



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص اوكسيد الاسبينيل
متراكب نانوي جديد ودراسة فعاليته التحفيزية في ازالة
بعض الاصبغ السامة

رسالة مقدمة

إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير
في العلوم / الكيمياء
من قبل الطالب

حسين تركي هلال عبيد

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة بابل

٢٠١٩

بإشراف

أ.م.د انغام غانم هادي

20٢٣ م

٥١٤٤٥

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿ وَلَمَّا بَلَغَ أَشُدَّهُ وَاسْتَوَىٰ آتَيْنَاهُ حُكْمًا وَعِلْمًا وَكَذَٰلِكَ

نَجْزِي الْمُحْسِنِينَ ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة القصص - آية (١٤)

إقرار المشرف

أشهد أنّ إعداد الرسالة (تحضير وتشخيص اوكسيد الاسبينل متراكب نانوي جديد ودراسة فعاليته التحفيزية في ازالة بعض الاصباغ السامة) قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء/ كلية العلوم / جامعة بابل / وهي جزء من متطلبات درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

الاسم :- أ.م. د أنغام غانم هادي

المرتبة العلمية :- أستاذ مساعد

العنوان :- كلية العلوم- جامعة بابل

التوقيع :-

التاريخ :- / / ٢٠٢٣

توصية رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

الاسم : د. عباس جاسم عطية

المرتبة العلمية :- أستاذ

العنوان :- كلية العلوم- جامعة بابل

التوقيع :-

التاريخ :- / / ٢٠٢٣

Summary :

The study included the preparation of the catalyst (CuMn_2O_4) without the support, and also its preparation loaded on the catalyst consisting of magnesium oxide (MgO) prepared at the ratio of 20%: 40%: 40%: for the oxides of copper, manganese, and the catalyst, respectively, and studying the effect of the sources of raw materials used in Preparation of the catalyst and support material to obtain the aforementioned crystalline structure (Normal / Spinel) by co-precipitation method at an acidic $\text{pH} = 9$, using the precipitating agent sodium carbonate at temperatures 500 and 600 °C for four hours. The prepared catalysts were identified by diffraction techniques. X-rays (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and magnetic sensitivity measurements were made, and some characteristics were identified, such as crystal size rate, grain size rate, and topography. Nanoparticles and the percentage of the basic constituent elements of the catalyst, spectroscopic studies of the catalyst showed that the best preparation temperature is 500 °C. All catalysts prepared with the mentioned temperatures were used in adsorption separately and Photocatalytic degradation separately to remove the dye Indigo carmine from the polluted wastewater with regard to the agent The aide prepared without the catalyst gave the highest efficiency in the removal rate of 96.3% during adsorption and 98.2% during Photocatalytic degradation using a high weight (0.125) g and a time of 60 minutes. With regard to the catalyst prepared on magnesium oxide, this catalyst gave the best effectiveness in removing the dye Indigo carmine amounted to 94.7% during adsorption and 97.5% during Photocatalytic degradation using a small weight (0.05) g and a time of 30 minutes. It was found from this study that the best technique in the color removal of the mentioned dye

was through Photocatalytic degradation , which gave the best efficiency of adsorption, using the catalyst loaded on the support prepared at 500°C.

**Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Babylon
Collage of Science
Department of Chemistry**



Synthesis and Characterization of nanocomposite Spinel oxide and Study of its Catalytical activity in Removal of some toxic dyes

A Thesis

Submitted to the Council of College of Science

University of Babylon

In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

Of Master of Science / Chemistry

By

Hussein Turkey Hilal Obaid

B.Sc. Babylon University

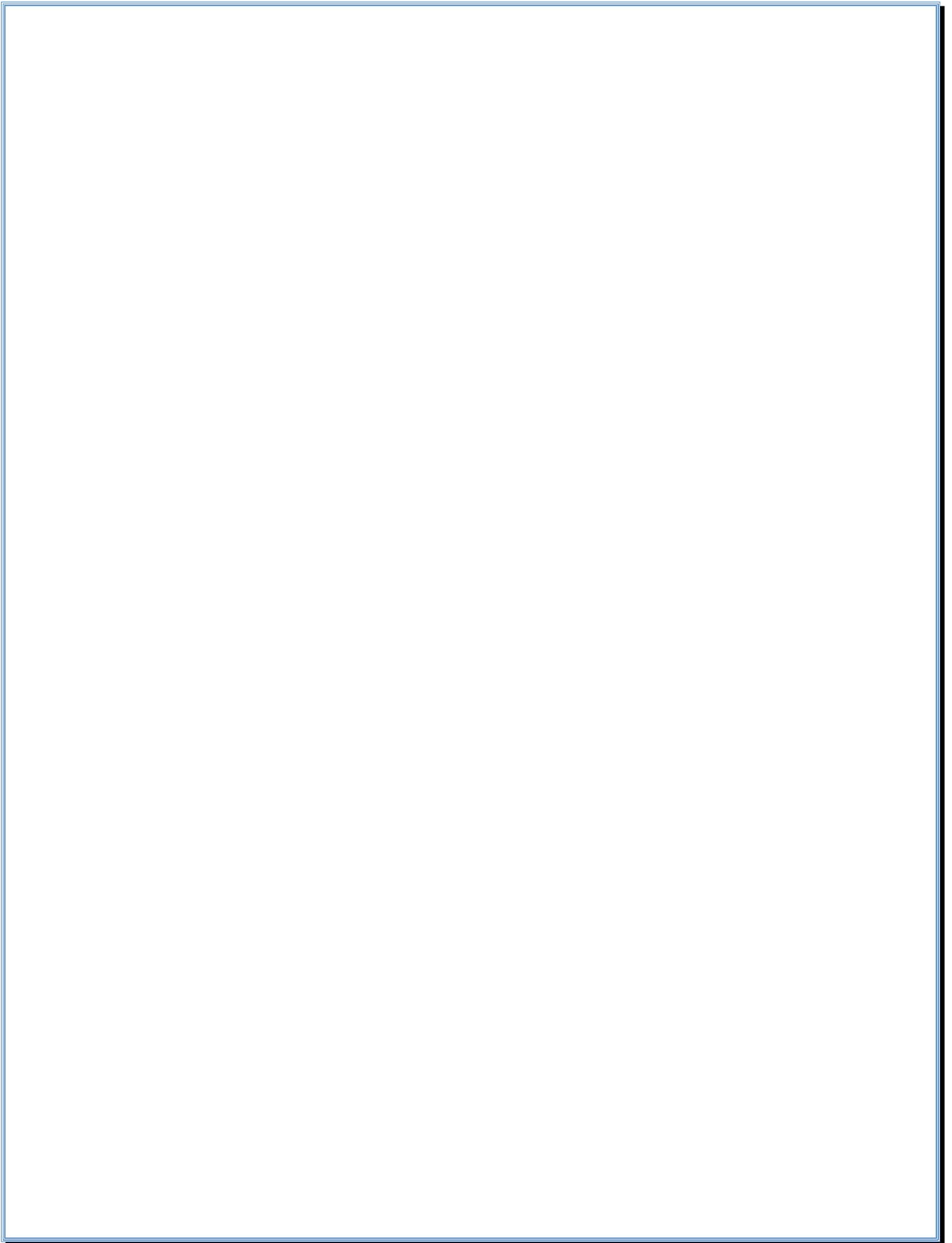
2019

Supervised by

Ass. Prof. Dr. Angham Ghanem Hadi

1445 A.H

2023 A.D



الأهداء

إلى.....



مدينة العلم الذي بلغ الرسالة وأدى الأمانة.. السراج المنير.. رحمة رب العالمين.....نبينا محمد عليه وعلى آل بيته أفضل الصلاة وأتم التسليم

إلى الذي بحزمه علمني الصبر وبحنانه أعجزني الشكر مثلي الأسمى في البشر صاحب السيرة العطرة والفكر المستنير فلقد كان له الفضل الاول في بلوغي التعليم العالي هو صديقي قبل ان يكون ابي (والدي الحبيب) ، اطال الله في عمره

إلى من وضعتني على طريق الحياة ، ورعتني حتى صرت كبيرا كان دعاؤها سر نجاحي (أمي الغالية) حفظها الله

إلى من كان لهم بالغ الاثر في الكثير من العقبات والصعاب وسندي في الحياة (اخوتي واخواتي)

إلى من كانت معي أحساساً و يقيناً الى رفيقة دربي وصديق الايام جميعا بحلوها ومرها (زوجتي وحبيبتي)

إلى كل من علمني حرفاً فمكني عبداً الذين حملوا أقدم رسالة في الحياة

أساتذتي الأفاضل

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي قبل الخلق والأحياء ، ويبقى بعد الفناء ، العليم الذي لا ينسى
أبدًا ذكره ولا يحرمه الشكر ، ولا ينقطع رجاء طالبه أبدًا . وصلى الله على
خير خلقه محمد وعلى آله الطيبين الكرام

واما بعد....

في ختام كتابة هذه الرسالة يسعدني أن أعبر عن خالص امتناني لأستاذي
الموقر الأستاذ صالح هادي كاظم لاقتراح موضوع البحث .
أود أن أعبر عن امتناني وتقديري للمشرفة المحترمة الاستاذة الدكتورة .
أنغام غانم هادي لتزويدي بالإرشاد الأكاديمي المستمر ورعايتها الحقيقية
والدعم الصادق . جزاها الله خيرًا ، وأدعو لها بالتوفيق
والعافية

خالص شكري وتقديري إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وإلى
رئاسة قسم الكيمياء متمثلة بالأستاذ الدكتور عباس جاسم عطية وإلى
الأستاذ الدكتور سعدون عبدالله عودة لما قدموه لي من نصائح وتوجيهات
والى أساتذتي وزملائي من طلبة الدراسات العليا واطم بالذكر حسام
عادل وحسين ساير و أم حسين عبد الكاظم لما قدموه لي من مساعدة
ومساندة في انجاز البحث.

الخلاصة:

تضمنت الدراسة تحضير العامل المساعد (CuMn_2O_4) بدون المادة الساندة وايضا تحضيره محمل على المادة الساندة المتكوّنة من أكسيد المغنسيوم (MgO) المحضر بالنسبة 20% : 40% : 40% : لأكاسيد النحاس و المنغنيز والساند على التوالي، ودراسة تأثير مصادر المواد الأولية المستخدمة في تحضير العامل المساعد والمادة الساندة في الحصول على التركيب البلوري المذكور نوع (Normal / Spinel) بطريقة الترسيب المشترك عند دالة حامضية (pH= 9) باستخدام العامل المرسب كاربونات الصوديوم في درجات حرارية 500 و 600 °م لمدة اربعة ساعات ، شُخصت العوامل المساعدة المحضرة بتقنيات حيود الاشعة السينية (XRD) ، طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، مجهر الالكتروني الماسح (SEM) ، مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)، وتم إجراء قياسات الحساسية المغناطيسية ، وُحددت بعض الصفات المتمثلة بمعدل الحجم البلوري و المعدل الحجم الحبيبي وصورة التضاريس النانوية ونسبة العناصر المكونة الاساسية للعامل المساعد ، بينت الدراسات الطيفية للعامل المساعد أن أفضل درجة حرارة تحضير هي 500 °م تم استخدام جميع العوامل المساعدة المحضرة بالدرجات الحرارية المذكورة في الامتزاز على حدة والتكسير الضوئي على حدة لإزالة صبغة Indigo carmine من المياه الملوثة العادمة وفيما يخص العامل المساعد المحضر بدون المادة الساندة اذ اعطى أعلى فعالية في نسبة الازالة بلغت 96.3% خلال الامتزاز و 98.2% خلال التكسير الضوئي باستخدام وزن عالي (0.125)غم وزمن 60 دقيقة . وفيما يخص العامل المساعد المحضر على أكسيد المغنسيوم ، إذ أعطى هذا العامل المساعد افضل فعالية في إزالة صبغة Indigo carmine بلغت 94.7% خلال الامتزاز و 97.5% خلال

التكسير الضوئي باستخدام وزن قليل (0.05)غم وزمن 30 دقيقة . وتبين من هذه الدراسة أن افضل تقنية في الإزالة اللونية للصبغة المذكورة من خلال التكسير الضوئي الذي أعطى افضل كفاءة من الامتزاز ، باستخدام العامل المساعد المحمل على المادة الساندة المحضر بدرجة 500 م° .

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
أ	الاهداء	
ب	شكر وتقدير	
ج-د	الخلاصة	
هـ - و - ز	قائمة المحتويات	
ح	قائمة الجداول	
ط - ي	قائمة الاشكال	
	الفصل الاول المقدمة	1
1	العامل المساعد	1.1
2-1	تاريخ العامل المساعد	2.1
4-2	اهمية ودور العامل المساعد	3.1
4	الانظمة المحفزة	4.1
5-4	المحفزة المتجانسة	1.4.1
5	المحفزة الغير متجانسة	2.4.1
6	المحفزة الانزيمي	3.4.1
6	تصنيف العوامل المساعدة	5.1
6	العامل المساعد الفلزي	1.5.1
7	العامل المساعد المركب	2.5.1
7	تركيب العامل المساعد	6.1
9-8	المكون الفعال	1.6.1
10-9	الساندة او الحامل	2.6.1
11-10	المرفقيات او المحسنات	3.6.1
12	طرق تحضير العوامل المساعدة	7.1
13-12	طريقة الترسيب	1.7.1
14	طريقة المزج الرطب	2.7.1
14	طريقة التحميل	3.7.1
15-14	طريقة الرش	4.7.1
15	فقدان فعالية العامل المساعد	8.1
16-15	التسمم	1.8.1
19-16	التلبد	2.8.1
20-19	الاتساخ	3.8.1
21	المواد شبه الموصله	9.1

25-22	التركيب البلوري لأشباه الموصلات نوع اسبينل	10.1
30-26	الاصباغ ومعالجتها بالامتزاز وبالاكسدة الضوئية المحفزة	11. 1
30	مكونات العامل المساعد نوع اسبينل	12. 1
31	النحاس	1. 12. 1
33-31	او كسيد النحاس	2. 12. 1
35-33	المنغنيز	3. 12. 1
38-35	او كسيد المنغنيز	4. 12. 1
38	المغنيسيوم	5. 12. 1
39	او كسيد المغنيسيوم	6. 12. 1
41-40	الحساسة المغناطيسية	13. 1
44-41	المسح في الادبيات	14. 1
45	الهدف من البحث	15. 1
	الفصل الثاني الجزء العملي	2
46	المواد الكيميائية	1. 2
47	الاجهزة المستخدمة	2. 2
49-48	طريقة تحضير العامل المساعد	3. 2
50	تشخيص العامل المساعد	4. 2
50	تحليل حيود الاشعة السينية	1. 4. 2
51	تحليل الاشعة تحت الحمراء	2. 4. 2
52-51	مجهر الالكتروني الماسح	3. 4. 2
52	مطيافية تشتت الطاقة بالاشعة السينية	4. 4. 2
53	قياس الحساسة المغناطيسية	5. 4. 2
54	تحضير محلول الصبغة	5. 2
55	اختبار فعالية العامل المساعد المحضر في ازالة صبغة IC. dye	6. 2
56	المنظومة المستخدمة في التفاعلات الضوئية	7. 2
56	خلية التفاعل الضوئي	1. 7. 2
57	منظومة التشعيع	2. 7. 2
58	دراسة تأثير وزن العامل المساعد في الامتزاز والتكسير الصبغة IC. dye	8. 2
58	تطبيق مقارنة تأثير درجة التحميص العامل المساعد المحضر بدرجة 500 م° و 600 م° في ازالة صبغة Indigo carmine	9. 2

59	تطبيق مقارنة العامل المساعد نوع اسبيل (CuMn2O4) مع العامل المساعد المحمل على أوكسيد المغنسيوم (CuMn2O4/MgO) في أزاله صبغة Indigo carmine	10 . 2
	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	3
60	تشخيص العامل المساعد نوع اسبيل	3
62-60	تحاليل حيود الأشعة السينية للعامل المساعد بدون المادة الساندة	1 . 3
65-62	تحاليل حيود الأشعة السينية للعامل المساعد مع المادة الساندة	2. 3
66-65	تحاليل الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد بدون المادة الساندة	3. 3
68-67	تحاليل الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد مع المادة الساندة	4. 3
72-68	مجهر الكتروني الماسح	5. 3
74-73	مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية	6. 3
75-74	قياسات الحساسية المغناطيسية	7. 3
76	اقترح تركيب نوع سبيل للعامل المساعد المحضر	4
77	التطبيقات	5
79-77	الامتزاز لصبغة	1. 5
81-79	دراسة مقارنة تأثير درجة التحميص للعامل المساعد المحضر بدرجة 500 م° و600 م° في ازالة صبغة Indigo carmine	2. 5
85-82	دراسة تأثير زمن الالتصاق للعامل المساعد في امتزاز وتكسير صبغة IC. dye	3. 5
89-85	دراسة تأثير وزن العامل المساعد في امتزاز وتكسير صبغة IC. dye	4. 5
91-89	تطبيق مقارنة العامل المساعد بدون المادة الساندة مع العامل المساعد بوجود المادة الساندة او كسيد المغنسيوم في أزاله صبغة Indigo carmine	5. 5
92	الاستنتاجات	6
93	التوصيات	7
109-94	المصادر	
	Abstract	

قائمة الجداول

الصفحة	الموضوع	تسلسل الجدول
9	أصناف مكونات المادة الفعالة للعامل المساعد	(1-1)
10	بعض المواد الساندة ذات المساحة السطحية العالية والشائعة الاستعمال مع العامل المساعد.	(2-1)
12	بعض المرقيات مع المكونات العوامل المساعد.	(3-1)
19	الأكاسيد ذات درجة حرارة انصهار عالية المستخدمة كسواند.	(4-1)
23	أنواع الاسبنيل وصيغها الكيميائية.	(5-1)
46	يتضمن المواد الكيميائية المستخدمة وتركيزها والشركة المجهزة.	(1-2)
47	الأجهزة والتقنيات المستعملة في الدراسة والشركات المجهزة لها وأماكن تواجدها.	(2-2)
61	قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم ومعدل الحجم البلوري للعامل المساعد المحضر في درجات حرارة 500 و600 م°.	(1-3)
64	قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم ومعدل الحجم البلوري للعامل المساعد مع المادة الساندة المحضر في درجات حرارة 500 و600 م°.	(2-3)
72	معدل الحجم الحبيبي والحجم البلوري للعامل المساعد بدون المادة الساندة.	(3-3)
72	معدل الحجم الحبيبي والحجم البلوري للعامل المساعد مع المادة الساندة.	(4-3)
75	القيم المحسوبة عملياً للعزوم المغناطيسية الفعالة بوحدة البورمغنتون للعامل المساعد فقط (CuMn_2O_4) في درجات حرارة 500 و600 م°.	(5-3)
75	القيم المحسوبة عملياً للعزوم المغناطيسية الفعالة بوحدة البورمغنتون للعامل المساعد مع المادة الحاملة ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/ \text{MgO}$) في درجات حرارة 500 و600 م°.	(6-3)
81	يوضح قيم الامتصاصية ونسبة الازالة لصبغة IC. dye في العامل المساعد المحضر بدرجتتي 500 و600 م°	(7-3)
90	نتائج كفاءة الازالة بالامتزاز لصبغة IC. dye باستخدام (0.05غم) من العامل المساعد والعامل المساعد المحمل	(8-3)
91	نتائج كفاءة التفسير الضوئي لصبغة IC. dye باستخدام (0.05غم) من العامل المساعد والعامل المساعد المحمل	(9-3)

قائمة الاشكال

الصفحة	الموضوع	تسلسل الشكل
3	الخطوات التي يسلكها المحفز في التفاعلات	(1-1)
4	مخطط الجهد والطاقة لتمثيل التفاعل المحفز غير المتجانس الذي يتضمن المواد المتفاعلة الغازية والمحفزات الصلبة والمنتجات الناتجة.	(2-1)
13	مخطط الخطوات التحضيرية للعامل المساعد بطريقة الترسيب.	(3-1)
17	يمثل ميكانيكية التلبد A: تمثل هجرة الذرات من البلورة B: تمثل تصادم وهجرة الجسيمات.	(4-1)
18	رسم افتراضي مقترح لنمو البلورات بسبب التلبد بواسطة A: هجرة الذرات B: هجرة الجسيمات.	(5-1)
20	مخطط يوضح أضحلال المواقع الفعالة نتيجة التفحم.	(6-1)
20	نموذج افتراضي لأنغلاق البلورة وأنسداد المسامات للعامل المساعد نتيجة تجمع بقايا الكربون.	(7-1)
21	تفاعلات الأكسدة والاختزال الضوئية المحفزة على سطح جزيئه شبه الموصل المنفرد.	(8-1)
22	تركيب البلوري نوع اسبينيل لشبه الموصل	(9-1)
24	المواقع الرباعية والثمانية السطوح للكتيونات في تركيب الاسبينيل.	(10-1)
30	يوضح التركيب الكيميائي للنيلي القرمزي ومكوناته الأساسية	(11-1)
40	الهيكل البلوري المكعب لأوكسيد المغنسيوم	(12-1)
52	مكونات وعمل مجهر الالكتروني الماسح (SEM)	(1-2)
54	طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للصبغة Indigo carmine	(2-2)
56	أجزاء خلية التفاعل.	(3-2)
57	أجزاء منظومة التفاعل.	(4-2)
60	مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد نوع اسبينيل المحضر في درجات حرارة 500 و600 م°.	(1-3)
63	مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد مع المادة الساندة المحضر في درجات حرارة 500 و600 م°.	(2-3)
66	طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد المحضر بدرجة 500 و600 م°.	(3-3)
67	طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد مع المادة الساندة	(4-3)

	المحضر بدرجة 500 و 600 م°.	
69	صور تضاريس لسطح العامل المساعد المحضر بدرجة 500 م°	(5-3)
70	صور تضاريس لسطح العامل المساعد المحضر بدرجة 600 م°	(6-3)
70	صور تضاريس لسطح العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 500 م°	(7-3)
71	صور تضاريس لسطح العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 600 م°	(8-3)
74	يوضح تحليل EDS للعامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة حرارة 500 م°.	(9-3)
77	يوضح الترتيب المقترح لأسيبل الاعتيادي للعامل المساعد	(10-3)
78	طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لصبغة Indigo carmine	(11-3)
79	يوضح نسبة الازالة لصبغة IC. dye من قبل العامل المساعد المحضر بدون وبوجود المادة الساندة	(12-3)
80	يوضح تأثير درجة الحرارة تحميص العامل المساعد في امتصاصية صبغة IC. dye	(13-3)
83	يوضح امتزاز الصبغة من قبل العامل المساعد فقط المحضر بدرجة 500 م°	(14-3)
83	يوضح التكرس الضوئي للصبغة من قبل العامل المساعد فقط المحضر بدرجة 500 م°	(15-3)
84	يوضح امتزاز الصبغة من قبل العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 500 م°	(16-3)
85	يوضح التكرس الضوئي للصبغة من قبل العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 500 م°	(17-3)
86	يوضح افضل وزن للعامل المساعد بدون المادة الساندة في امتزاز وتكسير الصبغة IC. dye	(18-3)
87	يوضح افضل وزن للعامل المساعد بوجود المادة الساندة في امتزاز وتكسير الضوئي لصبغة IC. dye	(19-3)
88	يوضح مقارنة وزن للعامل المساعد في ازالة الصبغة خلال 30دقيقة	(20-3)
90	يوضح مقارنة بين الامتزاز والتكسير الضوئي وتأثير المادة الساندة في ازالة صبغة Indigo carmine	(21-3)

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
Cat	Catalyst عامل مساعد
IC. dye	Indigo carmine صبغة الانديكوكارمين
Cat/ads	الامتزاز بالعامل المساعد
Cat/sup/ads	الامتزاز بالعامل المساعد المحمل
Cat/pho	التحلل الضوئي بالعامل المساعد
Cat/sup/pho	التحلل الضوئي بالعامل المساعد المحمل
JCPDS No.	Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card number

اقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة ادناه نشهد بأننا اطلعنا على هذه الرسالة بعنوان (تحضير وتشخيص اوكسيد الاسبينيل متراكب نانوي جديد ودراسة فعاليته التحفيزية في ازالة بعض الاصبغ السامة) وقد ناقشنا الطالب (حسين تركي هلال عبيد) في محتوياتها وذلك في يوم (2023/8/24) وبما له علاقة بها فوجدنا انها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في فلسفة الكيمياء وبتقدير(امتياز)

عضو اللجنة	رئيس اللجنة
الاسم : أ.م. سعد مدلول مهدي	الاسم : أ.م. طارق حسين مغير
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد	المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : كلية العلوم – جامعة بابل	العنوان : كلية الطب – جامعة بابل
التاريخ : 2023/ /	التاريخ : 2023/ /

عضو اللجنة والمشرف	عضو اللجنة
الاسم : أ.م. انغام غانم هادي	الاسم : أ.م. وليد محسن سرحان
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد	المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : كلية العلوم – جامعة بابل	العنوان : كلية العلوم – جامعة الكوفة
التاريخ : 2023/ /	التاريخ : 2023/ /

مصادقة عميد الكلية :

التوقيع :

الاسم : أ. د. محمد هادي شنين الشمري

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : عميد كلية العلوم / جامعة بابل

التاريخ : 2023/ /

1- مقدمة عامة: General introduction

1.1- العامل المساعد : Catalyst

للتَّخْفِيزُ أو الحَفْزُ هو استعمال مادة تسمى حَفَّاز وهي مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف تسريع التفاعل دون أن تتغير خواص المواد الكيميائية بمعنى أنها قادرة على أن تزيد سرعة التفاعل الكيميائي عن طريق خفض طاقة التفاعل أو تنشيطه دون أن يحدث بها تغيير كيميائي دائم. وللوصول إلى حالة التوازن الديناميكي الحراري [1]. يتضمن تأثيره الأساسي توفير مساحة سطح إضافية لتتقي بها المواد المتفاعلة ، كما هو موضح في حالات النحاس و المنغنيز ، حيث تُظهر هذه العناصر سلوكًا تحفيزيًا من خلال توفير مساحة سطح إضافية تقرب المواد المتفاعلة من بعضها البعض ، وبالتالي تسريع معدل التفاعل [2]. يوجد نوعان من المحفزات ، وهما المحفزات الموجبة والسالبة ، حيث يزيد الأول من معدل التفاعل ، بينما الثاني يقلل منه ، لا سيما في ردود الفعل التي تنطوي على تكوين أو اختفاء الجذور الحرة [3].

1.1- 2- تاريخ العامل المساعد : History of catalyst

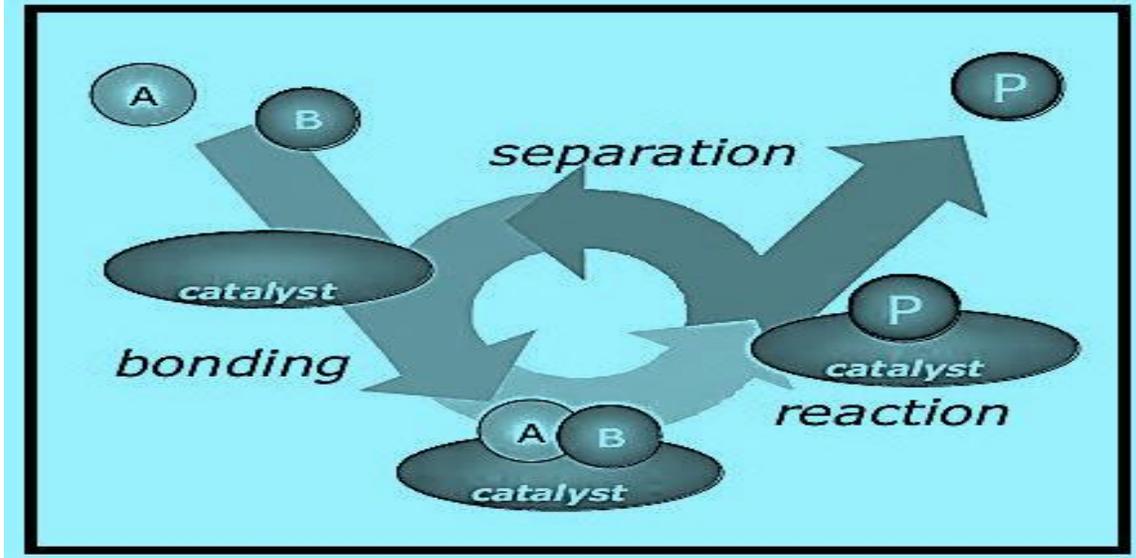
تم استخدام العوامل المساعدة ، المعروفة أيضًا باسم المحفزات ، في العصور القديمة . ومع ذلك ، فإن المبدأ الأساسي لمفهوم العامل المساعد لم يتم تأسيسه بعد خلال تلك المدة . على سبيل المثال ، تحويل النشا إلى سكر من خلال الأحماض ، وتحويل السكر إلى كحول ومن الأمثلة على هذه العمليات ثاني أكسيد الكربون عبر إنزيم zymase وأكسدة الإيثانول إلى حامض الأسيتيك من خلال البكتيريا [2]. بدأ التطور العلمي المنهجي للعامل المساعد منذ 200 عام وازداد أهمية منذ ذلك الحين . لا يزال الدافع من خلال العوامل المساعدة هو مفتاح التحولات

الكيميائية وهو مطلوب لجميع المنتجات الصناعية والتفاعلات البيولوجية تقريبًا . هذه التكنولوجيا مهمة أيضًا في حماية البيئة ومنع الانبعاثات الكيميائية السامة [4] . تم إدخال مصطلح " التحفيز " (Catalysis). من قبل العالم المشهور عالميًا بيرزيليوس Berzelius يعد التحفيز موضوعًا ذا اهتمام أكاديمي كبير . في عام 1836 ، صنف Berzelius أنواعًا مختلفة من التفاعلات الكيميائية ووجد أن المحفزات تمتلك طاقات فريدة قادرة على التأثير على التقارب الكيميائي لمواد. بعد عدة سنوات ، في عام 1895 ، اقترح أوستوالد تعريفًا للمحفزات لا يزال ساريًا حتى اليوم [5]. المحفز يسرع التفاعلات الكيميائية دون التأثير على حالة توازن المواد المتفاعلة والمنتجات ، وفقًا للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) ، يتم تعريف المادة المساعدة على أنها مكون موجود بنسب طفيفة في تفاعل يعزز معدله دون الخضوع لأي تغيير كيميائي . في عام 1909 م ، تم اكتشاف العديد من الطرق العملية من قبل Stöber والتي فيها عوامل مساعدة ، مثل عمليات عديمة اللهب مثل احتراق ثاني أكسيد الكربون على سلك بلاتيني ساخن وأكسدة SO_2 إلى SO_3 ، وكذلك تحويل NH_3 إلى NO باستخدام البلاتين كعامل مساعد. في عام 1912 ، اكتشف Sabatier الذي حصل على جائزة نوبل . تضمن التفاعل اختزال أحادي أكسيد وإيثيلين الكربون باستخدام النيكل والكوبالت كمحفزات [6، 7].

3.1- أهمية ودور العامل المساعد : importance and role of catalyst

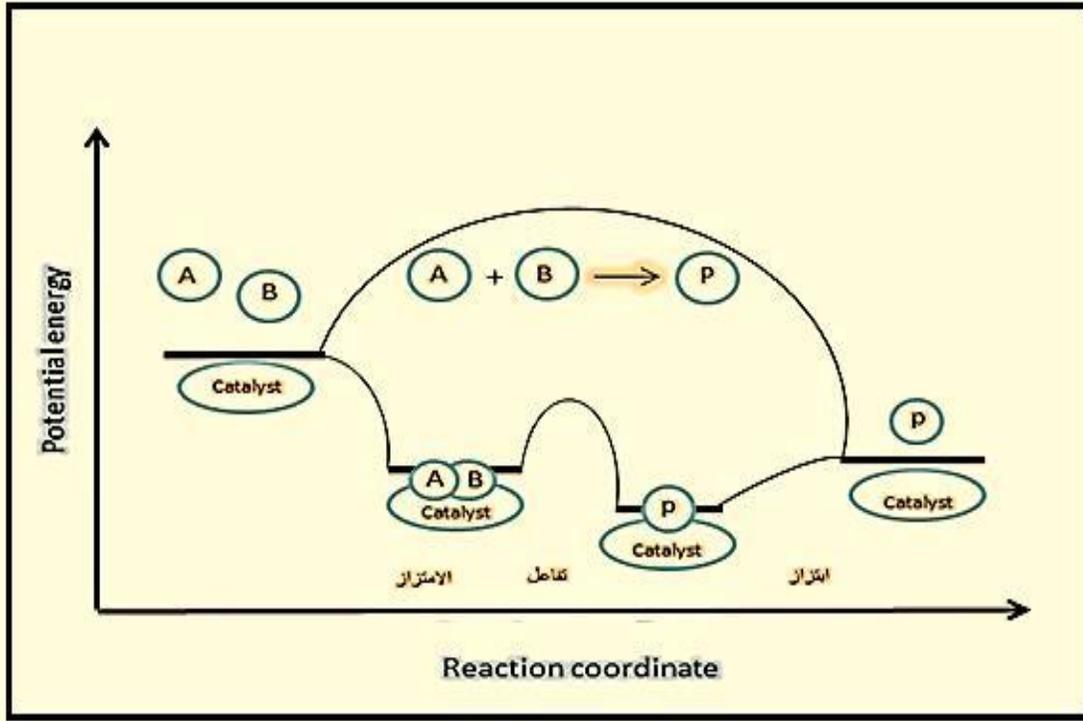
يعمل المكون المساعد على تسريع التفاعلات الكيميائية عن طريق إنشاء روابط مع المركبات الجزيئية التفاعلية ، مما يسمح لها بالتفاعل ثم فصلها لإنتاج منتج ناتج . يمكن وصف الطبيعة المشاركة والتفاعلية لهذا المكون المساعد بدقة ، والعودة في النهاية إلى شكله الأصلي في نهاية

الدورة . لنفترض أن وجود عامل حفاز ضروري للتفاعل بين الجزيئات A و B لإنتاج المنتج P كما في الشكل (1-1).



الشكل (1-1) الخطوات التي يسلكها المحفز في التفاعلات

تبدأ الدورة بربط جزيئات A و B على سطح المحفز ، مما يؤدي إلى إنتاج P الذي يظل مرتبطاً بالمحفز ولكنه ينفصل عنه في النهاية خلال الخطوة الأخيرة ، وبالتالي استعادة دورة التفاعل إلى حالتها الأصلية . نفهم كيف يقوم عامل مساعد بتسريع التفاعل ، يحتاج المرء إلى الرجوع إلى مخطط طاقة الجهد في الشكل (2-1) ، والذي يستخدم لمقارنة التفاعل مع عامل مساعد وبدونه بدون عامل مساعد ، يحتاج التفاعل إلى قدر كبير من الطاقة للتغلب عليه حاجز التنشيط ، بينما مع عامل مساعد ، يتطلب التفاعل طاقة أقل للتغلب على حاجز التنشيط .



الشكل (1-2): مخطط الجهد والطاقة لتمثيل التفاعل المحفز غير المتجانس الذي يتضمن

المواد المتفاعلة الغازية والمحفزات الصلبة والمنتجات الناتجة ..

ففي تفاعل غير محفز ، يمثل الشكل الطريقة المألوفة لتصوير معادلة أرينيوس حيث يتم الحصول على المادة الناتجة عند تفاعل الجسيمات A و B بما يكفي للتغلب على حاجز التنشيط . ومع ذلك في وجود محفز ، فإن المتفاعلات A و B مرتبطة بالمحفز في تفاعل تلقائي لتكوين المركب (A - B و Cat) في خطوة تحفز الحرارة ، مما يؤدي إلى انخفاض في الطاقة الحرة وطاقة تنشيط منخفضة للغاية . ينفصل المنتج P عن المحفز في خطوة امتصاص الحرارة [8] .

4.1- الأنظمة المحفزة : Catalyst systems

يتم تصنيف التفاعلات المحفزة إلى ثلاثة أنظمة بناءً على نوع عامل التحفيز، والمواد التفاعلية والمواد الناتجة :

1.4.1 - المحفزة المتجانسة : Homogeneous catalysis

يمثل تواجد العوامل المساعدة والمتفاعلات والمنتجات في نفس المرحلة أمرًا شائعًا في التفاعلات الكيميائية . تشمل الأمثلة التحلل المائي للإسترات بواسطة الأحماض (سائل-سائل) ، وأكسدة ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) بواسطة ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) (غاز-غاز) ، وتحلل كلورات البوتاسيوم عن طريق ثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) (صلب-صلب). عادةً ما تكون التفاعلات التي تتم بوساطة المواد السائلة هي الأكثر انتشارًا ، مع وجود كل من العوامل المساعدة والمتفاعلات في المحلول . على الرغم من سهولة دراسة هذه التفاعلات في المختبر ، إلا أن استخدامها تجاريًا يمثل تحديات بسبب المعدات المعقدة اللازمة للفصل _ العامل المساعد من خليط التفاعل . ولذلك ، فإن قابليتها للتطبيق محدودة للغاية ، في المقام الأول لتخليق المركبات الكيميائية المتخصصة مثل الأدوية ، وصناعة الأغذية ، وإنتاج حامض الأسيتيك ، والبولي أوليفينات [9] .

1.4.2 - المحفزة غير المتجانسة : Heterogeneous catalysis

في هذه الأنظمة ، يتم استخدام المواد التفاعلية والعوامل المساعدة في مراحل مختلفة . الاستخدام الأكثر شيوعًا للعوامل المساعدة الصلبة هو بالتزامن مع المواد المتفاعلة الغازية أو السائلة ، وأحيانًا كلاهما . تشمل العوامل المساعدة النموذجية غير المتجانسة المواد الصلبة غير العضوية ، مثل أكاسيد المعادن ، وكبريتيدات وأملاح معدنية . قد تشمل أيضًا مركبات عضوية مثل الأكاسيد المائية العضوية أو إنزيمات التبادل الأيوني . تتضمن أمثلة استخدام العوامل المساعدة غير المتجانسة تخليق الأمونيا من عناصرها في المرحلة الغازية باستخدام الحديد كعامل مساعد

صالب ، هدرجة زيوت الطعام باستخدام النيكل ، أو استخدام التحفيز الكهربائي (Electrocatalysis) في حالات خاصة من تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تنطوي على نقل الإلكترون . هذا الأخير مهم بشكل خاص في التطبيقات التجارية والمخبرية ، مما يجعل التعامل مع العوامل المساعدة غير المتجانسة مناسباً [10].

1. 4. 3- المحفزة الأنزيمية : Enzyme Catalysis

الإنزيمات هي جزيئات بروتينية تختلف في الحجم وقابلية الذوبان في الخلايا ، مع بعضها مرتبط كيميائياً بأغشية الخلايا أو الأسطح وتصنف على أنها متجانسة أو غير متجانسة . تعمل كقوة دافعة للتفاعلات البيولوجية ، مثل إنزيم Catalase الذي يكسر بيروكسيد الهيدروجين 109 مرات أقوى من المحفزات اللاعضوية . الميزة الرئيسية للإنزيمات هي أنها تعمل في ظل ظروف معتدلة ، عادة في درجة حرارة الغرفة وفي المحاليل المائية عند قيمة pH قريبة من 7. ومع ذلك ، فإن حساسيتها وعدم استقرارها تجعلها عرضة للظروف الخارجية [11 - 12] .

1. 5- تصنيف العوامل المساعدة : Classification of Catalysts

1. 5. 1- العامل المساعد الفلزي : Metal Catalyst

يتوفر هذا النوع بأشكال مختلفة ، مثل سلك معدني أو شريط أو كغشاء معدني يتم ترسيبه على سطح ركيزة معدنية أو زجاجية . قد تستخدم معدناً واحداً أو أكثر كسبيكة كعامل مساعد معدني ، والمعدن المساعد قد تكون في حالة حبيبية أو معلقة [13] . على سبيل المثال ، يتم استخدام

البلاتين بنجاح كعامل مساعد لأكسدة SO₂ ويستخدم أيضاً بشكل فعال في هدرجة الهيدروكربونات [14].

1. 5. 2- العامل المساعد المركب : Compound catalyst

تتكون العوامل المساعدة المعقدة عادة من مركب واحد أو مركبين أو مركبات متعددة . ومع ذلك ، فمن الشائع أن تحتوي العوامل المساعدة على مركبين [15]، مثل Al₂O₃ و CaAl₂O₄ . بالإضافة إلى ذلك ، يمكن تصنيف العوامل المساعدة بناءً على خصائص معينة :

أ- تشمل أنواع الحامل : مثل أكسيد الزركون وأكسيد المغنيسيوم وألومينا السيليكا ، إلى جانب عوامل أخرى مدعومة ، ويعمل النشاط التحفيزي للعامل المساعد عن طريق زيادة الاستقرار الحراري وحجم المسام ومساحة السطح [16] .

ب- تشمل أنواع الاستخدام : مثل تفاعلات البلمرة وتفاعلات الهدرجة وكذلك تفاعلات الأكسدة والاختزال [17]. لهذا الغرض ، يتم استخدام أشباه الموصلات والمعادن والأكاسيد [18] .

ج- تشمل مصدر المواد الأولية : يمكن تصنيف العوامل المساعدة وفقاً لمصدرها الأصلي ، حيث يمكن أن يكون العامل المساعد طبيعياً ، مثل البوكسيت وأنواع مختلفة من الطين مثل البنتونيت Bentonite والكاولين kaoline [19]، أو يتم تصنيعها من مواد كيميائية نقية مثل أكسيد المعادن [20] .

1. 6- تركيب العامل المساعد : Composition of catalyst

العامل المساعد يتكون من ثلاثة مكونات أساسية :

1. 6. 1- المكون الفعال : Active Component

هو المسؤول الأول عن التفاعل الكيميائي ويعتبر الخطوة الأولى في تصميم عامل حفاز . تم تصنيف المكونات الفعالة للمحفزات بناءً على توصيلها الكهربائي ، حيث يعتمد كل من التحفيز والتوصيل على الترتيب الإلكتروني للذرات . وتمتلك الموصلات و أشباه الموصلات والعوازل المعلومات النظرية والتجريبية لاستخدامها في نمط التحفيز . على سبيل المثال ، يحدث تداخل حزم الطاقة الإلكترونية في الموصلات التي تحتوي على معادن ، مما يتسبب في تداخل الإلكترونات مع جسيمات متميزة . بالإضافة إلى ذلك ، تفاعلات مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال [21] أو تحدث تفاعلات نقل الإلكترون ، مثل الهدرجة والأكسدة والتحلل المائي . تشتمل مواد أشباه الموصلات على الأكاسيد والكبريتيدات ، والتي تمثل أكبر مجموعة من المواد المحفزة . تحتوي على مستويات الطاقة ، بالإضافة إلى إلكترونات مانحة ، والتي تجهز لمزيد من تفاعلات الأكسدة والاختزال الانتقائي . فيما يتعلق بمواد العزل ، فهي لا تعتمد على تفاعلات نقل الإلكترون ؛ بدلاً من ذلك ، فهي تنطوي على تركيز البروتونات داخل المواقع النشطة لسطح العامل المساعد ، مثل ميكانيكا أيونات carbocation . هذا النوع من التفاعل يؤدي إلى تفاعلات شبيهة بالحمض ، مثل تفاعلات التكسير التحفيزي Catalytic cracking وتفاعلات الأزمرة Isomerization [22] . يبين الجدول (1-1) أصناف مكونات المادة الفعالة للعامل المساعد.

جدول (1-1) : أصناف مكونات المادة الفعالة للعامل المساعد.

الصنف	التوصيلية	نوع التفاعل	التفاعلات	أمثلة
الفلزات	موصلات	أكسدة واختزال	هدرجة - أكسدة - تحلل مائي	Fe, Ni ,Pt ,Pd, Cu, Ag ..etc
الأكاسيد والكبريتيدات	أشباه موصلات	أكسدة واختزال	هدرجة - أكسدة - تحلل مائي	NiO, ZnO, Cr ₂ O ₃ , MoS ₂ , CuO...etc
الأكاسيد	عوازل	كاربونيوم أيون	البلمرة الجناس التكسير سحب جزيئة ماء	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zeolites

1. 6. 2- الساند أو الحامل: Supporter

يتمثل دور الساند في إعداد المكون النشط للمحفز في توفير مساحة سطح عالية واستقرار للمكون النشط . وهذا يتطلب أن يكون الدعم مسامياً ويمتلك ثباتاً حرارياً عالياً [23] . عندما يتفاعل الساند مع المكون النشط ، فإنه يؤدي إلى تغيير ملحوظ في طبيعة المحفز بسبب تأثيره على مساحة السطح الفعلية للمحفز . إذا كانت مساحة سطح المحفز كبيرة ، فإن دور الساند يقتصر على تسهيل العملية ومع ذلك ، إذا كان نوع المحفز من السطح الذي يتقلص بسرعة ، إذن يؤدي إضافة الساند إلى زيادة كبيرة في مساحة السطح [24] . مثال على ذلك هو توليد الهيدروجين من التحلل المائي بوروهيدريد الصوديوم بواسطة محفز البلاتين متعدد الجدران المدعوم بأنابيب الكربون ، حيث وجد أن المحفز الذي تم تحميله على الساند له مساحة سطح كبيرة وثبات عالي، وكان دور الحامل مقصوراً على تسهيل العملية . كما وجد أن الدعم

الإضافي بالمواد الساندة يقلل من التكتل والتلبد [25] ، وهذا الأمر الذي يتطلب من المواد الساندة ان تكون مستقرة حرارياً ولهذا الغرض تستخدم مواد خزفية (أكاسيد معدنية ذات نقاط انصهار عالية) [26]. والجدول (2-1) يوضح بعض المواد الساندة التي تمتلك مساحة سطحية عالية.

الجدول (2-1): بعض المواد الساندة ذات المساحة السطحية العالية والشائعة الاستعمال مع العامل

المساعد.

المساحة السطحية م ² /غم	الساند
300 – 160	كما - γ -Al ₂ O ₄ الومينا
1000 – 200	السليكا SiO ₂
1200 – 600	الكربون (activated carbon) المنشط
فوق 180	SiO ₂ - Al ₂ O ₃ الومينوسيليكات

1. 6. 3- المعززات او المُرَقِيَات : Promoters

وهي مواد غير فعالة من تلقاء نفسها من حيث التحفيز ولكن عند إضافتها إلى العامل المساعد ، فإنها تزيد من فعاليتها وتسرع معدل التفاعل بشكل كبير . مثال على ذلك هو تركيب الأمونيا باستخدام طريقة هابر ، حيث يتم استخدام مسحوق الحديد كعامل مساعد في وجود البوتاسيوم أو الفناديوم كمرقياً (Promoter) يؤدي إلى تفاعل سريع . ومع ذلك ، عند إضافة المواد المرقية هذه في غياب العامل المساعد ، فلن يكون لها أي تأثير على تسريع التفاعل . عادة

اضافة كميات صغيرة من المواد المرقية التي لها تأثيرات مرغوبة على العامل المساعد مثل
الفعالية والانتقائية والاستقرار [27] .

هناك أربع فئات من المرقيات هي :

1- المرقيات التركيبية أو الهيكلية : Structural promoters

هي التي تمكن من تحسين انتقائية العامل المساعد من خلال تعديل خصائص سطح العامل
المساعد والتحكم في مسار التفاعل .

2- المرقيات الإلكترونية : Electronic promoters

هي المواد التي يمكن أن تغير كيفية عمل الإلكترونات في مادة العامل المساعد بسبب
خصائصها الكيميائية .

3- المرقيات النسيجية : Textural promoters

وهي التي تثبط نمو جسيمات العامل المساعد لإنتاج هياكل فعالة أثناء التفاعل ، وبالتالي منع
فقدان فعالية السطح في التلبد وزيادة الاستقرار الحراري للعامل المساعد .

4- المرقيات المقاومة لتسمم العامل المساعد: Catalyst-poison-resistant promoters

وهي عوامل استقرار تحمي المكون النشط للعامل المساعد من التلوث بالشوائب الموجودة في
المواد الاولية أو تلك التي تشكلت من خلال التفاعلات [28] .

حيث وجد أن غالبية المرقيات المواد المضافة تعمل عن طريق تثبيط (Inhibit) الخصائص
غير المرغوب فيها في النظام ، مثل تكوين فحم الكوك (Coke formation) الذي يعمل على
تغطية المواقع السطحية ومسام الحفز ، مما يؤدي إلى تفاعلات مثل التكسير (Cracking)

والبلمرة (Polymerization) التي تؤدي إلى تسمم أو تلوث المواقع النشطة على سطح العامل المساعد ، مما يقلل في النهاية من كفاءة تفاعله [29]. ويوضح الجدول (1-3) أمثلة عن استخدام وتطبيقات بعض المرقيات مع المكونات العامل المساعد .

جدول(1-3): بعض المرقيات مع المكونات العوامل المساعد.

وظيفة Function	المرقي promoter	العامل المساعد Catalyst
يعمل إلى تعزيز الاستقرار الحراري للعامل المساعد .	P , SiO ₂ , ZrO ₂	Al ₂ O ₃
يزيل مواقع التلحم في العامل المساعد.	K ₂ O	
يزيد من الحامضية للعامل المساعد.	HCl	
يمنع تلبد المكون الفعال للعامل المساعد.	MgO	
يزيد من أكسدة أحادي أو أكسيد الكربون.	Pt	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
يزيد من الحامضية والاستقرار الحراري للعامل المساعد.	أيونات الأرض النادرة	الزيوليت
يعزز إزالة الكربون .	K	Ni/مواد سيراميك

1.7 - طرائق تحضير العوامل المساعدة Preparation Methods of Catalysts

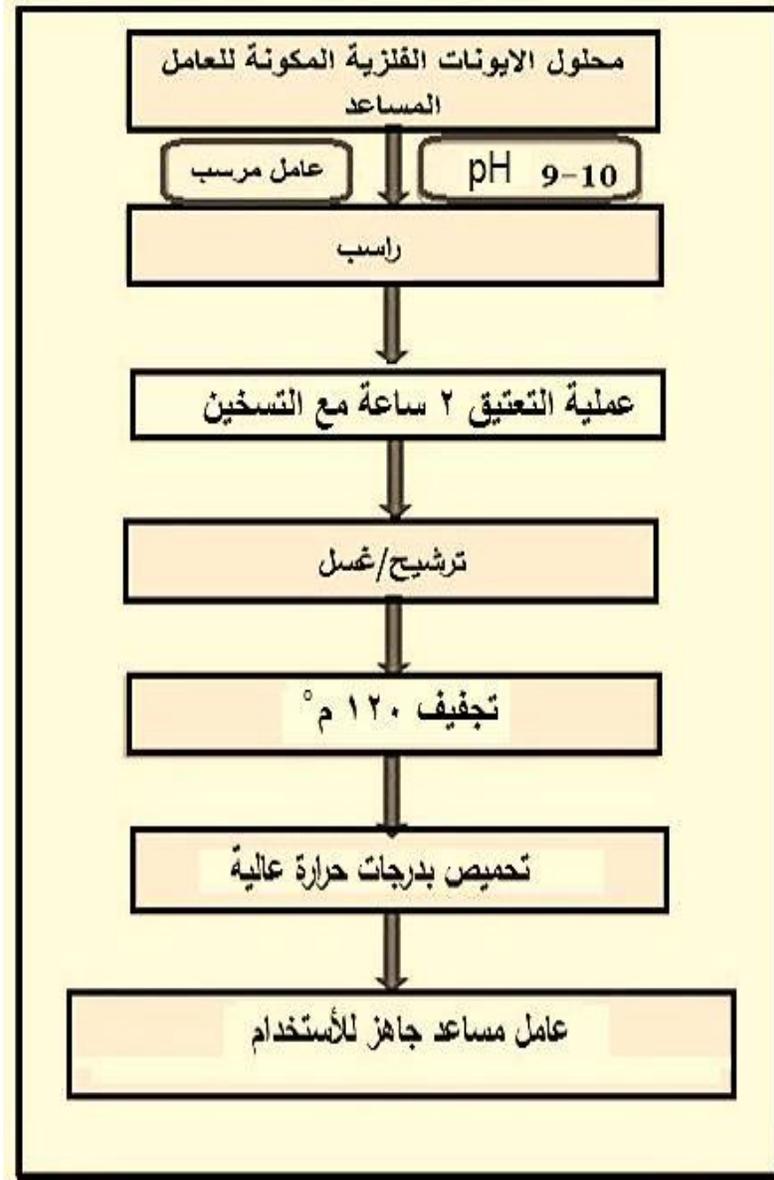
Catalysts

Precipitation Method

1.7.1 - طريقة الترسيب

يستخدم محلول الملح المعدني كمادة أولية على شكل كبريتات أو نترات أو كلوريدات . يحدث الترسيب على شكل هيدروكسيدات أو كربونات أو أكاسيد قاعدية تنتج عن طريق إضافة محلول قاعدي كعامل ترسيب [30] . بعد ذلك ، يتم ترشيح الراسب وغسله للقضاء على

الأيونات غير المرغوب فيها . ثم يتم تجفيف المادة المترسبة وتشكيلها إلى أشكال مختلفة مثل الحبيبات أو الكرات حسب الاستخدام المقصود [31] . يمكن أيضًا تضمين الخطوات التحضيرية للعامل المساعد لهذه الطريقة في الشكل (3-1).



الشكل (3-1): مخطط الخطوات التحضيرية للعامل المساعد بطريقة الترسيب.

1. 7. 2- طريقة المزج الرطب المشترك Wet Co - mixing Method

تتضمن هذه الطريقة مزج المكونات الرطبة بالماء للعامل المساعد في شكل عجينة . تستمر عملية المزج بالتسخين حتى يتم تحقيق التجانس التام بين المكونات . من عيوب هذه التقنية أن عملية المزج تتطلب الكثير من درجات الحرارة وقد لا تكون كافية لتحقيق التجانس المتوازن بين المكونات عند درجات حرارة منخفضة . بعد ذلك ، يتم التجفيف ثم التحميص في درجات حرارة عالية [32].

1. 7. 3- طريقة التحميل (التشرب) Impregnation Method :

تتضمن إحدى الطرق المباشرة والبسيطة لإعداد العامل المساعد حيث يستخدم وسط مسامي كحامل. تستلزم العملية سحب الهواء عبر مسام المادة الحاملة ، ثم إضافة كمية كافية من محلول الملح المعدني ليتم تحميله في المكان المناسب. ثم يتم تسخين المادة الحاملة لإزالة أي رطوبة موجودة في المسام ، وبعدها يتم تجفيف المحلول وتحميصه في درجات حرارة عالية لتحويل الملح إلى أوكسيد أو معدن. ومع ذلك ، فإن سعة التحميل في هذه الطريقة لا تتجاوز 20 % [33].

1. 7. 4- طريقة الرش Spraying Method :

تتضمن هذه الطريقة رش محلول معدني على سطح مادة داعمة بناءً على حجمها المسامي . على سبيل المثال ، يتم تحميل أكسيد النيكل (NiO) على سطح مادة دعم محفز ، مثل كاما ألومينا ، عن طريق رش محلول مائي من نترات النيكل [Ni (NO₃)₂.6H₂O] على سطح

مادة الدعم . ثم يتم إجراء عمليات التجفيف والتكلس اللاحقة للحصول على مادة دعم المحفز
[34] NiO / Al₂O₃ .

1. 8 - فقدان فعالية العامل المساعد : Catalyst deactivation

أحد التحديات الرئيسية التي تواجه المحفزات غير المتجانسة هو فقدان فعاليتها التحفيزية بمرور الوقت . تؤثر هذه العملية على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز ، وعلى الرغم من وجود طرق عديدة لتأخيرها أو منعها ، فإنها العامل المساعد في النهاية سوف يفقد فعاليته حتما [35] .

1. 8 . 1 - التسمم : Poisoning

من المعروف أن التسمم يسبب التعطيل الجزئي أو الكامل للمحفز عن طريق حجب المواقع النشطة عن طريق الامتزاز الكيميائي . يشير مصطلح Poisoning " التسمم " عادة إلى وجود شوائب في نظام التفاعل . ينقسم تسمم المواقع النشطة إلى فئتين : التسمم العكسي أو مؤقت (Temporary) ، ولا رجوع فيه أو دائم (Permanent) . في حالة التسمم المؤقت ، يمكن استعادة نشاط المحفز بالكامل عن طريق إزالة مصدر التسمم أو عن طريق التنظيف الفعال لسطح المحفز باستخدام الهواء المؤكسد أو التبخر . في المقابل ، يتميز التسمم الدائم بالامتزاز القوي للتسمم على المواقع النشطة ، مما يؤدي إلى انخفاض في نشاط المحفز ، مما يمنع اكتمال دورة المحفز [36] . المحفزات المعدنية حساسة للغاية لكميات صغيرة من الشوائب الموجودة في وسط التفاعل ، لأنها تصنع المدارات المتاحة للامتصاص وتحديد فعالية وحساسية المواد الحفازة تجاه السموم . يعتمد تأثير تسمم أيونات المعادن على عدد الإلكترونات الموجودة

في مدارات d ، حيث تمتلك أيونات فلز قلووية وقلوية أرضية مدارات d فارغة أو أيونات معدنية انتقالية امتلاك أقل من ثلاثة إلكترونات في مدارات d تعتبر غير سامة .

Nonpoisons : Na^+ , Mg^{+2} , Be^{+2} , Al^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3} , Cr^{+3} ..etc

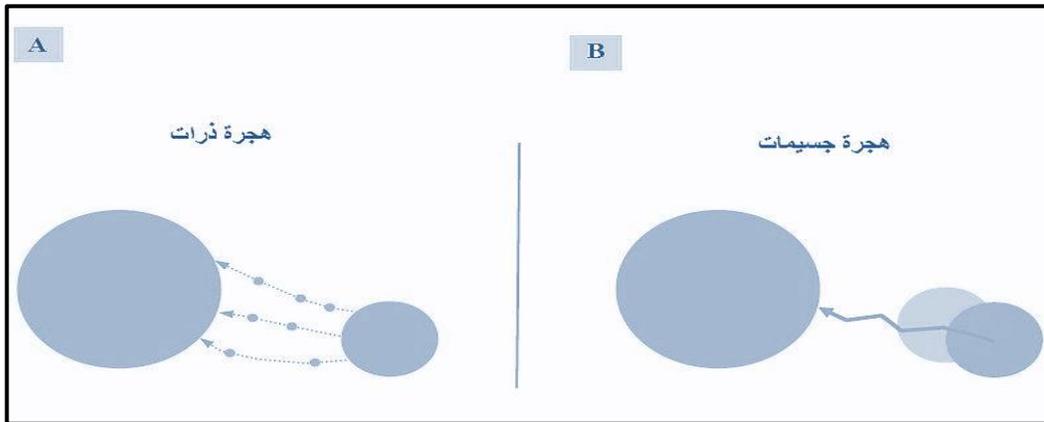
Poisons : Pb^{+2} , Sn^{+2} , Ti^{+} , In^{+3} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} ...etc

تعتمد سمية المركبات غير المعدنية التي تحتوي على عناصر من مجموعات VIA,VA (O,S,Se,Te) و (N,P,As,Sb,Bi) على وجود إلكترون مزدوج قادر على تكوين روابط مع معادن انتقالية من خلال الامتزاز الكيميائي . ومع ذلك ، إذا كانت المجموعات المذكورة أعلاه تشمل أيون تكوين ، مثل (AsO_4^{-3} ، PO_4^{-3} ، SO_4^{-2}) ، فهي غير سامة بسبب تأثير الحجب لذرات الأوكسجين . بالإضافة إلى ذلك ، تعمل الجزيئات غير المشبعة مثل (أول أوكسيد الكربون ، الأوليفينات) كمواد سامة إذا لم يتم عكس امتصاصها . ومع ذلك ، إذا كانت الجزيئات غير المشبعة تتحلل أو تفكك على سطح المعدن [37] وهذا يؤدي إلى عدم فعالية الوسيط المتفحم . _ يزداد التسمم مع زيادة الكهروسالبية ، لكنه يتناقص عندما يتأين العنصر بغازات مثل H_2O و O_2 في مساحة التفاعل [38] .

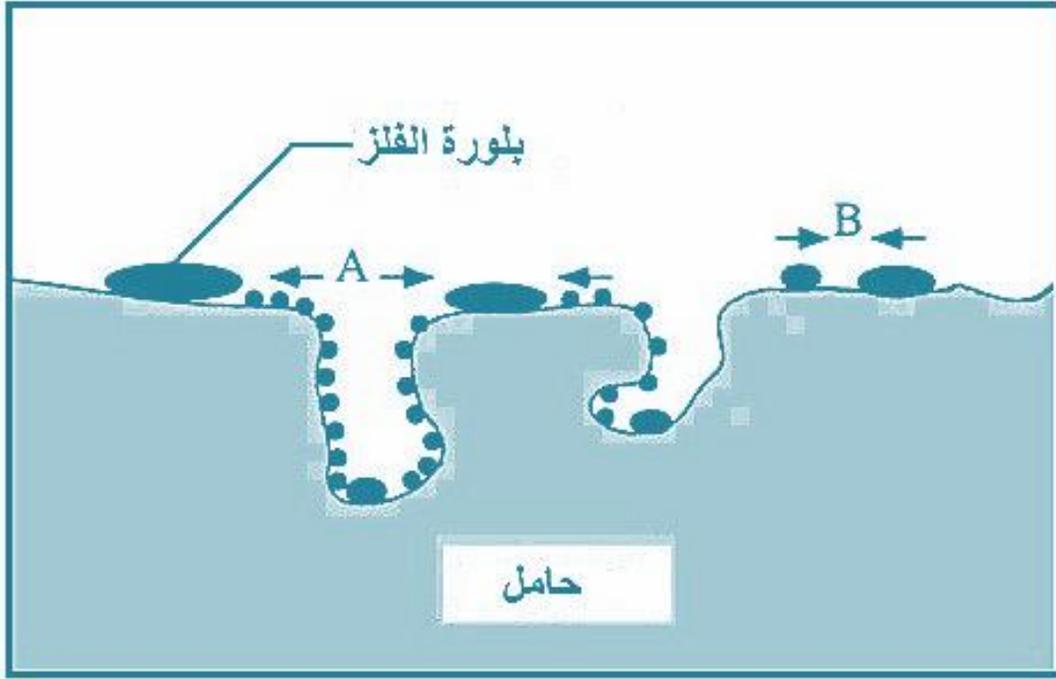
1. 8. 2- التلبد : Sintering

غالبًا ما يؤدي الى فقدان كفاءة المساحة السطحية في المحفزات غير المتجانسة (Heterogeneous catalysts) بسبب نمو جزيئات أكبر على حساب الجسيمات الأصغر [39] والتعرض لدرجات حرارة عالية تتجاوز 500 درجة مئوية ويدعى التكتل البلوري (agglomeration) . يحدث انخفاض في كفاءة السطح للعامل المساعدة إما من خلال

البلورة للتكتل أو نمو المعادن المحملة على الدعامة ، أو بسبب تضيق أو إغلاق المسام داخل البلورة. يحدث التلبد بالترسيب المعدني في كل من العوامل المعدنية المساعدة المحملة وغير المحملة . في العوامل المساعدة المعدنية المحملة ، تنخفض كفاءة مساحة السطح من خلال تجميع واتحاد بلورات معدنية صغيرة ، وتحويلها إلى بلورات أكبر . هذا يؤدي إلى انخفاض في نسبة مساحة السطح العامل المساعد . الافتراض المقبول لتفسير التلبد بالترسيب في العوامل المعدنية المحملة هو أنها تعتمد عاملين من أنواع الهجرة : الهجرة الذرية (atomic migration) وهجرة الجسيمات (particle migration) . أثناء الهجرة الذرية ، يحدث الترسيب من خلال هروب ذرات المعدن من البلورة ونقلها عبر الناقل ، تليها حركة هذه الذرات التي تصطدم بذرات معدنية أخرى هذا يجعلهم يجتمعون وتتحد لتشكل بلورات أكبر وأكثر استقرارًا . يصف النوع الثاني من الهجرة بالترسب على أنه يحدث نتيجة انتقال الجسيمات على طول سطح الناقل ، يليه تصادم وتكتل جسيمين ، مما يؤدي إلى تكوين بلورات أكبر [40]. كما موضح في الشكلين (4-1) و(5-1).



شكل (4-1): يمثل ميكانيكية التلبد A: تمثل هجرة الذرات من البلورة B: تمثل تصادم وهجرة الجسيمات.



الشكل (1-5): رسم افتراضي مقترح لنمو البلورات بسبب التلبد بواسطة A: هجرة الذرات B: هجرة

الجسيمات.

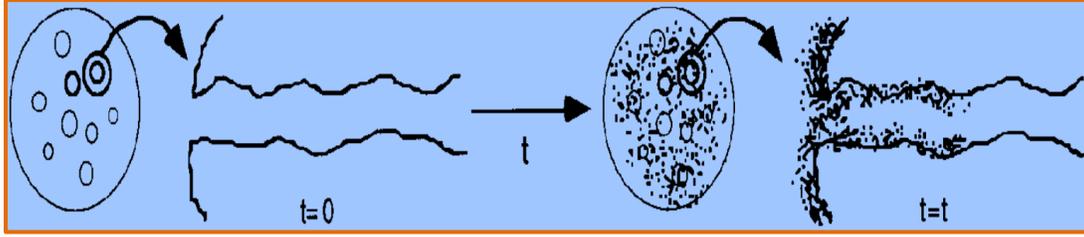
حيث يساعد وجود بخار الماء في تسريع التلبد من خلال مجموعات هيدروكسيد متحركة على السطح ، والتي تصبح متطايرة عند درجات حرارة عالية ، بينما تشكل الأكاسيد (La ، Ba ، Ca) التي تنتجها الألومينا أطوار إسبينييل أكثر ثباتًا [41] . والجدول (1-4) يوضح استخدام أكاسيد معينة ذات درجة حرارة انصهار عالية كناقلات مع عوامل مساعدة لمنع التلبد .

الجدول (4-1) : الأكاسيد ذات درجة حرارة انصهار عالية المستخدمة كسواند.

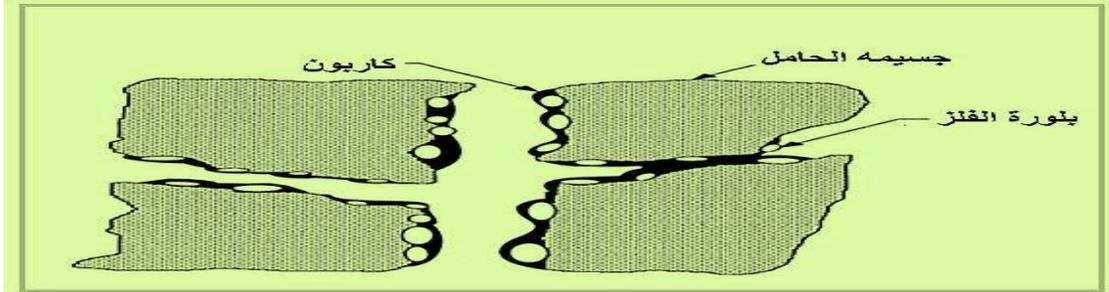
درجة الانصهار °م	الأكسيد	طبيعة السطح
3073	MgO	قاعدي Basic
2853	CaO	
2196	BaO	
2873	CeO ₂	امفوتيري Amphoteric
2318	α -Al ₂ O ₃	
2988	ZrO ₂	
2113	TiO ₂	
2408	MgAl ₂ O ₄	متعادل Neutral
2100	ZnAl ₂ O ₄	
2300	MgCr ₂ O ₄	
1973	SiO ₂	حامضي Acidic
1818	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	
2318	γ -Al ₂ O ₃	

1-8-3 - الأتساخ : Fouling

يشير هذا إلى تراكم المخلفات الكربونية على سطح المحفز ، مما يؤدي إلى انسداد المواقع الفعالة أو المسام (Block pores) الموجودة داخل المحفز. يتم إنتاج هذه المخلفات من خلال الاحتراق الكامل أو الجزئي لمركبات الهيدروكربون والالتصاق بالمواقع النشطة للمحفز ، مما يعيق وصول المواد التفاعلية إلى المسام داخل جسيمات المحفز [42] . كما موضح في الشكلين الافتراضيين (6-1) و (7-1).



الشكل (1-6) : مخطط يوضح أضمحلال المواقع الفعالة نتيجة التفحم.



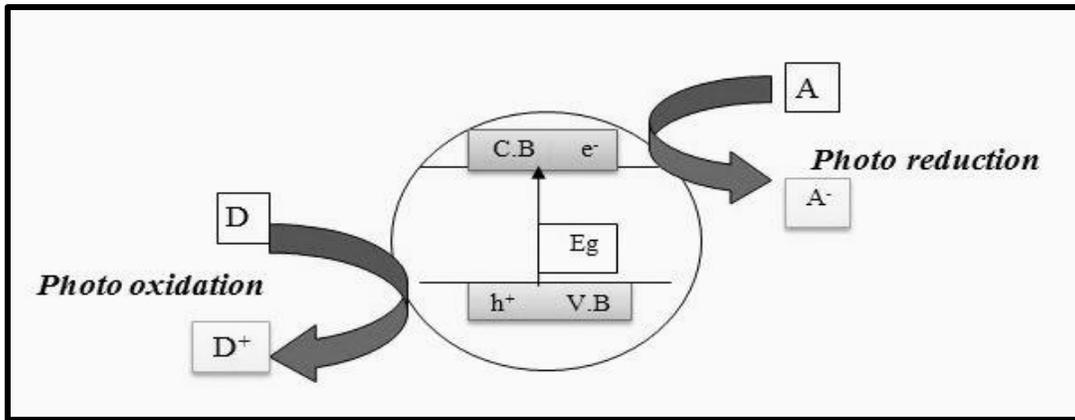
الشكل (1-7) : نموذج افتراضي لأنغلاق البلورة وأنسداد المسامات للعامل المساعد نتيجة تجمع بقايا

الكربون.

يستخدم مصطلح " التفحم " لوصف تكوين بقايا الهيدروكربون بسبب تكسير مواقع حمض برونستيد عبر تفاعلات البلمرة ، مما يؤدي إلى تكوين أنواع ((CH_x)n التي تغطي المواقع السطحية وتسد المسام في النهاية . إزالة بقايا الهيدروكربون من خلال الاحتراق يمكن أن يؤدي إلى فقدان فعالية المحفز بسبب الانسداد . للتخفيف من هذا التأثير غير المرغوب فيه ، يمكن إضافة المعدلات او المرقيات أثناء تحضير المحفز لقمع تكون التفحم . يمكن تسهيل (Coke formation) تكسير المواقع الحمضية بواسطة العناصر القلوية مثل البوتاسيوم والصوديوم ، التي لها تأثير كبير على إزالة التفحم . على سبيل المثال ، تؤدي إضافة البوتاسيوم كمرقي إلى زيادة الإزالة الكاملة للكربون عند استخدام النيكل المحمّل على مواد سيراميكية في تفاعلات الهيدروكربون [43، 44] .

1. 9- المواد شبه الموصلة : Semiconductor Materials

تتميز مواد أشباه الموصلات بوجود شريط تكافؤ مملوء بالإلكترونات ونطاق توصيل فارغ من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق [45]. فجوة الطاقة (Energy Gap) بين هذين النطاقين صغيرة نسبيًا ، وتتراوح من 1-4 إلكترون فولت . في درجات حرارة مرتفعة أو تحت التعرض للضوء [46] ، يمكن للإلكترونات أن تنتقل بسهولة من نطاق التكافؤ (V.B) إلى نطاق التوصيل (C.B) عندما يكون الجهد كافيًا . عندما يمتص أحد أشباه الموصلات الضوء ، فإنه يثير الإلكترونات للانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل بتردد يساوي أو أكبر من فجوة نطاق الطاقة. تسبب هذه الإثارة في اختراق الرابطة المكونة من زوج إلكترون لامتصاص طاقة الفوتون ، مما يؤدي إلى انتقال إلكترون من نطاق التكافؤ (e^-) إلى نطاق التوصيل ، تاركًا وراءه ثقبًا موجب الشحنة (h^+) في موقع الإلكترون المثار. يؤدي هذا إلى تكوين مواقع ذات مستقبل إلكتروني (أكسدة) ومواقع ذات إمكانيات (اختزال) للتبرع بالإلكترون . عند امتزاز المواد على سطح أشباه الموصلات ، تحدث تفاعلات الأكسدة والاختزال مع الإلكترونات المتولدة (e^-) والثقوب (h^+) [47]. كما موضح بالشكل (8-1).



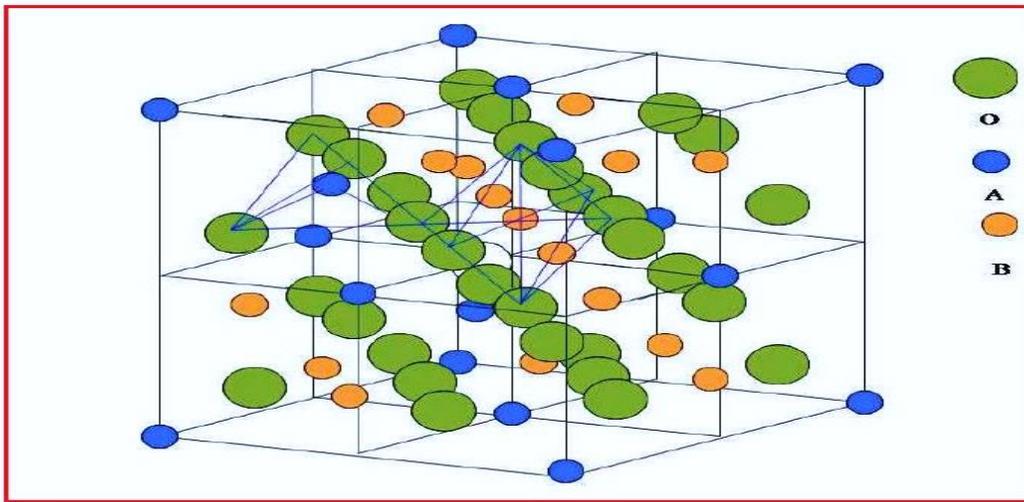
الشكل (8-1): تفاعلات الأكسدة والاختزال الضوئية المحفزة على سطح جزيئه شبه الموصل المنفرد.

1. 10- التركيب البلوري لأشباه الموصلات نوع اسبينيل:

Crystal structure of semiconductor spinel type:

" تعتبر Spinel واحدة من أكبر مجموعات المركبات البلورات اللاعضوية الموجودة في الطبيعة مثل احجار الاسبينيل . تلفت انتباهًا كبيرًا نظرًا لتركيبها المحمّل بالأيونات

الموجبة والسالبة [48، 49] . يمكن توضيح تركيب الاسبينيل بالشكل (9-1)



الشكل (9-1) : تركيب البلوري نوع سبينيل لشبه الموصل

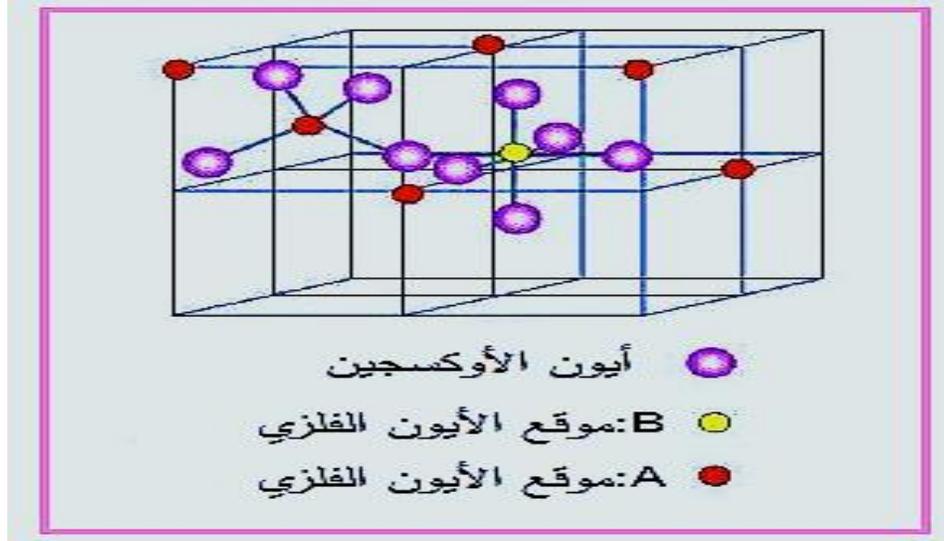
تُكتب الصيغة الكيميائية لبنية الإسبينيل عادةً على أنها AB_2O_4 للأنظمة الموجبة (III-II) أو A_2BO_4 للأنظمة الموجبة I-III/IV و II-III و II-IV . تتكون وحدة خلية الإسبينيل من ثمانية جزيئات من وحدات صيغة AB_2O_4 ، والتي يمكن تمثيلها على أنها $A_8B_{16}O_{32}$. في هذا الهيكل ، تشكل الأيونات الموجبة والسالبة الشحنة هيكلًا مكعبًا مغلقًا [50، 51] . يمكن توضيحها بالجدول (5-1).

جدول (5-1) : أنواع الاسبينيل وصيغها الكيميائية.

ت	النوع	الصيغة العامة
1	اعتيادي Normal	$(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4$
2	عكسي Inverse	$(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$
3	مزيج Mixed	$(A_{1-x}^{2+}B_x^{3+})[A_x^{2+}B_{2-x}^{3+}]O_4$

يتكون النوع القياسي لوحدة خلية الإسبينيل من 16 موقعًا مرتبة في نظام ثماني السطوح Octahedral تشغلها أيونات $2B^{3+}$ موجبة الشحنة ، بالإضافة إلى 8 مواقع مرتبة في نظام رباعي السطوح Tetrahedral تشغلها أيونات موجبة الشحنة A^{2+} . في حالة الإسبينيل المعكوس ، الخلية تتكون الوحدة من 8 مواقع مرتبة في نظام رباعي السطوح تشغلها أيونات موجبة الشحنة B^{3+} ، بالإضافة إلى 16 موقعًا مرتبة في نظام ثماني السطوح يسكنها كل من الأيونات الموجبة A^{2+} و B^{3+} . أما بالنسبة للأسبينيل المختلط ، فإن الأيونات الموجبة الشحنة داخل الأقواس الصغيرة () هي يتم وضعها داخل نظام رباعي السطوح ، في حين يتم وضع تلك الموجودة داخل الأقواس الكبيرة [] داخل نظام ثماني السطوح . يختلف نوع الاسبينيل اعتمادًا على قيمة X . إذا كانت $X=0$ ، فإن نوع الاسبينيل تكون من النوع الاعتيادي ، بينما إذا كانت $X=1$ ، فإن من النوع معكوس . ومع ذلك ، إذا كانت $0 < X < 1$ ، فإن نوع الاسبينيل

هو مزيج من كلا النوعين الاعتيادي والمعكوس [52-54]. يمكن توضيح مكان الأيونات الموجبة التي تشغل المواقع الرباعية والثمانية السطوح في تركيب الاسبينيل بالشكل (1-10).



الشكل (1-10): المواقع الرباعية والثمانية السطوح للكتيونات في تركيب الاسبينيل.

وجود أنواع مختلفة من الإسبينيل يعتمد على عوامل عديدة تؤثر على توزيع الأيونات موجبة الشحنة بين مواقع ثمانية ورباعي السطوح . تشمل هذه العوامل الحجم الذري (نصف القطر الأيوني) والتوزيع الإلكتروني واستقرار الطاقة في المجال البلوري . في الاسبينيل الاعتيادي ، تفضل الأيونات الموجبة الشحنة ذات الشحنة الأعلى مواقع Octahedral ، المحاطة بست ذرات أوكسجين ، بينما تميل الأيونات الموجبة الشحنة ذات الشحنات المنخفضة إلى تفضيل المواقع الرباعية السطوح Tetrahedral ، المحاطة بأربع ذرات أوكسجين [55]. أن أكثر المواد المكونة للاسبينيل المستخدمة كعوامل مساعدة في المجالين الامتزاز adsorption والتحلل الضوئي photocatalytic تتضمن النحاس و المنغنيز عند حالات تأكسدية مختلفة ومن بين اكاسيد المعادن المختلفة يتم استخدام المنغنيز واكاسيد النحاس بسبب التوفر والتكلفة المنخفضة

والسمية الاقل إذ أنّ هذه العناصر يمكن أن تتواجد بشكل خاص في التربة والرواسب أضرهت اشباه الموصلات المعدنية ذات البنية النانوية امكانيات كبير في مجال البحث نظرا لخصائصها المميزه ونسبة السطح الى الحجم الكبير التي يمكن استخدامها في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل الانشطة المضادة للميكروبات ، والخلايا الكهروضوئية ، واجهزة الاستشعار ، واجهزة التخزين ، وتوصيل الادوية ، لنشاط التحفيز الضوئي [56]. لقد وجد أن الأكاسيد المشتركة التي تشكل مركبات الإسبينيل لها العديد من التطبيقات الصناعية. هذه المواد لها تطبيقات مختلفة ، بما في ذلك استخدامها في الأجهزة الإلكترونية [57] ، وأصباغ السيراميك [58] ، والعوامل المساعدة غير المتجانسة [59] ، ودوائر التردد اللاسلكية [60] ، وإنتاج مواد الإلكترودات [61] ، والأجهزة الكهروكيميائية [62] ، ومواد الأنود في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن [63] ، وأجهزة استشعار الغاز [64]. في مجال التطبيقات البصرية ، تم استخدام العديد من الطرق لتجميع جزيئات الإسبينيل بحجم النانو . تشمل هذه الطرق على Sol-gel ، و Solvothermal ، والتحلل الحراري ، والتوليف الحراري المائي Hydrothermal ، والترسيب المشترك Co-precipitation ، والتخليق بمساعدة البوليمر ، وتفاعلات الحالة الصلبة ، وتفاعلات الاحتراق . من بين هذه الطرق ، يعتبر الترسيب المشترك هو الأكثر شيوعاً يستخدم لتحضير الإسبينيل بسبب بساطته ، ومتطلباته المنخفضة ، وقصر وقت التحضير ، والنقاء العالي للأكسيد الناتج ، والتحكم الفائق في التفاعل ، واستخدام أجهزة ميسورة التكلفة ومتاحة بسهولة . هذه الطريقة لا تتطلب استخدام معدات باهظة الثمن وبدلاً من ذلك يعتمد على أجهزة بسيطة [65-67]

1. 11- الأصباغ ومعالجتها بالامتزاز وبالأكسدة الضوئية المحفزة

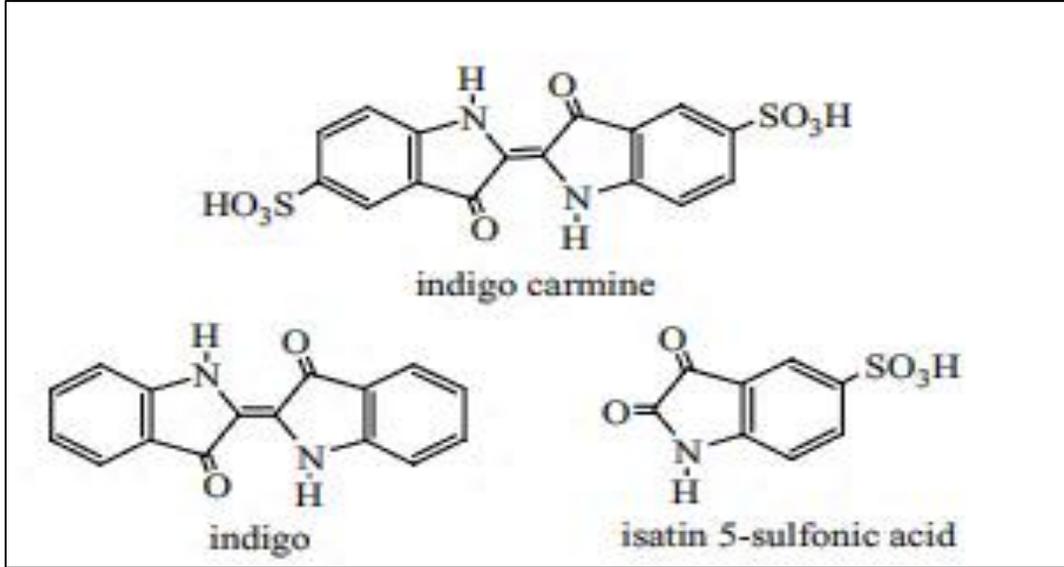
Dye and treatment by adsorption and photo oxidation catalysis

تعتبر صناعة النسيج من أكثر الصناعات استهلاكًا للمياه في العالم نظرًا لحقيقة أنها تتطلب ما يقرب من 200-400 لتر من الماء لكل كيلوغرام من القماش المنتج [68]. تستخدم الصناعات النسيجية كميات هائلة من الأصباغ المتنوعة . حوالي 15% من الناتج العالمي . يتم فقدان كمية كبيرة من الصبغة والتخلص منها أثناء عملية الصباغة . تصريف المواد الخطرة والثابتة في مياه الصرف الصحي الخاصة بالنسيج . وجود مخلفات صناعية خاصة ذات الألوان الزاهية في المنطقة تسبب البيئة المحيطة اضطرابًا بصريًا مزعجًا وتعطل التوازن الطبيعي لكائنات البحرية . تنتج العديد من الصناعات مياه الصرف الصحي بمواد عضوية وغير عضوية ، بما في ذلك الأدوية والجلود والمنسوجات والورق ومصافي النفط. تختلف أنواع المواد ، مما يؤدي إلى اختلاف المواد العضوية. بعض المواد ضارة ويصعب تحللها والبعض الآخر أقل ضررًا ويمكن تحللها بسهولة. تعتبر مياه الصرف الصحي من المداغ خطيرة بشكل خاص بسبب الملوثات والمواد العضوية. لتجنب اللوائح البيئية ، تنتقل المداغ إلى بلدان ذات قوانين متساهلة. تحتوي مياه الصرف الصحي في صناعة الأصباغ والمياه المنزلية على ملوثات مختلفة بما في ذلك المواد غير العضوية وأيونات المعادن الثقيلة والملوثات العضوية. يعتبر الامتزاز أيضًا أحد الأساليب الفعالة المستخدمة في عدد لا يحصى من عمليات التنقية والفصل. استحوذ التوسع في عمليات التطبيق المتعلقة بالامتزاز على اهتمام العديد من العلماء ، في ضوء مساهمته الفعالة في إنجاز إجراءات التنقية المختلفة ، مما يجعله ممكنًا تقريبًا. عمليات الامتزاز منتشرة في كل مكان في

الصناعات الحديثة ، مما يجعل من الصعب على أي قطاع العمل دون مواجهتها [69]. الامتزاز هو عملية تجميع جزيئات المادة على سطح المادة المازة . كما يطلق عليه تجاذب او التصاق. الامتزاز متعدد الجزيئات يحدث عندما توجد طبقات جزيئية متعددة أثناء الامتزاز [70]. تشمل الطرق المختلفة لإزالة الصبغة من مياه الصرف ، الأكسدة الكيميائية ، الامتزاز ، الاختزال الكيميائي ، التحلل الضوئي ، الأكسدة الكهروكيميائية ، التخثر ، التلبد ، فصل الغشاء ، أكسدة الفنتون ، والطرق البيولوجية [71]. كل نهج له مزايا وعيوب. يمكن وصف الامتزاز بأنه طريقة غير معقدة وفعالة من حيث التكلفة تسهل أيضًا فرصة إعادة الاستخدام [72]. تم استخدام أكاسيد المعادن الانتقالية ، وهي مركبات تكونت عن طريق اندماج ذرات الأكسجين مع المعادن الانتقالية ، كمحفزات ضوئية في معالجة مياه الصرف الصحي [73]. ضمن مجموعة المعادن التي تتكون من أكاسيد الفلزات ، يعتبر أكسيد المنغنيز (MnO) مكونًا سائدًا للتربة والرواسب وخزانات المياه الجوفية [74]. وقد تختلف فعالية معادن MnO الطبيعية كمواد ماصة لأصباغ معينة بسبب وجودها. من الشوائب المختلفة وتكوينها وبنيتها المتغيرة. استخدمت العديد من فرق البحث معادن MnO المركبة ذات التركيب والتركيب الدقيق لتقييم فعاليتها بشكل أفضل كمواد ماصة للتخلص من الأصباغ من المحلول وكمحفزات لتحلل الأصباغ [75]. تم تكثيف السعي وراء المحفزات الاقتصادية بسبب ندرة وطابع تكلفة المعادن الثمينة. بشكل عام ، يُعزى أداء أكاسيد المنغنيز النحاسية المخلوطة إلى إنشاء هجين CuMnOx يفتقر إلى بنية محددة. ينتج هذا الهجين عن تفاعل أكاسيد النحاس والمنغنيز [76، 77]. تعد نسبة النحاس إلى المنغنيز عاملاً حاسماً له تأثير كبير على تكوين الطور للمحفزات الناتجة. وفقًا للتقارير ، يتم تحقيق الأداء الحفاز الأكثر كفاءة

عندما يتم الحفاظ على نسبة النحاس / المنغنيز عند 1:2 [78-79] . كان لصفات وميزات الدعامات تأثير ملحوظ على القدرات التحفيزية. أدى التفاعل الملحوظ للمحفزات بين المعدن والدعم إلى هذه النتيجة. اكتسب التركيز على دراسة العلاقة بين المكون النشط والدعم اهتمامًا كبيرًا لأنه يلعب دورًا حيويًا في تعزيز فهم العملية التحفيزية التي تظهرها المحفزات. أصبح Cu-Mn-O/MgO نقطة محورية بين مختلف محفزات CuMn المدعومة. تتفوق فعالية CuO-MnO/MgO في القضاء على الأصباغ الخطرة على فعالية CuO/MnO بسبب توسع مركبات MnO في تغطيتها على CuO ، من أجل منع التراكم الخطير المحتمل للملونات . المساعي البحثية جارية حاليًا في المواد القائمة على الماء . ابتكار طرق أكسدة فعالة للتخلص منها . في المياه التي تحتوي على نفايات صناعية النيلية (indigo carmine) وهي من أقدم الصبغات وأكثرها أهمية ، وتستخدم بشكل أساسي في صباغة الملابس مثل الجينز الأزرق وأقمشة الدنيم الزرقاء الأخرى . بسبب قابليته للذوبان في الماء أقل من 2 ملجم لكل لتر ، يتم تحويل النيل إلى منتجات أكثر قابلية للذوبان قبل الاستخدام الصناعي ينتج عنها التفاعل حمض الكبريتيك الأحمر النيلية (الحامض الأزرق) ، وهو صبغة شائعة تستخدم كمؤشر في الكيمياء التحليلية وأيضًا كصبغ مجهرية في علم الأحياء . أشارت الدراسات الحديثة إلى أن اللون الأحمر النيلية يتفاعل مع المؤكسدات الكيميائية مثل H_2O_2 ، الذي يحفز الانتقال أيونات المعادن ، أيونات بيروكسوديسلفات ، والأوزون . يتسبب التعرض المباشر للأوزون في تمزق الرابطة المزدوجة C=C الموجودة في الصبغة ، مما يؤدي إلى تكوين جزيئات حمض isatin 5-sulfonic كما هو موضح في (الشكل 1-11) . يذكر أن تكوين النيلية القرميزي يحدث فقط عندما تتحد

مع جذور الهيدروكسيل (OH^\bullet) الناتجة عن عملية أكسدة متقدمة مثل TiO_2/UV . في ظل هذه الظروف ، يحدث تمعدن كامل تقريبًا في ثاني أكسيد الكربون ، مصحوبًا بإطلاق ايونات SO_4^{2-} و NH_4^+ و NO_2^- [80] فهو لا يلون مياه الأنهار فحسب ، بل إنه يمنع الضوء والأكسجين من الاختراق مما يعطل دورة حياة النباتات والكائنات الحية الدقيقة ، مما يؤدي في النهاية إلى الموت [81] . تم تطوير العديد من الطرق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لتلبية الحاجة المتزايدة للتخلص من هذه الأصباغ . على الرغم من توفر العديد من الدراسات المنشورة حول هذا الموضوع ، فإن معظم الأساليب التي يتبناها الباحثون تميل إلى أن تكون غير اقتصادية أو غير فعالة أو غير عملية [82] . أثبتت الأبحاث الحالية أن تطبيق التحفيز الضوئي غير المتجانس photocatalysis Heterogeneous ، هو أكثر العمليات كفاءة لتحلل الضوئي لكل من مياه الصرف الصناعي ومياه الصرف الصحي ، إذ إنه يتمتع بالقدرة على تكسير جزيئات الصبغة في الأنظمة المائية باستخدام عامل حفاز ، على وجه التحديد أكسيد أشباه الموصلات ، الذي يمتلك فجوة نطاق طاقة أقل من 4 إلكترون فولت (4ev) ومساحة سطح عالية . يتم تنشيط أكسيد أشباه الموصلات بعد ذلك من خلال التعرض للأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي مما يؤدي إلى إنتاج أزواج الإلكترون / الثقوب ($e^-_{\text{CB}} / h^+_{\text{VB}}$) تفاعل هذه الأزواج مع الأنواع التفاعلية المختلفة ، بما في ذلك العوامل المؤكسدة عالية الفعالية مثل جذور الهيدروكسيل (OH^*) وجذور الأكسيد الفائق (O_2^-) ، تؤدي في النهاية إلى أكسدة مجموعة واسعة من الملوثات العضوية بطريقة سريعة [83-85] .



الشكل (11-1) يوضح التركيب الكيميائي للنيلي القرمزي ومكوناته الأساسية

1. 12 - مكونات العامل المساعد نوع اسبنيل ($\text{CuMn}_2\text{O}_4 / \text{MgO}$) AB_2O_4

1. 12. 1 - النحاس : Copper

هو أحد عناصر السلسلة الانتقالية يقع ضمن المجموعة الحادية عشرة والدورة الرابعة من الجدول الدوري للعناصر ، رمز Cu، عدده الذري 29 ، ووزنه الذري 63,54، وهو ينتمي الى عناصر المستوى الفراغي d نقطة الانصهار 1085 م° ، كثافته 8.96 غم / سم³ ، ويعتقد من اول العناصر التي استخدمها الانسان لأنه يوجد في الطبيعة بصورة منفردة أو متحدة على شكل أكاسيد، يوجد النحاس بحالات أكسدة مختلفة (1 و 2 و 3+) النحاس (II) يكون أكثر استقراراً ينقى بالتحليل الكهربائي، والنحاس مادة لينة القوام قابلة للطرق والسحب ، ويمتاز بأنه موصل جيد للكهرباء وناقل جيد للحرارة ايضاً تتفاعل مع الهواء مكونة نوع من الصدأ يعرف بأوكسيد النحاس

لونها أخضر وهي مادة سامة، والنحاس عموماً بطيء التفاعل مع الحوامض المخففة ، ويكون قابل للذوبان في الأحماض المخففة [86] .

1.12.2 - أكاسيد النحاس : Copper Oxides

تتواجد أكاسيد النحاس بأنواع وأشكال مختلفة

1. اوكسيد النحاس الأحادي : مركب كيميائي له الصيغة Cu_2O ، يأخذ شكل مسحوق

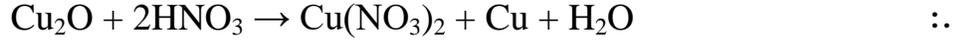
بلوري ، يتراوح لونه من الأحمر إلى البني حسب طريقة التحضير والحجم البلوري

الخواص :

- حالة أكسدة النحاس في هذا المركب هي $+1$ ، كما يتضح من اسمه .
- مركب أوكسيد النحاس أحادي التكافؤ غير قابل للذوبان عملياً في الماء ، ولكنه قابل للذوبان في محلول الأمونيا . كما أنه يذوب في حمض الهيدروكلوريك ، وينتج عنه كلوريد النحاس أحادي التكافؤ .
- يخضع أوكسيد النحاس أحادي التكافؤ للأكسدة عند التعرض لأكسجين الهواء الرطب ، مكوناً هيدروكسيد النحاس ثنائي التكافؤ ، كما هو في المعادلة الكيميائية التالية :

$$Cu_2O + 1/2 O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2$$
في حين أنه يكون مقاوماً لفعل الأكسدة في الهواء الجاف.

- عندما يتفاعل مع حمض النيتريك أو الكبريتيك ، فإن النحاس يشكل ملح أوكسيد النحاس أحادي التكافؤ الذي يتوافق مع النحاس (I) ، مما ينتج عنه النحاس المعدني وفقًا للمعادلة

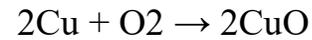


- يستخدم أوكسيد النحاس ، وخاصة أوكسيد النحاس الأحمر ، بشكل أساسي كمثبط للتآكل في الدهانات وكمواد خام لتلوين الزجاج والسيراميك . ويستخدم أوكسيد النحاس كأشباه موصلات ومبيد للفطريات [51، 87] .

2. **أوكسيد النحاس الثنائي** مركب كيميائي له الصيغة CuO ، ويكون على شكل مسحوق أسود.

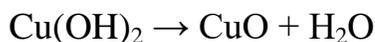
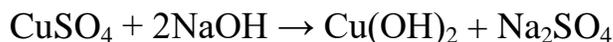
الخواص :

- لا يذوب مركب أوكسيد النحاس الثنائي في الماء أو الإيثانول ، ولكن يمكن إذابته في الأحماض لتكوين أملاح نحاسية مقابلة في الشكل الثنائي .
- يتضمن إنتاج أوكسيد النحاس (II) تعريض معدن النحاس لدرجات حرارة عالية حتى يصل إلى حالة الاحمرار عند 800 درجة مئوية تقريبًا ، يليها تمرير الهواء فوق المعدن المؤكسد لإكمال عملية الأكسدة ، كما هو موضح في المعادلة :



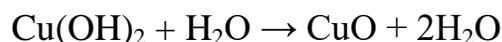
- يمكن أيضًا تحضيره عن طريق ترسيب هيدروكسيد النحاس (II) من تفاعل كبريتات النحاس مع الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم) ، ثم تسخين المحلول الناتج حتى

الغليان لترسيب أوكسيد النحاس الأسود وفقاً للمعادلات :



- من خلال التحلل الحراري لنترات النحاس ، يتم الحصول على أنقى أشكال أوكسيد النحاس (II) .

- بالإضافة إلى ذلك ، تؤدي عملية التحليل الكهربائي للماء باستخدام أقطاب نحاسية إلى تكوين مسحوق هيدروكسيد النحاس غير القابل للذوبان . عند درجات حرارة مرتفعة من المحلول الإلكتروليتي تتجاوز 40 درجة مئوية ، يخضع هيدروكسيد النحاس للتحلل ، مما يؤدي إلى ترسب أسود من أوكسيد النحاس (II) ، وفقاً للمعادلة الكيميائية التالية:



- تستخدم هذه المادة في تكوين العناصر الزجاجية مثل النظارات الشمسية والبورسلين . يعمل كمحفز في التخليق العضوي ، ويستخدم أيضاً في إنتاج مركبات النحاس الأخرى [88].

1. 12. 3- المنغنيز : Manganese

هو أحد عناصر السلسلة الانتقالية يقع ضمن المجموعة السابعة والدورة الرابعة من الجدول الدوري للعناصر ، رمز Mn ، عدده الذري 25 ، ووزنه الذري 54.938 وهو ينتمي إلى عناصر المستوى الفراغي d نقطة الانصهار 1250 م° ، كثافته 7.43 غم / سم³ ، والذي يكون لونه أبيض رمادي فضي يشبه الحديد ، إنه قاس وجاف للغاية، ويصعب صهره، لكن من

السهل أكسدته ويوجد في الطبيعية ضمن مجموعة متنوعة من المعادن .يتلاشى المنغنيز ببطء في الهواء ويتأكسد ("الصدأ") مثل الحديد الموجود في الماء الذي يحتوي على أكسجين مذاب. إلا أنه لا يوجد بمفرده ، يوجد المنغنيز بحالات أكسدة متعددة المنغنيز (II) يكون أكثر استقراراً والتي لها لون وردي فاتح [89] وهو أحد العناصر الأكثر شيوعاً في القشرة الأرضية إذ يتوزع على نطاقٍ واسعٍ في جميع أنحاء سطح الكوكب، كما يُعتبر ثاني أكسيد المنغنيز أو ما يُسمى البيرولويزيت واحداً من أكثر أشكال المنغنيز شيوعاً ويعتقد من اول العناصر التي استخدمها الانسان استُخدم المنغنيز منذ العصور القديمة. ذكر في كتب فناني الكهوف في فرنسا كانوا قد استخدموا الخام الأسود (ثاني أكسيد المنغنيز أو البيرولويزيت) منذ 30 ألف عام على الأقل، واستُخدم أيضاً في صناعة الزجاج لجعله شفافاً وكصبغٍ أسود في الفخار [90]

تتطلب جميع النباتات والحيوانات كميات متواضعة من المنغنيز . وجد أن نقص المنغنيز في النباتات يؤثر بشكل كبير على إنتاج الكلوروفيل ، مما يؤدي إلى اصفرار الأوراق . في كل من البشر والحيوانات الأخرى ، يؤدي نقص المنغنيز إلى اضطراب في النمو ويؤدي إلى تشوهات عديدة في الهيكل العظمي والجهاز العصبي المركزي . يقدم النظام الغذائي المكون من الشمندر والتوت ودقيق القمح الكامل ونخالة القمح كمية كافية من المنغنيز .

يعتبر المنغنيز من العناصر الغذائية الأساسية للإنسان ويلعب دوراً مهماً في عملية التمثيل الغذائي للمغذيات الكبيرة ، وتكوين العظام ، وأنظمة الحماية ضد الجذور الحرة . علاوة على ذلك ، فهو عنصر مهم في عشرات البروتينات والإنزيمات . يوجد المنغنيز في الغالب في العظام ، ولكن أيضاً في الكبد والكلى والدماغ . يرتبط بروتين معدن المنغنيز ، وخاصة إنزيم الجلوتامين

في الخلايا النجمية . من الأهمية بمكان استخدام كتلة Mn-O ، وهو مركب لاستخراج الأكسجين ، في إنتاج الأكسجين النباتي [91].

1.12.4 - أكاسيد المنغنيز : Manganese oxides

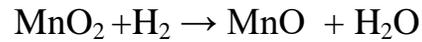
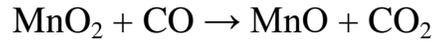
1. أكسيد المنغنيز الثنائي: أو (أحادي أكسيد المنغنيز) هو مركب كيميائي صيغته

MnO هذا هو أحد أكاسيد عنصر المنغنيز . هذا المركب موجود في ظروفه القياسية

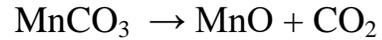
كمسحوق بلوري أخضر

الخواص :

- يوجد هذا المركب بشكل طبيعي في المنغنيز المعدني ، بينما يتم تحضيره في المختبر من خلال تقليل المنغنيز الرباعي الأوكسيد ، يمكن إجراء عملية الاختزال باستخدام أول أكسيد الكربون أو الهيدروجين حسب المعادلات:



- ومن الممكن الاستنتاج من التحلل الحراري لمركب ثنائي هيدرات كربونات المنغنيز .



- " إنه غير قابل للذوبان في الماء . " يتبلور المركب في نظام بلوري مكعب .
- تعمل أكسدة المنغنيز كمحفز في مختلف الصناعات ، بما في ذلك تحضير كحول الأليل . بالإضافة إلى ذلك ، يتم استخدامه في إنتاج السيراميك والدهانات والزجاج الملون

والمنسوجات والأصباغ [92].

2. أكسيد المنغنيز الثنائي والثلاثي هو مركب كيميائي صيغته Mn_3O_4 ، وهو أحد أكاسيد

عنصر المنغنيز؛ والذي يكون بحالتي أكسدة +2 و +3. يوجد هذا المركب في الشروط

القياسية على هيئة مسحوق بلوري بني مسود [93].

الخواص :

• يتم إنتاج المركب Mn_3O_4 عن طريق تسخين أي أكسيد منغنيز عند درجات حرارة أعلى

من 1000 درجة مئوية محرر غاز الاوكسجين ، وفقاً للمعادلة :



• إنه غير قابل للذوبان في الماء . يحتوي المركب على هيكل بلوري مشابه لهيكل الإسبينل ،

لكنه مشوه بسبب تأثير Yan - Tiller .

• في درجة حرارة الغرفة ، يوجد أكسيد المنغنيز في كل من الأشكال ثنائية التكافؤ وثلاثية

التكافؤ التي تظهر البارامغناطيسية . ومع ذلك ، عند درجات حرارة منخفضة تتراوح من

41 إلى 43 كلفن ، يصبح المركب مغناطيسياً حديدياً . لذلك يستخدم في صناعة مواد

الفريت مثل فريت المنغنيز والزنك؛ وكذلك المواد المغناطيسية الأخرى.

• زاد الاهتمام بأكسيد Mn_2O_3 بسبب فعاليته من حيث التكلفة وخصائصه الصديقة للبيئة

حيث يعمل كمحفز لأكسدة أول أكسيد الكربون والملوثات العضوية وتحلل أكاسيد

النيتروجين المتولدة من غازات النفايات [93].

3. أكسيد المنغنيز الرباعي أو ثنائي أكسيد المنغنيز عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة

MnO_2 ، يأتي هذا على شكل مسحوق بلوري أسود . المركب لديه حالة أكسدة +4 [94].

الخواص :

- لا يذوب المنغنيز رباعي أوكسيد المنغنيز في الماء ، ولا يذوب في حامض الكبريتيك أو النيتريك . ومع ذلك ، فإنه يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك ، ويطلق غاز الكلور ويشكل مركب المنجنيز (II) كلوريد وحسب المعادلة .



- عند تسخين المركب إلى درجات حرارة تزيد عن 450 درجة مئوية ، يخضع للتحلل الحراري ، مما يؤدي إلى تكوين ثلاثي أوكسيد المنغنيز جنبًا إلى جنب مع إطلاق غاز الأوكسجين وفقًا للمعادلة التالية :



- إذا تجاوزت درجة حرارة التسخين 600 درجة مئوية ، فبالإضافة إلى إطلاق الأوكسجين ، يتشكل أوكسيد المنغنيز في كل من ثاني أوكسيد وثلاثي أوكسيد ، كما هو موضح في المعادلة:



- يحتوي معدن البيروولوزيت الطبيعي على أوكسيد المنغنيز رباعي التكافؤ وله بنية بلورية محددة ، ومع ذلك ، غالبًا ما يكون مصحوبًا بشوائب من عناصر أخرى مثل الحديد . تتطلب العديد من التطبيقات الصناعية وجود أوكسيد رباعي المنغنيز النقي ، وبالتالي يتم تنقيته إما كهرومغناطيسيًا أو كيميائيًا .

- يتم تصنيع المركب عبر إجراءات عملية تتضمن تفاعل احتراق نترات المنغنيز (II) في وجود الهواء عند درجات حرارة تتجاوز 500 درجة مئوية ،وفقا للمعادلة :



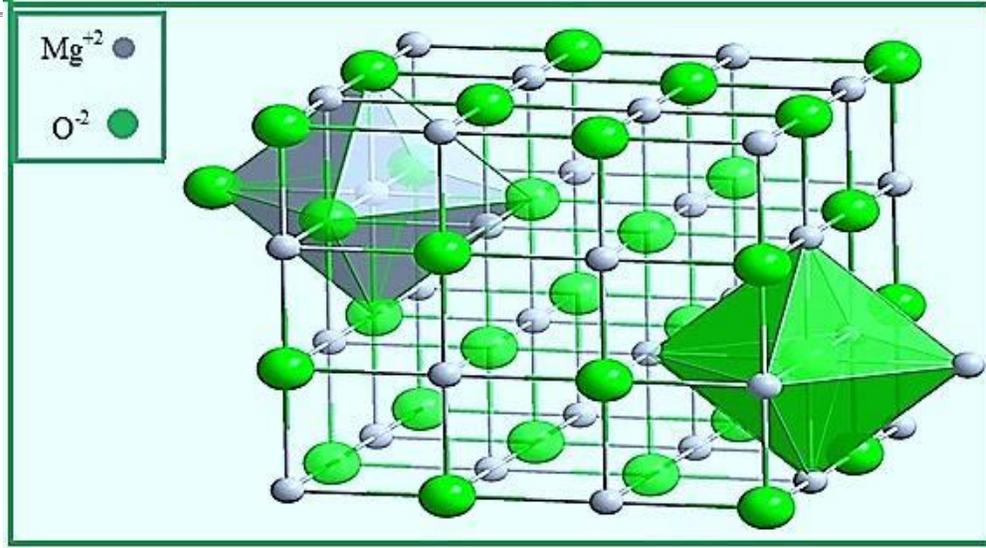
- يتم استخدام رباعي ثاني أكسيد المنغنيز كعامل مختزل في البطاريات الجافة مثل البطاريات القلوية وبطاريات الزنك والكربون ، لها تطبيقات كصبغة وتستخدم أيضًا في تحضير مركبات المنغنيز الأخرى . في بعض عمليات التخليق العضوي ، يتم استخدامه كعامل مؤكسد ، على سبيل المثال ، في أكسدة كحول الأليل [95، 96].

1. 12. 5- المغنسيوم : Magnesium

هو أحد عناصر الفلزات القلوية الترابية يقع ضمن المجموعة الثانية والدورة الثالثة من الجدول الدوري للعناصر ، رمزة Mg ، عدده الذري 12 ، ووزنه الذري 24.305 ، وهو ينتمي الى عناصر المستوى الفراغي S نقطة الانصهار 650°م ، كثافته 1.738 غم / سم³ ، وهو مادة صلبة رمادية لامعة . إنه ثالث أكثر عنصر وفير على الأرض ، يتبع الحديد والأكسجين والسيليكون ، ويشكل 13% من كتلة الكوكب . المغنسيوم هو ثالث أكثر العناصر وفرة في مياه البحر بعد الصوديوم والكلور . يمتلك المغنسيوم حالة أكسدة +2 ويحترق بلهب أبيض لامع مميز . صناعياً ، يتم إنتاج عنصر المغنسيوم كمعدن شديد التفاعل يتم تغطيته بسرعة بطبقة رقيقة من الأكسيد . يتم إنتاجه بشكل أساسي عن طريق الاختزال الإلكتروليتي لأملاح المغنسيوم من محاليله . يستخدم المغنسيوم كمكون في سبائك الألومنيوم ، بسبب كثافته الأقل من الألمنيوم . والمعروفة باسم المغنسيوم أو المغناليوم magnalium أو magnelium ، السبيكة الناتجة خفيفة الوزن وقوية ولكنها باهظة الثمن . تستخدم مركبات المغنسيوم أيضًا في الطب كمضادات للحموضة ولتثبيت استثارة الأعصاب غير الطبيعية [98 - 99] .

1. 12. 6- أوكسيد المغنسيوم : Magnesium oxide

هو مادة صلبة بيضاء تتكون من رابطة أيونية بين أيونات Mg^{2+} و أيونات O^{2-} ، مما يؤدي إلى تكوين هيدروكسيد المغنسيوم عند التفاعل مع الماء . بالإضافة إلى ذلك ، يمكن تحضير أوكسيد المغنسيوم من خلال التحلل الحراري لهيدروكسيد المغنسيوم أو كربونات المغنسيوم أو نترات المغنسيوم [99] . لقد وجد أن أوكسيد المغنسيوم ، الذي يتم تصنيعه من خلال عمل هيدروكسيد المغنسيوم ، هو المحفز الأكثر فعالية في تفاعل السيكلوهكسانون مع كحول الأيزوبروبيل . أوكسيد المغنسيوم له تطبيقات عديدة ، مثل استخدامه على نطاق واسع كعامل مساعد و في العوامل المضادة للبكتيريا ، ومعالجة النفايات السامة ، والموصلات الفائقة ، والسيراميك ، وإضافتها إلى بعض الصناعات بغرض إضفاء المقاومة الحرارية . نظرًا لمساحة السطح الكبيرة التي يمتلكها MgO ، فقد أصبح مناسبًا للعديد من التفاعلات التحفيزية غير المتجانسة تجاه المركبات العضوية . _ في الصناعة ، يمكن تحويل أوكسيد المغنسيوم من منطقة سطح منخفضة إلى منطقة سطح عالية عن طريق ترطيب أوكسيد المغنسيوم وتعريضه بعد ذلك للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة أعلى من 400 درجة مئوية [100] . يمتلك أوكسيد المغنسيوم هيكل بلوري مكعب كما موضح بالشكل (1-12).



الشكل (12-1): الهيكل البلوري المكعب لأوكسيد المغنسيوم

1. 13 - الحساسية المغناطيسية : Magnetic Susceptibility

تُعرف الكمية الفيزيائية التي تصف خصائص المواد في مجال مغناطيسي خارجي بالحساسية المغناطيسية ، ويرمز لها (X_m). وايضا هي نسبة مادة ممغنطة (M) في مجال مغناطيسي إلى قوة المجال (H) ، كما مبين في المعادلة $X_m = M/H$. يتم تصنيف جميع المواد إلى ثلاث مجموعات بناءً على حساسيتها المغناطيسية:

$$1 - < X_m < 0 \quad \text{*المواد الدايا مغناطيسية}$$

$$0 < X_m \ll 1 \quad \text{*المواد البارامغناطيسية}$$

$$X_m \ll 1 \quad \text{*الفيرومغناطيسية}$$

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية أداة حاسمة في تشخيص ودراسة المركبات المعدنية الانتقالية ، لأنها توفر معلومات أساسية حول حالات الأكسدة والتكوينات الإلكترونية وعدد الإلكترونات غير المزدوجة . وهذا يمكن الباحث من اقتراح التركيب الفراغي للمركبات . ويشار

إلى المواد التي تمتلك إلكترونًا واحدًا أو أكثر من الإلكترونات غير المزدوجة على أنها مواد بارامغناطيسية ، وتظهر قيمًا إيجابية للتأثر بالمجال المغناطيسي . وتسمى المواد التي تحتوي على إلكترونات مزدوجة بالمواد ديامغناطيسية ، وتظهر قيم سالبة لعدم تأثر بالمجال المغناطيسي . أخيرًا ، يشار إلى المواد التي تمتلك إلكترونات فردية ذات عزوم مغناطيسية دائمة ناتجة عن محاذاة مجموعة من العزوم في نفس الاتجاه باسم المواد فيرومغناطيسية [101-103] .

1. 14- المسح في الأدبيات Literature Survey

- مجموعة من الدراسات السابقة التي تناولت تحضير مركبات Spinel .
- قام Pacurariu.C وجماعته في عام 2007 بتحضير وتشخيص العامل المساعد نوع سبينل $MgAl_2O_4$ بثلاثة طرق مختلفة هي طريقة التحلل الحراري، طريقة الاحتراق وطريقة Sol-Gel وأوضحت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن السبينل المذكور قد تكون في درجات حرارة منخفضة 500م° في طرق التحضير المستخدمة جميعها، أمّا الحجم البلوري فكان مختلفاً مع كل طريقة مستخدمة لتحضير السبينل [104] .
- في عام 2008 قام الباحث Natsumi.K وجماعته بتحضير العامل المساعد المتكون من أوكسيد المغنسيوم والكوبلت نوع سبينل $MgCo_2O_4$ بطريقتين الأولى هي طريقة الحالة الصلبة والثانية هي طريقة التنقيع (التشرب) وتم تشخيص النماذج بتقنية XRD وتم فحص التوصيلية الكهربائية للنماذج المحضرة ، وقد وجد أن الطريقة الثانية هي الأفضل إذ أعطت حجماً بلورياً مناسباً وتوصيلية كهربائية 10^{-2} أعلى من النماذج المحضرة بالطريقة الأولى [105] .

- في عام 2011 قامت Susan.S و Samson.S بتحضير العامل المساعد نوع سببيل $MnFe_2O_4$ بطريقة الأحتراق وطريقة الترسيب المشترك وقد وجد أن السببيل المحضر بطريقة الترسيب المشترك يمتاز بحجم نانوي بالمقارنة مع الطريقة الأخرى [106].
- حضر Khorrami.S وجماعته في عام 2011 السببيل النانوي زنك فريت $ZnFe_2O_4$ بتقنية Sol-Gel auto-combustion وقد اظهرت النتائج تكُون السببيل في درجة حرارة 750 م° وأن معدل الحجم البلوري 17 نانوميتر ويمتلك مساحة سطحية 36 م²/غم [107].
- في عام 2012 قام Lotfi.R و Khorrami.S بتحضير العامل المساعد نوع سببيل $CoFe_2O_4$ والمشوب بالنيكل بطريقة الترسيب المشترك وتم دراسة تأثير درجة الحرارة على تحضير العامل المساعد ، إذ وجد أن الحجم البلوري يتراوح بين 22- 38 نانوميتر في درجات الحرارة التي تتراوح بين 600-900 م° وأن التركيب الناتج مكعبي ولوحظ من نتائج حيود الأشعة السينية أن الحجم البلوري للعامل المساعد ينخفض بزيادة درجات الحرارة [108].
- قام الباحث Manimekalai.R وجماعته في عام 2013 بتحضير المركب MCo_2O_4 حيث (M=Ni,Cd) وتم التشخيص بتقنيات XRD و IR و TG-DTA وقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية تكُون الطور المنفرد للجسيمات النانوية $NiCo_2O_4$ و $CdCo_2O_4$ [109]
- حضرت H. Yasmina وجماعتها عام 2013 العامل المساعد نوع سببيل $CoFe_2O_4$ بطريقة الترسيب المشترك وتم دراسة الفعالية التحفيزية للعامل المساعد المحضر في تفاعلات الأحتراق للإيثانول وقد وجد أن العامل المساعد المحضر عن طريق النترات بأستخدام العامل

المرسب NaOH والمحمص في درجة الحرارة 600 م° يحقق أفضل أداء تحفيزي لأكسدة

الأيثانول بشكل كامل بالمقارنة عند استخدام الأمونيا كعامل مرسب [110].

• في عام 2014 قام الباحث Chayene.G وجماعته بتحضير العامل المساعد نوع سبينل

Zn₂FeO₄ بطريقة Hydrothermal وبينت نتائج XRD أن السبينل المتكون هو مكعبي

Cubic وتم التحقق من مساميته بوساطة غاز N₂، وقد وجد أن السبينل المتكون ذو فعالية

تحفيزية عالية في تحطيم جزيئات الفينول إذ بلغت كفاءة التكسير باستعمال أشعة

الشمس 80% خلال فترة 360 دقيقة [111].

• في عام 2015 قام Rudy.S وجماعته بتحضير العامل المساعد نوع سبينل Fe_{3-x}O₄

Ni_x إذ (X=0.2-1) بأستعمال بياض البيض كعامل استحلاب ومزجته مع نترات الحديد

ونترات النيكل المائية بطريقة Sol-Gel وقد بينت نتائج XRD أن الحجم البلوري للنماذج

المحضرة يتراوح من 33-61 نانوميتر [112].

• في عام 2016 قام الباحث Zheng B, Wu بتحضير السبينل من النوع العكسي

MgFe₂O₄/pt وتم استعماله في اكسدة ثاني اوكسيد الكربون وكان تأثير الداعم مميز

حيث بينت النتائج أن السبينل المحضر يمتاز بمساحة سطحية تستوعب CO وثبات حراري

مستقر عنده اكسدة واختزال [113].

• في عام 2017 قامت H. Yasmina وجماعتها بتحضير السبينل Co₃O₄ المحمل على

السليكا والسبينل CoFe₂O₄ المحمل على السليكا بطريقة التنقيع (التشرب) وطريقة الترسيب

المشترك ، اظهرت النتائج أن السبينل $CoFe_2O_4$ المحمل على السليكا يمتاز بأداء تحفيزي وفعالية عالية في تفاعلات الاحتراق للإيثانول [114].

• في عام 2018 قام Elsayed.E بتحضير العامل المساعد كوبلت فريت بطريقة الترسيب الكهربائي للرقوق السبينل على المواد المختلفة النحاس والفلوذا المقاوم للصدأ والبلاتين في الوسط المائي (محلول الكبريتات المائي) وبينت الدراسة زيادة سمك الفلم بسبب زيادة تيار الترسيب، وكانت الحجم البلورية 43 نانوميتر على البلاتين و 77 نانوميتر على الفلواذا المقاوم للصدأ و 120 نانوميتر على النحاس عند درجة حرارة 400 م° لمدة 2 ساعة [115].

• في عام 2018 قام Rafid.R.Arraq بتحضير وتشخيص اكثر من عامل مساعد المسند نوع سبينل $Co_3O_4.Fe_3O_4/CaO$ بطريقة الترسيب المشترك وبدرجات حرارة مختلفة ونسب مئوية في التحضير واستخدامه لازالة صبغة Bismarck Brown G واعطاء افضل ازاله للصبغة 96.6% عنده 650 م° [116]

• في عام 2021 قام Gao HJ, Wang SF , بتحضير السبينل ذو البنية النانوية من النوع، أكاسيد السبينل $M=(Mg, Co, Zn) M Cr_2 O_4$ حيث كانت تتمتع الأكاسيد بأداء امتزاز ممتاز وسلوك متعدد الخلايا ، ومواد ماصة جديدة لإزالة أحمر الكونغو المائي [117].

1.1- الأهداف من البحث : Aims of the Work

يهدف البحث إلى:-

1- تحضير العامل المساعد المسند نوع سبينل ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) بطريقة الترسيب المشترك بالنسب

20%:40%:40% لأكاسيد النحاس المنغنيز والساند اوكسيد المغنيسيوم على التوالي وتحميص العامل

المحضر في درجات حرارية 500 و 600 م° لمدة اربعة ساعات.

2- تشخيص العامل المساعد المحضر بتقنيات حيود الاشعة السينية (XRD) وتحديد معدل الحجم البلوري

و طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)

3- تشخيص العامل المساعد المحضر بتقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لتحديد صورة وشكل

المركب النانوي ومعرفة الحجم الحبيبي وتضاريس السطح ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)

لتحديد نسبة العناصر في العامل المساعد .

4- إجراء قياسات الحساسية المغناطيسية لمعرفة نوع الاسبينل للعامل المساعد المحضر.

5- إجراء تطبيق الامتزاز والتكسير الضوئي لإزالة صبغة Indigo carmine من مياه الملوثات العادمة.

6- إجراء دراسة لتحديد الوزن الأمثل من العامل المساعد الذي يعطي افضل كفاءة في الإزالة اللونية

لصبغة IC. dye .

7- إجراء تطبيق مقارنة بين العامل المساعد المحمل والعامل المساعد غير المحمل لبيان تأثير الحامل على

فعالية العامل المساعد في إزالة صبغة Indigo carmine .

2- الجزء العملي : Experimental Part

1.2 - المواد الكيميائية : Chemical materials

الجدول (1-2) يتضمن المواد الكيميائية المستخدمة وتركيزها والشركة المجهزة.

الشركات المجهزة	درجة النقاوة % او التركيز	الأوزان الجزيئية غم/مول	الصيغة الكيميائية	اسم المادة	ت
B.D.H	98	245.1	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	خلات المنغنيز (II) المائية	1
B.D.H	مركز 37%	36.5	HCl	حامض الهيدروكلوريك	2
CHEM-SUPPLY	99	241.6	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	نترات النحاس (II) المائية	3
Reagent World	99	256.41	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	نترات المغنسيوم (II) المائية	4
VWR	99	105.99	Na_2CO_3	كربونات الصوديوم	5
Hi Media CAS No : 860-22-0	99	466.36	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	صبغة Indigo carmine	6

2.2 - الأجهزة المستخدمة: Instrumental

جدول (2-2): الأجهزة والتقنيات المستعملة في الدراسة والشركات المجهزة لها وأماكن تواجدها.

ت	اسم الجهاز	الشركة المصنعة	مكان العمل
1	قياس حيود الأشعة السينية	XRD6000, Shimadzu, Japan	جامعة الكوفة / كلية الهندسة - قسم المواد
2	قياس الأشعة تحت الحمراء	Fourier – Transform FTIR-Germany	جامعة كربلاء / كلية التربية - قسم الكيمياء
3	مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)	EDS-type (INCAX-act) model:51-ADD0104 ,resolution at 5.9 kv company: oxford , USA	الجامعة التكنولوجية / كلية العلوم قسم الفيزياء-مختبر العام
4	قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	UV-6100PC Double beam spectrophotometer, Japan.	جامعة بابل/ كلية العلوم - قسم الكيمياء
5	قياس المجهر الكترون الماسح (SEM)	scanning electron microscopy	جامعة التكنولوجية / كلية العلوم - قسم الفيزياء
6	قياس الحساسية المغناطيسية Susceptibility Balance	Johnson Matthey Catalytic systems division. Engineered products, SG8 5HJ,England	جامعة المستنصرية / كلية العلوم - قسم الكيمياء - مختبر اللاعضوية
7	فرن حرق	Muffle Furnace Size - Tow Gallenkamp	جامعة بابل / كلية العلوم - قسم الكيمياء
8	فرن تجفيف	Oven Bs Size Two Gallenkamp ,England	جامعة بابل / كلية العلوم - قسم الكيمياء
9	قياس الدالة الحامضية	740 Inolab WTW, Germany	جامعة بابل / كلية العلوم - قسم الكيمياء
10	الطرد المركزي	Z 200A Hermle , Germany	جامعة بابل/ كلية العلوم- قسم الكيمياء
11	مصباح زئبقي سعة 125 واط	Electric Co.Ltd Japan Phoenix	جامعة بابل/ كلية العلوم - قسم الكيمياء

2. 3- طريقة تحضير العامل المساعد Preparation method of catalysts:

تحضير العوامل المساعدة نوع اسبينل بطريقة الترسيب المشترك:

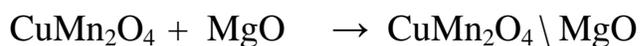
Preparation method of catalysts type spinel by co - precipitation method

تم تحضير العامل المساعد نوع اسبينل الذي يمتلك الصيغة (AB_2O_4) $CuMn_2O_4$ بنسب وزنية 1:2 CuO/MnO وايضا تحضير العامل المساعد مع المادة الساندة (MgO) بنسب وزنية 40:20:40 من اوكسيد المنغنيز و اوكسيد النحاس و اوكسيد المغنيسيوم على التوالي . باستعمال مصادر متنوعة من خلات و نترات العناصر المكونة للعامل المساعد وتم إذابة الكميات المحسوبة المكافئة للنسب المطلوبة في ورق مخروطي الشكل بسعة 500 مل تحتوي على 300 مل ماء مقطر مع تقليب الخليط بشكل مستمر وتسخينه عند درجة حرارة 60-70 °م بعدها تم اضافة العامل المرسب (Na_2CO_3) بتركيز (1M) مولاري بالتدريج إلى أن تصبح قيمة الدالة الحامضية pH=9 لإتمام عملية الترسيب، بعدها تُركّ الخليط لأتمام عملية التعتيق (Agging) خلال ساعتين مع تقليب مستمر والتسخين بدرجة الحرارة نفسها، بعدها زُشح المحلول وتم غسله بالماء المقطر لحين وصول الدالة الحامضية الى القيمة المتعادلة للحصول على راسب خالي من الشوائب، جُفّف الراسب بدرجة 100 °م لمدة 16 ساعة في فرن التجفيف للتخلص من الرطوبة وسُحق جيداً وتم تحميصه في درجات حرارية (500 و 600) °م ولمدة اربعة ساعات [118].

- المعادلات التي تضمنت تحضير العامل المساعد بطريقة الترسيب المشترك .



المعادلات بشكل مختصر للحصول على العامل المساعد



2. 4- تشخيص العوامل المساعدة المحضرة :

Characterizations of the prepared Catalysts :

2. 4. 1- تحاليل حيود الأشعة السينية : Powder X-Rays diffraction analysis

من خلال تقنية وحيود الأشعة السينية (XRD) ، تم تحديد العوامل المساهمة من خلال تحليل عينة مسحوق متجانسة بدقة من 1 غم . تم وضع شريحة من هذه العينة في مسار الأشعة السينية ، والتي تم توجيهها بعد ذلك إلى العينة لإنتاج أنماط الحيود . هذه الأنماط يصور الزوايا وقيم التباعد d للعينات المعدة ، والتي يمكن تحديدها باستخدام معادلة قانون Bragg للحيود .

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

إذ إنَّ (n) : هي المضاعفات العددية لطول الموجة وتساوي 1 و 2 و 3 و 4.... الخ

(λ) : الطول الموجي للأشعة السينية ويساوي 1.5406 انكستروم

(d) : المسافة بين مستويين في البلورة

(θ) : زاوية حيود Bragg لبراك. حيث يتم حساب معدل الحجم البلوري في النموذج وذلك

بتطبيق معادلة ديبياي شرر [119] Debye Scherer's equation .

$$(Average\ crystallite\ size)D = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \quad \dots\dots\dots(2-2)$$

حيث (D): تمثل معدل الحجم البلوري بالنانومتر

(λ): الطول الموجي للأشعة السينية ويكون غالباً لعنصر النحاس ويساوي 0.15406 نانومتر.

(θ): زاوية براك للحيود.

(B): العرض الكلي لمنتصف قمة الحيود (FWHM).

(0.89): ثابت يدعى بثابت شيرر وهو المسؤول عن شكل البلورة.

2. 4. 2 - تحاليل الأشعة تحت الحمراء : Fourier Transform Infrared Analysis

تم تحديد الأكاسيد للعوامل المساعدة المحضرة باستخدام محلل طيف الأشعة تحت الحمراء ضمن النطاق الطيفي من 400-4000 سم⁻¹ عن طريق استخدام مسحوق بروميد البوتاسيوم (KBr) لتحديد مواقع اهتزازات أوامر الأكسجين المعدني (M-O) و أوامر الهيدروكسيل المعدني (M-OH) المتمزة فيزيائياً على سطح المحفز [120].

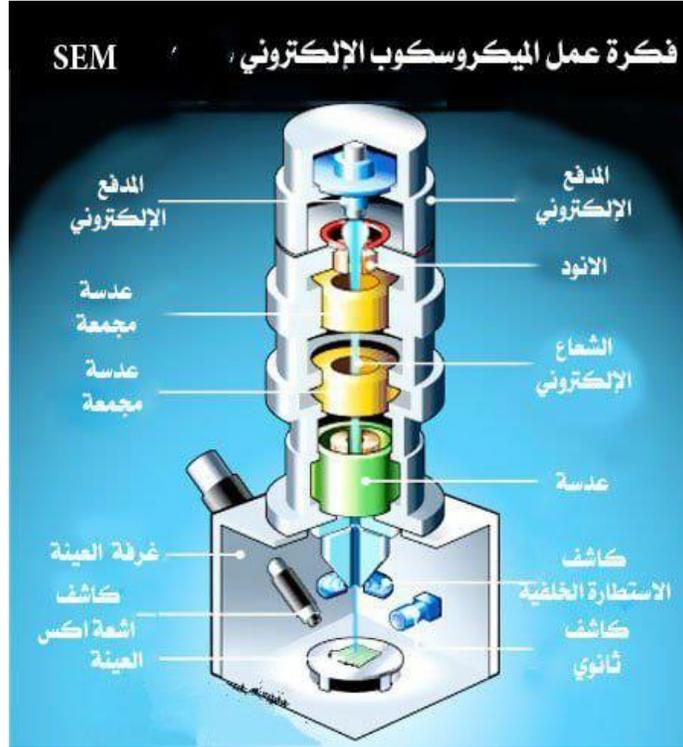
2. 4. 3 - مجهر الالكتروني الماسح :

Scanning Electron Microscopy (SEM)

تم دراسة النماذج المحضرة من العامل المساعد بواسطة مجهر الالكتروني المسح (SEM)، إذ يستعمل هذا المجهر في تشخيص خصائص سطح النموذج بقدرة عالية وبأبعاد ثلاثية ميكروية و نانوية. وهو عبارة عن مجهر دقيق المسح يعطي صورة طوبوغرافية لسطح النموذج تنتج الصورة بمسح السطح بشعاع المركز يحتوي على الالكترونات التي تتفاعل مع الذرات في عينة النموذج وتنتج اشارات مختلفة تتضمن معلومات على شكل صورة السطح وتكوينه ، يتألف الجهاز من المكونات الرئيسية لـ (SEM) كما في الشكل (1-2) ، من مصدر لتوليد إلكترونات ذات طاقة عالية ويسمى مدفع الإلكترون وعمود لأسفل لنقل الإلكترونات عبر عدستين أو أكثر من العدسات الكهرومغناطيسية و يتكون نظام الانحراف من ملفات المسح. وكاشف الإلكترون للإلكترونات

المبعثرة والثانوية . وغرفة للعينة مرتبطة بنظام الكمبيوتر من شاشة عرض لعرض صور العينة

[122 - 123].



شكل (1-2): مكونات وعمل مجهر الالكتروني الماسح (SEM) .

2. 4. 4 - مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية :

Energy dispersive Scanning -X-rays (EDS)

تستخدم هذه التقنية لتحليل المكونات الكيميائية للعينة [123]. من خلال حساب الوزن والنسب المئوية الذرية للعناصر الموجودة في تكوين العامل المساعد المحملة على مادة الدعم والمحمصة عند درجتين حرارة ، فإن نقاوة المادة المساعدة المحضرة يتم تحديد العامل ومقدار تطابق هذه النسب المقاسة عملياً مع النسب المحسوبة نظرياً [124]. بالإضافة إلى ذلك ، يمكن استخدام هذه التقنية لاقتراح صيغة للمركب بناءً على نسب الوزن العملية .

5.4.2 - قياس الحساسية المغناطيسية: Magnetic Susceptibility Measurements

تم حساب العزم المغناطيسي الفعال للعامل المساعد (CuMn₂O₄) ومع المادة الداعمة (MgO) والمحمص في درجات حرارة (500 و 600 م°) من خلال حساب الحساسية المغناطيسية [125] من العلاقات الآتية.

$$\chi_g = \frac{C_{bal} I (R - R_0)}{m 10^9} \dots\dots\dots(2-3)$$

إذ إن χ_g تمثل الحساسية الغرامية.

m = كتلة النموذج .

I = طول النموذج (cm).

C_{bal} = ثابت معايرة الشحنة (1.5).

R = قراءة الأنبوبة زائد النموذج.

R_0 = قراءة الأنبوبة وهي فارغة.

$$X_m = X_g \times M.wt \quad \dots (2-4)$$

$$X_A = X_m - D \quad \dots (2-5)$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} \quad \dots(2-6)$$

X_m = الحساسية المولارية .

X_A = الحساسية الذرية .

D = معامل التصحيح المغناطيسي .

μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال.

T = درجة الحرارة المطلقة.

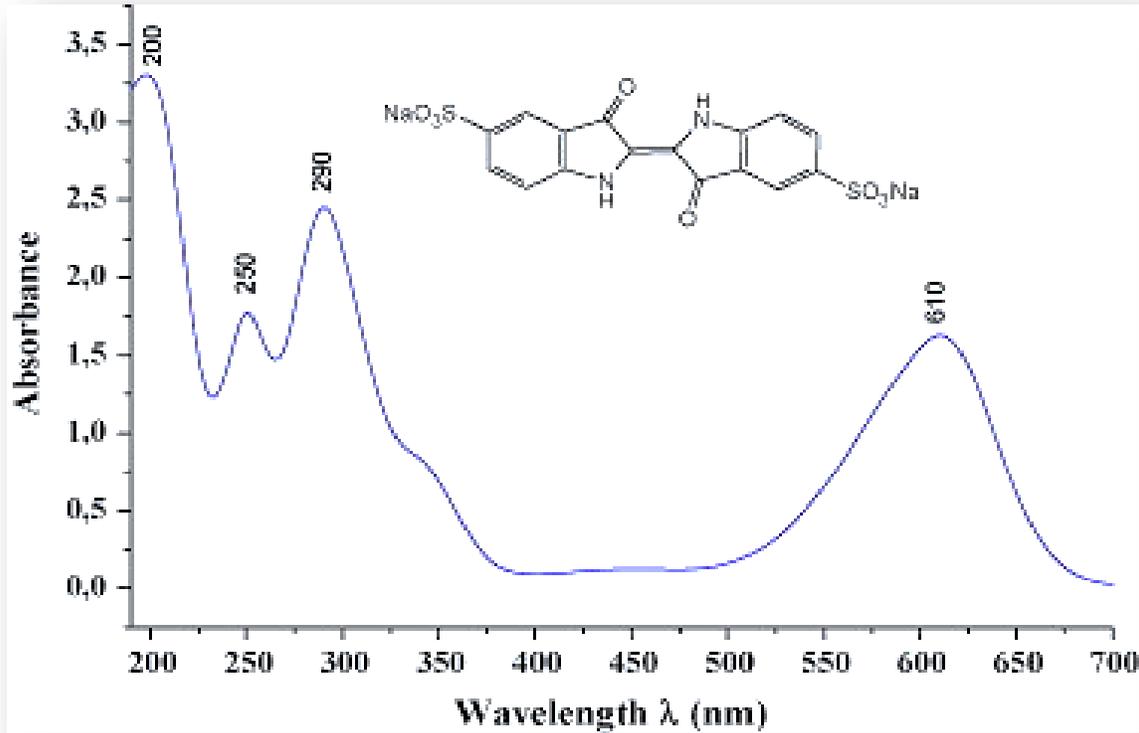
5.2 - تحضير محلول صبغة : Indigo carmine (IC.)

حُضِرَ المحلول لصبغة Indigo carmine (بتركيز 100 جزء بالمليون) وحُدد الطول الموجي

للامتصاص الاعظم لها $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ وتم استخدامها كتطبيق في الامتزاز والتكسير الضوئي لغرض

بيان فعالية العامل المساعد في ازلتها من مياه الملوثة ، والشكل (2-2) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية

والمرئية للصبغة .



الشكل (2-2) طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للصبغة Indigo carmine

2. 6- اختبار فعالية العامل المساعد المحضر في أزاله صبغة: IC. dye

Activity testing of the prepared catalyst used in removal :

Indigo carmine

أُجريت العديد من التجارب باستخدام العامل المساعد (CuMn_2O_4) وبوجود المادة الساندة ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) لتحديد فعاليتها في إزالة الصبغة بالامتزاز إذ تم أخذ وزن (0.1) غم من العوامل المساعدة المحضرة جميعها وتمت إضافتها إلى 30 مل من صبغة (Indigo carmine) بتركيز 50 جزء بالمليون في بيكر مع التقليب المستمر باستخدام محرك مغناطيسي للمحافظة على تجانس المحلول ، وأجراء عملية الأمتزاز بغياب الضوء وتُرك المزيج لمدة 60 دقيقة إذ تم سحب 4 مل من خليط التفاعل لكل 15 دقيقة بشكل دوري ، بعدها فصل العامل المساعد عن الراشح باستعمال جهاز (Centrifuges) الطرد المركزي وبعدها قياس امتصاصية الراشح ضمن الطول الموجي للامتصاص الأعظم للصبغة (Indigo carmine) (610 λ_{MAX} = نانوميتر في جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتم حساب كفاءة الازالة من خلال المعادلة التالية . (R.E) [116].

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

A_0 = الامتصاص الأولي للصبغة عند الوقت صفر

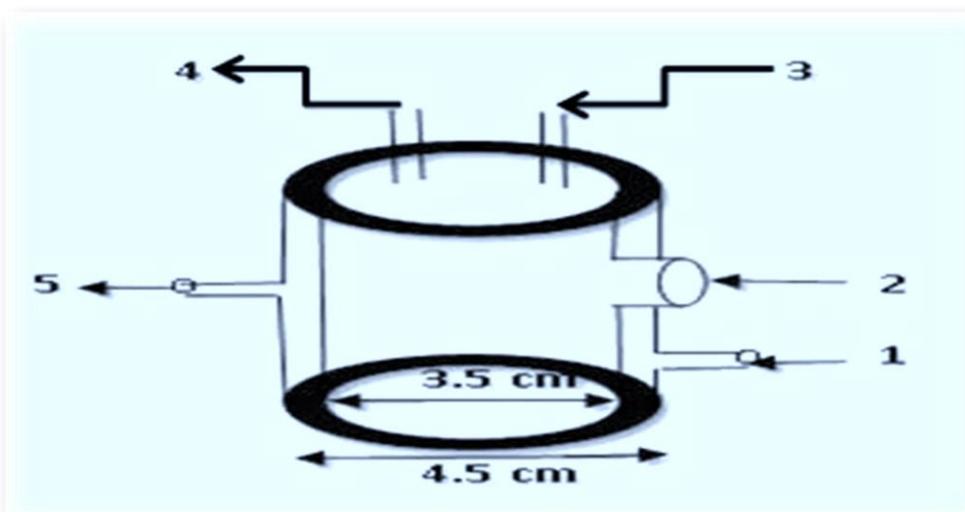
A_t = الامتصاص الصبغة في الوقت معين

7. 2- المنظومة المستخدمة في التفاعلات الضوئية :

Apparatus used in photocatalytic reactions :

2. 7. 1- خلية التفاعل الضوئي : Photoreaction cell

يوضح الشكل (2-3) أجزاء خلية التفاعل الضوئي المصنعة في جامعة بابل/ كلية العلوم - قسم الكيمياء من زجاج البايركس Pyrex glass سعتها 30مل مزودة بنافذة من الكوارتز Quartz وتتكون من اسطوانة داخلية توجد في جهتها العليا فتحتين أحدها لدخول الغاز والأخرى لخروج الغاز وأيضا تستخدم لسحب النموذج، ويحيط بهذه الاسطوانة اسطوانة خارجية تحتوي على فتحتين جانبيتين عليا وسفلى يمر من الفتحة السفلى تيار ماء تنظم درجة حرارته بواسطة منظم حراري أما الفتحة العليا فهي لخروج الماء.



الشكل (2-3): أجزاء خلية التفاعل.

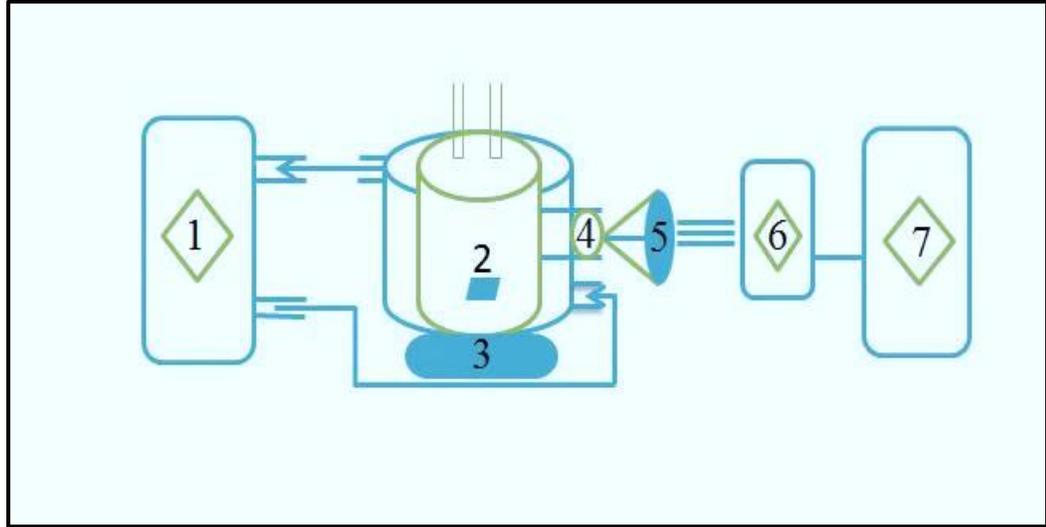
1- فتحة دخول الماء 2 - نافذة كوارتز، 3 - فتحة لدخول الغاز وسحب

النماذج ، 4 - فتحة لخروج الغاز، 5 - فتحة خروج الماء

2. 7. 2 - منظومة التشعيع: Irradiation system

تتألف منظومة التشعيع من مصباح زئبقي بقدرة 125 واط مزود بمصدر كهربائي ذي جهد 220 فولت. يتم ضبط البعد البؤري للعدسة على (5 سم) توضع على مسافة (10سم) من خلية التفاعل الضوئي لتنظيم سقوط الاشعة بصورة متوازية باتجاه نافذة خلية التفاعل، يتم تثبيت الخلية على جهاز تحريك مغناطيسي يستخدم لتحريك خليط التفاعل بواسطة قطعة محرك مغناطيسي داخل خلية التفاعل .

يمكن توضيح أجزاء منظومة التشعيع في الشكل (2-4).



الشكل (2-4) : أجزاء منظومة التفاعل.

- 1-منظم الحرارة الدوار، 2- خلية التفاعل، 3- المحرك المغناطيسي، 4- نافذة كوارتز، 5- عدسة لامة، 6 - مصباح زئبقي، 7 - وحدة مجهز القدرة.

2. 8- دراسة تأثير وزن العامل المساعد في امتزاز الصبغة و تكسير الصبغة IC. dye

Effect of Catalyst weight on Indigo carmine adsorption and degradation:

دُرس تأثير وزن العامل المساعد الذي يمتاز بأفضل فعالية في إزالة صبغة Indigo carmine وذلك بأخذ أوزان مختلفة (0.025 و 0.050 و 0.075 و 0.100 و 0.125) غم من العامل المساعد المحضر مع محلول الصبغة (بتركيز 50 جزء بالمليون) لمدة 60 دقيقة وسحب 4 مل من خليط التفاعل كل 15 دقيقة بشكل دوري امتزاز فقط وايضا نفس الطريقة لكن امتزاز بوجود الضوء (تكسير ضوئي) عند درجة حرارة الغرفة.

2. 9 - تطبيق مقارنة تأثير درجة التحميص العامل المساعد المحضر بدرجة 500 م° و 600 م° في ازالة

صبغة Indigo carmine

تم إجراء مقارنة فعالية العامل المساعد المحضر بدرجة حرارة 500 م° مع العامل المساعد المحضر بدرجة حرارة 600 م° . لبيان تأثير درجة التحميص في زيادة كفاءة الازالة اللونية لصبغة Indigo carmine . اذ تم اخذ وزن (0.050) غم من كل العوامل المحضرة بدرجة حرارة مختلفة وتم وضع كل منهما على حدة في بيكر مع 50 مل لمحلول صبغة IC. dye وتقسيمه على امتزاز وتكسر ضوئي وتم سحب 3 مل من خليط التفاعل كل 15 دقيقة بشكل دوري لمدة 60 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة .

2 . 10 - تطبيق مقارنة العامل المساعد نوع اسبنيل (CuMn_2O_4) مع العامل المساعد

المحمل على أوكسيد المغنسيوم ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) في أزاله صبغة Indigo carmine

تم إجراء مقارنة فعالية العامل المساعد نوع اسبنيل (CuMn_2O_4) مع فعالية العامل المساعد المحمل على أوكسيد المغنسيوم ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) لبيان تأثير الحامل في زيادة كفاءة الإزالة اللونية لصبغة Indigo carmine. إذ تم أخذ وزن (0.050) غم من كلا العاملين المساعدين المحضرين بدرجة الحرارة نفسها 500 م° وتم وضع وزن كلٍ منهما على حدة امتزاز فقط وعلى حدة في خلية التفاعل الضوئي مع 30 مل لمحلول صبغة IC. dye تركيز (50 جزء بالمليون) لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة.

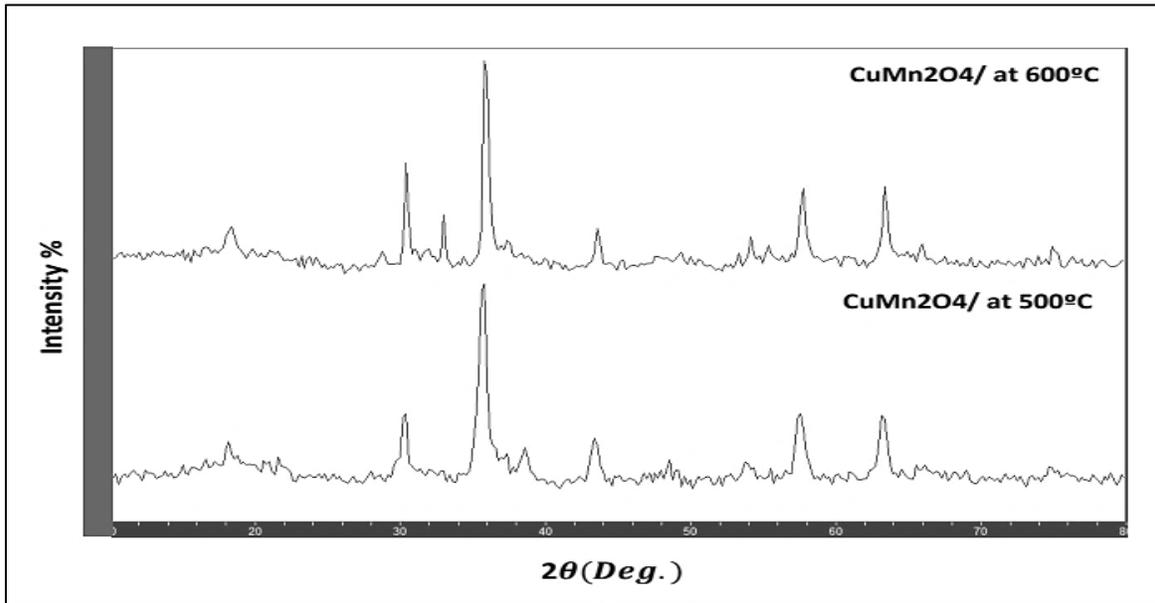
النتائج والمناقشة: Results and Discussion

3- تشخيص العامل المساعد نوع اسبينل .

3.1 - تحاليل حيود الأشعة السينية للعامل المساعد بدون المادة الساندة

(Powder X-Ray diffraction analysis)

استخدمت تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة حالة التبلور للعامل المساعد أكسيد النحاس وأكسيد المنغنيز المحضر في درجات حرارة 500 و600 °م كما مبين في الشكل (3-1) مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد ويوضح الجدول (3-1) قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم ومعدل الحجم البلوري للعوامل المساعدة المذكورة محسوباً باستعمال معادلة ديبيي شرر.



الشكل (3-1): مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد نوع اسبينل المحضر في درجات حرارة 500 و600 °م.

الجدول (1-3): قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم ومعدل الحجم البلوري للعامل المساعد المحضر في درجات حرارة 500 و 600 °م.

معدل الحجم البلوري (nm)	Full width Half maximum (β)	I/I _o	θ 2 (deg.)	درجات حرارة التحميص °م
13.1	0.634	17.5	18.283	500
	0.576	32.2	30.318	
	0.614	100	35.729	
	0.591	14.8	38.564	
	0.594	32.3	43.441	
	0.689	39.4	57.610	
	0.680	37	63.275	
18.7	0.72	23.2	18.344	600
	0.326	37.6	30.450	
	0.542	8	31.958	
	0.439	100	35.879	
	0.468	21.5	43.607	
	0.526	43.7	57.792	
	0.474	40.4	63.440	

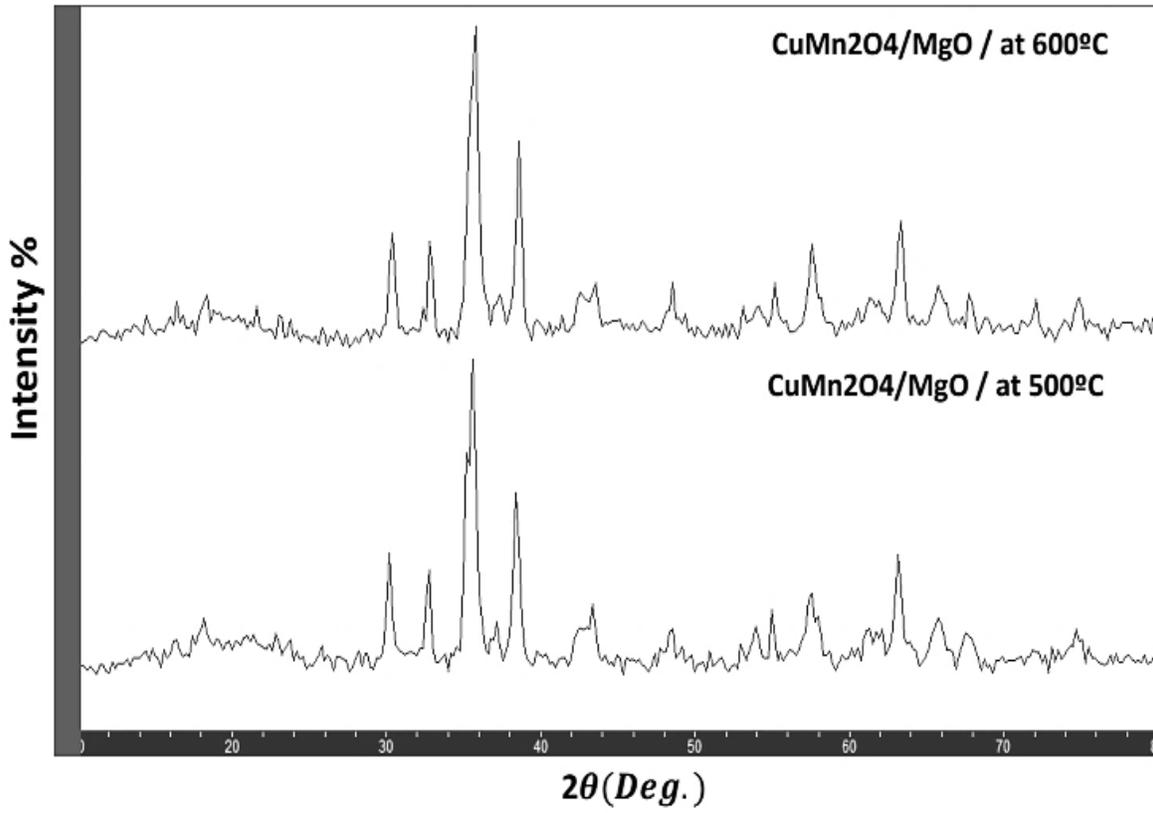
تبين حيود الأشعة السينية (PXRD) يعرض الشكل (1-3) أنماط XRD لمرحلة إسبينيل محفز CuMn₂O₄ عند درجة حرارة 500 درجة مئوية. تُظهر جميع العينات قمم مماثلة في زاوية الحيود عند (30.3 و 36.9 و 43.4 و 57.6 و 63.2) ، مما يشير إلى أن المراحل الرئيسية هي خليط من أكسيد

المغنيز النحاسي الهجين (JCPDS= 34-1400 CuMn_2O_4) ، وأكسيد المغنيز (Mn_2O_3 JCPDS 33-0900). تشير ذروة الانعراج عند ($\theta=35.72$) إلى وجود كميات من أكسيد النحاس في المحفز ، لكن عند رفع درجة التحميص يتغير معدل الحجم البلوري من 13.1 إلى 18.7 مبنية في الجدول (3-1) وايضا عند درجة حرارة 600 درجة مئوية يلاحظ اختفاء زاوية حيود ($\theta=38.564$) (ويمكن ملاحظة ذلك من خلال وجود قمم حادة مختلفة بسبب البنية البلورية للمحفز تمت زيادته مع زيادة درجة حرارة التكليل وتكوين أكسيد مركب من CuMnO . تشير الدقة المنخفضة لقمم الحيود إلى تبلور العينات. تتوافق هذه النتائج مع التقارير السابقة التي أعدتها الترسيب المشترك للمحفزات [127-128].

3.2- تحاليل حيود الأشعة السينية للعامل المساعد مع المادة الساندة :

(Powder X-Ray diffraction analysis)

تم دراسة مخطط حيود الأشعة السينية للعامل المساعد مع المادة الساندة المتكون من اوكسيد النحاس و اوكسيد المغنيز والمادة الساندة اوكسيد المغنيسيوم (MgO) وتبين حالة البلورة للاكاسيد من نوع اسبينل المدعوم كما موضح في الشكل (3-2) ويوضح الجدول (3-2) قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم ومعدل الحجم البلوري للعوامل المساعدة المذكورة محسوباً باستعمال معادلة ديبيي شرر.



الشكل (2-3): مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد مع المادة السائدة المحضر في درجات حرارة 500 و 600 °م.

جدول (2-3): قيم زوايا الحيود والشدة النسبية ومنتصف عرض الحزمة الأعظم ومعدل الحجم البلوري للعامل المساعد مع المادة الساندة المحضر في درجات حرارة 500 و 600 م°.

معدل الحجم البلوري (nm)	Full width Half maximum (β)	I/I°	θ 2 (deg.)	درجات حرارة التحميص م°
11.125	0.721	41.4	30.216	500
	0.765	37.8	32.735	
	0.738	100	35.534	
	0.637	52.3	38.416	
	1.249	44.2	43.223	
	0.523	17.1	55.035	
	1.124	43.2	57.616	
	0.782	41.3	63.214	
12.571	0.688	37.6	30.388	600
	0.753	38.3	32.795	
	0.744	100	35.691	
	0.493	43.5	38.576	
	1.152	34.2	43.367	
	0.964	31	48.561	
	0.959	44.5	57.673	
	0.769	41.9	63.355	

تظهر نتائج مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد والمادة الساندة المحضر بدرجة حرارة 500 م° تكوين العامل المساعد مع المادة الساندة ويستدل على ذلك من خلال مطابقة قيم زوايا الحيود الخاصة بالأكاسيد المكونة للعامل المساعد المتكون مع الأكاسيد في البطاقات القياسية

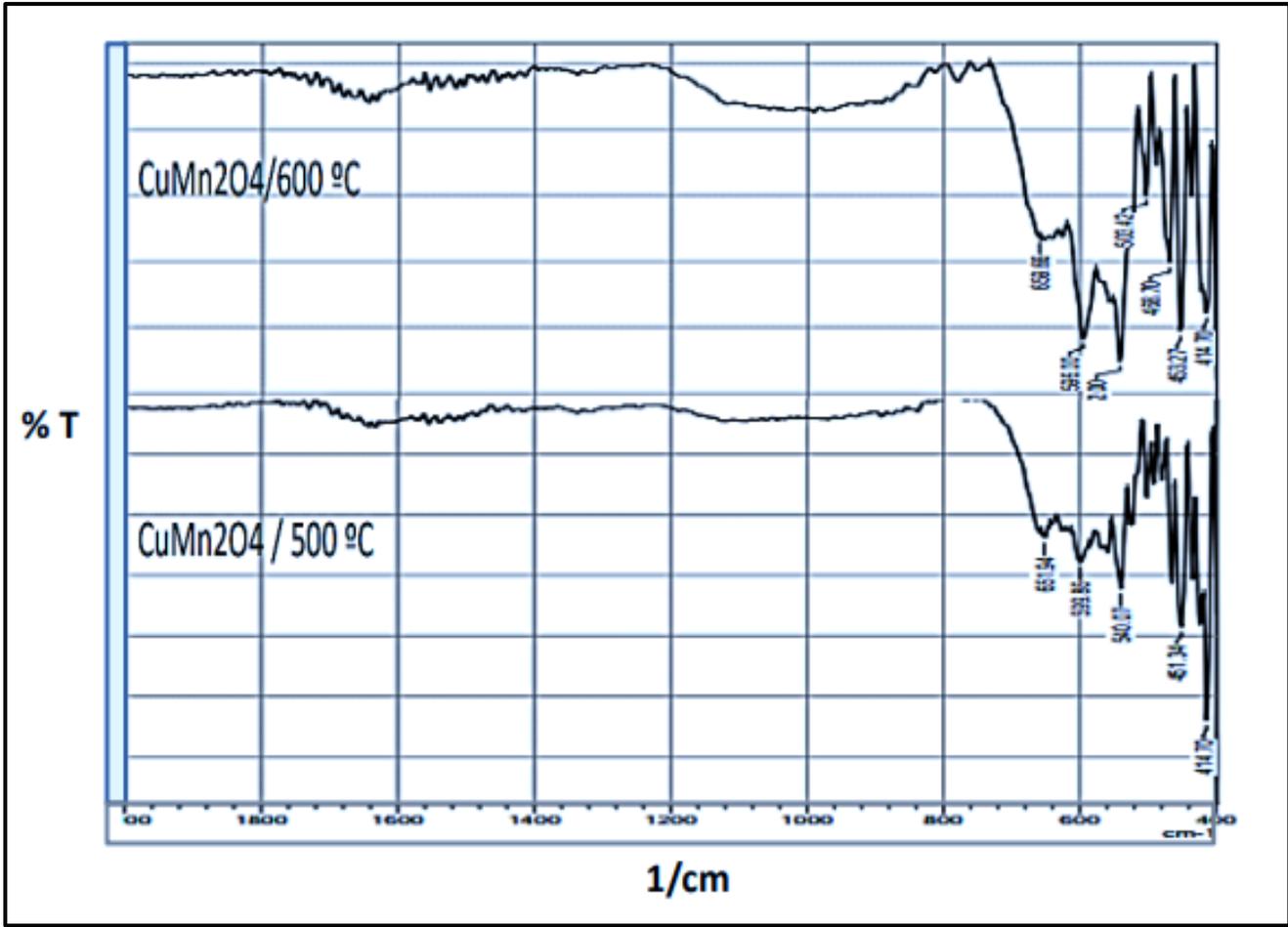
الموضحة أرقامها (JCPDS NO. 35-1171) CuMn_2O_4 MgO

[128] (JCPDS No. 45-0946) أما في درجة الحرارة 600 م° يتواجد هذا الأسبيل ولكن بشدة نسبية قليلة بسبب التكتلات الحاصلة للأكاسيد مع بعضها في درجات الحرارة العالية والتي تؤدي إلى تحول العامل المساعد مع الحامل إلى أكاسيد منفردة وليست بصيغة مركب أسبيل (JCPDS No. 48-1548) CuO إلى حدوث ظاهرة التلبد (Sintering) [129] ، ولو حظ أن الحجم البلوري للعامل المساعد المحضر يزداد بزيادة درجات حرارة التخميص ينتج عن التلبد فقدان مساحة السطح النشطة بسبب زيادة أحجام البلورات . ومن المتوقع أن يعتمد مدى التلبد الحراري المائي بشدة على مادة الدعم [130]. يستنتج من مخططات حيود الأشعة السينية للعامل المساعد المحمل على أكسيد المغنيسيوم والمحضرة من مصادرها اظهر أطوار مختلفة للعامل المساعد نوع (Spinel) اعتماداً على عدة عوامل نسب التحضير و مصدر العامل المساعد والحامل و درجة حرارة التخميص وزمن التخميص جميع هذه العوامل تؤثر على البنية البلورية للأوكسيد وترتيبها بنظام معين وقد بينت نتائج المخططات أن أفضل درجة حرارة تخميص هي 500 م° إذ تم الحصول فيها على التركيب البلوري للعامل المساعد Normal- spinel $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$.

3. 3- تحاليل الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد بدون المادة الساندة :

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

تم دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد (CuMn_2O_4) بدون المادة الساندة المحضر بدرجتي حرارة 500 و 600 م° كما موضح في الشكل (3-3).



الشكل (3-3): طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد المحضر بدرجة 500 و 600 °م.

يلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد المحضر في درجتي حرارة ظهور حزمة في المنطقة 450 سم⁻¹ عائدة إلى اهتزازات الأصرة أوكسجين - والفلز المعدني وأثنين من الحزم 540 و 599 سم⁻¹ تعود إلى اهتزازات المط للأواصر Cu-O و Mn-O على التوالي أما الحزمة في المنطقة ذات العدد الموجي 650 سم⁻¹ تعود إلى الروزنانس بين النحاس وذرات الأوكسجين المحيطة كذلك يلاحظ من الطيف ظهور حزمة عريضة في المنطقة 705 - 875 سم⁻¹ تعود إلى اهتزازات الانحناء للأواصر الجسرية O-Cu-O و O-Mn-O على التوالي

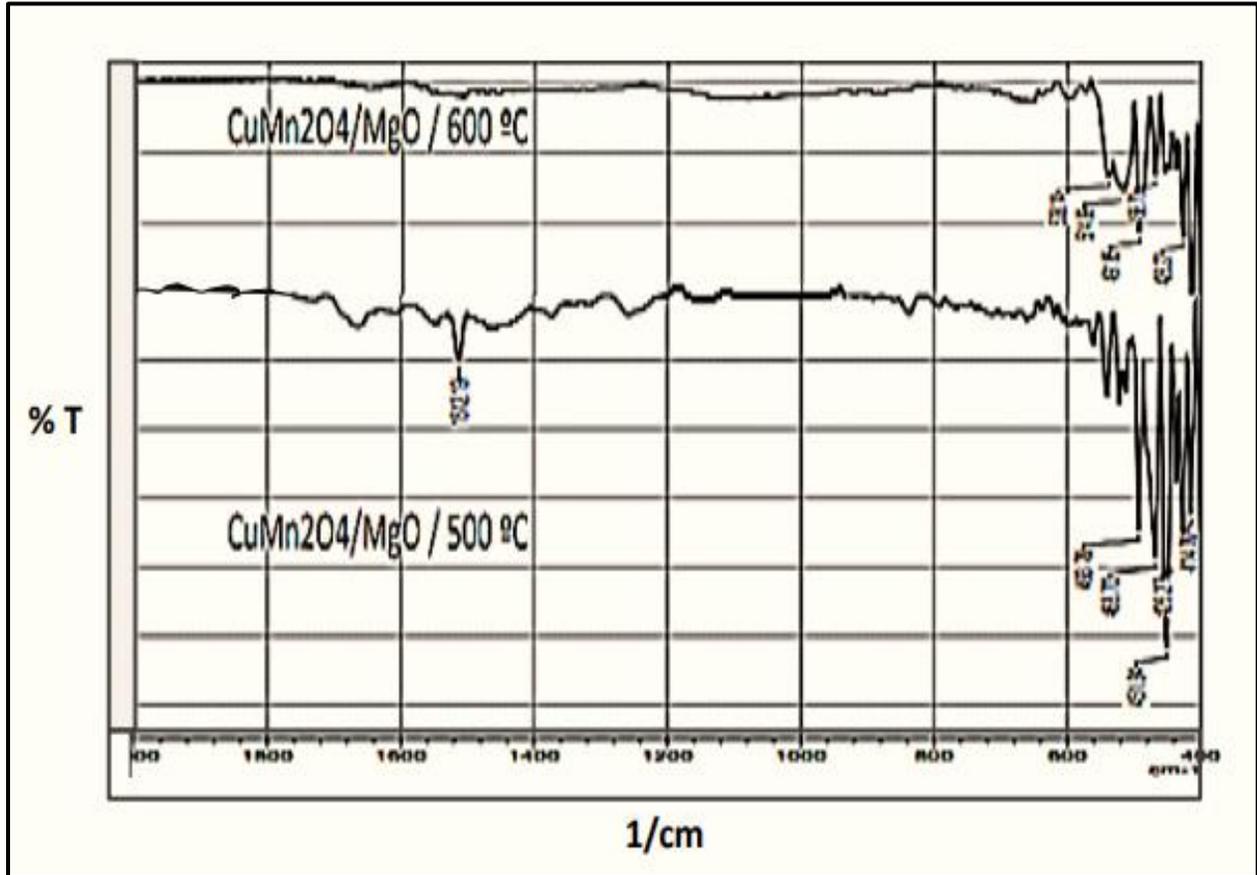
وحزمة عريضة تقع عند العدد الموجي 1415.75 سم⁻¹ تعود إلى اهتزاز الانحناء للأصرة O-H المتداخلة مع سطح العامل المساعد [131]

3. 4- تحاليل الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد مع المادة الساندة :

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

تم دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد (CuMn₂O₄/MgO) مع المادة الساندة

المحضر بدرجتي حرارة 500 و 600 م° كما موضح في الشكل (3-4)



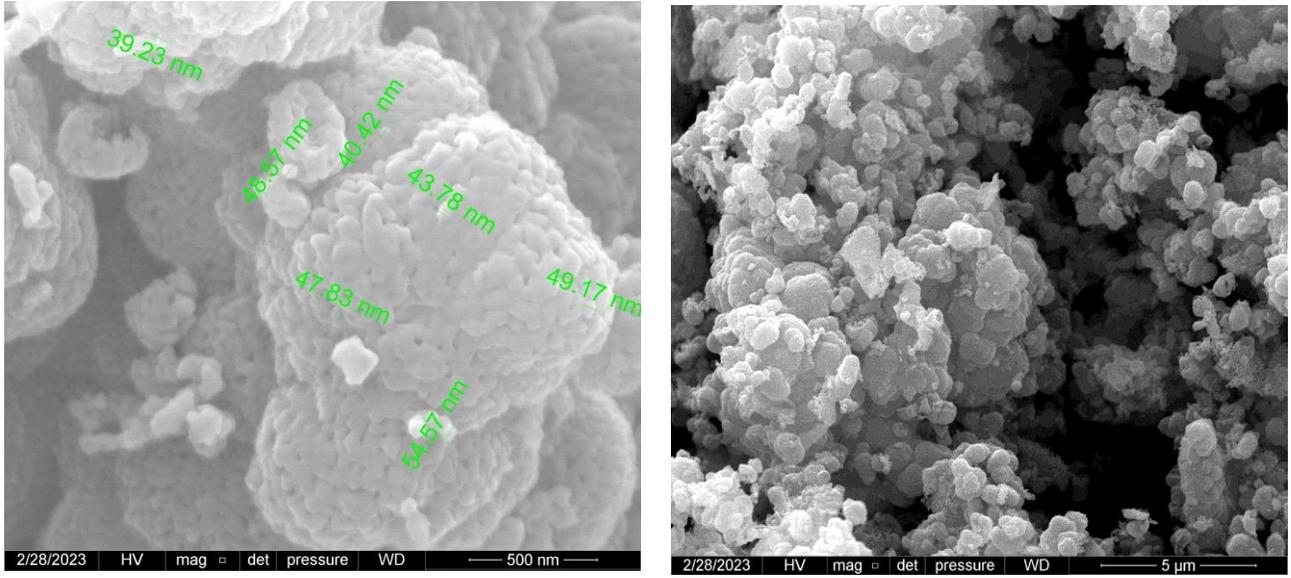
الشكل (3-4): طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 500 و 600 م°.

يلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد المحضر مع المادة الساندة في درجتى حرارة 500 و 600 م° ا ظهور حزمة في المنطقة 450 سم⁻¹ عائدة إلى اهتزازات الأصرة أوكسجين - اوكسيد المعدني (M) (حيث Cu=M ، Mn ، Mg) ونطاق اهتزازي Mg-O المنسوب إلى الداعم. عند 490 سم⁻¹ وأثنين من الحزم 540 و 480 سم⁻¹ تعود إلى اهتزازات المط للأواصر Cu-O و Mn-O على التوالي أما الحزمة في المنطقة ذات العدد الموجي 650 سم⁻¹ تعود إلى الروزنانس بين النحاس وذرات الأوكسجين المحيطة كذلك يلاحظ من الطيف ظهور حزمة عريضة في المنطقة 540 - 584. سم⁻¹ تعود إلى اهتزازات الانحناء للأواصر الجسرية O-Mn-O و O-Cu-O على التوالي وحزمة عريضة تقع عند العدد الموجي 1514 سم⁻¹ تعود إلى اهتزاز الانحناء للأصرة O-H المتداخلة مع سطح العامل المساعد [132]

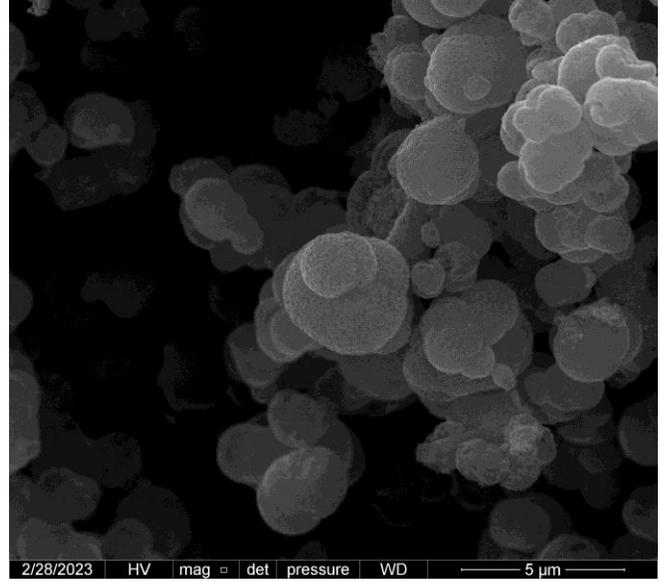
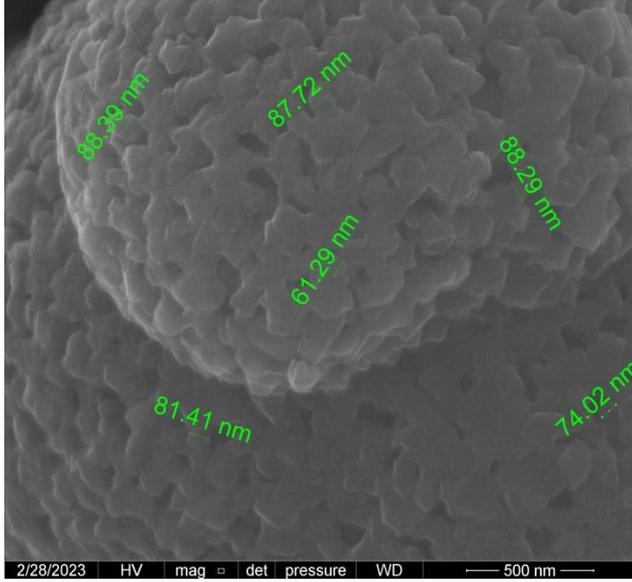
3. 4 - المجهر الكتروني الماسح : (SEM) Scanning Electron Microscopy

بعد القيام بالتشخيصات الأساسية من الفحص بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD) وفحص طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والتأكد من تكون العامل المساعد نوع اسبينل المطلوب تحضيره مع المادة الساندة وبدونها المتمثل (CuMn₂O₄/MgO) تم دراسته بتقنية مجهر الالكتروني الماسح (SEM) ليتسنى لنا معرفة شكل وتضاريس السطح (صوره) ومعدل أحجام الحبيبات المكونة للعامل المساعد المحضر وكذلك معرفة توزيع الأحجام الحبيبية وبيان وجودها ضمن المدى النانوي ، تُظهر صور كما في الاشكال (3-5) و (3-6) إلى (CuMn₂O₄) حجم الجزيئات الحبيبية النانوية كروية الشكل . أظهر مورفولوجيا الجسيمات النانوية المحضرة في درجة حرارة 500 م° ان معدل حجم الجسيمات 46.22 نانومتر تقريبًا ومعدل حجم

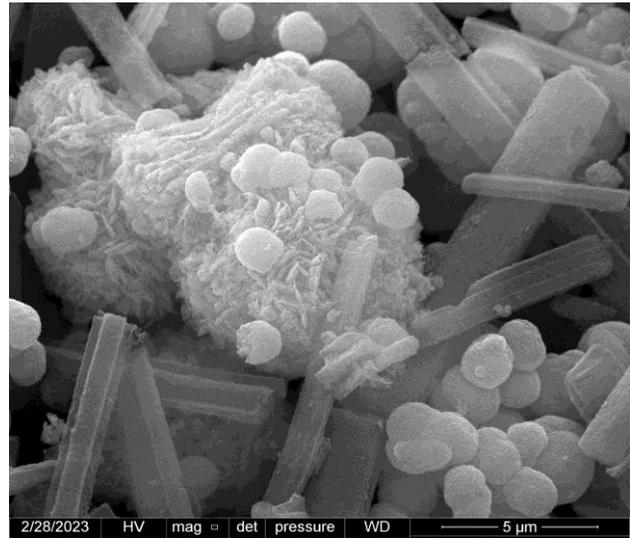
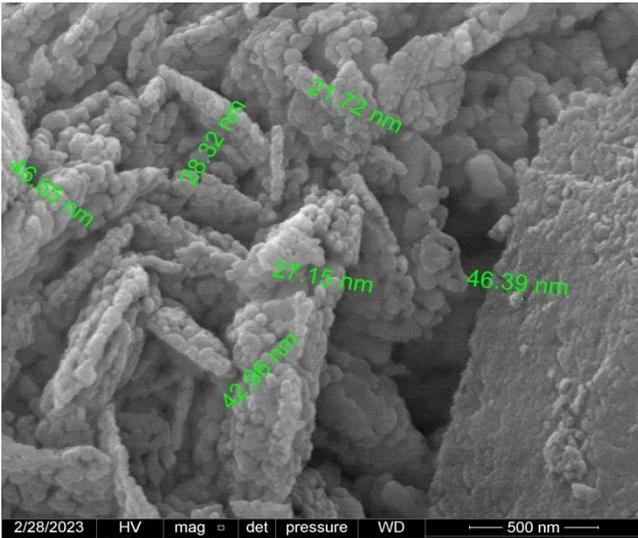
الجسيمات عند 600 م هو 80.18 نانومتر تقريبًا الشكل (3-6). حيث تؤثر درجة حرارة العالية على تكوين الجسيمات النانوية وتسبب التكتل. تُظهر صورة SEM التوزيع للجسيمات النانوية على شكل كروي بأحجام مختلفة في منطقة مقياس النانو الشكل (3-5). تشير النتائج إلى أن التوزيع المنتظم للجسيمات النانوية يعزز نسبة السطح إلى الحجم ، مما يزيد من خصائص المحفز ويعمل كميزة لجزيئات الصبغة [123].



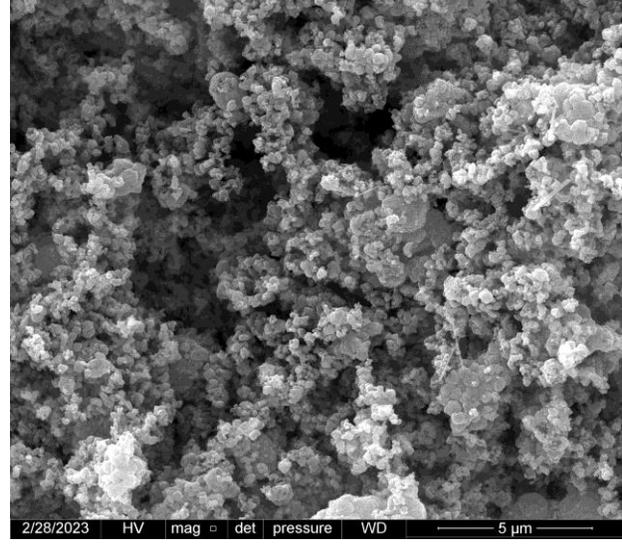
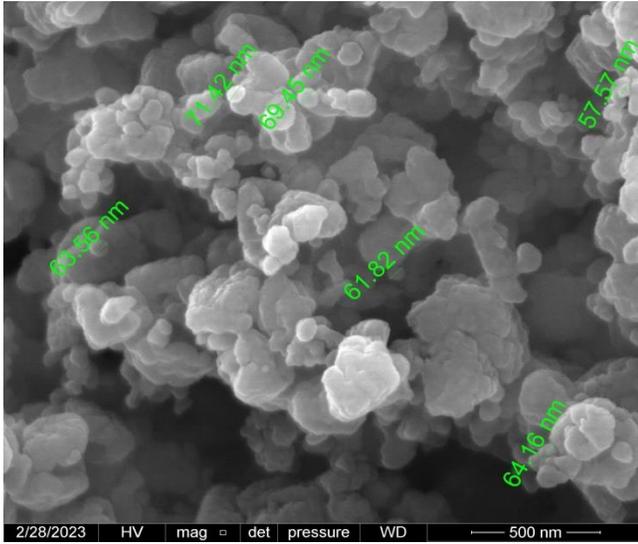
يوضح الشكل (3-5) صور تضاريس لسطح العامل المساعد المحضر بدرجة 500 م



يوضح الشكل (3-6) صور تضاريس لسطح العامل المساعد المحضر بدرجة 600 م



يوضح الشكل (3-7) صور تضاريس لسطح العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 500 م



يوضح الشكل (3-8) صور تضاريس لسطح العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 600 م° تُظهر صورة SEM ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) الأبعاد والميزات السطحية للعينات المنتجة عند درجة حرارة 500 درجة مئوية و 600 درجة مئوية ، بمقياس 500 نانومتر و 5 ميكرومتر. كما في الأشكال (3-7) و (3-8) أظهر استخدام ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) أن السطح كان غير مستوي ويتألف من أشكال كروية مقعرة ، مما يدل على تأثير بنية مادة دعم أكسيد المغنيسيوم الشكل (3-7) يمكن أن يوفر هيكل كروي مقعر فرصًا لتطوير المساحات الفارغة التي يمكن أن تستخدم كوسيلة لامتصاص جزيئات الصبغة. تم تحديد الجسيمات النانوية المحضرة في درجة حرارة 500 م° ان معدل حجم الجسيمات 35.52 نانومتر تقريبًا ومعدل حجم الجسيمات عند 600 م° هو 64.66 نانومتر تقريبًا الشكل (3-8). حيث تؤثر درجة الحرارة العالية على انتظام الجسيمات

النانوية وتسبب التكتل الهيكلي على شكل رقائق [133]

تبين نتائج المجهر الالكتروني الماسح لدراسة طبيعة السطح للعامل المساعد المحضر في الدرجات الحرارية 500 و600°م أن معدل أحجام الحبيبات للعامل المساعد المحضر في الدرجات الحرارية المذكورة تكون ضمن الحجم النانوي وتزداد بزيادة درجة حرارة التحميص [51] كما موضح في الجدول (3-3).

جدول(3-3): معدل الحجم الحبيبي والحجم البلوري للعامل المساعد بدون المادة الساندة.

درجة حرارة التحميص	500 °م	600 °م
معدل الحجم الحبيبي (nm) من SEM	46.22	80.18
معدل الحجم البلوري (nm) من XRD	13.1	18.7

جدول(4-3): معدل الحجم الحبيبي والحجم البلوري للعامل المساعد مع المادة الساندة.

درجة حرارة التحميص	500 °م	600 °م
معدل الحجم الحبيبي (nm) من SEM	35.52	64.66
معدل الحجم البلوري (nm) من XRD	11.125	12.571

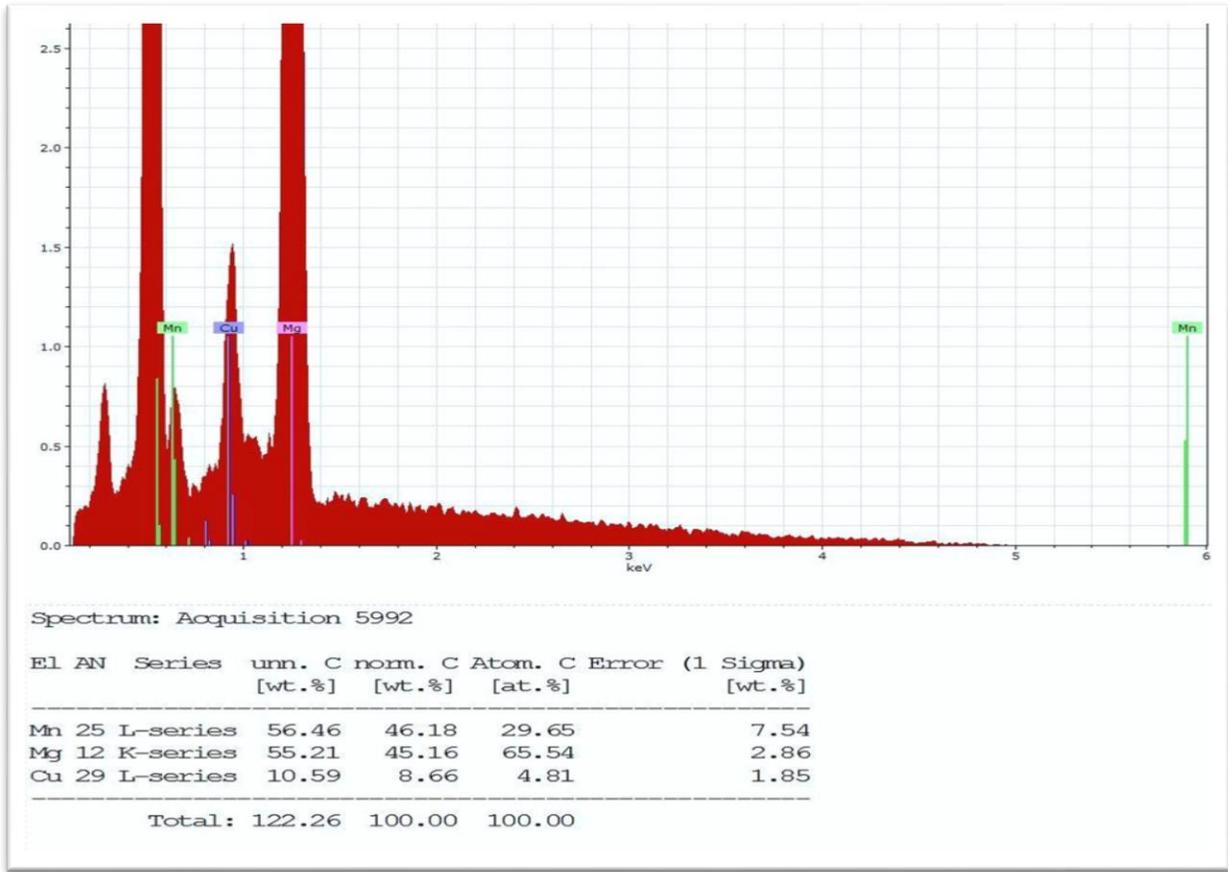
ويكون التوزيع الحبيبي النانوي الأفضل للعامل المساعد بوجود المادة الساندة المحضر في درجة حرارة التحميص 500 °م إذ يكون هذا التوزيع مناسباً جداً لفعل العامل المساعد أي إنَّ فعالية

العامل المساعد تزداد مع الحامل عندما يكون معدل الحجم الحبيبي أصغر ويمتلك توزيع أوسع للحجوم النانوية [134] كما موضح اعلاه في جدول (3-4).

3. 5- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية:

Energy-dispersive Scanning x-rays(EDS):

استخدمت هذه التقنية في تحليل نسب العناصر المكونة للعامل المساعد المحمل على أكسيد المغنيسيوم المحضر في درجة الحرارة 500 °م هي الأفضل إذ تم فيها الحصول على التركيب البلوري نوع Normal-Spinel ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) بنقاوة عالية ونسب مئوية عملية لتلك العناصر مقارنة جداً للنسب المحسوبة نظرياً للأكاسيد المكونة للعامل المساعد وهذا يدعم النتائج التي تم الحصول عليها من مخططات حيود الأشعة السينية في تكوين التركيب البلوري توضح الدراسة الحالية التحليل التركيبي الأولي لمحفز مادة متناهية الصغر مدعوماً بواسطة CuMnO/MgO ، كما هو موضح في الشكل (3-9). تم التحقق من Mn و Cu ، بالإضافة إلى نسب كل منهما مع Mg ، من خلال تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) ، مما يكشف عن التطابق مع CuMnO/MgO . تثبت المعلومات وجود أكاسيد النحاس والمغنيز والمغنيسيوم في العامل المساعد، حيث تمثل أوزانهم 8.66% و 46.18% و 46.16% من التركيبة، المحضر منة الاكاسيد 20%نحاس و 40% منغنيز و 40% مغنيسيوم وتتوافق نسبهم على التوالي . النتيجة المرصودة تحمل تشابهاً كبيراً مع القيمة الأولية المتكافئة [134].



الشكل (3-9): يوضح تحليل EDS للعامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة حرارة 500 °م.

يتضح من نتائج تحليل EDS لأكاسيد العناصر المكونة للعامل المساعد المحضر أن النسبة المئوية العملية لهذه الأكاسيد مقاربة للنسب النظرية ويعود السبب إلى نقاوة المواد الأولية المستخدمة في التحضير وإلى طريقة ودرجة الحرارة المناسبة لتحضير العامل المساعد [135].

3.6- قياسات الحساسية المغناطيسية

Magnetic Susceptibility Measurements

أجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للعامل المساعد المحمل على أكسيد المغنيسيوم

($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) وبدرجات 500 و 600 °م لمعرفة الصفة المغناطيسية ولأقتراح تركيب

العامل المساعد نوع Spinel إذ وجد أنّ هذا العامل المساعد يمتلك صفاً باراً مغناطيسية عالية البرم [105]. ويتضح ذلك من النتائج التي تم حسابها عملياً والموضحة في الجدولين (3-5) و(3-6).

جدول (3-5): القيم المحسوبة عملياً للعزوم المغناطيسية الفعالة بوحدة البورمغنتون للعامل المساعد فقط (CuMn_2O_4) في درجات حرارة 500 و 600 °م.

μ_{eff} B.M	Diamagnetic Correction	XA	Xm	Xg	Temp.
4.676	- 85.8	0.0092	91.858×10^{-4}	0.387×10^{-4}	500°C
1.689	- 85.8	0.00121	11.34×10^{-4}	0.290×10^{-4}	600°C

جدول (3-6): القيم المحسوبة عملياً للعزوم المغناطيسية الفعالة بوحدة البورمغنتون للعامل المساعد مع المادة الحاملة ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) في درجات حرارة 500 و 600 °م.

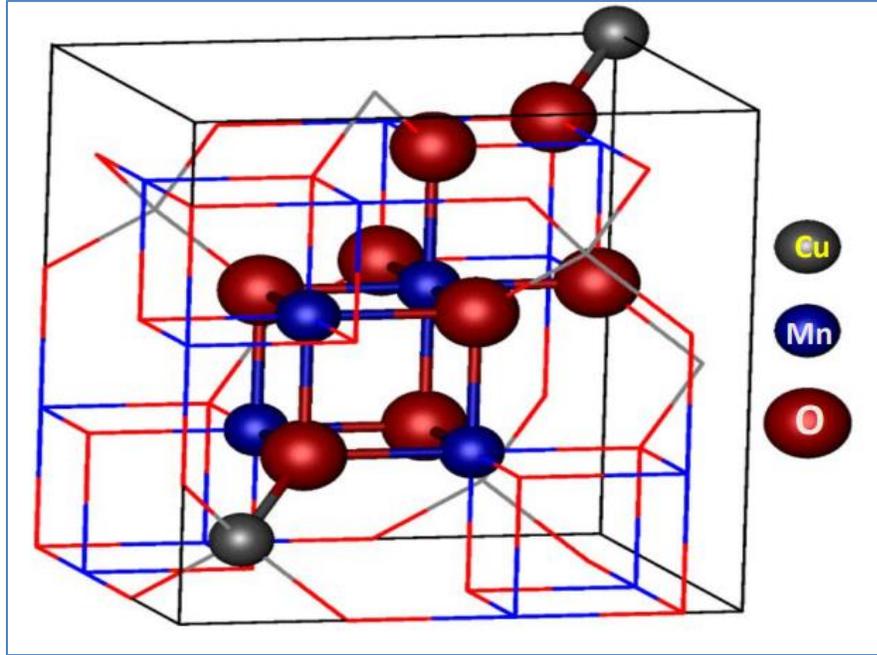
μ_{eff} B.M	Diamagnetic Correction	XA	Xm	Xg	Temp.
4.551	- 102.5	0.00878	86.872×10^{-4}	0.332×10^{-4}	500°C
5.565	- 102.5	0.01312	130.27×10^{-4}	0.498×10^{-4}	600°C

4- اقتراح تركيب نوع الاسبينل للعامل المساعد المحضر

Suggested the spinel type structure of the synthesized catalyst:

- من خلال حسابات استقرارية المجال البلوري (CFSE) لأيونات النحاس والمنغنيز الثنائية والثلاثية التكافؤ واحتمالية تواجدها في مواقع ثمانية ورباعية السطوح في تركيب Spinel الاعتيادي
- أنّ أيون النحاس الثنائي يكون أكبر حجماً وأقل حالة تأكسدية ويمتلك استقرارية مجال بلوري عالية في مواقع رباعية السطوح بالمقارنة مع مواقع ثمانية السطوح لذلك يفضل مواقع رباعية السطوح
- أما أيونات المنغنيز ثلاثية التكافؤ تكون صغيرة الحجم وتمتلك استقرارية عالية عندما تكون في مواقع ثمانية السطوح بالمقارنة مع مواقع رباعية السطوح لذلك يفضل مواقع ثماني السطوح .
- يمكن الأستنتاج أنّ تركيب الاسبينل للنحاس والمنغنيز يكون من النوع الاعتيادي

[136].



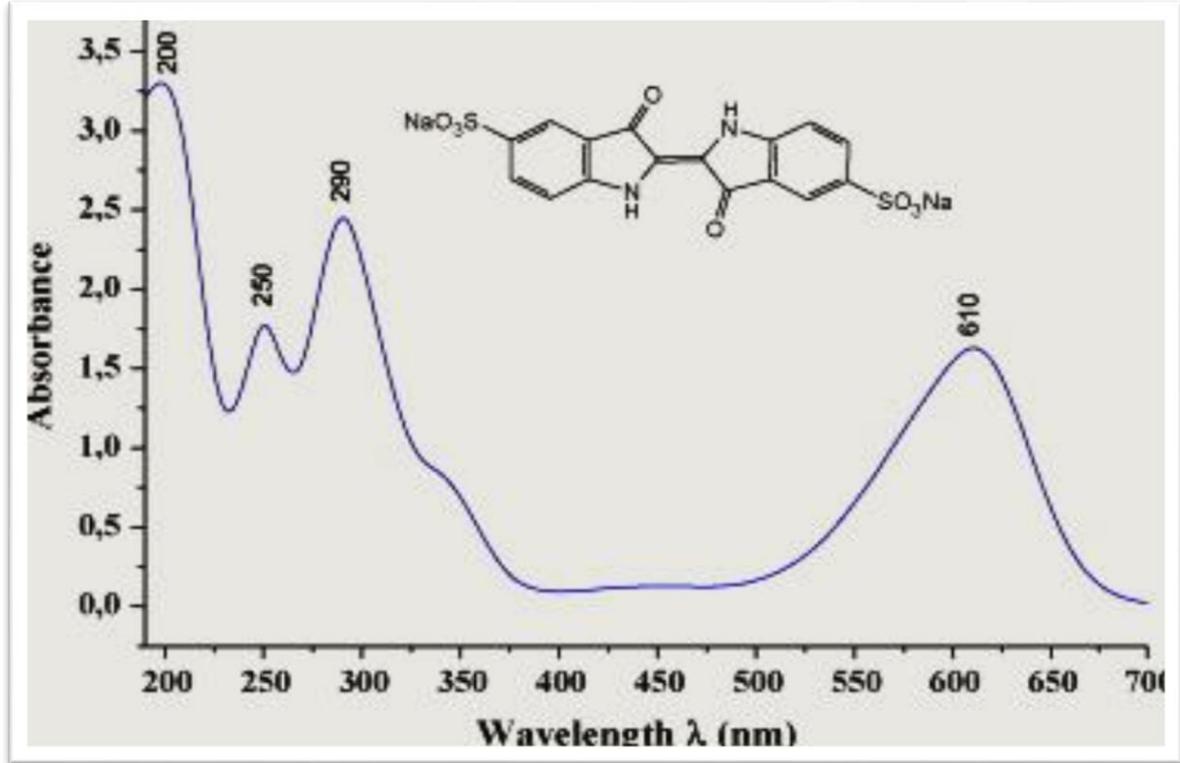
الشكل (3-10) يوضح الترتيب المقترح لأسبينيل الاعتيادي للعامل المساعد

5- التطبيقات : Applications

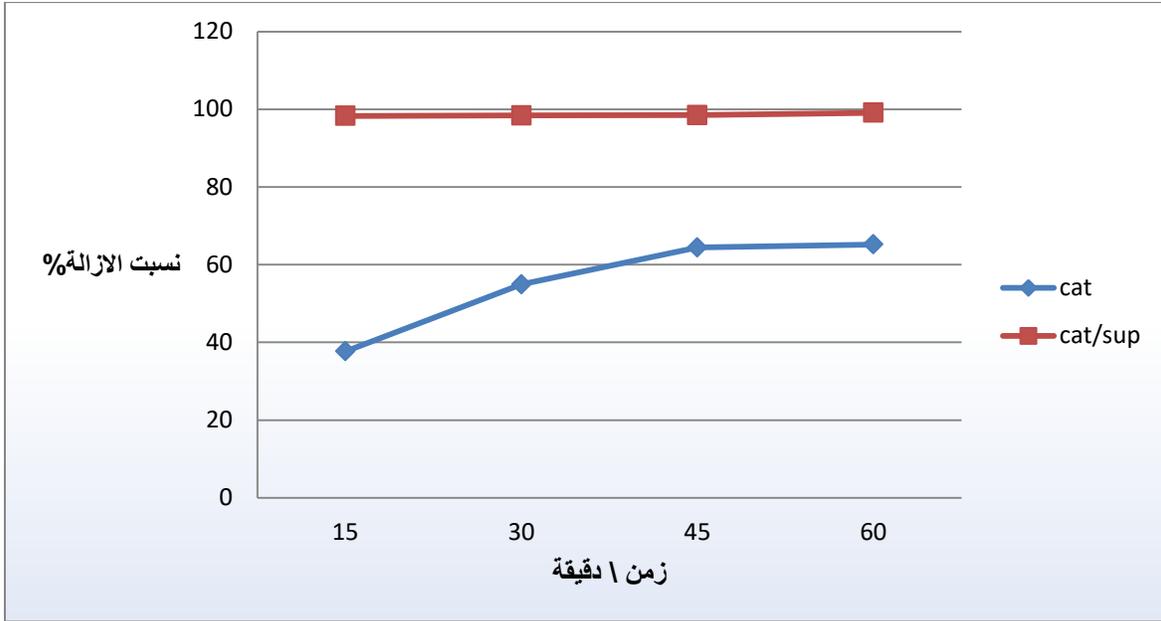
1.5- الامتزاز لصبغة Indigo carmine

أجريت التجارب للعامل المساعد المحضر بدون المادة الساندة (CuMn_2O_4) ومعها ($\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$) المحضر بدرجة 500م لمعرفة فعاليته من حيث الامتزاز للصبغة إذ أخذ وزن 0.1 غم من كل عامل على حدة وتم إضافتها الى 50 مل من محلول صبغة IC. dye بتركيز (50 جزء بالمليون) وأجري التفاعل لمدة ساعة واحدة وقد وجد إن العامل المساعد المحمل على أوكسيد المغنسيوم هو الأفضل فعالية في الإزالة اللونية للصبغة IC. dye إذ أعطى أعلى فعالية وبشكل أفضل من العامل المساعد الأخر فقد حقق كفاءه عالية في الإزالة اللونية

للصبغة بلغت 99.1% بالامتزاز خلال 60 دقيقة ويمكن توضيح ذلك في الشكل (3-12) والشكل (3-11) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لصبغة IC. dye.



الشكل (3-11): طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لصبغة Indigo carmine



الشكل (3-12) يوضح نسبة الازالة لصبغة IC. dye من قبل العامل المساعد المحضر بدون وبوجود المادة الساندة

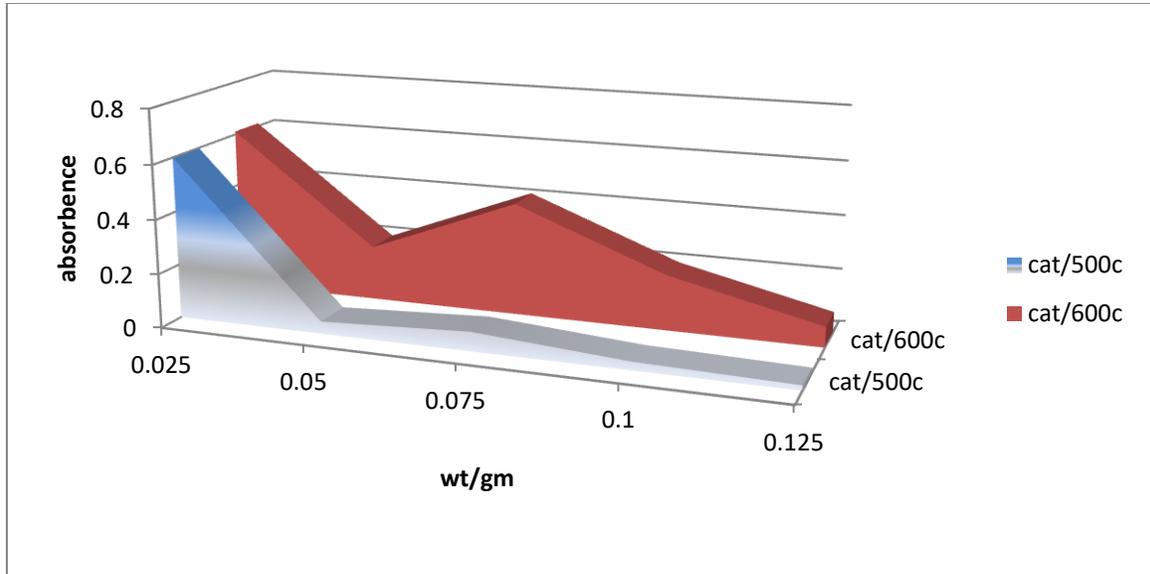
5.2- دراسة مقارنة تأثير درجة التحميص العامل المساعد المحضر بدرجة 500 م° و 600

م° في ازالة صبغة Indigo carmine

أجريت مقارنة لفعالية العامل المساعد المحضر بدرجة حرارة 500 م° مع العامل المساعد المحضر بدرجة حرارة 600 م°. لاختيار افضل درجة حرارة التحميص التي تعطي افضل امتصاصية للعامل المساعد مع الصبغة وزيادة كفاءة الازالة اللونية لصبغة Indigo carmine. اذ تم اخذ اوزان مختلفة (0.025 - 0.050 - 0.075 - 0.100 - 0.125) غم من كل العامل المحضر بدرجة حرارة المختلفة وتم وضع كل منهما على حدة في بيكر مع 50 مل

لمحلول صبغ dye IC. واجرى الامتزاز لمدة 30 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة والشكل (3-13)

يوضح الفرق بين العامل المساعد



الشكل (3-13) يوضح تأثير درجة الحرارة تحميص على العامل المساعد في امتصاصية صبغة IC.

dye

يتبين من الشكل (3-13) ان افضل امتصاصية للصبغة IC. dye اعطاها العامل المساعد المحضر بدرجة حرارة تحميص 500 م° السبب يعود الى انه درجة الحرارة العالية 600 م° تؤدي الى تلبد سطح العامل المساعد نتيجة إلى التكتلات والترسبات لجسيمات العامل المساعد التي تسبب زيادة في حجم الجسيمات وتقلل المساحة السطحية النوعية التي تقود إلى انخفاض عدد المواقع الفعالة [137] وهذا يطابق تشخيص (XRD) و (SEM) للعامل المساعد حيث وجد ان معدل الحجم البلوري والحبيبي يزداد بزيادة حرارة التحميص العامل المساعد لذلك تقل كفاءة

المحفز في ازالة صبغة Indigo carmine والجدول (7-3) يوضح امتصاصية وكفاءة العامل

المساعد إذ تم الحصول على أفضل كفاءة في ازالة للصبغة التي تم حسابها من المعادلة الآتية :

$$\% \text{نسبة الازالة} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

A_0 = الامتصاصية عند الزمن صفر للصبغة. A_t = الامتصاصية الصبغة بعد مرور زمن معين

علما ان امتصاصية صبغة IC. dye = 1.825

جدول (7-3) يوضح قيم الامتصاصية ونسبة الازالة لصبغة IC. dye في العامل المساعد المحضر بدرجتي 500 و 600 م

الوزن\غم	cat/500c		cat/600c	
	الامتصاصية	% الازالة	الامتصاصية	% الازالة
0.025	0.6	67.1	0.611	71.5
0.05	0.045	97.5	0.204	88.8
0.075	0.071	96.1	0.419	77
0.1	0.031	98.3	0.206	88.7
0.125	0.018	99	0.076	95.8

5. 3- دراسة تأثير زمن الالتصاق العامل المساعد في امتزاز وتكسير صبغة IC. dye

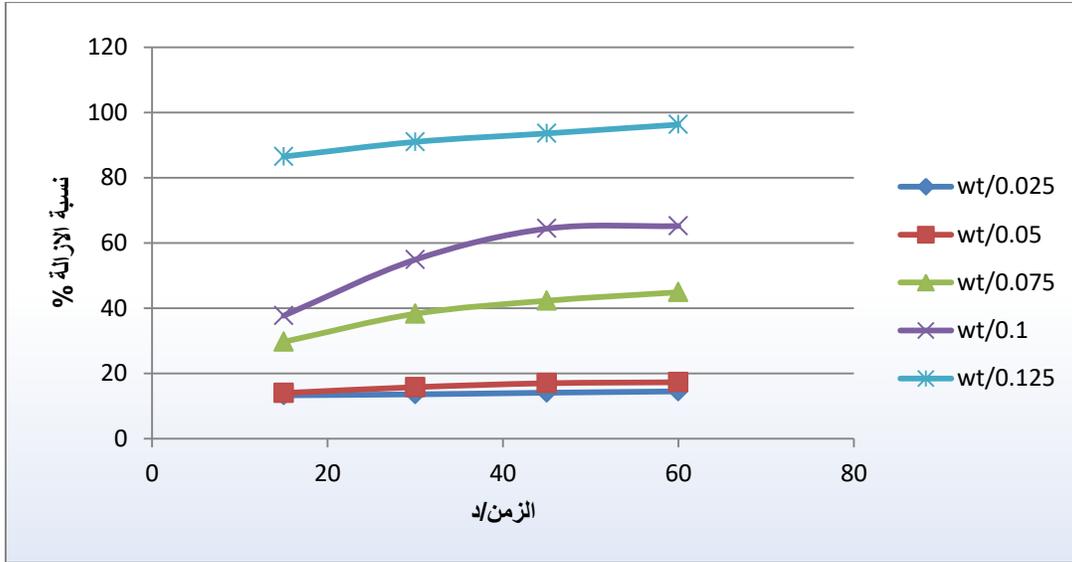
Effect of contact time Catalyst on Indigo carmine in adsorption and photo catalytic degradation :

أجريت سلسلة من التجارب لمعرفة أفضل زمن الالتصاق للعامل المساعد في الامتزاز والتكسير الضوئي لصبغة Indigo carmine حيث استخدم اوزان مختلفة (0.025 - 0.050 - 0.075 - 0.100 - 0.125) غم بحجم 30 مل (تركيز 50 جزء بالمليون) من محلول الصبغة خلال زمن 60 دقيقة وسحب 3مل بشكل دوري كل 15 دقيقة كما موضح في الاشكال من (3-14) الى (3-17) إذ تم الحصول على أفضل كفاءة في ازالة للصبغة التي تم حسابها بالمعادلة الآتية :

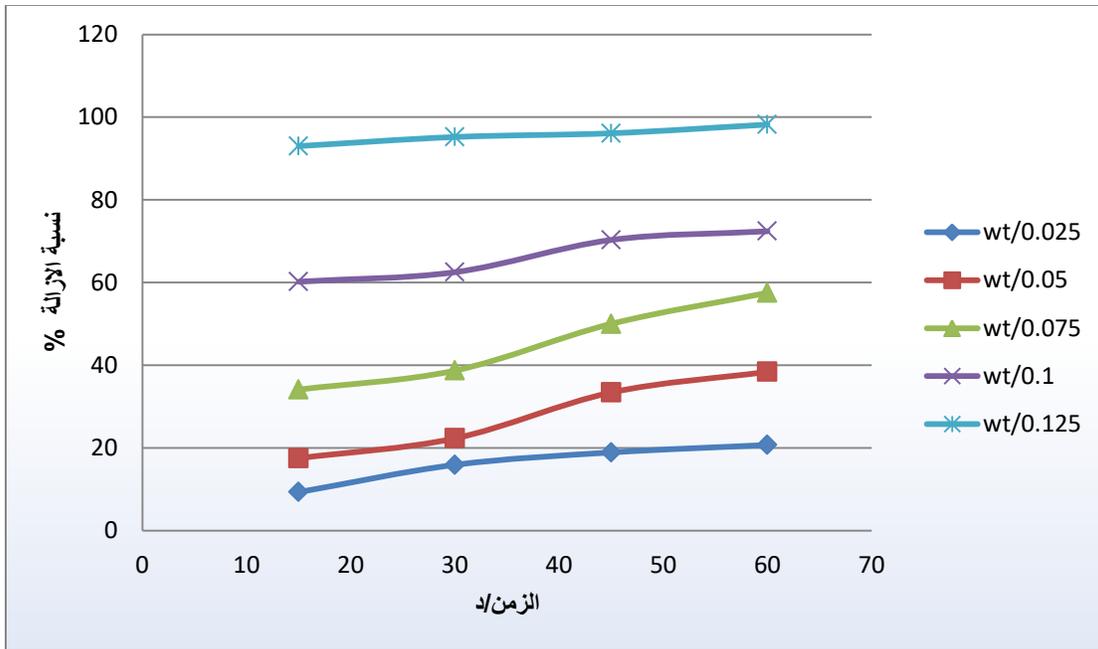
$$\% \text{نسبة الازالة} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

A_0 = الامتصاصية الصبغة عند الزمن صفر للصبغة. A_t = الامتصاصية الصبغة بعد مرور

زمن معين



الشكل (14-3) يوضح امتزاز الصبغة من قبل العامل المساعد فقط المحضر بدرجة 500 م

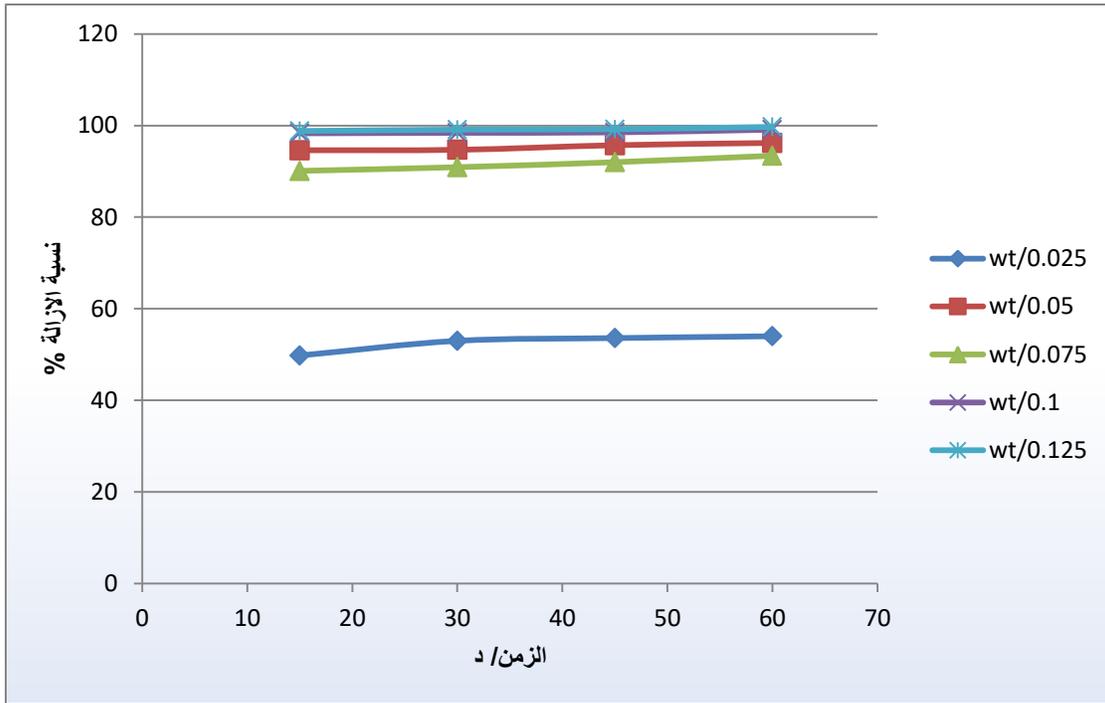


الشكل (15-3) يوضح التكرس ضوئي للصبغة من قبل العامل المساعد فقط المحضر بدرجة 500 م

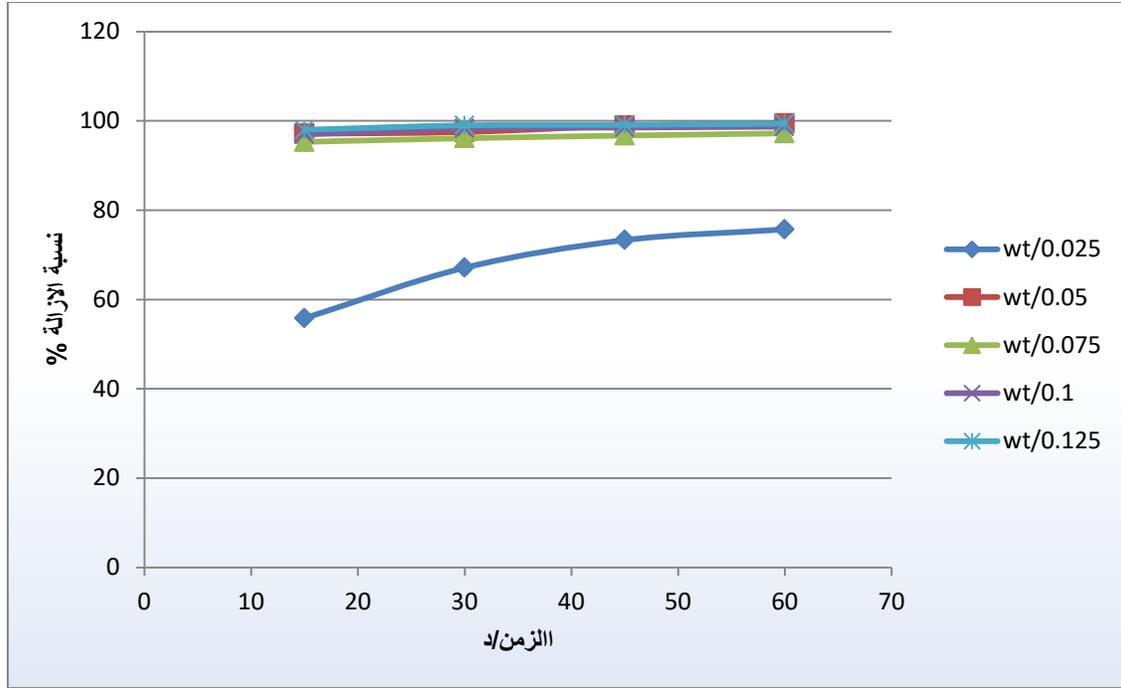
يمكن ملاحظة الفرق بين الشكل (14-3) والشكل (15-3) هو تحسن في كفاءة العامل المساعد في ازالة صبغة dye. IC. بسبب التحفيز بوجود الضوء الذي يساعد على تكسير جزيئات

الصبغة ويستنتج من الشكلين (3-14) و(3-15) اعلاه انه افضل نسبة ازالة خلال زمن 60

دقيقة في الامتزاز والتكسير الضوئي لصبغة Indigo carmine



الشكل (3-16) يوضح امتزاز الصبغة من قبل العامل المساعد مع المادة الساندة المحضر بدرجة 500 م



الشكل (17-3) يوضح التكرس الضوئي للصبغة من قبل العامل المساعد مع المادة الساندة المحضّر بدرجة

م 500

يمكن ملاحظة الفرق بين الشكل (16-3) والشكل (17-3) هو الزيادة الفعلية في كفاءة العامل المساعد مع المادة الساندة في إزالة صبغة IC. dye وبسبب التحفيز بوجود الضوء الذي يساعد على تكسير جزيئات الصبغة .

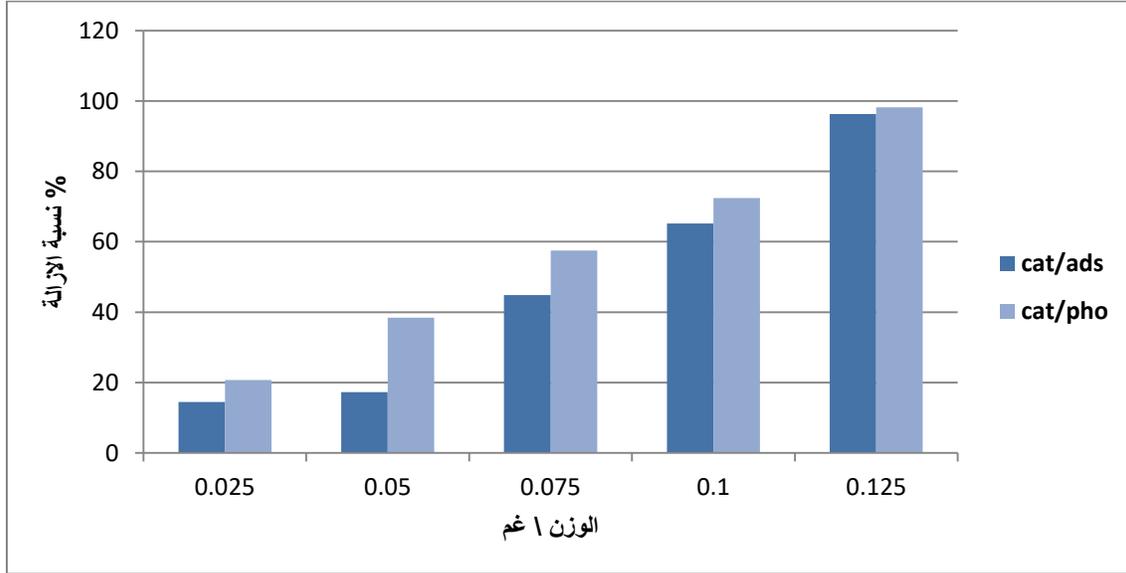
5. 4- دراسة تأثير وزن العامل المساعد في امتزاز وتكسير صبغة IC. dye

Effect of weight Catalyst on Indigo carmine in adsorption and photo catalytic degradation :

أجريت استنتاجات من الأشكال السابقة (14-3) و (15-3) لمعرفة أفضل وزن للعامل المساعد في الامتزاز والتكسير الضوئي لصبغة Indigo carmine حيث استخدمت اوزان

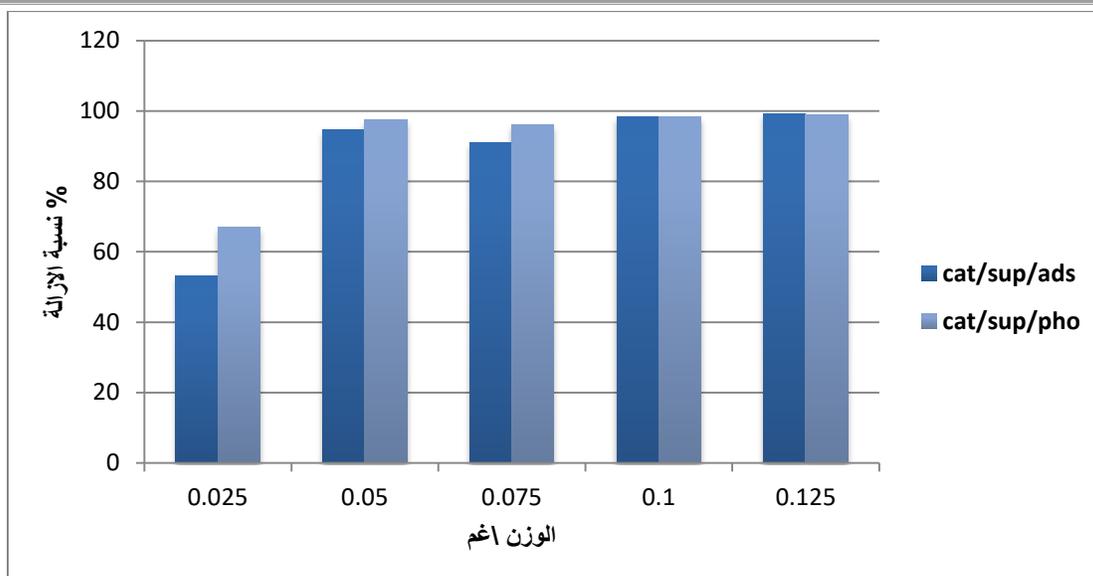
مختلفة (0.025 - 0.050 - 0.075 - 0.100 - 0.125) غم حجم 30 مل (تركيز

50 جزء بالمليون) من محلول الصبغة وكما موضح في الاشكال التالية



الشكل (3-18) يوضح افضل وزن للعامل المساعد بدون المادة الساندة في امتزاز وتكسير الصبغة IC. dye

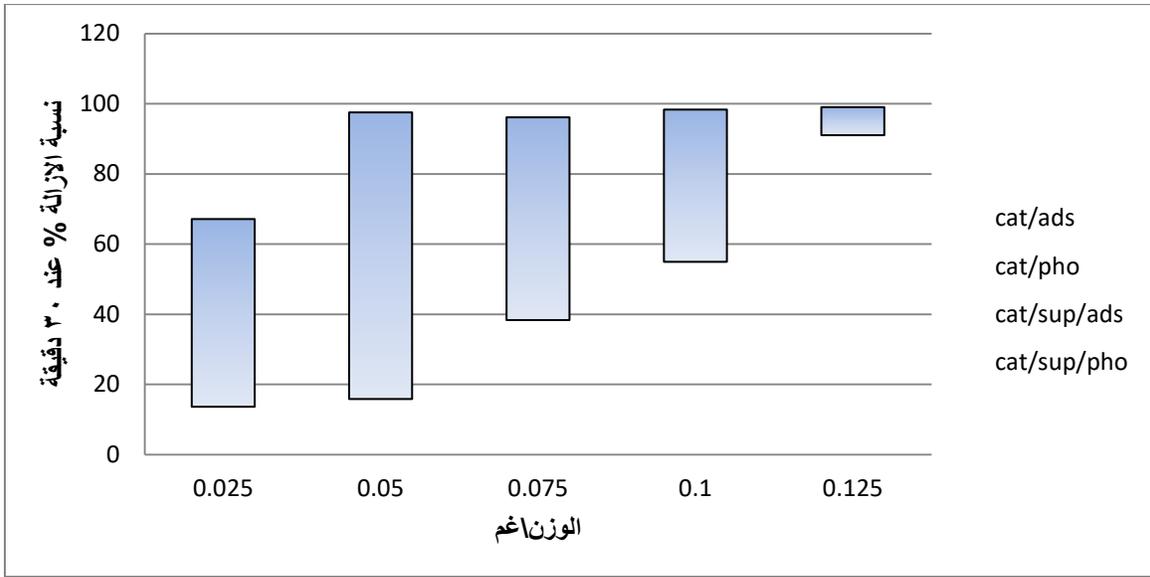
حيث وجد من الشكل (3-18) ان افضل وزن هو (0.125) غم من العامل المساعد بدون المادة الساندة اذ اعطى نسبة ازالة للصبغة 96.3% بالامتزاز و 98.2% بالتكسير ضوئي خلال زمن 60 دقيقة وقد يكون غير مجدي اقتصاديا في ازالة الملوثات بسبب التكلفة .



الشكل (3-19) يوضح افضل وزن العامل المساعد بوجود المادة الساندة في امتزاز وتكسير الضوئي

لصبغة IC. dye

حيث وجد من الشكل (3-19) انه افضل وزن للعامل المساعد بوجود المادة الساندة هو (0.05)غم الذي اعطى افضل نسبة ازالة لصبغة 94.7% بالامتزاز و 97.5% بالتكسير الضوئي عند درجة حرارة الغرفة وهنا يكون إن أفضل كفاءة في التكسير الضوئي لصبغة ، إذ وجد أن كفاءة الإزالة اللونية تزداد بزيادة وزن العامل المساعد من 0.025 - 0.125 غم وهذا يعود إلى زيادة المواقع الفعالة على سطح العامل المساعد وهنا يتبين دور المادة الساندة



الشكل (20-3) يوضح مقارنة وزن للعامل المساعد في ازالة الصبغة خلال 30 دقيقة

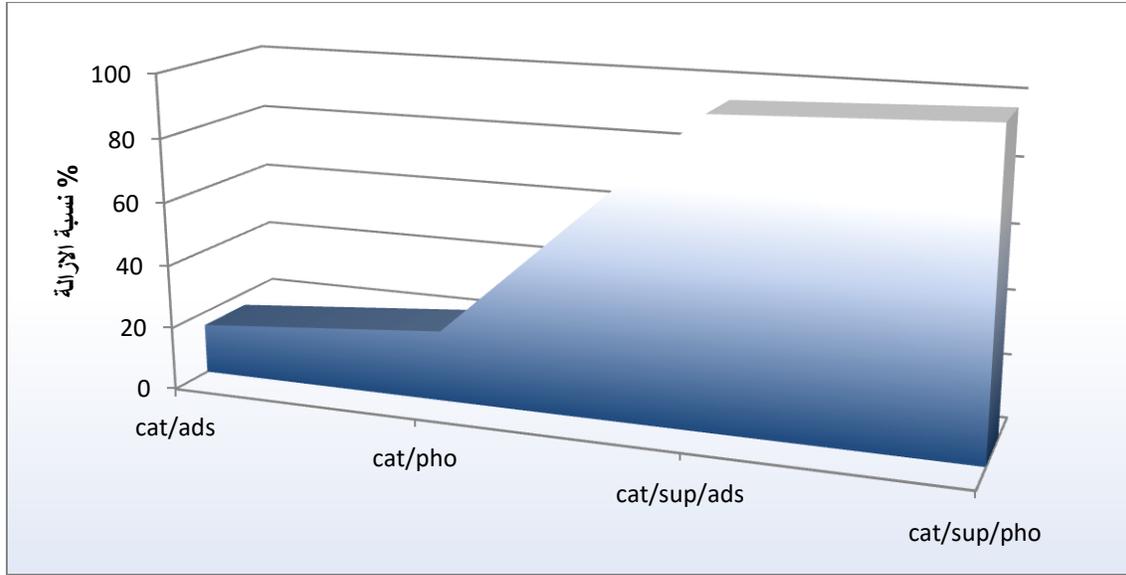
يتضح من الأشكال (13-3) الى (20-3) أنّ افضل كفاءة (97.5%) في التفسير الضوئي لصبغة Indigo carmine أعطتها العامل المساعد بوجود أكسيد المغنيسيوم والمحضر في درجة حرارة تحميص 500 °م نظراً لامتلاكه ميزات عدة جعلته الأفضل بالمقارنة مع العامل المساعد الاخر من هذه الميزات امتلاكه معدل حجم بلوري صغير جداً (11.125 نانوميتر) ومعدل حجم حبيبي (35.52 نانوميتر) وهذا يعني امتلاكه العديد من البلورات ويكون توزيع الحبيبات مناسباً جداً لفعل العامل المساعد أي إنّ فعالية العامل المساعد (CuMn₂O₄/MgO) تزداد وهذا يعني أن مساحته السطحية عالية كذلك تميز هذا العامل بامتلاكه نوعين من Spinel الاعتيادي وهذا يعني تعدد حالات الأكسدة الثنائية والثلاثية لعناصره في الهيكل البلوري للعامل المساعد، علاوة على ذلك فحامل هذا العامل له دور تحفيزي عالي التأثير بسبب خاصية السطح التي تتضمن القاعدية [138]. جميع هذه الصفات جعلت العامل المساعد بوجود المادة الأعلى

فعالية في كفاءة التفسير لصبغة وايضا هذه العوامل بامتلاكها طبيعة سطح قاعدية وأن طبيعة صبغة Indigo carmine حامضية فلا يحصل التنافر وتزداد بذلك كمية الصبغة الممتزة وتزداد كفاءة التفسير الضوئي وبالتالي زيادة كفاءة الإزالة اللونية للصبغة مع العامل المساعد بوجود المادة الساندة .

5. 5- تطبيق مقارنة العامل المساعد بدون المادة الساندة مع العامل المساعد بوجود المادة

الساندة او كسيد المغنيسيوم في ازاله صبغة Indigo carmine .

استخدم العامل المساعد لأجل المقارنة مع العامل المساعد المحمل لمعرفة تأثير الحامل على فعالية العامل المساعد في ازاله صبغة Indigo carmine من المياه الملوثة العادمة إذ تم أخذ وزن (0.05) غم لكل من العامل المساعد بدون المادة الساندة والمحضر بدرجة حرارة 500 °م ونفس الوزن للعامل المساعد بوجود المادة الساندة المحضر بدرجة 500 °م وتم وضع وزن كلٍ منهما على حدة بالامتزاز وعلى حدة في خلية التفاعل الضوئي (التفسير الضوئي) مع 30 مل من محلول صبغة Indigo carmine بتركيز (50 جزء بالمليون) لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة أظهرت النتائج أنّ العامل المساعد المحمل أعطى افضل كفاءة في تفسير صبغة Indigo carmine كما موضح في الشكل (3-20) والجدول (3-8).



الشكل (21-3) يوضح مقارنة بين الامتزاز والتكسير الضوئي وتأثير المادة الساندة في ازالة صبغة Indigo carmine

جدول (3-8): نتائج كفاءة الازالة بالامتزاز لصبغة IC. dye باستخدام (0.05غم) من العامل المساعد والعامل المساعد المحمل .

الزمن	امتصاصية الصبغة بوجود العامل المساعد المحمل	كفاءة الازالة بالامتزاز %	امتصاصية الصبغة بوجود العامل المساعد الغير محمل	كفاءة الازالة بالامتزاز %
0	1.825	0	1.825	0
15	0.0985	94.6	1.5695	14
30	0.0967	94.7	1.5366	15.8
45	0.0784	95.7	1.5147	17
60	0.0693	96.2	1.5092	17.3

جدول (3-9): نتائج كفاءة التفسير الضوئي لصبغة IC. dye باستخدام (0.05غم) من العامل المساعد والعامل المساعد المحمل .

الزمن	امتصاصية الصبغة بوجود العامل المساعد المحمل	كفاءة التفسير الضوئي %	امتصاصية الصبغة بوجود العامل المساعد الغير محمل	كفاءة التفسير الضوئي %
0	1.825	0	1.825	0
15	0.0529	97.1	1.5056	17.5
30	0.0456	97.5	1.4180	22.3
45	0.0200	98.9	1.2154	33.4
60	0.0109	99.4	1.1242	38.4

6- الاستنتاجات : Conclusion

بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها ، يمكن الاستدلال على ما يأتي .:

1. أفضل درجة حرارة تحميص للعامل مساعد (CuMn_2O_4) المحمل وغير المحمل المحضر هي عند 500 م° وبزمن 4 ساعات إذ تعطي مسامية جيدة ومعدل حجم مسامات كبير ذو تبلوراً تاماً.
2. ان العامل المساعد المحضر والمحمل على أوكسيد المغنسيوم يمتلك صفة مركب نانوي جيد .
3. إن توزيع معدل الحبيبات ضمن المستوى النانوي يكون له تأثير في زيادة كفاءة فعالية العامل المساعد.
4. إن أعلى فعالية لأزاله صبغة Indigo carmine كانت باستخدام العامل المساعد المحمل على أوكسيد المغنسيوم وبدرجة حرارة 500 م°، إذ أعطى كفاءة عالية في الإزالة اللونية للصبغة بلغت 97.5%.
5. إن افضل زمن للعامل المساعد في امتزاز وتكسير الصبغة هو 30 دقيقة .
6. أفضل وزن من العامل المساعد المحمل الذي أعطى أعلى إزالة للصبغة هو 0.05 غم للصبغة Indigo carmine (تركيز 50 جزء بالمليون وحجم 30 مل).
7. ان افضل تقنية للتخلص المياه من صبغة IC. dye هي التكسير الضوئي باستخدام العامل المساعد المحمل ($\text{CuMn}_2\text{O}_4 / \text{MgO}$)

7- التوصيات:

- 1- دراسة فاعلية النسب النسبية غير المدروسة لتقدير العامل المساعد في التطبيقات البيئية .
- 2- دراسة كفاءة العامل المساعد لتتفوق في تكسير أنواع أخرى من الأصباغ ، مثل الريبوفلافين والزعفران والبرتقال الميثيل .
- 3- دراسة تأثير إضافة العناصر المعدنية وغير المعدنية على فعالية العامل المساعد .
- 4- دراسة تأثير طرائق التحضير المختلفة على فعالية العامل المساعد ($\text{CuMn}_2\text{O}_4 / \text{MgO}$) .
- 5- دراسة تأثير طرائق التحضير باستخدام مواد سائدة اخرى

References :**المصادر :**

1. Chen S, Xiong F, Huang W (2019) Surface chemistry and catalysis of oxide model catalysts from single crystals to nanocrystals. *Surf Sci Rep* 74:100471
2. Bell AT (2020) *NMR techniques in catalysis*. CRC Press
3. Yang W, Fidelis TT, Sun W-H (2019) Machine learning in catalysis, from proposal to practicing. *ACS omega* 5:83–88
4. Bjarke S. Donslund, Tore Kiilerich Johansen, Pernille H. Poulsen, Kim Søholm Halskov, and Prof. Dr. Karl Anker Jørgensen (2015) The diarylprolinol silyl ethers: ten years after. *Angew Chemie Int Ed* 54:13860–13874
5. Comte A (2000) Birth of the catalytic concept. *Catal Letters* 67:1–4
6. Vogt C, Weckhuysen BM (2022) The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nat Rev Chem* 6:89–111
7. Bañares MA (2009) In situ to operando spectroscopy: From proof of concept to industrial application. *Top Catal* 52:1301–1302
8. Bruix A, Margraf JT, Andersen M, Reuter K (2019) First-principles-based multiscale modelling of heterogeneous catalysis. *Nat Catal* 2:659–670
9. Kumar A, Daw P, Milstein D (2021) Homogeneous catalysis for sustainable energy: Hydrogen and methanol economies, fuels from biomass, and related topics. *Chem Rev* 122:385–441
10. Hongpan Rong, Shufang Ji, Jiatao Zhang, Dingsheng Wang & Yadong Li (2020) Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis. *Nat Commun* 11:5884
11. Zhiwei Wang, Jin W, Dingsheng, Qianyuan Wu, and Hongying Hu (2023) Single-Atom Catalysts with Ultrahigh Catalase-Like Activity Through Electron Filling and Orbital Energy Regulation. *Adv Funct Mater*

12. Monteiro RRC, Lima PJM, Pinheiro BB (2019) Immobilization of lipase A from *Candida antarctica* onto chitosan-coated magnetic nanoparticles. *Int J Mol Sci* 20:4018
13. Qin R, Liu K, Wu Q, Zheng N (2020) Surface coordination chemistry of atomically dispersed metal catalysts. *Chem Rev* 120:11810–11899
14. Xu Q, Zhang L, Cheng B, Jiajie Fan, and Jianguo Yu (2020) S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem* 6:1543–1559
15. Hoff R, Mathers RT (2010) *Handbook of transition metal polymerization catalysts*. John Wiley & Sons
16. binti Rosdin RD, Yusuf M, Abdullah B (2021) Dry reforming of methane over Ni-based catalysts: Effect of ZrO₂ and MgO addition as support. *Mater Lett X* 12:100095
17. Xiaowen Xie, Xiaoguo Ma, Lihui Guo, Yinming Fan, Guolong Zeng, Mengyuan Zhang ,and Jing Li (2019) Novel magnetic multi-templates molecularly imprinted polymer for selective and rapid removal and detection of alkylphenols in water. *Chem Eng J* 357:56–65
18. Gulyamov, Gafur; Erkaboev, Ulugbek Inayatillyevich; Rakhimov, Rustam Gulomzhonovich; Sayidov, Nozimjon Sayidov; and Mirzaev, Jasurbek (2021) Influence of a strong magnetic field on Fermi energy oscillations in two-dimensional semiconductor materials. *Sci Bull Phys Math Res* 3:5–14
19. Qu JG, Li NN, Liu BJ, He JX (2013) Preparation of BiVO₄/bentonite catalysts and their photocatalytic properties under simulated solar irradiation. *Mater Sci Semicond Process* 16:99–105
20. Datye AK, Votsmeier M (2021) Opportunities and challenges in the development of advanced materials for emission control catalysts. *Nat Mater* 20:1049–1059

-
21. Wenqiang Li a b, Zhi-Yi Hu a c, Zhiwei Zhang a, Ping Wei c d, Jianan Zhang e, Zonghua Pu a, Jiawei Zhu a, Daping He a, Shichun Mu a, and Gustaaf Van Tendeloo a f (2019) Nano-single crystal coalesced PtCu nanospheres as robust bifunctional catalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *J Catal* 375:164–170
 22. Pooya Lahijani a, Maedeh Mohammadi b, Abdul Rahman Mohamed c, Farzad Ismail a, Keat Teong Lee c, and Ghazaleh Amini (2022) Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress. *Energy Convers Manag* 268:115956
 23. Jing Xu a, Philip Holthaus b, Nianjun Yang a, Siyu Jiang c, Alwin Heupel b, Holger Schönherr c, Bing Yang d, Wolfgang Krumm b, and Xin Jiang a (2019) Catalytic tar removal using TiO₂/NiWO₄-Ni₅TiO₇ films. *Appl Catal B Environ* 249:155–162
 24. Gerber IC, Serp P (2019) A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts. *Chem Rev* 120:1250–1349
 25. Uzundurukan A, Devrim Y (2019) Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study. *Int J Hydrogen Energy* 44:17586–17594
 26. Al-Ketan O, Pelanconi M, Ortona A, Abu Al-Rub RK (2019) Additive manufacturing of architected catalytic ceramic substrates based on triply periodic minimal surfaces. *J Am Ceram Soc* 102:6176–6193
 27. Su H, Yan M, Wang S (2022) Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev* 154:111831
 28. Yıldız M (2019) Mesoporous TiO₂-rutile supported Mn_xO_y-Na₂WO₄: Preparation, characterization and catalytic performance in the oxidative

-
- coupling of methane. *J Ind Eng Chem* 76:488–499
29. Yilmaz B, Trukhan N, MüLLER U (2012) Industrial outlook on zeolites and metal organic frameworks. *Chinese J Catal* 33:3–10
 30. Yiqing Zeng a b, Kok-Giap Haw b, Zhigang Wang b, Yanan Wang a, Shule Zhang a, Plaifa Hongmanorom b, Qin Zhong a, and Sibudjing Kawi b (2021) Double redox process to synthesize CuO–CeO₂ catalysts with strong Cu–Ce interaction for efficient toluene oxidation. *J Hazard Mater* 404:124088
 31. Weidong Zhang a, Kelsey Lassen b, Claude Descorme a, Jose Luis Valverde c, Anne Giroir-Fendler a (2021) Effect of the precipitation pH on the characteristics and performance of Co₃O₄ catalysts in the total oxidation of toluene and propane. *Appl Catal B Environ* 282:119566
 32. Miaomiao Liu, Zihao Zhang, Francis Okejiri, Shize Yang, Shenghu Zhou, and Sheng Dai (2019) Entropy-maximized synthesis of multimetallic nanoparticle catalysts via a ultrasonication-assisted wet chemistry method under ambient conditions. *Adv Mater Interfaces* 6:1900015
 33. Joshua Iseoluwa Orege a b, Olayinka Oderinde c d, Ghebretensae Aron Kifle e, Adeola Ahmed Ibikunle f, Saheed Abiola Raheem a g, Onome Ejeromedoghene h , et al (2022) Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. *Energy Convers Manag* 258:115406
 34. Aghaali MH, Firoozi S (2021) Enhancing the catalytic performance of Co substituted NiAl₂O₄ spinel by ultrasonic spray pyrolysis method for steam and dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 46:357–373
 35. Weon S, He F, Choi W (2019) Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: Visible light utilization and catalyst deactivation. *Environ Sci Nano* 6:3185–

-
36. Wolf M, Wong LH, Schüler C, Hinrichsen O (2020) CO₂ methanation on transition-metal-promoted Ni-Al catalysts: Sulfur poisoning and the role of CO₂ adsorption capacity for catalyst activity. *J CO₂ Util* 36:276–287
 37. Deepak Kunwar, Shulan Zhou, Andrew DeLaRiva, Eric J. Peterson, Haifeng Xiong, Xavier Isidro Pereira-Hernández, et al (2019) Stabilizing high metal loadings of thermally stable platinum single atoms on an industrial catalyst support. *Acs Catal* 9:3978–3990
 38. Marie-Laure Tarot a, Eduard Emil Iojoiu b, Vincent Lauga b, Daniel Duprez a, Xavier Courtois a, and Fabien Can a (2019) Influence of Na, P and (Na+ P) poisoning on a model copper-ferrierite NH₃-SCR catalyst. *Appl Catal B Environ* 250:355–368
 39. Lili Lin, Jinjia Liu, Xi Liu, Zirui Gao, Ning Rui, Siyu Yao, et al (2021) Reversing sintering effect of Ni particles on γ -Mo₂N via strong metal support interaction. *Nat Commun* 12:6978
 40. Nur Shamimie Nadzwin Hasnan, Sharifah Najiha Timmiati, Kean Long Lim, Zahira Yaakob, and Nur Hidayatul Nazirah Kamaruddin (2020) Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview. *Mater Renew Sustain Energy* 9:1–18
 41. Ryuya Sakai , Kota Murakami, Yuta Mizutani, Yuta Tanaka, Sasuga Hayashi, Atsushi Ishikawa, et al (2020) Agglomeration suppression of a Fe-supported catalyst and its utilization for low-temperature ammonia synthesis in an electric field. *ACS omega* 5:6846–6851
 42. Cheng X, Hou C, Li P, et al (2021) The role of PAC adsorption-catalytic oxidation in the ultrafiltration performance for treating natural water: Efficiency improvement, fouling mitigation and mechanisms. *Chemosphere* 284:131561

-
43. Gabriela Grzybek a, Kinga Góra-Marek a, Karolina Tarach a, Kamila Pyra a, Piotr Patulski a, Magdalena Greluk b, Grzegorz Słowik , et al (2022) Tuning the properties of the cobalt-zeolite nanocomposite catalyst by potassium: Switching between dehydration and dehydrogenation of ethanol. *J Catal* 407:364–380
 44. Lola Azancot a, Vincent Blay b, Rubén Blay-Roger a, Luis F. Bobadilla a, Anna Penkova a, Miguel A. Centeno a , et al (2022) Evidence of new Ni-OK catalytic sites with superior stability for methane dry reforming. *Appl Catal B Environ* 307:121148
 45. Jueli Shi, Jiaye Zhang, Lu Yang, Mei Qu, Dong-Chen Qi, and Kelvin H. L. Zhang (2021) Wide bandgap oxide semiconductors: from materials physics to optoelectronic devices. *Adv Mater* 33:2006230
 46. Changyuan Su a, Zhixu Zhang a, Jie Yao a, Ming Chen a b, Peizhi Huang b, Yi Zhang a c , et al (2023) Construction, photoelectric response and phase transition for new hybrid double perovskites showing narrow band gaps. *Chinese Chem Lett* 34:107442
 47. Mota DR, Martini W da S, Pellosi DS (2023) Influence of Ag size and shape in dye photodegradation using silver nanoparticle/ZnO nanohybrids and polychromatic light. *Environ Sci Pollut Res* 1–16
 48. Michael A. Quintero, Shiqiang Hao, Sawankumar V. Patel, Jin-Ke Bao, Xiuquan Zhou, Yan-Yan Hu , et al (2021) Lithium Thiostannate Spinels: Air-Stable Cubic Semiconductors. *Chem Mater* 33:2080–2089
 49. Hanzhen Liang, Huiwen Xiang, Rui Zhu,a Chengyan Liu and Yu Jia a (2021) The structural stability and defect-tolerance of ionic spinel semiconductors for high-efficiency solar cells. *J Mater Chem A* 9:14566–14575
 50. Xiuming Bu, Wei Gao, Rovi Angelo B. Villaos, Genevieve Macam, Zhi-

-
- Quan Huang, et al (2019) Engineering surface structure of spinel oxides via high-valent vanadium doping for remarkably enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:33012–33021
51. Al Shammari AA (2022) علم النانو تكنولوجي || Science Nanotechnology: Nanotechnology and Nanoscience. Ahmed Amer
52. Yihang Li, Bin Xiao, Yuchao Tang, Fu Liu, Xiaomeng Wang, Feinan Yan, and Yi Liu (2020) Center-environment feature model for machine learning study of spinel oxides based on first-principles computations. *J Phys Chem C* 124:28458–28468
53. T.P. Poudel a, B.K. Rai b, S. Yoon c, D. Guragain a, D. Neupane d, S.R. Mishra a (2019) The effect of gadolinium substitution in inverse spinel nickel ferrite: Structural, Magnetic, and Mössbauer study. *J Alloys Compd* 802:609–619
54. Malima NM, Khan MD, Choi J, et al (2023) Alloying normal and inverse spinel (Zn–Co ferrite) nanostructures via direct precursor pyrolysis for enhanced supercapacitance and water splitting. *Mater Chem Phys* 302:127770
55. Amiri M, Salavati-Niasari M, Akbari A (2019) Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications. *Adv Colloid Interface Sci* 265:29–44
56. M. John Abel a, A. Pramothkumar a, N. Senthilkumar b, K. Jothivenkatachalam c, P. Fermi Hilbert Inbaraj a, J. Joseph prince (2019) Flake-like CuMn₂O₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method for photocatalytic activity. *Phys B Condens Matter* 572:117–124. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.07.047>
57. Tanaka K, Chujo Y (2012) Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J Mater Chem* 22:1733–1746

-
58. Shraddha M. Prajapati , Kinjal D. Patel , Rajesh H. Vekariya , Shyamali N. Panchal and Hitesh D. Patel (2014) Recent advances in the synthesis of quinolines: a review. *Rsc Adv* 4:24463–24476
 59. Giulia Magnabosco, Irene Papiano,^a Michael Aizenberg, Joanna Aizenberg and Giuseppe Falini (2020) Beyond biotemplating: multiscale porous inorganic materials with high catalytic efficiency. *Chem Commun* 56:3389–3392
 60. Chou K-S, Ren C-Y (2000) Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Mater Chem Phys* 64:241–246
 61. Tolborg K, Iversen BB (2021) Chemical bonding origin of the thermoelectric power factor in half-Heusler semiconductors. *Chem Mater* 33:5308–5316
 62. P. Jeżowski, K. Fic, O. Crosnier, Brousseau and F. Béguin (2016) Lithium rhenium (vii) oxide as a novel material for graphite pre-lithiation in high performance lithium-ion capacitors. *J Mater Chem A* 4:12609–12615
 63. Zhang L, Wang Y, Niu Z, Chen J (2019) Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Carbon N Y* 141:400–416
 64. Wei Wang, Yuanyi Zhang, Jinniu Zhang, Gang Li, Deying Leng, Ying Gao, et al (2021) Metal–organic framework-derived Cu₂O–CuO octahedrons for sensitive and selective detection of ppb-level NO₂ at room temperature. *Sensors Actuators B Chem* 328:129045
 65. Jianjun Guo, Hui Lou, Hong Zhao, Xiaoge Wang, and Xiaoming Zheng (2004) Novel synthesis of high surface area MgAl₂O₄ spinel as catalyst support. *Mater Lett* 58:1920–1923
 66. Zhe Hong, Yaxin Jin, Shuyuan Wang, Zhihua Gao, and Wei Huang (2023) Enhanced catalytic stability of non-stoichiometric Cu–Al spinel catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas: Effect of coordination structure. *Fuel*

67. Narang SB, Pubby K (2021) Nickel spinel ferrites: a review. *J Magn Magn Mater* 519:167163
68. Zhu H, Li C, Gao C (2020) Applications of CRISPR–Cas in agriculture and plant biotechnology. *Nat Rev Mol Cell Biol* 21:661–677
69. Hagan E, Castro-Soto I, Breault M, Poulin J (2022) The lightfastness of early synthetic organic dyes. *Herit Sci* 10:1–11
70. Al-Ghouti MA, Da'ana DA (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J Hazard Mater* 393:122383
71. Zhe Yang*, Peng-Fei Sun, Xianhui Li, Bowen Gan, Li Wang, Xiaoxiao Song, Hee-Deung Park, and Chuyang Y (2020) A critical review on thin-film nanocomposite membranes with interlayered structure: mechanisms, recent developments, and environmental applications. *Environ Sci Technol* 54:15563–15583
72. Munagapati VS, Yarramuthi V, Kim D-S (2017) Methyl orange removal from aqueous solution using goethite, chitosan beads and goethite impregnated with chitosan beads. *J Mol Liq* 240:329–339. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.099>
73. Gaukhar Yergaziyevna Yergaziyeva, Kusman Dossumov, Manshuk Muratkyzy Mambetova, Peter Yevgenevich Strizhak, Hideki Kurokawa, and Bedelzhan Baizhomartov (2021) Effect of Ni, La, and Ce Oxides on a Cu/Al₂O₃ Catalyst with Low Copper Loading for Ethanol Non-oxidative Dehydrogenation. *Chem Eng Technol* 44:1890–1899
74. Cui H-J, Huang H-Z, Yuan B, Fu M-L (2015) Decolorization of RhB dye by manganese oxides: effect of crystal type and solution pH. *Geochem Trans* 16:1–8
75. Yanyu Liu, Zhiwen Chen, Chan-Hung Shek, C. M. Lawrence Wu, and

-
- Joseph K. (2014) Hierarchical mesoporous MnO₂ superstructures synthesized by soft-interface method and their catalytic performances. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:9776–9784
76. Bao J, Yang G, Yoneyama Y, Tsubaki N (2019) Significant advances in C1 catalysis: highly efficient catalysts and catalytic reactions. *Acs Catal* 9:3026–3053
77. Yulong Shan a b 1, Wenpo Shan c 1, Xiaoyan Shi a b, Jinpeng Du a b, Yunbo Yu, and Hong He (2020) A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13. *Appl Catal B Environ* 264:118511
78. Yuyu Ren, Yuan Li, Xiaoyong Wu, Jinlong Wang, and Gaoke Zhang (2021) S-scheme Sb₂WO₆/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced visible-light-induced photocatalytic NO oxidation performance. *Chinese J Catal* 42:69–77
79. Feng Guo a, Xiliu Huang b, Zhihao Chen b, Longwen Cao b, Xiaofang Cheng b, Lizhuang Chen , et al (2021) Construction of Cu₃P-ZnSnO₃-g-C₃N₄ pnn heterojunction with multiple built-in electric fields for effectively boosting visible-light photocatalytic degradation of broad-spectrum antibiotics. *Sep Purif Technol* 265:118477
80. Salah Ammar, Ridha Abdelhedi, Cristina Flox, Conchita Arias and Enric Brillas (2006) Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environ Chem Lett* 4:229–233. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0053-2>
81. Van der Veen I, de Boer J (2012) Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88:1119–1153
82. Tofa TS, Kunjali KL, Paul S, Dutta J (2019) Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods. *Environ*

83. Saber Ahmed, M. G. Rasul, Wayne N. Martens, Richard Brown and M. A. Hashib (2011) Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water, Air, Soil Pollut* 215:3–29
84. Iervolino G, Zammit I, Vaiano V, Rizzo L (2020) Limitations and prospects for wastewater treatment by UV and visible-light-active heterogeneous photocatalysis: a critical review. *Heterog Photocatal Recent Adv* 225–264
85. Ahmed SN, Haider W (2018) Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology* 29:342001
86. Mallick S, Sabui P (2021) Green Synthesis of Copper and Copper-Based Nanoparticles for Their Use in Medicine: Toxicity and Safety. *Nanotechnol Med Toxic Saf* 174–194
87. Siddiqi KS, Husen A (2020) Current status of plant metabolite-based fabrication of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review. *Biomater Res* 24:1–15
88. Songxue .W, Shanshan . G, Jiayu .T , Qiao .W, Tianyu .W, Xiujuan .H and Fuyi . C (2020) A stable and easily prepared copper oxide catalyst for degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activation. *J Hazard Mater* 387:121995
89. Parveen N, Ansari SA, Ansari MZ, Ansari MO (2022) Manganese oxide as an effective electrode material for energy storage: A review. *Environ Chem Lett* 1–27
90. Abasher AAMA (2020) Sedimentary Iron Ore Deposits and Associated Manganese in Shendi–Atbara Basin, River Nile State, Sudan.
91. Jasim, A. N., & Hussien, Z. G. (2022). تقدير تركيز ايون المنغنيز الثنائي في ازهار بعض النباتات بأستخدام منظومه حقن جرياني مستمر وببيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد.

92. Hong Wu a, Xinyuan Xu a, Lei Shi a, Yu Yin a b, Lai-Chang Zhang a, Zhentao Wu c , et al (2019) Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals. *Water Res* 167:115110
93. Zechuan Huang, Shaomin Li, Zhao Li, Jianying Li, Gen Zhang, LiuJun Cao, et al (2020) Mn₃O₄ nanoflakes/rGO composites with moderate pore size and (O=) CO-Mn bond for enhanced supercapacitor performance. *J Alloys Compd* 830:154637
94. Peng Wu, Shuaiqi Zhao, Jiawen Yu, Xiaojing Jin*, Daiqi Ye, Shihe Yang, and Yongcai Qiu (2020) Effect of absorbed sulfate poisoning on the performance of catalytic oxidation of VOCs over MnO₂. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:50566–50572
95. Guotai Zhang, Jingze Zhang , Yuan Zhou, Guicai Qi, Jinbo Zeng, Yanxia Sun , et al (2021) Practical synthesis of manganese oxide MnO₂· 0.5 H₂O for an advanced and applicable lithium ion-sieve. *J Solid State Chem* 293:121768
96. Saroyan H, Kyzas GZ, Deliyanni EA (2019) Effective dye degradation by graphene oxide supported manganese oxide. *Processes* 7:40
97. Ray E, Mohan K, Ahmad S, Wolf MTF (2023) Physiology of a Forgotten Electrolyte—Magnesium Disorders. *Adv Kidney Dis Heal* 30:148–163
98. Clément Pechberty , Arthur Hagopian , Jean-Bernard Ledeuil , Dominique Foix , Joachim Allouche , Jean-Noël Chotard , et al (2022) Alloying electrode coatings towards better magnesium batteries. *J Mater Chem A* 10:12104–12113
99. Alexander Kopp a, Thomas Derra a, Max Müther a, Lucas Jauer b, Johannes H. Schleifenbaum b c, Maximilian Voshage , et al (2019) Influence of design

-
- and postprocessing parameters on the degradation behavior and mechanical properties of additively manufactured magnesium scaffolds. *Acta Biomater* 98:23–35
100. Yousefi S, Ghasemi B, Tajalli M, Asghari A (2022) Study of Structural, Morphological and Optical Properties of Magnesium Hydroxide Nanoplates Synthesized by Precipitation Route. *J Adv Mater Eng* 36:59–67
 101. Manassir M, Pakiari AH (2020) Total non-Lewis structures: An application to predict the stability and reactivity of linear and angular polyacenes. *J Mol Graph Model* 99:107643
 102. Ayoubi S, Adman V, Yousefifard M (2019) Use of magnetic susceptibility to assess metals concentration in soils developed on a range of parent materials. *Ecotoxicol Environ Saf* 168:138–145
 103. Dash G, Paul J (2021) CB-SEM vs PLS-SEM methods for research in social sciences and technology forecasting. *Technol Forecast Soc Change* 173:121092
 104. C. Păcurariu a, I. Lazău a, Z. Ecsedi a, R. Lazău a, P. Barvinschi b, G. Mărginean c (2007) New synthesis methods of MgAl₂O₄ spinel. *J Eur Ceram Soc* 27:707–710
 105. Natsumi Kamioka, Tetsu Ichitsubo, Tetsuya Uda, Susumu Imashuku, Yu-ki Taninouchi, and Eiichiro Matsubara (2008) Synthesis of spinel-type magnesium cobalt oxide and its electrical conductivity. *Mater Trans* 49:824–828
 106. Sam S, Nesaraj AS (2011) Preparation of MnFe₂O₄ nanoceramic particles by soft chemical routes. *Int J Appl Sci Eng* 9:223–239
 107. S. Khorrami¹, F. Gharib², G. Mahmoudzadeh^{1,*}, S. Sadat Sepehr¹, S. Sadat Madani¹, N. Naderfar¹, et al (2011) Synthesis and characterization of nanocrystalline spinel Zinc ferrite prepared by sol-gel auto-combustion

technique

108. Lotfi R, Derakhshi P, Khorramie SA (2012) Effect of temperature on synthesis and morphology of nickel doped cobalt ferrite in presence of htab by coprecipitation route. *World Appl Sci J* 18:929–932
109. Manimekalai R, Kalpanadevi K, Sinduja R (2013) Synthesis and characterization of cobaltite spinels using infrared, thermogravimetric analyses and X-ray crystallography. *Orbital Electron J Chem* 5:52–56
110. Yasmina Hammiche-Bellal a, Amel Benadda a, Laaldja Meddour-Boukhobza a, Siham Barama a, Amar Djadoun b, and Akila Barama (2013) Preparation and catalytic activity in ethanol combustion reaction of cobalt–iron spinel catalysts. *Catal Commun* 42:62–67
111. Chayene G. Anchieta a, Daniela Sallet a, Edson L. Foletto a, Syllos S. da Silva b, Osvaldo Chiavone-Filho b, and Claudio A.O. do Nascimento c (2014) Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. *Ceram Int* 40:4173–4178
112. Situmeang R, Simanjuntak W, and Supryanto R, (2015) Characteristics of Nanosize Spinel $NixFe_{3-x}O_4$ Prepared By Sol-Gel Method Using Egg White As Emulsifying Agent. *Indones J Chem* 15:116–122
113. Bin Zheng, Shujie Wu, Xuwei Yang, Mingjun Jia, Wenxiang Zhang*, and Gang Liu (2016) Room temperature CO oxidation over Pt/MgFe₂O₄: a stable inverse spinel oxide support for preparing highly efficient Pt catalyst. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:26683–26689
114. Yasmina Hammiche-Bellal a, Nabila Zouaoui-Mahzoul b, Ibtissem Lounas c, Amel Benadda a, Rafik Benrabaa a, Aline Auroux d , et al (2017) Cobalt and cobalt-iron spinel oxides as bulk and silica supported catalysts in the ethanol combustion reaction. *J Mol Catal A Chem* 426:97–106
115. Elsayed EM, Moharam MM, and Ibrahim IA, (2018) Electrochemical-

-
- anodization synthesis of spinel cobalt ferrite films on various substrates from aqueous medium, *J. Basic Appl Chem* 8:1–12
116. ARRAQ RR, KADHIM SH (2018) Synthesis and Identification of $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaO}$ Spinel Supported Catalyst. *Asian J Chem* 30:2502–2508
117. H.J. Gao a b c, S.F. Wang a b, L.M. Fang d, G.A. Sun d, X.P. Chen d, S.N. Tang a b , et al (2021) Nanostructured spinel-type $\text{M}(\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ oxides: novel adsorbents for aqueous Congo red removal. *Mater Today Chem* 22:100593. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100593>
118. Rahnamabaghy M, Fallah Shojaei A, Moradi Shoeili Z (2021) Triple-enzymatic activity of CuMn_2O_4 nanoparticles: Analytical applications for H_2O_2 and L-cysteine detection. *Sci Iran* 28:1366–1377
119. Valério A, Morelhao SL (2019) Usage of Scherrer's formula in X-ray diffraction analysis of size distribution in systems of monocrystalline nanoparticles. *arXiv Prepr arXiv191100701*
120. Nivetha A, Prabha I (2022) Surfactant-Enhanced Nano Spinel Oxide for Applications in Catalysis, Dye Degradation and Antibacterial Activity. *ChemistrySelect* 7:e202202389
121. Krishnan KM (2021) Principles of Materials Characterization and Metrology. Oxford University Press
122. Sun, C., Lux, S., Müller, E., Meffert, M., & Gerthsen, D. (2020). Versatile application of a modern scanning electron microscope for materials characterization. *Journal of Materials Science*, 55, 13824-13835.
123. Sobhani-Nasab A, Eghbali-Arani M, and Hosseinpour-Mashkani SM (2020) Eco-friendly preparation and characterization of CuMn_2O_4 nanoparticles with the green capping agent and their photocatalytic and photovoltaic applications. *Iran J Catal* 10:91–99
124. Aouini S, Bardaoui A, Santos DMF, Chtourou R (2022) Hydrothermal

-
- synthesis of CuMn_2O_4 spinel-coated stainless steel mesh as a supercapacitor electrode. *J Mater Sci Mater Electron* 33:12726–12733
125. Enhessari M, Lachini SA (2019) nanostructures: Facial synthesis, structural, magnetical, elec-trical characterization and activation energy calculation. *Int J Bio-Inorg Hybr Nanomater* 8:39–45
126. Hui Li, Ying Chen, Qian Ma, Junpeng Wang, Quande Che, Gang Wang , et al (2018) The effect of ZIF-8 on the phase structure and morphology of bead-like $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ photocatalytic electrospun nanofibers. *Mater Lett* 216:199–202
127. Aijuan Xie , Haoye Wang , Songya Qi, Xiang Li, Zerui Zhu, Wanqi Zhang , et al (2021) Mesoporous $\text{SmMnO}_3/\text{CuMnO}_x$ catalyst for photothermal synergistic degradation of gaseous toluene. *Ceram Int* 47:31485–31496
128. Yongzhao Zhang a b, Yifan Li a b, Zequan Zeng a, Jiangliang Hu c, Yaqin Hou a, and Zhanggen Huang (2022) Synergically engineering Cu^+ and oxygen vacancies in CuMn_2O_4 catalysts for enhanced toluene oxidation performance. *Mol Catal* 517:112043
129. Reid S, Lecarpentier F, Symons D, Watson M (2023) Towards an advanced 3D-printed catalyst for hydrogen peroxide decomposition: Development and characterisation. *Catal Today* 418:114155
130. Wolf M, Fischer N, Claeys M (2020) Water-induced deactivation of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts. *Nat Catal* 3:962–965
131. Pramothkumar A, Senthilkumar N, Jothivenkatachalam K (2019) Flake-like CuMn_2O_4 nanoparticles synthesized via co-precipitation method for photocatalytic activity. *Phys B Condens Matter* 572:117–124
132. Taibeh Tamoradi , Ali Reza Kiasat , Hojat Veisi , Valiollah Nobakht , Zahra Besharati, and Bikash Karmakar (2021) MgO doped magnetic graphene derivative as a competent heterogeneous catalyst producing biofuels via

-
- transesterification: Process optimization through Response Surface Methodology (RSM). *J Environ Chem Eng* 9:106009
133. Zhang B, Sun L (2019) Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chem Soc Rev* 48:2216–2264
134. Amir Ikhlaiq; Mahrukh Zafar; Farhan Javed; Abdullah Yasar; Asia Akram; Sidra Shabbir , et al (2021) Catalytic ozonation for the removal of reactive black 5 (RB-5) dye using zeolites modified with CuMn₂O₄/gC₃N₄ in a synergic electro flocculation-catalytic ozonation process. *Water Sci Technol* 84:1943–1953
135. Firmansyah S, Kurniawan K, Sulamet-Ariobimo RD, Aji DPB (2020) Characterization of Zr₆₀Cu₂₅Ni₅Al₁₀ amorphous alloy. في: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing
136. Ming Zhou , Hongsen Wang, Lihua Zhang, Can Li, Héctor D. Abruña , and Jiye Fang , et al (2022) Facet Impact of CuMn₂O₄ Spinel Nanocatalysts on Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *ACS Catal* 12:13663–13670
137. Zhitao Wang, Xun Hu, Dehua Dong, Gordon Parkinson, and Chun-Zhu Li (2017) Effects of calcination temperature of electrospun fibrous Ni/Al₂O₃ catalysts on the dry reforming of methane. *Fuel Process Technol* 155:246–251
138. Xiangcun Li , Wu Xiao , Gaohong He , Wenji Zheng , Naisen Yu , and Ming Tan (2012) Pore size and surface area control of MgO nanostructures using a surfactant-templated hydrothermal process: High adsorption capability to azo dyes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 408:79–86