة عند طول موجي 663nm باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. تم حساب نسبة تحلل الصبغة. النتائج:

فعالية إزالة الصبغة تحت الضوء فوق البنفسجي: كانت إزالة الصبغة أكثر فعالية مقارنة بعملية الامتزاز في الظلام تمت إزالة أكثر من 80% من MB خلال 120 دقيقة تحت الأشعة فوق البنفسجية.

فعالية إزالة الصبغة في الظلام: تمثل عملية الامتزاز أداءً منخفضاً لإزالة الصبغة . وتم تفسير النتائج كالآتي:

- تحت الأشعة فوق البنفسجية، يتم تحفيز الإلكترونات في صفائح ZnO النانوية، مما يؤدي إلى تكوين تجاويف شديدة الأكسدة.

تكوين جذور حرة:

- الإلكترونات المثارة ضوئياً تتفاعل مع جزيئات الماء والأكسجين الممتز، مما يؤدي إلى تكوين جذور الهيدروكسيل المؤكسدة.

- تتفاعل الثقوب المتولدة والإلكترونات المثارة مع الأكسجين والماء لتكوين جذور الهيدروكسيل، التي تلعب دوراً مهماً في تدهور الملوثات.

. تأثير زيادة كمية المحفز الضوئي:

- مع زيادة كمية المحفز الضوئي، تزداد إزالة الصبغة. هذا يعود إلى زيادة عدد المواقع التفاعلية النشطة والجذور الحرة. [12]

الدراسة الثالثة:

اجرت العالمية م. غونيم وفريق بحثها سنة 2021 دراسة استكشاف آلية تحلل الميثيلين الأزرق باستخدام أعمدة نانوية من ZnO بواسطة المثبطات ، حضرت الاكاسيد باستخدام طريقة الترسيب حيث تم خلط 200ml لكل من محلول كبريتات الزنك تركيزه 1M ومحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (2M) التحريك القوي لمدة 12 ساعة. بعد ذلك تم بترشيح الراسب باستخدام ورقة ترشيح لإزالة السائل والجسيمات الكبيرة. غسل الراسب بالماء عدة مرات، تجفيف

الراسب المغسول لمدة ساعتين. تحميص الراسب عند درجة حرارة تصل إلى 300°C لمدة ساعتين. بعد تحضير الأكسيد تم إجراء سلسلة من التحليلات المختلفة لتوصيفها وفحص خصائصها. أظهر نمط XRD للجسيمات النانوية المحضرة تكوين النموذجي لأوكسيد الزنك (ZnO) المتبلور. تظهر القمم عند زوايا (..... $2\theta \approx 31.58^{\circ}, 34.24^{\circ}, 36.10^{\circ}, 47.32^{\circ}$)، والتي تتوافق بشكل تسلسلي مع المؤشرات البلورية لمستويات ((100)، (002)، (101)، (102).....) لمواد ZnO ذات البنية السداسية. تؤكد النتائج نقاء العينة المحضرة نظراً لعدم وجود أي قمة تشير إلى شوائب. تعكس القمم الحادة الموجودة في النمط تبلوراً عالياً للمادة النانوية، مما يدل على تكوين مادة بلورية للغاية. أظهرت الصورة المجهرية SEM وجود مسامات هرمية كبيرة تشبه هياكل الزهور في التكبير المنخفض، ووجود قضبان متناثرة تشبه الهياكل النانوية عند التكبير المتوسط. تم تحديد الحجم البلوري 15.32nm . تم تسجيل أطياف FTIR لأكسيد الزنك لفحص طبيعة الروابط الكيميائية في المواد، وتراوحت بين $4000-400\text{cm}^{-1}$. تظهر قمم عند 3462cm^{-1} و 1647cm^{-1} بسبب اهتزازات التمدد O-H والانحناء O-H لجزيئات الماء الموجودة على سطح الهياكل النانوية.

تفسير القمم:

- قمة عند 2376cm^{-1} : قد تشير إلى وجود جزيئات ثاني أكسيد الكربون في الهواء.

- قمة عند 418cm^{-1} : تعكس اهتزاز الانحناء المتماثل لسندات Zn-O.

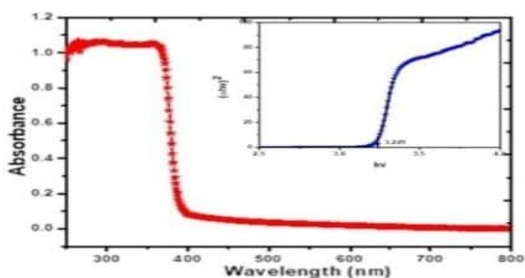
- قمة عند 604cm^{-1} : تعكس اهتزاز ضعيف لسندات Zn-O.

- قمة عند 785cm^{-1} : يدل إلى اهتزاز الانحناء المتماثل لسندات Zn-S، مما يؤكد نتائج التحليل الكيميائي بتقنية EDS. تؤكد النتائج وجود العنصر الكبريت (S) من الكبريتات الموجودة في سلائف الزنك، مما يدل على تركيب مركب لأكسيد الزنك النانوي. الصورة المجهرية المفصلة ESD: يمكن تمييز قمم قوية مخصصة لذرات Zn و O، بالإضافة إلى إشارة أضعف تمثل العنصر S، مما يدعم وجود الكبريتات في سلائف الزنك. باستخدام BET تم معرفة المساحة النوعية لأكسيد الزنك المصنع $10.13\text{m}^2/\text{g}$ ، حجم المسام وقطر المسام يبلغان على التوالي 10.05 و $18.25\text{cm}^3/\text{g}$ ، توزيع حجم الجسيمات: يكشف أن متوسطة حوالي 30nm ، فجوة نطاق الطاقة تساوي 3.229eV . لدراسة التحلل الضوئي لأكسيد الزنك المصنع، تم تشتيت 0.050g من أكسيد الزنك في 150ml من محلول MB وتحريكه لمدة 60 دقيقة في الظلام للوصول إلى التوازن. تسليط الضوء فوق البنفسجي بطول موجي 265nm على الخليط. تم سحب عينات من المحلول بشكل دوري بمعدل 6ml في فترات زمنية مختلفة. بعد سحب العينات، تم ترسيبها باستخدام الطرد المركزي لإزالة الجسيمات الكبيرة. تم قياس امتصاص العينات باستخدام جهاز مطياف UV-Vis لتحديد مدى تحلل أزرق الميثيلين. تم حساب نسبة التحلل الضوئي، تم الحصول على نسبة تحلل قدرتها 75% ، تمت إضافة

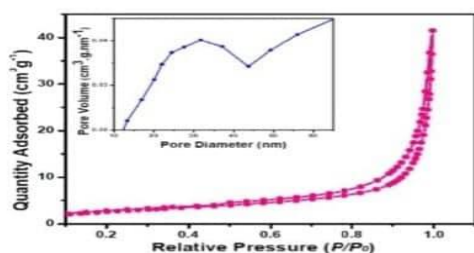
كواشف لمعرفة تأثيرها على تفاعل التحفيز الضوئي، عند استخدام bara-benzoquinone انخفضت نسبة التحفيز من 75% إلى 45%، بينما عند استخدام disodium ethenediaminetetraacetic acid انخفضت نسبة التحفيز الضوئي من 75% إلى 16%، وعند استخدام ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) لم يتأثر كثير حيث انخفض من 75% إلى 54%. يمكن أن يفسر انخفاض نسبة التحلل الضوئي بعدة عوامل، بما في ذلك:

. تأثير المركبات الكيميائية: قد تؤدي المواد المستخدمة مثل الأيزوبروبانول و disodium

ethylenediaminetetraacetic acid إلى تغيير في الظروف الكيميائية للتفاعل الضوئي، مما يؤدي إلى تقليل كفاءته.



a



b

الشكل 39: (a) مخططات الامتصاص للأشعة فوق

البنفسجية - المرئية ومخططات Tauc لجسيمات ZnO

(b) تساوي درجة الحرارة الامتزاز وتوزيع حجم المسام.

قد يؤدي وجود الثقوب المولدة ضوئياً على سطح ZnO nanorods إلى تشتيت الضوء أو تقليل التفاعلات الضوئية الفعالة، مما ينتج عنه انخفاض في كفاءة التحلل الضوئي. التفاعلات الكيميائية الجانبية: قد تتسبب التفاعلات الكيميائية الجانبية، مثل تكوين المركبات الفعالة أو غير الفعالة، في تقليل كفاءة التحلل الضوئي. قد يؤدي تغيير درجة الحرارة أو الضغط إلى تغيير في سرعة التفاعلات الكيميائية، مما يؤدي بدوره إلى تأثير على كفاءة التحلل

الضوئي. [13]

III-4- أكسيد النحاس CuO :

يعد أكسيد النحاس واحدًا من المواد ذات الأهمية الكبيرة في مجال الكيمياء والفيزياء، حيث يتم تحضيره بواسطة عدة طرق مختلفة، سنستكشف ثلاثة طرق لتحضير أكسيد النحاس، و استخدامه في التحفيز الضوئي ودوره في هذا المجال المثير للاهتمام.

الدراسة الأولى :

-اجرت العالمة shazia وفريق بحثها سنة 2024 دراسة التوليف الأخضر للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس باستخدام مستخلص الياسمن العربي: تحسين الشروط والتحلل الضوئي لصبغة ازرق الميثيلين.

تم تحضير المستخلص النبات بجمع أوراق نبات الياسمن العربي، ثم غسلها وتجفيفها في الشمس ثم طحنها إلى مسحوق ناعم. تم تسخين 10g من مسحوق الأوراق في 100 ml من الماء المقطر و تسخين الخليط عند 80°C مع التحريك المستمر لمدة 15 دقيقة. ثم تبريد المستخلص وترشيحه. ثم تم تخزينه في درجة حرارة 4°C لاستخدامه لاحقاً. ثم تم إعداد محلول من CuSO_4 بتركيز (5.4M) ، و خلط 20 ml من محلول ملح النحاس مع 80 ml من محلول المستخلص النباتي في دورق التفاعل (يتم تشغيل الهواء في الدورق لتوفير الأكسجين) . بعد التفاعل، تغير لون المحلول إلى اللون البني الغامق مما يشير إلى تكوين جسيمات أكسيد النحاس. ثم تم ترشيح المحلول الناتج وتجفيفه تحت درجة حرارة 60°C للحصول على جسيمات أكسيد النحاس النانوية CuO NPs .

-تمت دراسة عدة عوامل التي تؤثر على تخليق CuO NPs ، بما في ذلك تركيز الملح، الرقم الهيدروجيني (pH)، درجة الحرارة، وزمن التفاعل. وذلك من خلال تغيير تركيز الملح، ومستويات الرقم الهيدروجيني pH، ودرجة الحرارة، ووقت التفاعل لتحديد الشروط الأمثل لتحضير جسيمات النحاس النانوية .

- تم تغيير تركيز ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) من 0.1 إلى 2 M. مع تثبيت pH ثابت عند 8، درجة الحرارة عند 60°C ، ووقت التفاعل 30 دقيقة.

تم تعديل PH بين 2 و 8. مع تثبيت درجة الحرارة عند 60°C ، تركيز الملح عند 1M، ووقت التفاعل 30 دقيقة.

- تم تغيير درجة الحرارة من 30 إلى 90°C . تم تثبيت pH ثابت عند 8، تركيز الملح عند 1M، ووقت التفاعل 30 دقيقة.

-تم التحقيق في نطاق وقت التفاعل من 30 إلى 90 دقيقة. مع تثبيت درجة الحرارة عند 60°C درجة مئوية، تركيز الملح عند 1M، و pH ثابت عند 8.

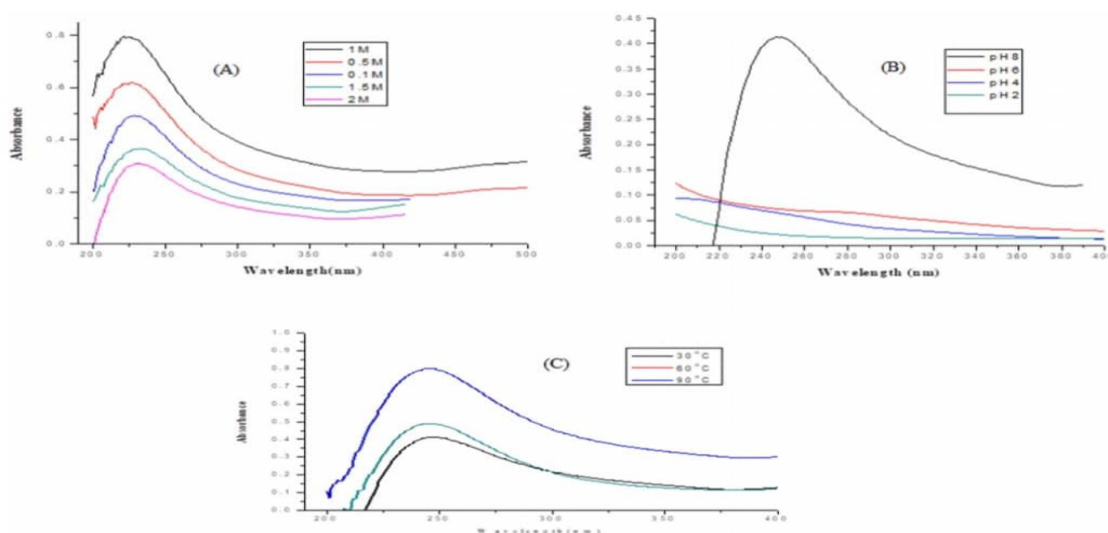
بعد كل تجربة، تم تحليل العينات لتقييم جودة وخصائص الجسيمات المتكونة. استنتج الباحثون الشروط الأمثل التي تؤدي إلى تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية بحجم وتوزيع متجانسين وذلك باستخدام الشروط التالية:

• تركيز الملح الأمثل: 1M أظهر هذا التركيز تحكماً جيداً في حجم وتوزيع جسيمات أكسيد النحاس النانوية.

• الرقم الهيدروجيني الأمثل: 6.5 كان الرقم الهيدروجيني هذا يساهم في تحسين ثبات وتوحيد جسيمات أكسيد النحاس النانوية.

• درجة الحرارة المثلى: 70°C أظهرت هذه الدرجة الحرارة أفضل النتائج فيما يتعلق بحجم ونشاط جسيمات أكسيد النحاس النانوية. الشكل (40)

• وقت التفاعل الأمثل: 60 دقيقة أدى هذا الوقت إلى تكوين جسيمات أكسيد النحاس النانوية بحجم وتوزيع متجانسين. حيث أدى زيادة الوقت التفاعل الى الحجم من 13.4 nm الى 15.7 nm وزيادة الطاقة، مما يؤثر الخواص البصرية للأكسيد.



الشكل (40): تأثير المتغيرات العملية على جسيمات أكسيد النحاس النانوية، (A) تأثير التراكيز، (B) تأثير الرقم الهيدروجيني، و (C) تأثير درجات الحرارة.

بعد تحضير جسيمات النحاس النانوية تم اجراء سلسلة من التحليلات المختلفة لتوصيفها وفحص خصائصها

تحليل XRD:

- تم تأكيد تكوين جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) باستخدام جهاز XRD مع إشعاع CuK α بطول موجي 0.15406nm .

- أظهر نمط حيود الأشعة السينية قمم حادة عند الزوايا 35.71° ، 38.93° ، 48.98° ، و 62.07° ، مما يشير إلى تكوين CuO NPs بتركيب أحادي الميل وبلوري.

- تم تحديد حجم الجسيمات باستخدام صيغة ديبي-شيرر (Debye-Scherrer) ووجد أنه 13.4nm .

. تحليل SEM و EDX

- تم استخدام تحليل الأشعة السينية المشتتة من الطاقة (EDX) للتحقق من التركيب الأولي لـ CuO NPs، أكد التحليل وجود عناصر النحاس (Cu) والأكسجين (O) بنسب 75.94% و 24.06% على التوالي وهذا يدل على نقاء الأكسيد المحضر. وظهور ذروة نطاق حيود قوية عند 1 kV وهو أمر نموذجي لامتماص النحاس.

- تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لفحص مورفولوجيا CuO NPs الخضراء. وجد أن متوسط حجم CuO NPs متوافق مع تحليل XRD. أظهرت CuO NPs أشكال غير منتظمة ومجموعة بسبب التفاعل بين الجزيئات الحيوية التي تغطي الجسيم الفردي.

- لتحديد المجموعات الوظيفية في مستخلص أوراق نباتية، بالإضافة إلى دراسة الدمج الفعال للمواد الكيميائية النباتية في تخليق CuO NPs تم إجراء تحليل FT-IR.

تحليل FT-IR لتحديد المجموعات الوظيفية في CuO NPs

- 2718.11 cm^{-1} : اهتزاز C-H.

- 1024.72 cm^{-1} : اهتزازات C-N و C-C في الأمينات الأولية.

- 831.71 cm^{-1} : اهتزازات C-C في مجموعة الألكيل.

- 2354.86 cm^{-1} : اهتزاز $\text{C}\equiv\text{C}$ في الألكاين، مشيراً إلى وجود جزيئات دهنية.

- 491 cm^{-1} : اهتزاز المعدن والأكسجين، مؤكداً تكوين CuO NPs، وجود مجموعات وظيفية متعددة يؤكد دمج المواد النباتية بنجاح.

- التحفيز الضوئي: تمت دراسة تأثير جرعة جسيمات النحاس ودرجة الحموضة pH وتركيز صبغة MB ووقت التفاعل على التحفيز الضوئي.

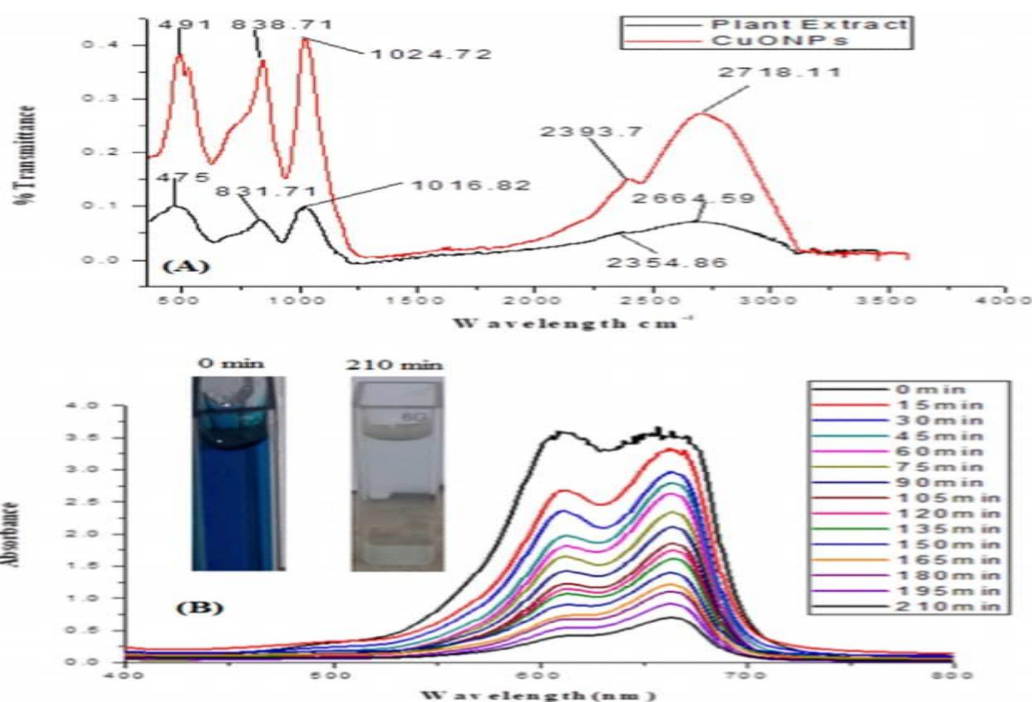
تأثير درجة الحموضة (pH)

- تم اختبار تحلل الصبغة عبر تغيير درجة الحموضة من 2 إلى 12 باستخدام 50mg من جسيمات CuO النانوية و MB بتركيز (20ppm).
- النتائج: كفاءة التحلل كانت 52.63% عند pH 2، 61.1% عند pH 4، 69.51% عند pH 6، و 79.82% عند pH 8، 43% عند pH 12، انخفضت الكفاءة بسبب التنافس بين الأيونات الزائدة والصبغة على سطح الجسيمات.
- التفسير: درجة الحموضة تؤثر بشكل كبير على كفاءة تحلل الصبغة. في البيئات القلوية (Ph= 8)، يصبح سطح جسيمات CuO النانوية مشحوناً بشحنة سالبة، مما يعزز جذب الصبغة الكاتيونية وتشكيل الأنواع التفاعلية اللازمة لتحلل الصبغة. عند pH 12، تنخفض الكفاءة بسبب تواجد الأيونات الزائدة التي تتنافس مع الصبغة على الامتصاص على سطح الجسيمات. في البيئات الحمضية، قلة التجاذب الكهربائي بين الجسيمات والصبغة تقلل من كفاءة التحلل.
- تأثير جرعة جسيمات CuO النانوية:
- تم تعديل كمية جسيمات CuO Nps على MB تم إضافة كميات مختلفة (10، 20، 30، 40، 50 mg).
- النتائج: 11.62%، 30.15%، 45.87%، 65.43%، 80.67% على التوالي. زيادة كمية الجسيمات أدت إلى تحسين كفاءة تحلل الصبغة من ، نتيجة زيادة المواقع الفعالة على سطح الجسيمات.
- تفسير: زيادة كمية الجسيمات النانوية تؤدي إلى زيادة عدد المواقع الفعالة المتاحة على السطح، مما يسهل امتصاص المزيد من جزيئات الصبغة وتشكيل المزيد من الأنواع التفاعلية الضرورية لتحلل الصبغة. هذا يفسر لماذا تزيد كفاءة التحلل مع زيادة الجرعة من 10mg إلى 50mg .
- تأثير تركيز صبغة MB الابتدائي:
- الإجراءات: تم تغيير تركيز الصبغة من (10 الى 50 ppm).
- النتائج: زيادة تركيز صبغة MB أدت إلى انخفاض كفاءة التحلل بسبب حجب الضوء الساقط على سطح الجسيمات.
- التفسير: عند زيادة تركيز الصبغة، تصبح الصبغة كثيفة وتحجب الضوء الساقط، مما يقلل من وصول الضوء إلى سطح الجسيمات ويعيق تفاعلها. بالإضافة إلى ذلك، ارتفاع تركيز الصبغة يعني تنافساً أكبر على المواقع الفعالة، مما يقلل من تكوين الأنواع التفاعلية ويقلل من كفاءة التحلل.
- تأثير زمن التفاعل
- تمت مراقبة تحلل الصبغة على فترات زمنية تصل إلى 210 دقيقة.

- النتائج: تحلل الصبغة وصل إلى 47.21% في أول 15 دقيقة وارتفع تدريجياً إلى 97.67% بعد 210 دقيقة. الزيادة السريعة الأولية تعزى إلى الامتصاص الفوري للصبغة على سطح الجسيمات.

- التفسير: مع مرور الوقت، تزداد فرصة جزيئات الصبغة للامتصاص على سطح الجسيمات والتفاعل مع الأنواع التفاعلية. التحلل السريع في البداية يعزى إلى الامتصاص الفوري للصبغة على سطح الجسيمات. مع استمرار التفاعل، تزداد نسبة التحلل تدريجياً حتى تصل إلى ذروتها عند 210 دقيقة

- تم دراسة قابلية إعادة استخدام جسيمات أكسيد النحاس بعد ست دورات من التحفيز الضوئي لتحلل صبغة MB. أظهرت النتائج انخفاضاً تدريجياً في كفاءة التحلل مع كل دورة جديدة، حيث انخفض التدهور من 97.67% في الدورة الأولى إلى 98.9% في الدورة السادسة. يرجع الهبوط في النشاط التحفيزي إلى تراكم الصبغة في المواقع النشطة على سطح المحفز. توفر هذه النتائج دعماً لفائدة استخدام المحفزات القابلة لإعادة الاستخدام في عمليات التحفيز الضوئي من حيث الاستدامة البيئية والاقتصادية.



الشكل (41): (A) تحليل FTIR لجسيمات CuO Nps. (B) الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة أزرق الميثيلين قبل وبعد المعالجة حتى 120 دقيقة. [14]

الدراسة الثانية :

- قامت العالمة purnachander Rao وفريق بحثه سنة 2015 بدراسة تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية بمساعدة المواد الفعالة سطحياً لتحفيز التحلل الضوئي للميثيلين الأزرق تحت الضوء المرئي . بطريقة الترسيب .

- حل 2 g من $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ بتركيز 0.117 ml في 100 ml من الماء المقطر. و إضافة حوالي 600g من مادة السطح الفعالة (SDS أو CTAB) مع التحريك لتشكيل محلول متجانس. ثم تم إضافة 50 ml من (NaOH) بتركيز 2 mol إلى المحلول لتكوين راسب أزرق مع التحريك المستمر لمدة ساعة لتكوين راسب لونه أسود. تم فصل الرواسب بواسطة الطرد المركزي، ثم غسل الجسيمات عدة مرات بـ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ والماء المقطر، وتجفيفها لمدة 4 ساعات عند درجة 80°C . من أجل المقارنة تم تحضير جسيمات النانوية لنحاس بدون المواد الفعالة سطحياً، باستخدام نفس الاجراء. بعد تحضير الاكسيد تم اجراء سلسلة من التحليلات المختلفة لتوصيفها وفحص خصائصها

-تم تحليل الطور البلوري للجسيمات CuO النانوية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD). أنماط XRD لجسيمات CuO المصنعة باستخدام CTAB، SDS وبدون المواد الفعالة سطحياً ، أكدت تكوين CuO في مرحلة أحادية الميل ،تم رصد قمم الحيود عند القيم التالية:

(32.5° ، 35.6° ، 38.8° ، ...)، هذه القيم تتوافق مع المستويات البلورية للمرحلة أحادية الميل لـ CuO : (110)، (002)، (111)، (112) ، ... على التوالي .

لم يتم ملاحظة أي قمم اخرى، مما يشير إلى أن الجسيمات الناتجة هي في الغالب CuO .

- متوسط حجم الجسيمات كان 15.02nm عند استخدام SDS .

- 17.84 nm عند استخدام CTAB .

- 10.41 nm بدون المواد الفعالة سطحياً .

- التحليل بواسطة SEM وEDAX

أظهرت صور SEM:

- مع CTAB: أظهرت الجسيمات شكلاً يشبه الأزهار المكسورة.

- مع SDS: أظهرت الجسيمات شكلاً شبيهاً باللوحات.

- بدون الفاعل بالسطح: أظهرت الجسيمات تكتلات كثيفة نسبياً وشكلاً مشوهاً.

• أظهر التحليل الكمي بواسطة EDAX أن نسب العناصر Cu و O في العينة المحضرة مكونة من جزيئات نانوية أحادية الميل من أكسيد النحاس (CuO).

تم حساب طاقة فجوة النطاق

- بدون الفاعل بالسطح : (1.15 v)

- باستخدام CTAB:(1.21 v)

- باستخدام SDS:(1.27 v)

- الجسيمات النانوية المحضرة باستخدام SDS أظهرت أقوى امتصاصية، نظرًا لجوانبها البلورية النشطة وانعكاس الضوء الأقل.

-الجسيمات النانوية المحضرة باستخدام CTAB أظهرت امتصاصية متوسطة.

-الجسيمات النانوية المحضرة بدون الفاعل بالسطح أظهرت أضعف امتصاصية، بسبب الجوانب غير النشطة التي تعكس معظم الإشعاعات الواردة.

التحفيز الضوئي :

تمت دراسة قدرة جسيمات من أكسيد النحاس على تحلل الميثيلين الأزرق في محلول مائي باستخدام الإشعاع المرئي.

- تم تحضير 100ml محلول MB بتركيز 10mg/L، ثم أُضيفت إليه 20 mg من جسيمات من CuO. بعد التحريك وتحقيق التوازن بين صبغة MB وسطح المحفز، تم تعريض المحلول للإشعاع المرئي. تمت المقارنة بين ثلاثة أنواع مختلفة من جزيئات أكسيد النحاس. أظهرت النتائج أن النسبة المئوية لتحلل صبغة MB تختلف بحسب طريقة تحضير الجزيئات، حيث كانت النسبة أعلى للجزيئات المحضرة باستخدام SDS (52%) مقارنة بالجزيئات المحضرة باستخدام CTAB (43%) والجزيئات المحضرة بدون مادة خافضة للتوتر السطحي (27%).

وُفسر ذلك ب:

-تأثير المواد الخافضة للتوتر السطحي:

- (SDS) يحسن تشتت الجسيمات النانوية ويمنع تكتلها، مما يزيد من مساحة السطح الفعالة للتفاعل وبالتالي يزيد من نسبة التحلل.

- (CTAB) : هو مادة خافضة للتوتر السطحي لكنها أقل فعالية من SDS في تحسين خصائص السطح، مما يؤدي إلى فعالية تحلل أقل.

_ بدون مواد خافضة للتوتر تتكتل الجسيمات النانوية، مما يقلل من المساحة السطحية المتاحة للتفاعل ويقلل من كفاءة التحلل.

- التوازن الجيد بين MB وسطح المحفز ضروري لتحسين التفاعل. أي تفاوت في هذا التوازن يمكن أن يقلل من كفاءة التحلل. [15]

الدراسة الثالثة:

قام العالم زيباري وفريق بحثه سنة 2021 بدراسة التصنيع المستدام والخصائص البصرية والأداء السريع لجسيمات النحاس النانوية ذات الهندسة الحيوية في إزالة صبغة أزرق المثلين السامة في وسط مائي، بتقنية التوليف الأخضر. تم تحضير مستخلص أوراق نبات (MSLE) من خلال جمع أوراق النبات وغسلها في الماء المقطر لمدة 5 دقائق، ثم تجفيفها في ضوء الشمس لمدة 24 ساعة. ثم تم سحق الأوراق الجافة (10g) في الهاون حتى الحصول على مسحوق ناعم. إذابة المسحوق في 100 ml من الماء المقطر في دورق مخروطي 250 ml. تسخين المحلول عند 60°C درجة مئوية لمدة ساعة واحدة. ترشيح المحلول بواسطة ورق ترشيح ثلاث مرات لإزالة الكسور غير القابلة للذوبان والجزئيات الكبيرة، مما يؤدي إلى الحصول على محلول ذو لون بني طفيف من MSLE. تخزين محلول ترشيح MSLE في الثلاجة عند درجة حرارة 2°C درجة مئوية للاستخدام في التجربة التالية كعامل اختزال وتغطية وتثبيت لتصنيع جسيمات النحاس النانوية.

فيما يلي خطوات تصنيع جسيمات النحاس النانوية (MCu NPs): بعد تحضير الاكسيد تم اجراء سلسلة من التحليلات المختلفة لتوصيفها وفحص خصائصها

. خلط 25ml من المحلول اللامائي $CuSO_4$ (0.1M) مع 75 ml من MSLE في دورق مخروطي سعة 250 ml. التحريك لمدة ساعتين وملاحظة تشكل محلول أخضر، مما يشير إلى تكوين MCu NPs. وضع المحلول في جهاز الطرد المركزي وتشغيله عند سرعة 4000 دورة في الدقيقة لمدة 5 دقائق، مما أدى إلى ترسيب الجسيمات النانوية في قاع الأنبوب. جمع الراسب وغسله عدة مرات بالماء المقطر، ثم تركه ليجف لمدة أكثر من 24 ساعة. تخزين الفائض من المحلول الأخضر الذي تم الحصول عليه في درجة حرارة الغرفة لفترات زمنية مختلفة لدراسة استقرار الجسيمات النانوية. نتائج التخصيص:

تم تحليل MCu NPs باستخدام تحليل XPs، وأظهرت النتائج قماً إلكترونية ممتازة للنحاس مع فجوة بين Cu $2p_{3/2}$ و $2p_{1/2}$ تتماشى مع القيم القياسية. كما أظهرت النتائج وجود غلاف ثلاثي الأبعاد مفتوح يتوافق مع حالة +Cu في MCu NPs، مع عدم وجود شوائب معدنية، مما يشير إلى ل MCu NPs نقي.

-تم دراسة الأشعة فوق البنفسجية لمحلول MSLE البني وMCu NPs الخضراء، حيث كشفت النتائج عن نطاق امتصاص واسع لمحلول MSLE عند 287 nm ، بينما أظهرت MCu NPs نطاقين عند 340nm و 535 nm على التوالي. يعود النطاق عند 340 nm إلى الفلافونويدات في MSLE، بينما النطاق عند 535 nm يرجع إلى البلازمون السطحي. تشير هذه النتائج إلى وجود طاقة فجوة نطاقية جيدة وتصنيع جسيمات نانوية ذات أحجام مستقرة.

-تم تحليل حيود الأشعة السينية لـ MCu NPs، وأظهرت النتائج بنية بلورية مكعبة مركزية على الوجه (fccs)، متطابقة مع البيانات القياسية JCPDS (رقم 1548-48). لم يتم ملاحظة أي قمم شوائب أخرى في طيف XRD، مما يشير إلى نقاء عالي لـ MCu NPs. تم حساب متوسط حجم البلورات باستخدام صيغة Debye-Scherrer، وأظهرت النتائج أن حجم البلورات يتراوح بين 17nm و 25 nm.

تم استخدام تحليل FESEM و HR-TEM للتحقق من بنية الـ MCu NPs، حيث أظهرت صور FE-SEM تشكيل MCu NPs بأحجام دقيقة تتراوح بين 27-31 nm، مع تشكلها على شكل تكتلات كروية ناتجة عن الطبيعة الزيتية لمستخلص MSL. كما أظهر تحليل EDS تركيبات عناصر ممتازة للكربون والنحاس والأكسجين، مع عدم ظهور عناصر أخرى مما يشير إلى نقاء المستحضر الحيوي. وأظهرت صور HR-TEM تكوين بلورات نانوية كروية مكنتلة وموحدة بأحجام تتراوح بين 23 و 27 nm، مع توزيع حجم محسوب يتراوح بين 22 و 25nm. كما أظهرت SAED نقاطاً متقطعة في الدوائر متحدة المركز، مشيرة إلى الطبيعة البلورية لـ MCu NPs. تم استخدام تحليل DLS لتحديد الحجم والشحنة السطحية لـ MCu NPs. أظهر التحليل شحنة سالبة عالية 2525.2 - وحجم متوسط للجسيمات 45 nm. هذه النتائج تشير إلى قدرة الـ MCu NPs على امتصاص الأصباغ الملوثة. تم اختبار فعالية جسيمات النحاس النانوية في إزالة صبغة (MB) في محلول مائي. تم إضافة كمية 0.02g الجسيمات النانوية إلى 5g من MB تركيزه (10 و 8 PH)، تم تقليب الخليط مغناطيسياً في ضوء الغرفة. تم أخذ عينات من المحلول بشكل دوري وقياس امتصاصيته باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. هدفت التجربة إلى مقارنة تأثير وجود الجسيمات النانوية لنحاس على إزالة الصبغة مع وبدون الجسيمات النانوية. أظهرت النتائج أن جسيمات النحاس النانوية قادرة على إزالة الصبغة بشكل فعال في وجود الضوء، حيث وصلت نسبة إزالة اللون إلى حوالي 92.1%. تم مقارنة فعالية إزالة الصبغة باستخدام الجسيمات النانوية وبدونها، وأظهرت النتائج أنها أكثر فعالية مقارنة بالحالة التي لم يتم فيها استخدام الجسيمات النانوية. تعود فعالية الإزالة العالية إلى المساحة السطحية العالية والتركيبات الحيوية للجسيمات النانوية.

- تمت دراسة تأثير تركيز الصبغة الأولي وقيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول على عملية إزالة صبغة

.MB

- تأثير التركيز الأولي للصبغة:

- تم تحضير محاليل بتركيزات مختلفة من صبغة MB تتراوح بين (10 و20) mg/L.

- باستخدام كمية ثابتة من 0.02mg MCu NPs ، وُجد أن كفاءة الإزالة تكون عالية عند التركيزات المنخفضة وتقل مع زيادة التركيز الأولي. السبب هو امتلاء المواقع النشطة على سطح المادة الماصة.

-تأثير درجة الحموضة (pH):

- تم تحضير محاليل مختلفة من صبغة MB بمدى pH يتراوح بين 2 و12 .

- وُجد أن كفاءة الإزالة تزداد مع زيادة قيمة pH وتبلغ ذروتها عند pH= 7.5، ثم تقل تدريجياً مع زيادة القلوية. السبب هو الجذب الكهروستاتيكي بين جزيئات الصبغة الكاتيونية و سطح المادة الماصة الأنيوني. أظهرت النتائج أن كفاءة إزالة الصبغة كانت أفضل عند تركيز الصبغة المنخفض و pH7.5، بينما تناقصت كفاءة الإزالة مع زيادة تركيز الصبغة وارتفاع قيم القاعدية في المحلول. تمت دراسة إمكانية إعادة استخدام MCu NPs كمحفز لإزالة صبغة MB. أظهرت النتائج أنه يمكن استرداد MCu NPs بنجاح بعد الاستخدام الأول، ويمكن استخدامها مرة أخرى دون خسارة كبيرة في النشاط التحفيزي. هذا يشير إلى فعالية MCu NPs وقابليتها لإعادة الاستخدام بكفاءة عالية. [16]

الخلاصة :

من خلال نتائج الدراسات السابقة تبين أن كفاءة الاكاسيد المعدنية في عملية التحفيز الضوئي تختلف باختلاف

عدة نتائج منها:

• درجة الحموضة الوسط pH: تكون كفاءة الاكاسيد أعلى في الأوساط القاعدية. مثل الوسط الملائم لعمل CuONPs هو pH=8

• تركيز جرعة الاكاسيد: يعتبر تركيز جرعة الاكاسيد عامل مهم حيث تؤدي زيادة الجرعة إلى زيادة نسبة التحلل

• زمن التفاعل يعتبر وقت التفاعل مهم حيث كل ما زاد وقت التفاعل زادت نسبة التحلل الضوئي

• تركيز MB: زيادة كثافة MB تحجب الضوء الساقط مما يقلل وصول الضوء إلى سطح الجسيمات الاكاسيد ويعيق تفاعلها .

• بزيادة درجة حرارة تسخين TTIP 95 C° و درجة حرارة توليف 900 C° هي الاعلى مقارنة بدرجة حرارة TiO₂ الاخرى للمحفزات الضوئية. اي تعتبر درجة الحرارة عامل ايجابي في تحلل الملوثات .

• أفضل محفز من الاكسيد المدروسة في بحثنا من ناحية وقت التفاعل ونسبة التحلل مقارنة بالاكاسيد الأخرى هو أكسيد ZnO المحضر بطريقة التخليق الاخضر وصلت النسبة إلى 80% في 120 دقيقة، و ZnO بالحضر ب-L-arginie المضاف له بيروكسيد الهيدروجين حيث وصلت نسبة التحلل الضوئي إلى 100% خلال 70 دقيقة فقط وأسوأ محفز كان اكسيد الالومنيوم حيث لم تتجاوز نسبة تحلل MB فيه 40% على العموم كانت نتائج كل البحوث متقاربة فيما بينها من حيث شروط عمل المحفز ومن حيث كفاءته. نأمل في المستقبل قبل أن يتم إنجاز الدراسات عملياً وذلك لتأكيد النتائج التي تم استخلاصها في الأعمال العلمية المدروسة في بحثنا هذا.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة :

التلوث المائي يعتبر مشكلة بيئية خطيرة على جميع الكائنات الحية ، وجب علينا معالجتها بطرق متنوعة .

في هذا البحث قمنا بتقديم طريقة من بين العديد من طرق معالجته و هي بواسطة الاكسيد المعدنية حيث درسنا بعض منها و اثبتنا مدى فعاليتها في إزالة الملوثات العضوية من المياه .

نطمح مستقبلا ان نتمكن من اتمام هذا ال بحث ذلك بتحقيق هذه النظرية في الواقع العملي، والمساهمة بشكل عملي في دراسة التحفيز الضوئي لإكاسيد المعادن لإزالة الملوثات من المياه الملوثة، حتى نتمكن من معالجة هذه المشكلة لتخلص من هذه الملوثات وإزالتها ازالة تامة. وبذلك نكون قد ساهمنا في الحفاظ على البيئة.

قائمة المراجع

قائمة مراجع الجزء النظري :

- [1] لحرش رجاء، بريكي مباركة شريفة ، دراسة نظرية حول فعالية الحفز الضوئي لمركبات البولي أوكسوميتالات POMS ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات وعلوم المادة قسم الكيمياء ، مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء التخصص: كيمياء تحليلية ، صفحة 1 .
- [2] بن طبة ف.الزهراء ، حفوطة نعيمة، خويلدي زهيرة ، إزالة بعض الملوثات العضوية بتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات وعلوم المادة قسم الكيمياء ، مذكرة ماستر أكاديمي الجال : علوم المادة الفرع:الكيمياء التخصص :تلوث الكيميائي وتسيير المحيط ، صفحة 1 و 2 .
- [3] د. حميدة عيدان سلمان الفتلاوي وسن جبار حسين زويد ، التلوث المائي أنواعه ومصادره ، جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء ، 2022 .
- [4] العابد ابراهيم ، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية ، اطروحة شهادة دكتورا جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، كلية رياضيات و علوم المادة قسم الكيمياء ، صفحة 3 ، 4 ، 5 ، 7 ، سنة 2015 .
- [5] رميصاء بن حمزة.زينب بن سالم ،إزالة الملوثات العضوية من مياه الصرف الصحي باستخدام نبات Typha la tifolia بطريقة التدفق العمودي ،كلية الرياضيات وعلوم المادة قسم الكيمياء ،كيمياء تحليلية جامعة قاصدي مرباح.2022 ص 6.9 .
- [6] احمد فؤاد ، هالة إبراهيم عوض الله ، نبيل أحمد عبد الله ، مدحت طه محمد ، الأثار الاقتصادية لتدهور الصحة العامة الناجم عن تلوث المياه، دراسة حالة على محافظة الشرقية ، أطروحة دكتوراء ، معهد الدراسات و البحوث البيئية ، جامعة عيد شمس ، شركة شبه مصرية ، كلية التجارة جامعة عين شمس . ص: 302 ، المجلد الثاني والاربعون ، الجزء الثالث ، يونيو 2018 .
- [7]V. Balaram , Lorenzo Copia , U.Saravana Kumar , Jodie Miller , S. Chidambaram . Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management Geosystems and Geoenvironment . Volume 2, Issue 4, November 2023, 100210 .
- [8] L.B. Franklin, Wastewater Engineering: Treatment. Disposal and Reuse, McGraw Hill, Inc., New York, 1991.N.Nemerow and A. Dasgupta, Industrial and Hazardous Waste Treatment, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991 .
- [9] John Busayo Adeoye , Yie Hua Tan , Sie Yon Lau , Yee Yong Tan , Tung Chiong , Nabisab Mujawar Mubarak , Mohammad Khalid . Advanced oxidation and biological integrated processes for pharmaceutical wastewater treatment . Journal of Environmental Management Volume 353, 27 February 2024, 120170 .

[10] Mir Sayed Shah Danish, Arnab Bhattacharya, Diana Stepanova , Alexey Mikhaylov, Maria Luisa Grilli , Mahdi Khosravy , Tomonobu Senjyu ؛Metal Oxide Applications؛ 2020 .

[11] مزنر أميرة ،تحضير مسحوق أكسيد الزنك (M:cu.Ag) M_Zno بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي له،مذكرة ماستر ،جامعة محمد الصديق بن يحيى.جيجل،كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي ،2022،ص3.

[12] Evertt Baker,shaun Bonefas, BrittanyKyer ,christian Morneau ,Low Tempertiture Electroolysis of Mixed Metal Oxides ,worcester polytechnic Institute,p 6.

[13] C.N.R.Rao,kanish Biswas,Inorganic Materials syntheseis,India,john Wiley &sons ,2015,p17 .

[14]G.poillerat.Electrocatalyse sur oxydes metalliques,journal de physique III,volume 4,199104, p108. 9 .

[15]Omari Elies,synthèse,propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe_{1-x} MxO₃ (M:Cu,Zn,Co),thèse de doctorat, University Mohamed khider.biskra, Faculté des science Exact et science de La Nature et de La Vie,2021,29 .

[16]N Seman¹ , Z I Tarmizi ^{1*}, R R Ali¹ , S H M Taib¹ , M S N Salleh^{1,2}, J C Zhe¹ , S N A Mohamad Sukri¹.

[17]مناهل بابكر سليمان ،ايناس محمد صالح ، رقية حامد بشير ، دراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية(TiO₂) ، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا كلية العلوم قسم المختبرات العلمية – فيزيا ، 2016 ، صفحة 7 .

[18] Sarah Bouhadoun. Synth`ese de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Mat´eriaux. Universit´e Paris-Saclay, 2015. P110 .

[19] kerour.ahlem, synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique ,thèse de doctorat, University de Mentouri (constantine), Faculté de sciences Exactes,2018,p13.14.16.

[20]عزوزة أحلام،تحضير ودراسة وأفلام رقيق لأكسيد النحاس النقي (CuO) والمطعم بالستروننتيوم(sr)،مذكرة ماستر ،جامعة جيجل ،كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي .

،2022،ص14.15.16 .

- [21] S.Bergouge,Abd.Achouri,S.Benhamida,A.chelouche,Tailoring of physical properties and photo -Catalytic activity of nanostructures ZnO thin films: the role of cobalt doping,physica B: condensed Matter volume 674,2024,415586 .
- [22]م. فطيمي ،هاجر خرغي ،الدراسة النظرية لأنابيب النانوية لأكسيد الزنك ZnO ،مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،كلية الرياضيات وعلوم المادة ،2002.
- [23] M.caglar,S.ilican,Y.caglar,F.yakupha nogln,Electrical conductivity and optical properties of ZnO nan ostructured thin flim,Applied surface science ,Issue8,2009,4491-4496 .
- [24] H.slimi, Elabortion et caratérisation de couches mince co-dopées In, co,préparées par la pubérisatin cathodique , applications aux cellules photofoltiques, these de Doctorat, unifersité de sfaxe , physique, 2019 p:6 .
- [25] Syed Md hymayun Akhder ,fasi uddin. siddiqui,S,Ahmad , Dilawar.Husain; saoid:Naeem; Md.Tanwir.Alam, suttaunable synthesis of Zinc oxidusing terminallia temperture on properties and antuibacteri al efficacy,Nana-structures &Nano- Pbjects ,volume 38,2024 , 101158P 2.
- [26] فخر الدين علي صلوح ، إشراف : د.رفيع جبره ،تحضير مواد مركبة من بولمير PTFE –أكسيد الألمنيوم و توصيفها ،رسالة اعدت لنيل درجة الماجستير في علوم وهندسة المواد ، الجمهورية العربية السورية المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا ماجستير علوم و هندسة المواد ، 2021 ، ص: 37-38 .
- [27]م. هبة عزيز محمد، م. زينة اسامة جاسم، عنصر الألمنيوم Aluminium Element ، قسم الكيمياء، كلية التربية للبنات .

قائمة مراجع جزء العملي :

- [1] بن طبة ف. الزهراء ، حفوطة نعيمة ، خويلدي زهيرة ، إزالة بعض الملوثات العضوية بتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، كلية الرياضيات وعلوم المادة ، قسم الكيمياء ، مذكرة ماستر أكاديمي ، 2017 ، صفحة 15، 16 ، 17 .
- [2] Daikah.Samia,synthese, caractérisation et fonctionnisation de matériaux hybrides conducteurs oxydes métalliques ,These de Doctorat, Université Mutaapha stambouli, Faculté de sciences Exates,2019,p68.69.
- [3] H.slimi, Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In ,co,prépelées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, These de Doctorat, Université de Sfax ,Tunisie,faculte de sciences de Sfax,2019,p37.
- [4] wael Ben Mbarek, synthèse caractérisation et Application des alliages à base de Mn_X_Y(X=Al,Y=Fe,Co) et Ca_Al dans la dégradation d'un colorant azoïque "Black" Utilities dans l'industrie de textile,These de Doctorat , Université de Girone ,2016,p56 .
- [5] Vijaya Pandurang Dhawale, VaideiBalraj Khobragade, , Satish Damodar Kulkarni,Synthesis and Characterization of Aluminium Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles and its Application in Azodye Decolourisation ,International Journal of Environmental Chemistry,2018,p11.15.
- [6] Hanan Al-Hussein, Haile Ferjani, Opeyemi A. Oyo, Sichibi Makgato, Damian C. Onodio, Photodegradation of methyl orange using CuO/Al₂O₃ A nanocomposite obtained by microwave-assisted heat Decomposition route, Journal of Inorganic Chemistry Communications, 07/03/2024.
- [7] Thaís Martins Neves, Tuanny Santos Frantz, Evelyn Cindy Couto do Schenque, Marcos Alexandre Gelesky,Environmental Technology & Innovation Vanessa Bongalhardo Mortola,An investigation into an alternative photocatalyst based on CeO₂/Al₂O₃ in dye degradation, ,Federal University of Rio Grande, School of Chemistry and Food, 25/08/2017.
- [8] Synthesis of visible light active doped TiO₂ for the degradation of organic pollutants—methylene blue and glyphosate . Khalid Umar. Azmi Aris . Hilal Ahmad.Tabassum Parveen. Jafariah Jaafar. Zaiton Abdul Majid. A. Vijaya Bhaskar

-
- Reddy and Juhaizah Talib. Journal of Analytical Science and Technology (2016) 7:29 .
- [9] Mahmoud Samy, Mohamed Mossad , Hisham Kh. El-Etriby . Synthesized nano titanium for Methylene Blue removal under various operational conditions. Desalination and Water Treatment . 165 (2019) 374–381.
- [10] Sungmin Chin, Eunseuk Park, Minsu Kim, Jongsoo Jurng . Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process . Powder Technology 201 (2010) 171–176 .
- [11] abd.rahman.Almehizia,Med.A.Al-Omar,A.M.Neglah,M.A.Bhat,N.s.AI shakliah, Facile synthesis and characterization of ZnO nanoprticles for studying their biological activities and photocatalytic degradation properties toward Methylene Blue dye,Alexandria Engineering Journal,2012.
- [12] s.med.tabrizi,H.Moghaddas,B.Elahi, m.darroudi,V.Javanbakht,Geen synthesis of hexagonal_shaped Zinc oxide nano sheets using mucilage form flaxseed for removal of Methylene Blue form aqueous solution, Journal of Moleculer liquid,2019 .
- [13] M.G.Ghoniem,S.A.Talab, a.k.modwi,K.K.Taha, Exploration of Methylene Blue Degradation Over ZnO Nanorods Mechanism usingscavenging Reagents ,Oriental Journal of chemistry,2021pg609-618 .
- [14] Sh.Nouren ,I.BiBi,A.Kauser, m.slutan,Haq.N.Bhatti,Y.Safa,Green, synthesis of Cuo nanoparticules using Jasmin sambac extract conditions optimization and poto catalytic degradation of Methylene Blue dye, Journal of King soud university - science,2024,p1.8
- [15] M.Purnachander Rao,S.Anandan,S.Suresh,Abd.M.Asiri,Jeery j.wu, Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide Nanoparticules of photocatalytic Degradation of Methylene Blue in The Presence of Visible light, American Scientific Publishers,2015,p250-254.
- [16] S.Y.Sh.Zeebaree,A.Y.Sh.Zeebareer,O.I.H.Zebari,Ali.Y.Sh.Zebari,sustain able fabrication, optical properties and repaid performance of bio-engineered copper nanoparticules in removal of toxic Methylene Blue dye in and sustainable chemistry ,2012.

ملخص :

المخلص

تعتبر معالجة المياه الملوثة تحديًا بيئيًا رئيسيًا ويعد التحفيز الضوئي أحد الطرق الواعدة لتفكيك الملوثات العضوية في المياه. في هذه الدراسة النظرية سلطنا الضوء على أهمية التحفيز الضوئي باستخدام أكاسيد المعادن (Al_2O_3 ، ZnO ، CuO ، TiO_2) لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه، قدمنا لمحة عن التلوث المياه وطرق معالجتها ثم تطرقنا إلى الخصائص الأساسية لأكاسيد المعادن وأهم طرق تحضيرها، واستعرضنا أهم الأبحاث العلمية في مجال التحفيز الضوئي وتحليل فعالية أكاسيد المعادن المختلفة. تشير النتائج إلى أن أكاسيد المعادن فعالة في التحفيز الضوئي بفضل خصائصها الفريدة مثل التركيب البلوري، حجم الجسيمات، والطاقة النطاق حيث بلغت نسبة التحلل إلى 100% في 70 دقيقة. توفر أكاسيد المعادن إمكانيات واعدة، لكنها تتطلب تحسينات في الخصائص الهيكلية والكيميائية.

الكلمات المفتاحية: التحلل الضوئي، التلوث المياه، معالجة المياه، أكاسيد المعادن، أزرق الميثيلين.

Abstract

Treatment of polluted water is a major environmental challenge and photocatalysis is one of the promising methods for degrading organic pollutants in water. In this theoretical study, we highlighted the importance of photocatalysis using metal oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , CuO , ZnO) for removing methylene blue dye from water. We provided an overview of water pollution and its treatment methods, then we addressed the basic properties of metal oxides and the most important methods for their preparation. We reviewed the most important scientific research in the field of photocatalysis and analyzed the effectiveness of different metal oxides. The results indicate that metal oxides are effective in photocatalysis due to their unique properties such as crystal structure, particle size, and energy range, as the decomposition rate reached 100% in 70 minutes. Metal oxides offer promising potential, but they require improvements in structural and chemical properties.

Keywords: Photodegradation, water pollution, water treatment, metal oxides, methylene blue.

Resumé

La dépollution des eaux polluées constitue un défi environnemental majeur et la photocatalyse est l'une des méthodes prometteuses pour dégrader les polluants organiques présents dans l'eau. Dans cette étude théorique, nous avons mis en évidence l'importance de la photocatalyse utilisant des oxydes métalliques (Al_2O_3 , TiO_2 , CuO , ZnO) pour éliminer le colorant bleu de méthylène de l'eau. Nous avons fait un tour d'horizon de la pollution de l'eau et des méthodes de traitement, puis nous avons abordé les bases, propriétés des oxydes métalliques et les méthodes les plus importantes pour leur préparation, et nous avons passé en revue les recherches scientifiques les plus importantes dans le domaine de la photocatalyse et de l'analyse de l'efficacité de divers oxydes métalliques. Les résultats indiquent que les oxydes métalliques sont efficaces en photocatalyse grâce à leurs propriétés uniques telles que la structure cristalline, la taille des particules et la plage d'énergie, où le taux de décomposition atteint 100 % en 70 minutes. Les oxydes métalliques offrent des possibilités prometteuses, mais nécessitent des améliorations de leurs propriétés structurelles et chimiques .

les mots clés :

Photolyse, pollution de l'eau, traitement de l'eau, oxydes métalliques, bleu de méthylène.