



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

**تحضير وتشخيص المركبات TiO_2 و MoO_3 ومترابكاتها مع Al_2O_3 بطريقة
التوليف الحراري المائي ودراسة فعاليتها في إزالة الكبريت من النفط الخام.**

رسالة مقدمة الى مجلس كلية العلوم – جامعة ميسان
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء
من قبل الطالبة

آمنة راضي حمد

بكالوريوس كيمياء – كلية العلوم – جامعة ميسان 2012

بإشراف

أ.د. سالم نعمة صالح

أ.م. د. جاسم عباس حسين

1444هـ-

2023م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ))

صدق الله العظيم

المجادلة (11)

توصية الاستاذين المشرفين

نقر إن أعداد هذه الرسالة قد جرت تحت إشرافنا في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة ميسان وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء.

التوقيع:

الاسم: جاسم عباس حسين

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2023 /3/13

التوقيع:

الاسم: سالم نعمة صالح

المرتبة العلمية: استاذ

التاريخ: 2023 /3/13

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصيات المقدمة من قبل الاستاذين المشرفين، احيلت هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها

التوقيع:

الاسم: تحسين صدام فندي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2023 /3/13

قرار لجنة المناقشة

بعد اطلاعنا على الرسالة المقدمة من قبل الطالبة (آمنة راضي حمد) والموسومة بـ (تحضير وتشخيص المركبات TiO_2 و MoO_3 ومتراباتها مع Al_2O_3 بطريقة التوليف الحراري المائي ودراسة فعاليتها في إزالة الكبريت من النفط الخام) ومناقشتها في محتوياتها وفيما يتعلق بها، نقر بأنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (امتياز).

رئيساً

التوقيع:

الاسم: أ.د. طارق علي فهد

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة البصرة/ كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2023/04/

عضواً

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. منذر عبد الحسن خضير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023/04/

عضواً

التوقيع:

الاسم: م. د. أسماء بدر سبتي

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023/04/

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. جاسم عباس حسين

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023/04/

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم: أ.د. سالم نعمة صالح

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ميسان/ كلية العلوم

التاريخ: 2023/04/

مصادقة عميد كلية العلوم/ جامعة ميسان

التوقيع:

الاسم: أ.د. صبيح جاسم كاطع

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2023/04/

(عميد كلية العلوم/ جامعة ميسان)

الإهداء

"حب الخير للخير جهاد لا تقوى عليه جميع النفوس"

من هذا المنطلق أحببت ان أهدي جهدي لكل نفس جاهدت وأجبت مد يد
العون للخير ولو بالنية او الدعاء ولم تنتظر أي مقابل.

آمنة راضي حمد

شكر وعرافان

في البداية يتوجب، عليّ أن أشكر الله عز وجل على منحي الصحة والتوجيه طوال حياتي لا سيما في ظل اتاحة مثل هذه فرصة لتطوير من امكانياتي العلمية .

كذلك اود أن أعرب عن عمق شكري وامتناني للدكتور جاسم عباس وللدكتور سالم صالح لقبولهم الإشراف على هذا المشروع ودعمهم المستمر واقتراحاتهم القيمة ومساهماتهم العظيمة منذ بداية هذا العمل .

وانتدم بالشكر الجزيل الى عمادة كلية العلوم في جامعة ميسان . . .

والى رئاسة قسم الكيمياء لتسهيلهم جميع العقبات امامي . . .

كذلك أشكر جميع أعضاء الهيئة التدريسية في كلية العلوم عامة وقسم الكيمياء خاصة في جامعة ميسان على دعمهم المستمر الذي لا غنى عنه .

وأخيراً لأبد من تقديم الشكر لكل من ساهم في تشجيعي في خوض هذا الطريق ودعمهم المستمر طوال هذه المدة على رأسهم عاتلي

العزيزة وزملائي لا سيما زملاء الدراسة وكل شخص اعطاني من وقته الثمين وخص بالذكر اعلی ما وهبني الله ابنتي العزيزتين (شمس وايلانا) .

آمنت راضي حمد

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير ثلاثي أكسيد الموليبيديوم (MoO_3) وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانويين بطريقة التوليف الحراري المائي Hydrothermal method فضلاً عن ذلك خمسة مترالكبات نانوية، جميعها تحتوي على Al_2O_3 بنسبة 50% مع المركبات النانوية (ثلاثي أكسيد الموليبيديوم وثنائي أكسيد التيتانيوم) بنسب مختلفة عن طريق الدمج بواسطة جهاز الموجات فوق الصوتية (Bath sonicator, WHC-A10H) مع استخدام الايثانول ethanol بوصفه وسطاً للمزج.

وقد سُخِّصت المركبات والمترالكبات النانوية المحضرة بتقنيات عدة وهي حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction (XRD) لدراسة الخواص البلورية والتركيبية للعينات، المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) لدراسة تضاريس السطح وتكوينه وشكل المكونات النانوية وحجمها وتوزيعها مع طيف كاشف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) Energy Dispersive X-Ray من أجل معرفة النسب الذرية للعناصر الموجودة في المترالكبات ومدى نقاوتها، بينما استخدمت قياسات جهد زيتا Zeta Plus، Zeta potential analyzer لمعرفة قيم الشحنات السالبة والموجبة لسطح المواد النانوية ومقدار حركتها في السائل، تقنية التشتت الضوئي الديناميكي Dynamic light scattering (DLS) التي أوضحت متوسط القطر الهيدروديناميكي مع مؤشر التشتت المتعدد، فضلاً عن ذلك مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR spectrophotometer التي اثبتت وجود المجاميع الوظيفية في منطقة الأواصر المفردة.

كذلك برزت أهمية هذه المركبات النانوية الناتجة في توظيفها في الجانب الصناعي من طريق إزالة الكبريت من النفط الخام، إذ استخدمت لهذا الغرض عينات من النفط المعالج لحقل البازركان النفطي، اختير كل من ثلاثي أكسيد الموليبيديوم (MoO_3) وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانويين TiO_2 والمترالكب النانوي المكون من ($50\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 25\% \alpha\text{-MoO}_3 - \text{TiO}_2 25\%$) وقد أُلحظ أن أفضل كفاءة لإزالة الكبريت وجدت عند (MoO_3) يتلوها في المترالكب النانوي المشار إليه وأقلها كفاءة إزالة في TiO_2 من طريق قياس النسب والمقارنة مع العينة الأولية للنفط بواسطة جهاز sulfur in oil analyzer SLFA-2100 قياس نسبة الكبريت في النفط.

الصفحة	العنوان	التسلسل
IV	قائمة المختصرات	
V	قائمة الاشكال	
VII	قائمة الجداول	
الصفحة	العنوان	التسلسل
الفصل الأول: المقدمة		
1	علم النانو وتقنية النانو	1.1
3	تصنيف الهياكل النانوية	2.1
3	مواد البنية النانوية صفيرية الابعاد	1.2.1
3	مواد البنية النانوية احادية الابعاد	2.2.1
4	مواد البنية النانوية ثنائية الابعاد	3.2.1
4	مواد البنية النانوية ثلاثية الابعاد	4.2.1
5	طرق تخليق المواد النانوية	3.1
6	الطريقة الحرارية المائية	1.3.1
8	طريقة الموجات فوق الصوتية	2.3.1
11	خصائص المواد النانوية	4.1
13	تطبيقات تقنية النانو	5.1
15	المترابكات النانوية	6.1
17	ثنائي أكسيد التيتانيوم	7.1
19	ثلاثي أكسيد الموليبيدينوم	8.1
23	ألومينا	9.1
27	المواد الخافضة للتوتر السطحي	10.1
31	المحتوى الكيميائي للنقط الخام	11.1
32	ملوثات الكبريت في النقط الخام	12.1
34	طرق إزالة الكبريت	13.1
34	إزالة الكبريت بالامتزاز	1.13.1
36	إزالة الكبريت بالأكسدة	2.13.1
41	إزالة الكبريت بالتحفيز الضوئي	3.13.1
41	إزالة الكبريت بالهدرجة	4.13.1
42	إزالة الكبريت بالإستخلاص	5.13.1
42	إزالة الكبريت بالألكلة	6.13.1
43	إزالة الكبريت بالأحياء الدقيقة	7.13.1
43	إزالة الكبريت بالأكسدة بالموجات الصوتية	8.13.1
44	الهدف من الدراسة	14.1

الفصل الثاني: الجزء العملي		
45	المواد الكيميائية المستخدمة	2.1
46	الأجهزة المستخدمة	2.2
47	تَحْضِير جسيمات MoO_3 النانوية	3.2
48	تَحْضِير جسيمات TiO_2 النانوية	4.2
49	تَحْضِير المتراكبات النانوية	5.2
52	إزالة الكبريت من النفط الخام	6.2

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة		
53	التشخيص الطيفي للجسيمات النانوية المحضرة	1.3
53	التشخيص باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)	1.1.3
56	مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT - IR)	2.1.3
61	قياسات جهد زيتا	3.1.3
71	تقنية التشتت الضوئي الديناميكي (DLS)	4.1.3
75	مطيافية SEM وجهاز EDX الملقق به	5.1.3
79	حساب كفاءة المواد النانوية في إزالة الكبريت من النفط	2.3

الفصل الرابع: الاستنتاجات والتوصيات		
82	الاستنتاجات	1.4
83	التوصيات	2.4

قائمة المختصرات

NPs	NanoParticles
0D-NSMs	Zero-dimensional nanostructure materials
1D-NSMs	One-dimensional nanostructure materials
2D-NSMs	Two-dimensional nanostructure materials
3D-NSMs	Three-dimensional nanostructure materials
SMP	Starch micrometer particles
SNP	Starch nanometer particles
SDS	sodium dodecyl sulfate
APTES	γ -aminopropyltriethoxysilane
HDS	Hydro-desulfurization
DBT	Dibenzothiophenes
BT	Benzo thiophene
ADS	Adsorptive Desulfurization
T	Thiophene
MBT	5-methyl-1-benzothiophene
MDBT	4-methyldibenzothiophene
DMDBT	4,6-dimethyldibenzothiophene
ODS	Oxidative Desulfurization
IL	Ionic Liquid
PDS	Photo oxidation Desulfurization
GNFs	Graphite Nano Fibers
BES	Microbe desulfurization
EDS	Desulfurization by extraction
TTIP	Titanium isopropoxide
XRD	X-Ray diffraction
FWHM	Full Width at Half Maximum
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
DLS	Dynamic light scattering
PDI	polydispersity index
EDX	Energy Dispersive X-Ray
SEM	Scanning Electron Microscopy
ELS	Electrophoresis light scattering
TEM	Transmission Electron Microscopy
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
AC	Active Carbone

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
1	المقارنة بين المواد النانوية	1.1
4	تصنيف المواد النانوية حسب ابعادها	2.1
6	التقنيات من أعلى إلى أسفل ومن أسفل إلى أعلى لتخليق الجسيمات النانوية	3.1
7	الوعاء الخاص بالطريقة الحرارية	4.1
7	خطوات الطريقة الحرارية المائية	5.1
9	يوضح صور TEM لجسيمات Ta ₂ O ₅ النانوية	6.1
10	أطياف XRD للمركب النانوي α-MoO ₃ (a) و α-TiO ₂ (b) و MoO ₃ / TiO ₂	7.1
13	تغير اللون لمادة الذهب النانوي بتغير اشكالها واحجامها	8.1
16	أطياف FTIR للمركب TiO ₂ ، Al ₂ O ₃ ، TiO ₂ / Al ₂ O ₃	9.1
16	اطياف XRD للمركب Al ₂ O ₃ و TiO ₂ / Al ₂ O ₃	10.1
17	صور SEM (A) لمركب النانو Al ₂ O ₃ (B) المتراكب النانوي TiO ₂ / Al ₂ O ₃	11.1
19	XRD لجسيمات TiO ₂ المحضرة عند (a) 50، (b) 80، (c) 105 و (d) 120 درجة مئوية	12.1
22	(a) طيف (XRD)، (b) صورة SEM، (c) صورة TEM و (d) أطياف رامان لـ h-MoO ₃	13.1
22	(a) صور SEM للأحزمة النانوية o-MoO ₃ ، (b) XRD للأحزمة النانوية o-MoO ₃ ، (c) صورة TEM لحزام نانوي o-MoO ₃ فردي، (d) صورة HRTEM لجزء من الحزام النانوي o-MoO ₃	14.1
23	التحول الطوري الحراري لجسيمات الالومينا (الأسهم الزرقاء تمثل تحولات غير حرارية)	15.1
24	التركيب الجزيئي للألومينا	16.1
25	طيف XRD للجسيمات النانوية γ-Al ₂ O ₃	17.1
25	طيف FT-IR للجسيمات النانوية γ-Al ₂ O ₃	18.1
26	طيف XRD للألومينا والالومينا الملدنة عند 1000 درجة مئوية	19.1
26	صور SEM لجسيمات الالومينا النانوية (a) المحضرة (b) الملدنة عند 10000 درجة مئوية	20.1
31	تصنيف الهيدروكاربونات في النفط الخام	21.1
33	بعض مركبات الكبريت في النفط الخام	22.1
35	عملية إزالة الكبريت بالامتزاز ADS للبنزين (الكازولين) باستخدام المعادن النشطة	23.1
38	ميكانيكية لأكسدة الملوثات الكبريتية باستخدام محفزات أوكسيد الموليبدنوم مع أنواع البيروكسيد	24.1
40	ميكانيكية إزالة الكبريت المؤكسدة (ODS) بوجود MnO ₂ / MrGO	25.1
47	صورة توضح الشكل النهائي لثلاثي اوكسيد الموليبدنوم المحضر	1.2

48	صورة توضح الناتج النهائي لثنائي اوكسيد التيتانيوم المحضر	2.2
50	الخطوات بصورة عامة لتحضير المتراكبات النانوية	3.2
51	صور النواتج النهائية للمتراكبات النانوية المحضرة	4.2
52	صورة لجهاز قياس نسبة الكبريت في النفط X-Ray fluorescence Sulfur in oil analyzer SLFA-6100	5.2
55	طيف XRD لجسيمات TiO_2 النانوية	1.3
55	طيف XRD لجسيمات MoO_3 النانوية	2.3
56	طيف FT-IR للمركب TiO_2 النانوي	3.3
57	طيف FT-IR للمركب MoO_3 النانوي	4.3
57	طيف FT-IR للمترالكب النانوي C_1	5.3
58	طيف FT-IR للمترالكب النانوي C_2	6.3
58	طيف FT-IR للمترالكب النانوي C_3	7.3
59	طيف FT-IR للمترالكب النانوي C_4	8.3
59	طيف FT-IR للمترالكب النانوي C_5	9.3
60	طيف FT-IR للمترالكب النانوي $C_{1,1}$	10.3
60	طيف FT-IR للمترالكب النانوي $C_{1,2}$	11.3
62	Zeta potential و mobility للمركب TiO_2 النانوي	12.3
63	Zeta potential و mobility للمركب MoO_3 النانوي	13.3
64	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي C_1	14.3
65	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي C_2	15.3
66	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي C_3	16.3
67	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي C_4	17.3
68	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي C_5	18.3
69	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي $C_{1,1}$	19.3
70	Zeta potential و mobility للمترالكب النانوي $C_{1,2}$	20.3
72	منحنى توزيع حجم جسيمات TiO_2 النانوية	21.3
72	منحنى توزيع حجم جسيمات MoO_3 النانوية	22.3
72	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب C_1 النانوي	23.3
73	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب C_2 النانوي	24.3
73	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب C_3 النانوي	25.3
73	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب C_4 النانوي	26.3
74	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب C_5 النانوي	27.3
74	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب $C_{1,1}$ النانوي	28.3
74	منحنى توزيع حجم جسيمات المترالكب $C_{1,2}$ النانوي	29.3
76	صورة SEM للمركب النانوي TiO_2	30.3
76	صورة SEM للمركب النانوي MoO_3	31.3
77	صور SEM للمترالكب النانوي C_1 A, B	32.3
78	صور SEM للمترالكب النانوي C_2 A, B	33.3
79	صور SEM للمترالكب النانوي C_3 A, B	34.3
80	صور SEM للمترالكب النانوي C_4 A, B	35.3

المحتويات

81	A, B صور SEM للمترابك النانوي C ₅	36.3
82	A، B طيف فحص EDX, مخطط بياني للنتائج الكمية للمترابك النانوي C ₄	37.3
84	A، B طيف فحص EDX, مخطط بياني للنتائج الكمية للمترابك النانوي C ₄	38.3
86	نسب الكبريت المقاسة في جهاز نسبة قياس الكبريت للنفط	39.3

قائمة الجداول

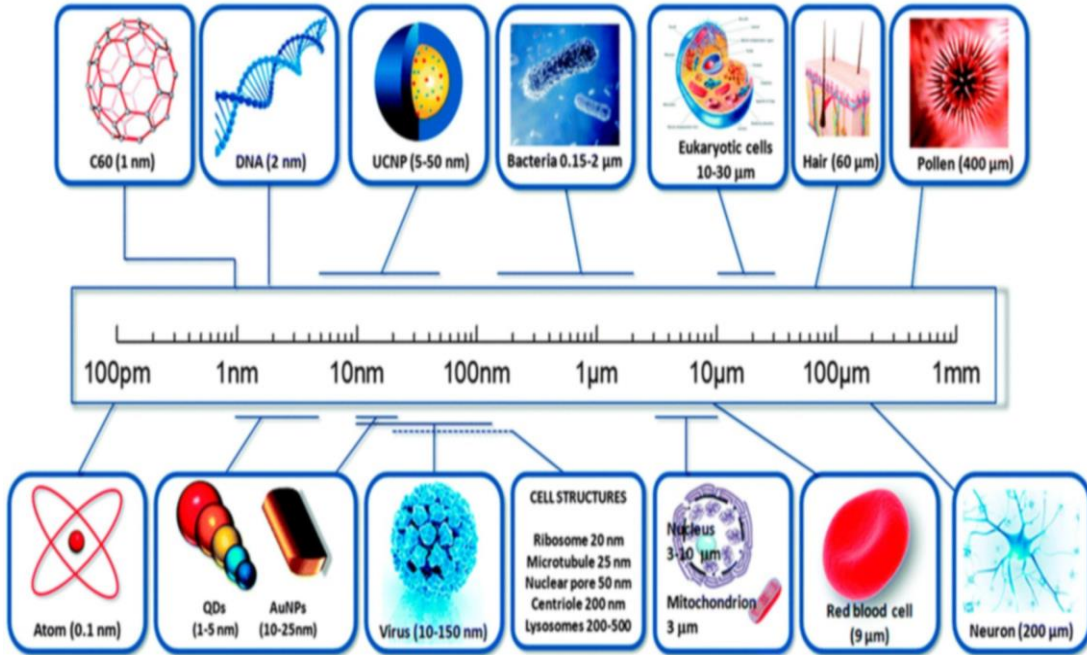
الصفحة	العنوان	التسلسل
21	بعض الخصائص الرئيسية للمركبان MoO ₃ و TiO ₂	1.1
45	المواد الكيميائية المستعملة	1.2
46	الأجهزة المستخدمة	2.2
49	النسب الوزنية لمكونات المترابكيات النانوية	3.2
54	قيم علاقة Debye-Scherrer لمركب TiO ₂ النانوي	1.3
54	قيم علاقة Debye-Scherrer لمركب MoO ₃ النانوي	2.3
61	قيم كل من Zeta potential و mobility	3.3
71	قيم Z-Average و PI	4.3
82	النسب الوزنية والذرية للعناصر في العينة C ₄	6.3
83	النسب الوزنية والذرية للعناصر في العينة C ₅	7.3
85	قيم كفاءة الامتزاز في كل عينة	8.3

أَلْفَضْلُ الْأَوَّلِ

أَلْمُقَدِّمَةُ

1.1 علم النانو وتكنولوجيا النانو

جذبت تقنية النانو انتباهاً كبيراً، إذ تعد هذه التقنية من التقنيات الحديثة التي لاتزال تحتاج إلى الكثير من الأبحاث والدارسات، فقد أصبحت تحظى باهتمام كبير وذلك لخواصها الفريدة في نوعها واتساع مجال تطبيقاتها. يشار إلى البادئة "نانو" إنها بادئة يونانية تعني "قزم" أو أي شيء صغير جداً ويصف ألف مليون من المتر (10^{-9} m)، وأي مادة تُصغر إلى هذا الحجم ستظهر خصائص كيميائية وفيزيائية غير عادية فيها بسبب التأثيرات الكمية ومساحة السطح العالية بالنسبة إلى الحجم، ويجب أن نفرق بين علم النانو وتكنولوجيا النانو. فعلم النانو هو دراسة معالجة المادة على مقاييس نانومترية تتراوح بين 1 — 100 نانومتر، والتكنولوجيا التي تستخدمها في التطبيقات العملية مثل الأجهزة وما إلى ذلك تسمى تقنية النانو. على سبيل المقارنة، يجب على المرء أن يدرك أن شعرة بشرية واحدة يبلغ سمكها 60.000 نانومتر، وأن اللولب المزدوج للحمض النووي نصف قطره 1 نانومتر كما في الشكل (1.1). إذ يمكن تتبع تطور علم النانو منذ زمن الإغريق في القرن الخامس قبل الميلاد، عندما نظر العلماء فيما إذا كانت المادة مستمرة، وبالتالي قابلة للقسمة إلى قطع أصغر، أو تتكون من جسيمات صغيرة غير قابلة للتجزئة وغير قابلة للتدمير، وهذا ما أشار إليه العلماء فيما بعد بالذرات^{2,1}.



شكل (1.1) المقارنة بين المواد النانوية¹.

وفي عام 1959م قدم الفيزيائي الأمريكي الحائز على جائزة نوبل ريتشارد فاينمان مفهوم تكنولوجيا النانو في الاجتماع السنوي للجمعية الفيزيائية الأمريكية، بمحاضرة عنوانها "هناك مساحة كبيرة في القاع" في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا (California Institute of Technology) (Caltech)، فقد وضع فرضيته "لماذا لا يمكننا كتابة 24 مجلداً بالكامل من موسوعة بريتانكا على رأس دبوس؟"، ووصف رؤية لاستخدام الآلات لبناء آلات أصغر وصولاً إلى المستوى الجزيئي، ولهذه الأسباب يعد هذا الباحث والد تقنية النانو الحديثة، وفي عام 1974م كان العالم الياباني نوريو تانيجوتشي أول من استخدم مصطلح "تكنولوجيا النانو" على النحو الآتي: "تتكون تقنية النانو أساساً من المعالجة، فصل المواد وتوحيدها وتشويبهها بواسطة ذرة واحدة أو جزيء واحد"¹.

تهتم تقنية النانو بتصميم المواد النانوية، التوليف، التشخيص والتطبيق³⁻⁵، بينما يبحث علم النانو في كيفية تأثيرها على خصائص المواد^{2,6}، وتعد المواد النانوية هي أساس تقنية النانو، ومن المتوقع أن تمهد الطريق لعدد كبير من التطبيقات التكنولوجية الجديدة^{1,4,5}، وقد تطورت هذه التقنية بسرعة خلال العقدين الماضيين، كذلك يلمس أن المواد النانوية تُصنع، وتُميز، ويُتحكم بها باستخدام الأساليب والتقنيات الحديثة^{4,7}.

وحديثاً تطبق تقنية النانو على نطاق واسع في مجال الكيمياء، المواد، الطب، الإلكترونيات، البصريات، أجهزة الاستشعار، تخزين المعلومات، الاتصالات وصناعة البلاستيك، وبدأت بالانفتاح على مجالات الزراعة النقل وتحويل الطاقة وحماية البيئة والفضاء وغيرها من مجالات الحياة^{5,7-12}، لذا نلمس تقدم الكيمياء الصناعية بشكل يمكن فيه تحويل أي مادة نشوية إلى جزيء، والطموحات في مجال الإنتاج الجزيئي تتقدم كثيراً مثلما تفعل بعض الإنزيمات الطبيعية^{2,5}.

ان الخصائص الكيميائية والبيولوجية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والبصرية للمواد النانوية بأبعادها الحرجة التي تقل عن 100 نانومتر تتفوق بشكل عام على نظيرتها بأبعادها الدقيقة^{6,8,14}، وذلك بسبب إمكانية التحكم بالخصائص الفريدة لهذه الجسيمات النانوية على وجه الخصوص (الشكل، التفاعل السطحي، الشحنة، حجم الجسيمات ومساحة السطح) عن طريق اختيار طريقة التفاعل الممكنة للخصائص المطلوبة وظروفها ما يزيد من اتساع مساحة استخدام تقنية النانو في مختلف التطبيقات^{1,3,6,14}.

2.1 تصنيف الهياكل النانوية

توجد مجموعة كبيرة من الجسيمات النانوية (NPs) Nano Particles بشكل طبيعي في البيئة كذلك يمكن تصنيعها، لذا فإن وجود NPs الطبيعية في الكائنات الحية يبرهن على وجودها في المحيط الحيوي منذ نشأة الأرض. ويمكن الحصول على NPs الطبيعية نتيجة حرائق الغابات، والانفجارات البركانية، وتآكل الصخور والترربة، وانفجار والعواصف الرملية. لذلك تُصنف NPs في فئات مختلفة بناءً على الأبعاد وتكوين الطور وطبيعة المادة، لكن السمة الرئيسية التي تميز أنواعاً عدة من البنى النانوية هي الأبعاد¹⁵. لذلك صنفنا النماذج وفقاً لعدد الأبعاد بالآتي: المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية (0D-NSMs) Zero-dimensional nanostructure materials، المواد النانوية أحادية البعد (1D-NSMs) One-dimensional nanostructure materials، المواد النانوية ثنائية الأبعاد (2D-NSMs) Two-dimensional nanostructure materials والمواد النانوية ثلاثية الأبعاد (3D-NSMs) Three-dimensional nanostructure materials^{16,17}. مثلما يُبين ذلك في الشكل (2.1).

1.2.1 مواد البنية النانوية صفرية الأبعاد (0D-NSMs)

هي تلك التي تكون فيها جميع الأبعاد أقل من 100 نانومتر، إذ أحرزت تقدماً كبيراً في مجال NSMs على مدى السنوات العشر الماضية. وقد صُنِعَ عدد من 0D-NSMs ذات الأبعاد المضبوطة جيداً بواسطة طرق فيزيائية وكيميائية مختلفة كما ان أبرز أمثلتها هي Quantum dots.

2.2.1 مواد البنية النانوية أحادية البعد (1D-NSMs)

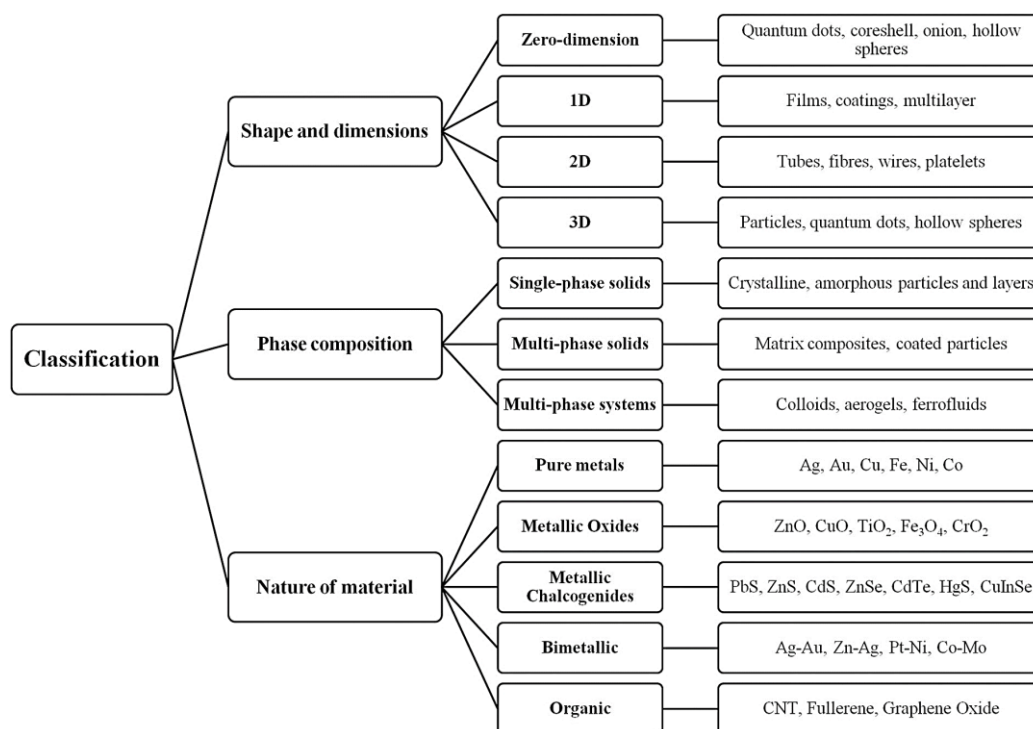
تعرف هذه المواد على أنها مواد ذات بعد واحد أكبر من 100 نانومتر بينما البعد الآخر على مقياس نانوي. واستخدمت هذه الهياكل النانوية في العديد من المجالات، نظراً لخصائصها المتفوقة على المواد العادية. وتشمل الهياكل النانوية أحادية البعد الأسلاك النانوية، الأقراص النانوية والأنابيب النانوية. فمن المعروف أن الهياكل النانوية 1D مفيدة جداً في استكشاف الخواص الكهربائية والميكانيكية والحرارية فضلاً عن ذلك تقليل الحجم. لكن تأخر التقدم في تطوير الهياكل النانوية 1D بسبب الصعوبات المختلفة المرتبطة بتوليفها وتشكلها ونقاوتها وتركيبها الكيميائي فضلاً عن ذلك، إسهام الهياكل النانوية 1D بأثر مهم بوصفها وصلات ووحدات وظيفية في تصنيع الأجهزة الإلكترونية والكهروميكانيكية والإلكترونية الضوئية والكهروكيميائية.

3.2.1 مَوَادَّ الْبِنِيَّةِ النَّانَوِيَّةِ ثُنَائِيَّةِ الْأَبْعَادِ (2D-NSMs)

عُرِفَت هذه المواد بإنها تلك المواد التي يوجد فيها بعدان في خارج المقياس النانوي وبعده واحد في المقياس النانوي، فالأغشية النانوية، والطلاء النانوي، والطبقات النانوية هي 2D-NSMs. عادة ما يكون شكل المواد النانوية ثنائية الأبعاد شبيهاً بالألواح، يتم تصنيع هذه المواد عن طريق الترسيب بشكل طبقة واحدة أو هياكل متعددة الطبقات، ويمكن أن تكون هذه المواد النانوية غير متبلورة أو متبلورة أو معدنية أو غير معدنية، أو قد تكون بوليمرية بطبيعتها. وفي الآونة الأخيرة أصبحت نماذج 2D-NSMs محور التركيز الرئيس للباحثين في مجالات مثل الطاقة الشمسية بسبب سطحها المثير للاهتمام وخصائصها الإلكترونية.

4.2.1 مَوَادَّ الْبِنِيَّةِ النَّانَوِيَّةِ ثَلَاثِيَّةِ الْأَبْعَادِ (3D-NSMs)

عرفت بأنها مواد ذات أبعاد أكبر من 100 نانومتر، وهناك جدل حول ما إذا كانت 3D-NSMs هي مواد نانوية أم لا، فقد عدها بعض علماء تقنية النانو نوعاً من المواد النانوية، لكن القسم الآخر منهم يختلف بالرأي بسبب أبعادها (أكبر من 100 نانومتر). لاسيما إن هناك كثيراً من الأبحاث حول الأنواع 0D, 1D, 2D NSMs، على الرغم من قلتها بشأن 3D-NSMs.



شكل (2.1) تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها¹⁵.

3.1 طرقُ تَخْلِيْقِ الْمَوَادِّ النَّانَوِيَّةِ

وجدت أساليب عدة مختلفة لتصنيف طرق تخليق المواد النانوية، وأحد هذه الأساليب تعتمد على حالة البدء للمادة التي تستخدم في تخليق المادة النانوية، إذ يمكن تصنيفها بالآتي ذكره:

1- الحالة الصلبة لمادة البدء. 2- الحالة السائلة لمادة البدء 3- الحالة الغازية لمادة البدء¹⁸⁻²⁰.

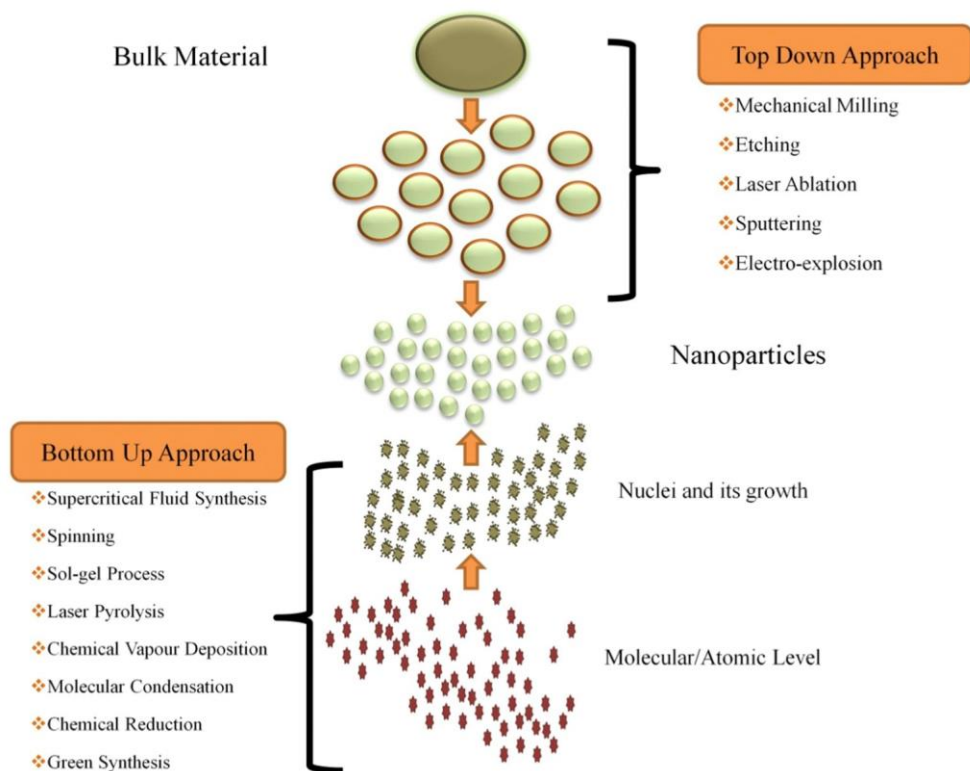
لكن الأسلوب الأكثر شيوعاً يعتمد كيفية بناء التراكيب النانوية، هناك وطريقتان أساسيتان للوصول إلى مواد بحجم النانو.

الطريقة الأولى: "طرق من أعلى إلى أسفل" "Top Down Methods" إذ إن الجزء الأكبر من (المادة في حالتها الطبيعية، أي الصلبة) تُكسر أو تُصغر حتى تصل إلى قطع صغيرة جداً من الجسيمات النانوية، باستخدام تقنية نانو مناسبة مثل الطحن الميكانيكي أو الترسيب الكيميائي، وطريقة الموجات فوق الصوتية.

أما الطريقة الثانية فهي "طرق من أسفل إلى أعلى" "Bottom up Methods" وهي عكس الطريقة السابقة تماماً، إذ تبدأ من ذرات أو جزيئات تُفصل عن بعضها البعض ثم تُجمع للوصول إلى الجسيم النانوي والحجم والشكل المطلوب باستخدام تقنية نانو مناسبة مثل سول-جل Sol-gel، الترسيب المشترك والطريقة الحرارية المائية^{1,6,14,21} كالذي يُبين في الشكل (3.1).

أذ نجد أن علم النانو علم معقد متداخل التخصصات وهذا يؤدي إلى تطوير طرق تخليق النانو باهتمام واجتماع أفكار جديدة للباحثين واتفاقها في مختلف المجالات. فقد جُمع ما بين تقنيات من أعلى إلى أسفل ومن أسفل إلى أعلى، وتطوير تقنيات هجينة جديدة لتحضير المواد النانوية وتطويرها. فمن الجدير بالذكر ان المواد النانوية ذات أهمية واعدة بتحسين حماية البيئة، وبشكل عام هناك تزايد في الوقت الحاضر بالبحث في المشاكل البيئية للنانو تكنولوجيا¹⁴.

سنتعرض كل من الطريقة الحرارية المائية وطريقة الموجات فوق الصوتية في هذا الفصل لأهميتهما في المشروع الحالي.



شكل (3.1) التقنيات من أعلى إلى أسفل ومن أسفل إلى أعلى لتخليق الجسيمات النانوية¹⁵

1.3.1 الطَّرِيقَةُ الْحَرَارِيَّةُ الْمَائِيَّةُ

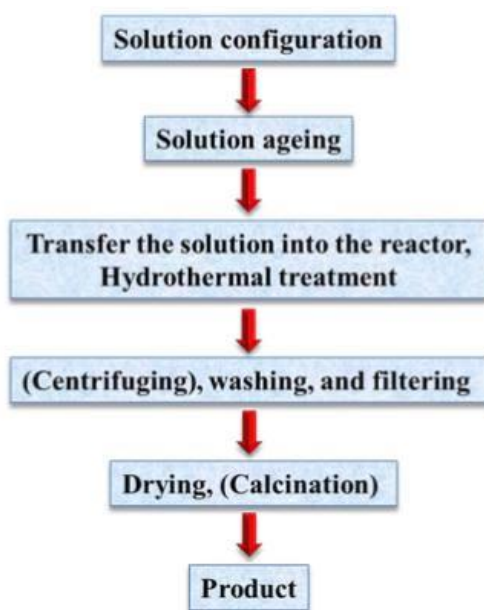
تعد هذه الطريقة من اهم طرق تخليق المواد النانوية، وعند وصفها بأنها حرارية مائية (hydrothermal) او حرارية بمذيب (solvothermal) فإننا نعني بذلك ان التفاعلات الكيميائية تجري في المذيبات الموجودة في الاوعية المغلقة (autoclave Morey) كما هو مبين في الشكل (4.1) فاذا استخدم الماء بوصفه مذيباً فعندئذ يشار الى ذلك بالطريقة الحرارية المائية hydrothermal اما اذا استخدم غير الماء بوصفه مذيباً كالمواد العضوية فعندئذ يشار الى ذلك بالطريقة الحرارية بمذيب solvothermal. أذ تُسخن المذيبات بدرجات حرارة قد تصل الى 1000 م° بالتزامن مع الضغوط الى نقاطها الحرجة التي تعزز من التفاعل بين المواد المتفاعلة الرئيسية، علماً ان درجة حرارة مكونات التفاعل وحجم المحلول الناتج هما المحددان للضغط الداخلي الناتج.²³⁻²⁵

وقد حضرت العديد من الاكاسيد الفلزية بهذه الطريقة، لكونه في الأساس قائماً على تفاعل المحلول، مثلما يُبين ذلك في الخطوات المبينة في الخطوات التي تضمنها الشكل (5.1)، ويمكن ان يحدث تكوين المواد النانوية في التوليف الحراري في درجات مختلفة اعتماداً على ضغط البخار

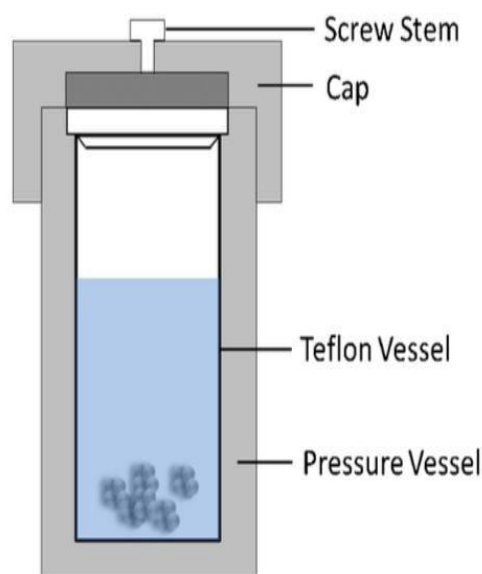
للمحلول الرئيس للتعامل، كذلك يمكن استخدام الضغط المنخفض او العالي للتحكم في شكل المواد المراد تحضيرها. علماً بأن هناك عوامل عدة تؤثر على هذه الطريقة، منها المواد الأولية والاضافات وزمن التفاعل.^{27,26}

تتمتع طريقة التوليف الحراري المائي بمزايا كثيرة، منها يمكن فيه انتاج مواد عالية البلورية ونقية وبأبعاد يمكن التحكم فيها بشكل جيد^{29,28}، وقد اهتم باحثون كثيرون في هذا المجال لأهميته في إنتاج المواد النانوية، ففي عام 2018 م (R. Hidayat and others) عمدوا الى تحضير جسيمات TiO_2 النانوية بدرجات حرارة متعددة وأوقات وظروف حامضية PH متغيرة بهذه الطريقة للحصول على بنى نانوية مختلفة والمقارنة فيما بينها، ووجدوا أن اختلاف هيكل TiO_2 مؤثر جداً في خصائصه وإداء نشاطه³⁰. وفي عام 2020 م (T. Nagyné-Kovács and others) قاموا بتحضير جسيمات MoO_3 النانوية باستخدام درجات حرارة مختلفة ($240/210/90$ م°) وبمدد زمنية تتراوح بين (3-6 ساعات) للتحقق من أثرها في نظام التفاعل، كذلك عند درجة حرارة 240 م°، قاموا باختبار تأثير إضافات CTAB و $CrCl_3$ ، فشكلوا $h-MoO_3$ عند 90 م°، بينما عند 210 م° مع زمن تفاعل 3 ساعات، كان المنتج خليطاً من $h-MoO_3$ و $o-MoO_3$ ، ولكن في المدة الزمنية 6 ساعات كان $o-MoO_3$ نقياً³¹.

ولا ننسى ان هناك مساوئ عدة لهذه الطريقة، منها يكمن في ان النظام يكون مغلقاً أي من غير الممكن مراقبة عملية التفاعل، وكذلك لا يستبعد وجود مخاطر اثناء عملية التفاعل.^{33,32}



الشكل (5.1) خطوات الطريقة الحرارية المائية²⁵.



الشكل (4.1) الوعاء الخاص بالطريقة الحرارية²⁵.

2.3.1 طريقة الموجات فوق الصوتية

منذ بداية القرن العشرين، اكتسبت الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic) اهتماماً كبيراً لما لها من أثر كبير في تعزيز التأثيرات الكيميائية والفيزيائية في العديد من التطبيقات، فالموجات فوق الصوتية هي نوع من الموجات الصوتية تعمل على تكوين الفقاعات وتطويرها وتفجيرها داخل السائل نتيجة حدوث التجويف الصوتي³⁴⁻³⁶.

فقد استخدمت المعالجة بالموجات فوق الصوتية في نطاق واسع لتجميع مجموعة متنوعة من المواد النانوية ومركباتها، بما في ذلك الجسيمات النانوية المعدنية، المواد الغروية، المواد التحفيزية والبروتينات وهذا ان دل على شيء فإنما يدل على مزايا المعالجة بالموجات فوق الصوتية بما في ذلك التردد العالي، الاتجاهية والانتقال الممتازين، تركيز الطاقة العالي، الانعكاس العالي فضلاً عن سهولة الاستخدام³⁷.

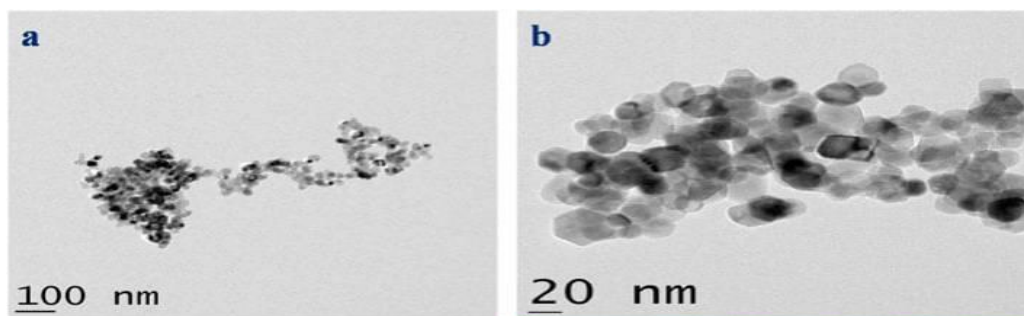
فعند استخدام الموجات فوق الصوتية وأقرانها مع أي محلول تلاحظ تغير ظروف التفاعل مثلاً ضغط بخار المحلول، فتنفجر الفقاعات بسبب الضغط المنتقل بإرتفاع درجة الحرارة³⁸، لتنتج الجسيمات النانوية المعدنية وقد تتراوح احجامها من بضع نانومترات الى مايكرو اعتماداً على حالة المواد، عمليات التفاعل، الاعدادات التجريبية، المشتتات والمحاليل المضافة الأخرى. على الرغم من الاستخدام الواسع للنطاق للموجات فوق الصوتية لكن لاتزال العملية التي تؤثر بها الموجات فوق الصوتية على حجم الجزيئات وتشتتها غير مفهومة بالضبط³⁹.

هناك طريقتان لانتقال اشعاع الموجات فوق الصوتية والتي يعتمد عليه في طرق التحضير:

1. عندما يصل اشعاع الموجات فوق الصوتية للمحلول بعد مروره عبر سائل وسيط (الماء دائماً) تسمى الطريقة التشعيع بالموجات فوق الصوتية غير المباشر.
2. عندما يكون محول الطاقة بالموجات فوق الصوتية على اتصال مباشر مع وعاء التفاعل، فعندئذ يوصل محول الطاقة بقاع وعاء التفاعل او وضعه داخل الوعاء وتسمى الطريقة التشعيع بالموجات فوق الصوتية المباشر.

ويُلاحظ استخدام الموجات فوق الصوتية على نطاق واسع في مجالات عدة منها الطب، الكيمياء، الفيزياء والبيئة في توليف المتراكبات النانوية ما أثار اهتمام الباحثين للبحث بهذا الموضوع^{40,41}. فقد اشارت بعض الأبحاث الى ان المعالجة بالموجات فوق الصوتية يمكن استخدامها لتصنيع الجسيمات النانوية، بينما وضحت بحوث أخرى ان حجوم الجسيمات النانوية تكون ثابتة عند 10 نانوميتر ولا

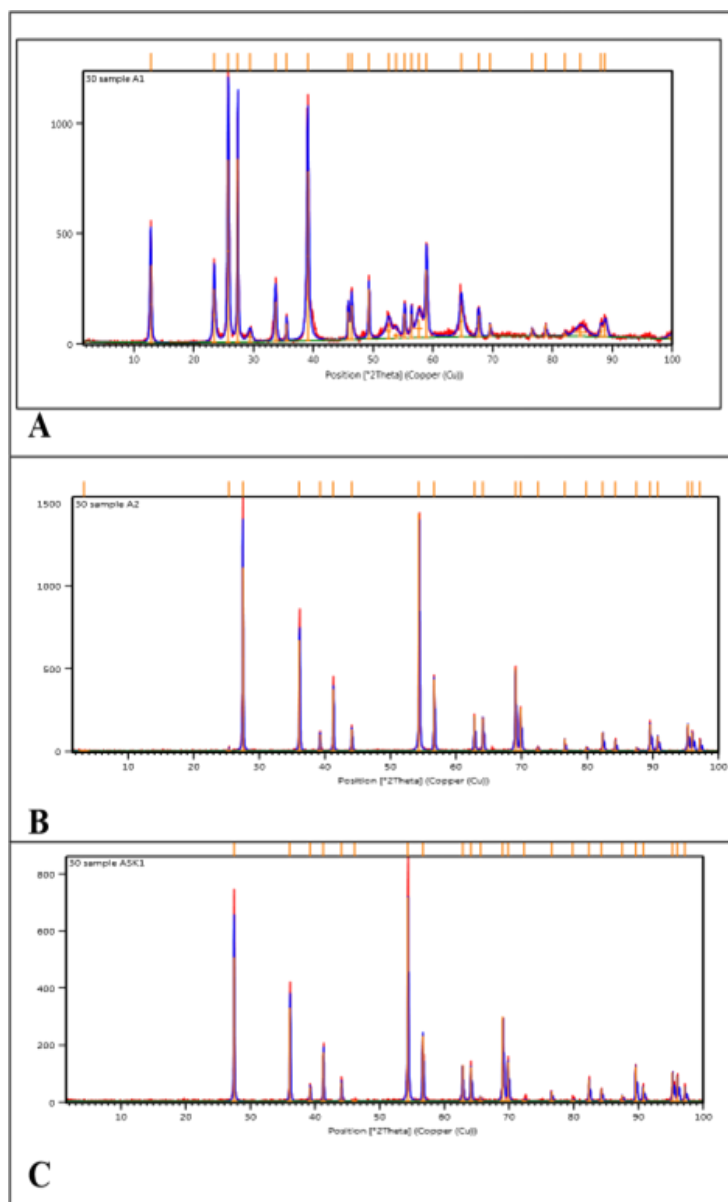
يمكن ان يكون اقل حجماً من خلال رفع قوة الموجات فوق الصوتية⁴⁰. وفي عام 2019 م قام (A. Deshmukh and others) في تحضير جسيمات الفضة النانوية وأكسيد الحديد بمساعدة الموجات فوق الصوتية التي حجمها (20 نانومتر) مقارنة بالجسيمات النانوية المصنعة عن طريق التحريك المغناطيسي (40 نانومتر)⁴¹. وفي نفس العام قام (G. Nagaraju and others) بتحضير الجسيمات النانوية Ta₂O₅ بمساعدة الموجات فوق الصوتية، أذ اثبتت تقنية TEM التي اوضحها الشكل (6.1) ان متوسط حجم الجسيمات الكروية الشكل المحضرة بحوالي 21 نانومتر، قد أظهرت جزيئات Ta₂O₅ أيضاً نشاطاً جيداً مضاداً للبكتيريا جيداً ضد مسببات الأمراض المنقولة بالغذاء ومضاد سرطان الثدي⁴²، كذلك قام (A. Minakawa and others) بتحضير جسيمات النشا النانوية باستخدام طريقة الموجات فوق الصوتية البسيطة من دون إضافات كيميائية، من نشا الكسافا والذرة واليام التي تحتوي على 18% و25% و30% أميلوز على التوالي، وقد حصل على جزيئات النشا الدقيقة (SMP)، والتي كانت أصغر بكثير من حبيبات النشا الأصلية، وكان ناتج العملية لمصادر النشا 12% SNP نانومتر و88% SMP مايكرومتر، نتج عن نشا اليام (محتوى أعلى من الأميلوز) جسيمات أصغر SMP (1-3 مايكرومتر) و SNP (8-32 نانومتر) مقارنة بتلك التي حصل عليها من الذرة (SMP 3-6 مايكرومتر؛ SNP 36-68 نانومتر) والكسافا (SMP 3-7 مايكرومتر؛ SNP 35-65 نانومتر)⁴³.



شكل (6.1) a,b يوضح صور TEM لجسيمات Ta₂O₅ النانوية⁴².

ولكن في عام 2020 (A. AnnaÁdám and others) استخدمت المعالجة بالموجات فوق الصوتية للتأثير على جسيمات النيكل النانوية بوجود الهيدرازين. أذ تمكنت عملية الصوتنة من الحفاظ على متوسط حجم بلوري (7-8) نانومتر، في حين أن استخدام مدد صوتنة مكثفة وأقصر يمكن أن تقلل أقطار الجسيمات النانوية المجمعة من (710-190) نانومتر في حالة عدم وجود أي خافض للتوتر السطحي⁴⁴. في 2021 م قامت (Amani Jabbar Obaid and Luma Majeed Ahmed) بتحضير α- MoO₃ بالطريقة الحرارية المائية ثم دمج هذه المادة النانوية مع rutile-TiO₂ لإنتاج

محفز ضوئي لمتراكب نانوي عن طريق الموجات فوق الصوتية المباشرة بنسبة (وزن / وزن) 0.25 $(\alpha\text{-MoO}_3) / \text{TiO}_2$ 9.75 ، اثبتت بيانات XRD التي يشير إليها شكل (7.1) للعينات جميعها اثبتت ان لها حجماً نانويًا، لكن تحليل SEM قد أثبت أن جميع العينات عبارة عن بلورات متعددة.⁴⁵



شكل (7.1) أطياف XRD للمركب النانوي $\alpha\text{-MoO}_3 / \text{TiO}_2$ (c), TiO_2 (b), $\alpha\text{-MoO}_3$ (a)⁴⁵

1.2.3.1 أنواع ترددات الموجات فوق الصوتية

تصنف الموجات فوق الصوتية حسب قوة الموجات الى ثلاثة نطاقات تردد⁴⁶:

1. الموجات فوق الصوتية المنخفضة التردد (20-100) كيلو هيرتز.
2. الموجات فوق الصوتية عالية التردد (100 كيلو هيرتز - 1 ميكا هيرتز).
3. الموجات فوق الصوتية التشخيصية (1-500) ميكا هيرتز.

بشكل عام فان النطاق الأول من الترددات (20-100) كيلو هيرتز للموجات فوق الصوتية يستخدم في الأنظمة الكيميائية⁴⁷، فعن طريق نقل الموجات فوق الصوتية عبر الماء او أي وسيط سائل اخر يستخدم بهذه الطريقة تنتج مناطق ضغط مرتفع ومنخفض داخل السائل نتيجة الاتساع والضغط الدوري للموجات فوق الصوتية⁴⁸، وتحدث هذه الظاهرة في الأوساط السائلة، وتعمل على تكوين الفقاعات ونموها وانفجارها⁴⁹، واثناء توسع الموجات فوق الصوتية تتشكل فقاعات صغيرة وتتمدد الفقاعات الناتجة نتيجة الطاقة الممتصة اثناء دورات الضغط والاتساع بالتناوب وفي النهاية تصل الفقاعات الى حجم عتبية، وتتفكك بسرعة بعد بضع دورات صوتية، فمن المتوقع ان يحدث انتقال حراري ضئيل بين الأجزاء الداخلية للفقاعات والوسط المحيط اثناء الانهيار السريع للفقاعات ونتيجة لذلك سوف يرتفع كل من الضغط ودرجة الحرارة داخل الفقاعات الى (1000 جو) و (5000 كلفن)³⁶.

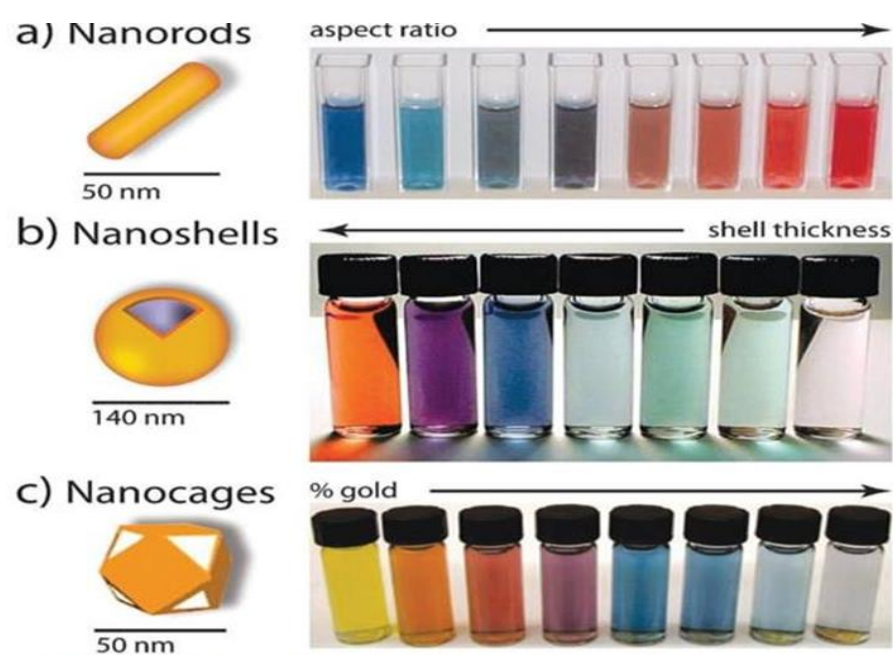
أما ما يخص العلاقة الكمية بين ظروف الموجات فوق الصوتية وحجم الجسيمات لإنتاج الجسيمات النانوية المعدنية لم يتم التعرف عنها بالكامل⁴⁶، على الرغم من وصف العملية الكبيرة لتنتقية جسيمات الموجات فوق الصوتية نوعياً من حيث قوة الاشعاع الصوتي وتأثير التجويف بالموجات فوق الصوتية^{40,47}.

4.1 خصائص المواد النانوية

تختلف خصائص المادة في المقاييس النانوية عن المادة في حالتها العادية، اذ تظهر التأثيرات المعتمدة على الحجم أكثر وضوحاً، فيمكن ضبط خصائص المواد النانوية عن طريق ضبط حجمها في المقياس النانوي⁵⁰.

من بين مجموعة من الخصائص يمكن تمييز اهم الخصائص الرئيسية الاتية عند ضبط احجام واشكال المواد النانوية.

- 1- مساحة السطح:
تكون المساحة السطحية للمواد النانوية كبيرة بشكل عام مقارنةً بنظيراتها العادية، وترتبط هذه الخاصية بجميع المواد النانوية⁵¹.
- 2- المغناطيسية:
يمكن أن يتغير السلوك المغناطيسي للعنصر بالمقياس النانوي، فيمكن أن يصبح العنصر غير المغناطيسي مغناطيسياً في المستوى النانوي⁵⁰.
- 3- تأثيرات الكم:
تكون تأثيرات الكم أكثر وضوحاً في المستوى النانوي، علماً بأن الحجم الذي ستظهر به هذه التأثيرات يعتمد بشدة على طبيعة مادة أشباه الموصلات⁵².
- 4- الموصلية الحرارية والكهربائية:
وفقاً لطبيعة المادة النانوية، يمكن عرض الموصلية الحرارية والكهربائية غير العادية في مستوى المقياس النانوي مقارنةً بنظيراتها العادية، ومن أحد الأمثلة على ذلك هو الجرافين الذي يُحصل عليه من الجرافيت، كذلك يصبح الألمنيوم المستقر قابلاً للاشتعال في طور النانو^{53,54}.
- 5- خصائص ميكانيكية:
تظهر المواد النانوية خواصاً ميكانيكية ممتازة ليست موجودة في نظيراتها المايكروسكوبية⁵⁵.
- 6- الخصائص البصرية:
الضوء الساقط على الجسيمات النانوية المشتتة بأطوال موجية مختلفة ستظهر بألوان مختلفة، مثلما يظهر في الشكل (8.1) إذ يمكن ان تظهر جزيئات الذهب النانوية باللون البرتقالي او الارجواني او الأحمر او الأخضر اعتمادا على حجم الجسيمات النانوية⁵⁶.
- 7- دعم ممتاز للمحفزات:
توفر الصفائح ثنائية الأبعاد من مواد متناهية الصغر فرصةً للتشتت الجيد للجسيمات النانوية للمحفز النشط، ما يعزز أداء المحفز بشكل جيد^{57,58}.
- 8- مضادات ميكروبية:
تمتلك بعض المواد النانوية خواصاً مضادة للفيروسات والبكتيريا والفطريات، ولديها قدرة ممتازة على التعامل مع مسببات الأمراض^{59,60}.



الشكل (8.1) يوضح تغير اللون لمادة الذهب النانوي بتغير اشكالها واحجامها⁶¹.

ينشأ اللون المكثف لهذه الجسيمات النانوية من الإثارة الجماعية للإلكترونات التوصيل الخاصة بها أو أنماط رنين سطح البلازمون، ما يؤدي إلى امتصاص الفوتون بأطوال موجية والتي تختلف مع (a) نسبة العرض إلى الارتفاع، (b) سمك القشرة و/ أو (c) الإزاحة الكلفانية بالذهب⁶¹.

وبشكل عام فإن هذه المزايا للمواد النانوية جعلت منها ذات قيمة لمجموعة واسعة من التطبيقات، ما أدى الى تطور بشكل كبير في أداء الأجهزة والمواد المختلفة في عدد كبير من المجالات.

5.1 تَطْبِيقَاتِ تَقْنِيَةِ النَّانُو

إن التقدم الهائل الذي حدث في تقنية النانو قد حفز الباحثين على الاستفادة من تطبيقاتها في المجالات المختلفة، إذ تعددت هذه التطبيقات في شتى الميادين العلمية، وتدخلت بذلك في جميع حاجات الافراد، ولغرض التمثيل لذلك فسنذكر بعضاً منها.

1. المجال الطبي:

اكتسب الطب النانوي اهتماماً واسعاً في العديد من التطبيقات لاسيما طب الاسنان، الطب الحيوي، تجديد العظام وتشخيص وعلاج الجلطة باستخدام الطب النانوي، وقد أشار الباحثون إلى الأهمية الكبرى التي اكتسبتها الجسيمات النانوية في الادوية النانوية، وإيصالها في الاماكن

المحددة المراد علاجها⁶²، كذلك وجدت تطبيقات لمساعدة الباحثين على رسم خريطة التركيب الذري للبروتينات، والحوسبة في الخلايا الحية، وفي المستقبل القريب قد يصبح من الممكن تتبع الأمراض وعلاجها باستخدام هياكل الحمض النووي DNA.⁹

2. مجال الطاقة:

من أهم التحديات التي تواجه البشرية هو الحفاظ على البيئة من التلوث وتوفير الطاقة والماء لاستمرار الحياة، وتعد الطاقة الشمسية طاقة نظيفة، إذ إن إنتاجها واستخدامها لا يؤدي إلى تلوث البيئة، ويعد فقدان انعكاس الضوء أحد العوامل الرئيسية التي تؤثر في انتشار الضوء وصولاً إلى المنطقة النشطة من الخلايا الشمسية ومن ثم تقليل كمية امتصاص الضوء، من أجل تحسين كفاءة التحويل للخلايا الشمسية، لذلك يستخدم طلاء الغشاء الرقيق (النانوي) المضاد للانعكاس (AR) Anti-Reflective بوصفه مزية مضافة لتقليل خسائر الانعكاس، وقد أجريت أعمال بحثية كثيرة في جميع أنحاء العالم وأثبتت باستخدام أنواع مختلفة من الهياكل النانوية، مثل الشبكات النانوية الانكسارية والثقوب النانوية والجسيمات النانوية والشبكات المزدوجة والقوام العشوائي لتعزيز امتصاص الضوء في الخلايا الشمسية.⁶³

3. مجال البيئة:

لحسن الحظ يتطور العلم والتكنولوجيا دائماً، فقد أثارت التطورات الهائلة في علم النانو وتكنولوجيا النانو قدراً كبيراً من الاهتمام باستعادة البيئة ومعالجة التلوث. ويعد العامل الأكثر أهمية هو استخدام الخصائص الفريدة للمواد النانوية، مثل مساحة السطح الكبيرة المحددة، والخصائص البصرية والكهربائية الفريدة، لذلك يمكن استخدام المواد النانوية كمستشعرات ممتازة، وممتزات، ومحفزات ضوئية / كهربائية ومطهرات.⁶⁴

4. مجال التغذية:

لكون الغذاء من الاحتياجات الأولية للإنسان لذا احدثت تقنية النانو في صناعة الأغذية عدداً من التغييرات في تعبئة الأغذية وحفظها ومعالجتها، وقد أدت هذه التغييرات إلى زيادة العمر الافتراضي للأطعمة بشكل كبير مع إدارة أفضل لمدى تلف المنتجات الغذائية. وقد أدى ذلك إلى حل أزمت نقص الغذاء عن طريق ضمان وصول الغذاء إلى البشرية. ومن الجدير بالذكر أنه مع هذه التكنولوجيا، يمكن الآن حل مشكلة نقص الغذاء في بعض أجزاء العالم بسهولة كبيرة.⁶⁵

ومن دون غلو فإن هناك مجالات عدة لا يمكن حصرها بنقاط معدودة أفادت من هذه التقنية منها الصناعات البلاستيكية¹² والنقل¹¹ والزراعة⁶⁶ وغيرها من التطبيقات.

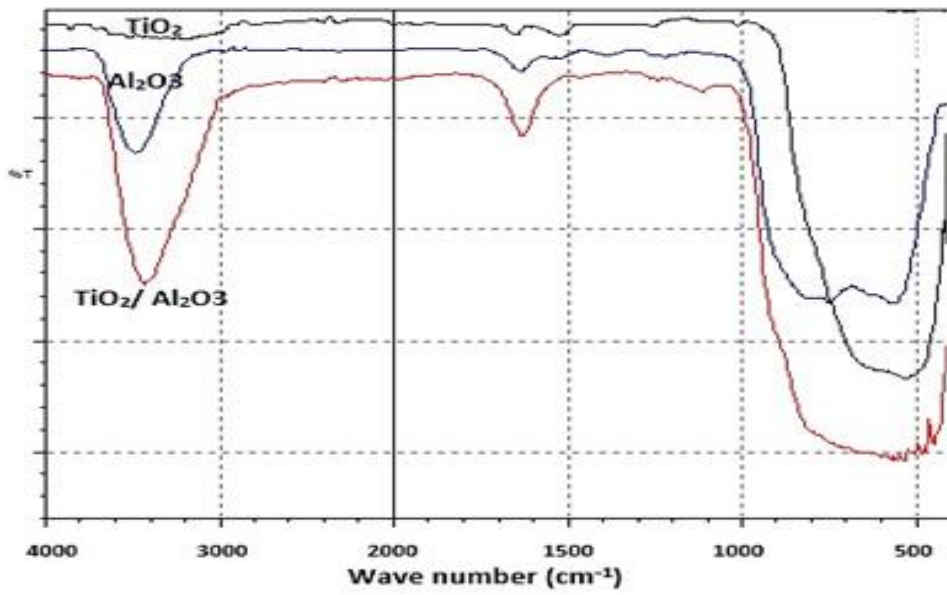
6.1 المَتْرَاكِباتِ النَّنَوِيَّة (Nano composites)

ان التطور السريع في الصناعات والتطبيقات التكنولوجية المستحدثة يستدعي تحضير مركبات ذات خصائص مميزة ربما لا تتوافر جميعها في مادة واحدة من المواد العادية كالفلزات والمواد السيراميكية والبوليمرات. وتعد المواد المترابكة بشكل عام والمترابكات النانوية من المواد المتقدمة التي أصبحت تستخدم في مدى واسع من التطبيقات الهندسية والتكنولوجية وفي أغلب المجالات الحياتية والصناعية المختلفة، مثل تصنيع أجزاء من هياكل السيارات والطائرات وفي مجال طب العظام وطب الاسنان وبعض مكونات أجهزة الحاسوب المحمول وتطبيقات الفضاء، وذلك لما تتميز به من خصائص ميكانيكية وفيزيائية جيدة ولكلفتها الواطئة، مقارنةً بالسبائك والمعادن والمواد الأخرى⁶⁷⁻⁶⁹.

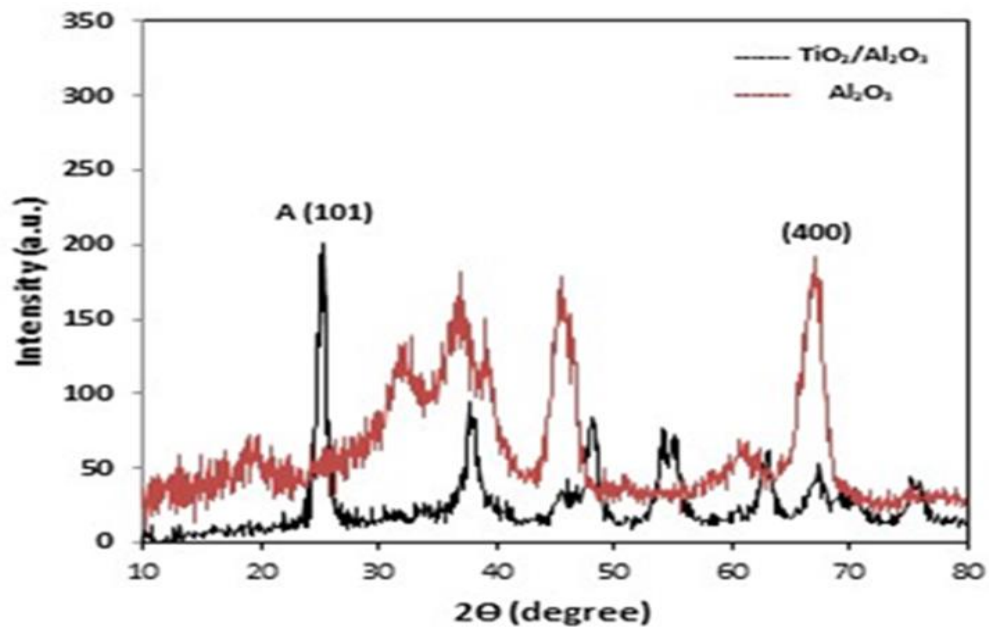
وتعد المترابكات النانوية مواداً صلبة تتكون من اطوار عدة واحدة منها على الأقل حجمها اقل من 100 نانوميتر او هياكل ذات بعد نانوي متكرر بين الاطوار^{70,71}. وتستخدم الابعاد النانوية الفيزيائية في تصنيع الهياكل المترابكة، فالمترابك النانوي يتكون من مواد عدة لذا قد تظهر مجموعة متنوعة من الخصائص الممتازة بما في ذلك الخصائص البصرية، امتصاص الماء، قوة الانحناء، معامل المرونة العالي، عامل التمدد الحراري المرغوب فيه، القوة النوعية العالية ومقاومة درجات الحرارة العالية^{72,73}.

ويمكن تصنيف المواد النانوية المترابكة الى ثلاث فئات مختلفة استناداً الى المواد المتكونة منها (بوليميرية، معدنية، سيراميكية)، لذا فإن وجود المجاميع الوظيفية في التركيب الجزيئي للمصفوفة يمكن ان يقلل من التفاعل مع الجسيمات النانوية في حين ان العائق الأساسي لهيكل المصفوفة قد يمنع الأجزاء النانوية من تكوين التجمع ومن ثم تعزيز تشتت الجسيمات النانوية وانتظامها على سطح المصفوفة⁶⁷.

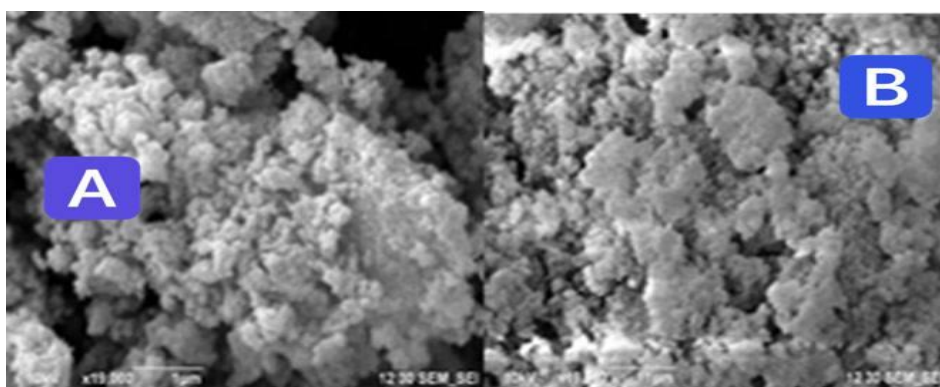
في عام 2018 م قام (A. Salman Ali and others) بتحضير المترابك النانوي α -TiO₂ / Al₂O₃ بطريقة التوليف الحراري المائي، وقد فُحص الجسيمات النانوية α -Al₂O₃ / TiO₂ باستخدام FT-IR في شكل (9.1) ومطيافية حيود الأشعة السينية (XRD) في شكل (10.1) وSEM في شكل (11.1)، وتشير النتائج إلى تكوين مركب نانوي مع طور Anatase وبمتوسط حجم بلوري يبلغ 21.4 نانومتر للمترابك النانوي α -Al₂O₃ / TiO₂ بينما يبلغ متوسط حجم البلورة 8.1 نانومتر بالنسبة لـ Al₂O₃، تم استخدام المركب النانوي المركب بوصفه محفزاً صوتياً ناجحاً لإزالة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي ومع مقارنة تأثيره بالتحفيز الصوتي مع جزيئات TiO₂ و Al₂O₃⁶⁷.



شكل (9.1) أطياف FTIR للمركب $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ و TiO_2 ، Al_2O_3



شكل (10.1) اطياف XRD للمركب $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ و Al_2O_3



الشكل (11.1) صور SEM (A) لمركب النانو Al_2O_3 (B) المترابك النانوي $^{67}TiO_2 / Al_2O_3$.

وفي عام 2019 م قام (Sh. Zarei and others) بتصنيع مترابك نانوي شديد النحافة ثنائي الأبعاد ($Ag-TiO_2 / \gamma-Al_2O_3 / Chitosan$) ($Ag-TiO_2 / Al_2O_3 / CS$) من أجل تقليل النترات بطريقة التحفيز الضوئي من المحاليل المائية⁷⁴، وفي دراسة أخرى عام 2020 (E. Moustafa and others) قام هؤلاء الدارسون بتصنيع مركب نانوي هجين $AA6061 / Al_2O_3 eBN$ عن طريق استخدام مسحوق النانو للسيراميك Al_2O_3 و BN لتقوية سبيكة الألومنيوم المشغولة $AA6061$. وقد أظهر مركب النانو الهجين $AA6061 / Al_2O_3 eBN$ نتائج ثانوية في الخواص الميكانيكية وسلوك الصلابة الدقيقة بسبب تكامل توليف الألومينا (Al_2O_3) و نيتريد البورون (BN) أثناء عملية التصنيع. وقد حُسنَت نسبة الجسيمات بسبب تحويل الجسيمات من الكبيرة والممتدة إلى جسيمات دقيقة ومتساوية المحور فضلاً عن ذلك، فقد حُصل على التشتت الجيد والتوزيع المتماثل للجسيمات النانوية المعززة بوصفه نتيجة لاختلاف الجسيمات النانوية المعززة في خصائصها وحجم الجسيمات. وعلى العكس من ذلك، فقد انخفض معدل إجهاد المصفوفة الهجينة والمركبة أحادية المركب بسبب وجود جزيئات السيراميك النانوية في السطح المصنَّع.⁷⁵

7.1 ثنائي أوكسيد التيتانيوم

يعد ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) من المركبات النانوية غير العضوية المهمة التي لها ثبات عالٍ جداً، سهولة التحضير وغير سامة للخلايا. وقد لفت ذلك انتباه الباحثين نظراً لخصائصها الفريدة التي أسهمت بأثر مهم في تقنيات إزالة المعادن الثقيلة. وتُعرف بأنها محفز صديق للبيئة مع نشاط قليل من الأشعة فوق البنفسجية، ما أدى إلى استخدامه في العديد من المجالات، بما في ذلك مجال المعالجة البيئية مثل إزالة اللون من الأصباغ، تحطيم المركبات العضوية المتطايرة الخطرة، وفي تنقية الهواء

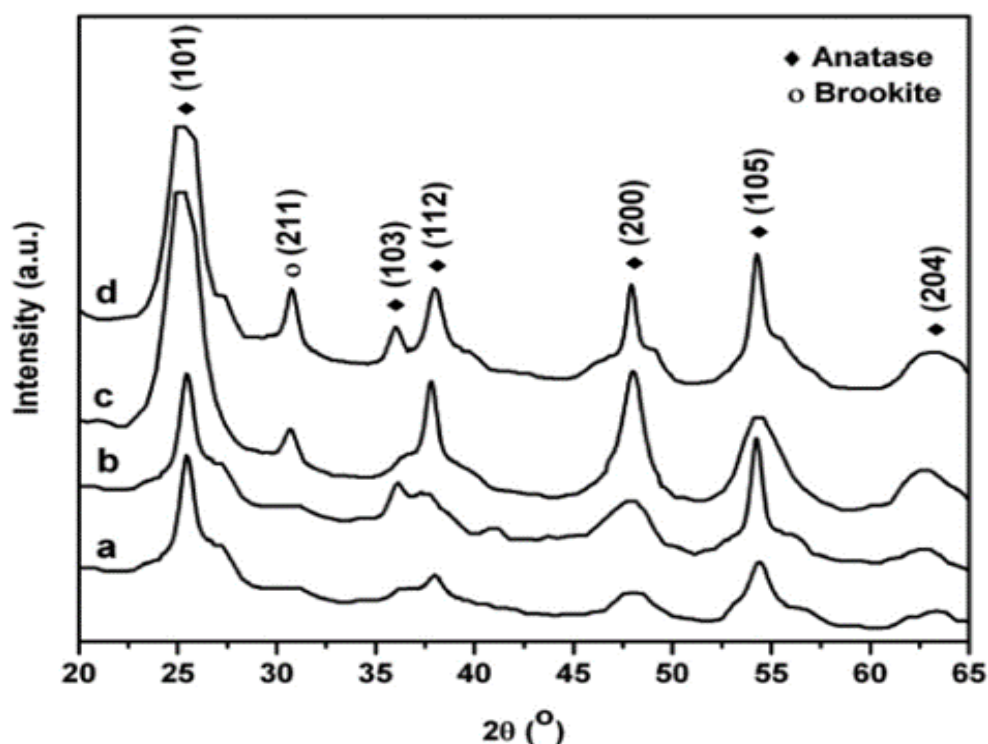
المياه والنفط⁷⁶⁻⁷⁹. ويوجد TiO_2 في ثلاثة أشكال بلورية رئيسية: Anatase، Rutile و Brookite مثلما يُبين في الجدول (1.1).

ولم يدرس النشاط التحفيزي لشكل Brookite كثيراً بسبب الصعوبات في تحضير البروكيت النقي من دون الروتيل والاناتيز ومع ذلك فقد ازداد الاهتمام به مؤخراً⁸⁰، فعند التسخين يتحول كل من anatase و brookite الى Rutile الذي يكون أكثر ثباتاً في جميع درجات الحرارة وبضغط أقل من 60 كيلو بار، وفقاً للحسابات الديناميكية الحرارية^{23,76}. إذ يستخدم الروتيل في المستحضرات الواقية من الشمس لحماية البشرة من الأشعة فوق البنفسجية⁸¹ وهي مفيدة بشكل خاص في مستحضرات التجميل فضلاً عن كونه أحد اشباه الموصلات المهمة للأجهزة البصرية والبصريات المستقطبة وله التطبيقات عدة مثل الدهانات واللدائن⁸².

ان التوليف الحراري المائي هو نهج أنموذجي يتم يستخدم بشكل متكرر لتصنيع البنية النانوية TiO_2 وعن طريقها يتحكم بمورفولوجيا المواد وهندستها، إذ اعتمدت التقنيات الحرارية المائية لأول مرة في التسعينيات.

وقد تمكن الباحثون من تحضير الهياكل النانوية لمركب TiO_2 في ابعادها الاربعة 0D، 1D، 2D و 3D باستخدام التقنية الحرارية المائية استناداً الى بعض المنشورات، التي أظهرت هذه التقنية بوصفها تقنية فعالة في تركيب المواد النانوية ذات التبلور العالي والنقاء والبنية الموحدة³⁰.

وقد حُضر (TiO_2) بشكل مساحيق، بلورات، اغشية رقيقة، انابيب نانوية واقراص نانوية، وقد استخدمت طرق عدة لتركيب بنيته النانوية بأشكال مختلفة⁸³. وفي عام 2010 م (N. ANWAR and others) صُنعت الجسيمات النانوية TiO_2 بالطريقة الحرارية المائية، إذ أظهر مقياس حيود الأشعة السينية الذي اوضحه الشكل (12.1). أن العينات تحتوي على أطوار بلورية مختلطة تتكون من anatase و brookite وقد كان anatase هو الطور الرئيس، وعند زيادة درجة حرارة التفاعل الحراري المائي، تحسنت درجة تبلور الجسيمات النانوية وتحول شكلها من حزم من الإبر إلى قضبان وكريات، وقد تناولت الدراسة السلوك التحفيزي للجسيمات النانوية، إذ أظهرت الجسيمات النانوية أداء تحفيزياً أعلى مقارنةً بالنظير التجاري⁸⁴.



شكل (12.1) XRD لجسيمات TiO_2 المحضرة عند 50 (a)، 80 (b)، 105 (c) و 120 درجة مئوية⁸⁴.

وفي عام 2018 م قام (Azad Kumar, Gajanan Pande) بتحضير TiO_2 النانوي بطرق عدة مثل طريقة سول-جل وطريقة الترسيب الكهربائي والأكسدة المباشرة وطريقة ترسيب البخار الكيميائي والطريقة الحرارية المائية والطريقة الحرارية بمذيب وطرق الموجات فوق الصوتية وطريقة الميكروويف، ودراسة كيفية تأثيرها في الهياكل النانوية والتشكل السطحي⁷⁶. وفي عام 2021 م قام (M. Hashem and Hassan Al-Karagoly) كلاهما بتحضير الجسيمات النانوية TiO_2 والنظر في السمية الخلوية لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (TiO_2 NPs) وقدرتها على تحييد سمية الرصاص في سلالات الخلايا L929 المزروعة والدم والحليب الخام⁷⁷.

8.1 ثَلَاثِي أُوكْسِيدِ الْمُولِيْبِدِينِيُومِ

ثلاثي أوكسيد الموليبديوم (MoO_3) هو أحد أكاسيد المعادن الانتقالية، وأهم مركبات عنصر الموليبدينوم (Mo) بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية الممتازة³¹. ولأكاسيد الموليبدينوم حالات أكسدة متعددة (من 2+ إلى 6+) ⁸⁵ ما يجعلها جذابة للباحثين لتركيب مجموعة متنوعة من المواد

المتقدمة والأكثر أهمية هيكله المتميز المتعدد الطبقات وخصائصه الكهروكيميائية والبصرية المثيرة للاهتمام فهو شبه موصل كما موضحاً في الجدول (1.1) يوضح بعض خصائص أكسيد الموليبدنوم. فهناك ثلاثة أطوار متعددة النوع لـ MoO_3 :

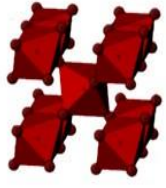
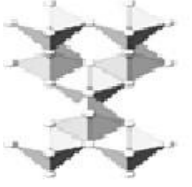

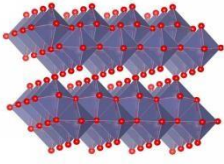
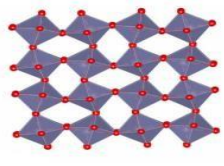
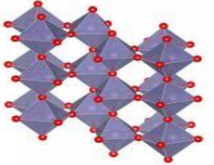
“Thermodynamically stable orthorhombic α - MoO_3 , the metastable monoclinic β - MoO_3 and hexagonal h- MoO_3 ”

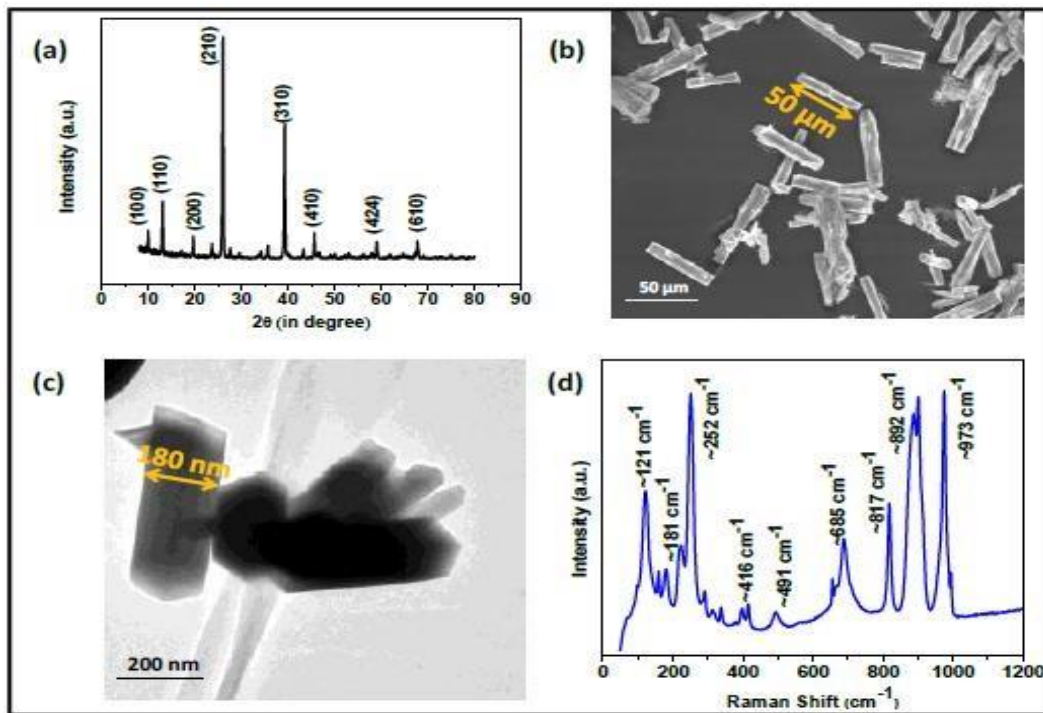
من أطوار MoO_3 التي درست والأكثر شيوعاً هي (-o) أو α - MoO_3 و (-m) أو β - MoO_3 . إذ تتمتع المرحلتان كلتاهما بخصائص فيزيائية وكيميائية ممتازة مثل معامل الانكسار، نطاق الفجوة والصلابة الميكانيكية^{31,86}، أكاسيد الموليبدنوم هي مركبات متعددة الاستخدامات لها تطبيقات معروفة في الإلكترونيات، وحدات تخزين الطاقة، أجهزة الاستشعار، الموصلات الفائقة، الأنظمة الحيوية، مواد التشحيم والمواد الحرارية⁸⁷⁻⁸⁹.

في عام 2017 م قام الباحثان (Sh. Ali and M. Akhyar Farrukh) بتحضير MoO_3 جسيمات بنجاح بواسطة طريقتي SOL-gel و Sonication وقد أُدنت في درجات حرارة تتراوح ما بين 250 م° إلى 450 م°، وحُسبت طاقة التنشيط للجسيمات النانوية MoO_3 باستخدام كل من TGA و XRD، ووجدت أنها 4.07 و 4.03 كيلو جول/مول، على التوالي، وأعطت DLS-PSA حجم الجسيمات وتفاصيل منطقة السطح، والتي ارتبطت بنتائج XRD مع التغير في درجة حرارة التلدين، وأجريت الدراسات البصرية في درجة حرارة الغرفة، وكذلك طاقة فجوة الحزمة، ومعامل الانكسار، والتوصيل البصري، وخصائص العزل، وقيم التفاعل بين الإلكترون والفونون. وشخص معامل انكسار بأنه أعلى مقارنة مع المركبات العادية، ما يفتح احتمالات التطبيقات الجديدة لجسيمات النانو⁸⁵. وفي العام نفسه قام الباحثان (H. Mishra and A. Srivastava) بتحضير الجسيمات النانوية (h-MoO_3). الهياكل النانوية المُصنَّعة هي قضبان نانوية الشكل يبلغ طولها حوالي 50 مايكرومتر وقطرها حوالي 200 نانومتر، وشخصت العينات باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) ومطياف رامان وهذا ما يوضحه الشكل (13.1)⁹⁰.

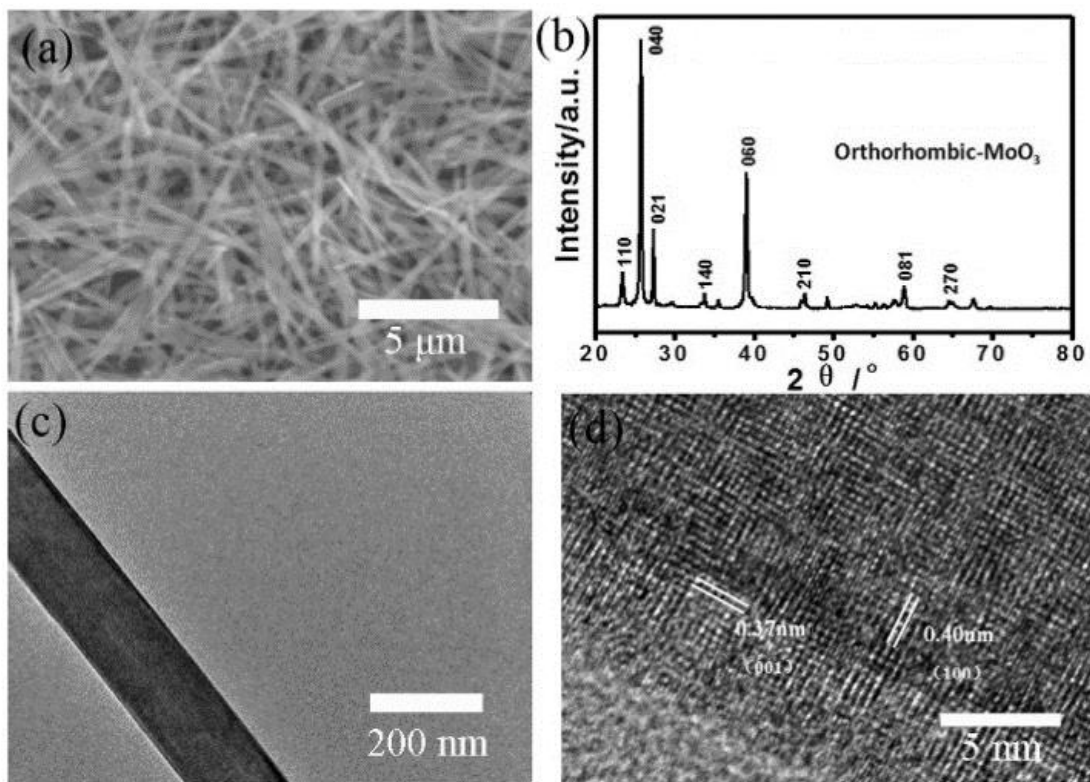
وفي عام 2019 م قام الباحثون (Y. Mo and others) بتحضير أحزمة نانوية من MoO_3 متعامدة الشكل بنجاح بالطريقة الحرارية المائية وشخصت الجسيمات النانوية بواسطة تقنية (XRD)، (SEM) و (TEM) التي يوضحها الشكل (14.1)⁸⁶.

جدول (1.1) يوضح بعض الخصائص الرئيسية للمركبان TiO_2 و MoO_3 . 93-91,89,23

Type of band gap	Density (g cm^{-3})	Stability	Color	Crystal structures	Types of crystal structures	Type
Direct	4.13	Stable	White		Tetragonal	Rutile
	3.79	Metastable	White		Tetragonal	Anatase
	3.99	Metastable	White		Orthorhombic	Brookite
	-	Stable	Deep grey		Orthorhombic	$\alpha\text{-MoO}_3$
	4.70	Metastable	Yellow green		Monoclinic	$\beta\text{-MoO}_3$
	-	Metastable	Sandy		hexagonal	$h\text{-MoO}_3$



شكل (13.1) طيف (a) (XRD)، صورة (b) SEM، صورة (c) TEM و (d) أطياف رامان لـ $h\text{-MoO}_3$.⁹⁰



شكل (14.1) صور (a) SEM للأحزمة النانوية $o\text{-MoO}_3$ ، (b) XRD للأحزمة النانوية $o\text{-MoO}_3$ ، (c) صورة TEM

لحزام نانوي $o\text{-MoO}_3$ فردي، (d) صورة HRTEM لجزء من الحزام النانوي $o\text{-MoO}_3$.⁸⁶

9.1 الألومينا

مصطلح "الألومينا" يشمل العديد من المركبات المختلفة التي يمكن تصنيفها ضمن مجموعتين رئيسيتين:

رئيسيتين:

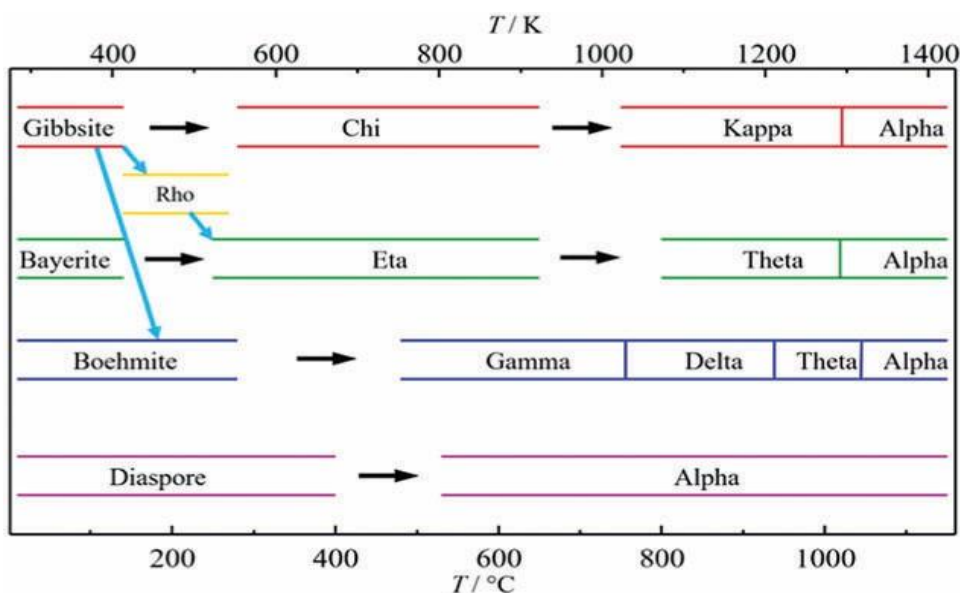
1. هيدروكسيدات الألمنيوم

2. أكاسيد الألمنيوم

يمكن تقسيم المجموعة الأولى إلى نوعين رئيسيين ذوي تركيب بلوري من الهيدروكسيدات (الهيدروكسيدات الثلاثية $Al_2(OH)_3$ وأوكسيد-الهيدروكسيدات $AlOOH$) وحُددت ثلاثة هيدروكسيدات ثلاثية (جيبسايت، بايرايت ونوردستراندايت)، وزوج من أوكسيد-الهيدروكسيدات هما (البوهميت والدياسبور)، إذ صُنفت بوصفها مكماً للأشكال البلورية، إذ تتحول جميع هيدروكسيدات الألمنيوم المذكورة آنفاً، سواء أكانت بلورية أم غير بلورية إلى $\alpha-Al_2O_3$. أثناء التحول الحراري الطوري إلى $\alpha-Al_2O_3$ سوف تُفقد جزيئات الماء وتتشكل عدة أكاسيد للألمنيوم كالاتي⁹⁴:

(Delta-, eta-, gamma-, kappa-, rho-, theta-, and chi- Al_2O_3) والتي تدعى بإسم

الألومينا الانتقالية كما موضحة في الشكل (15.1).



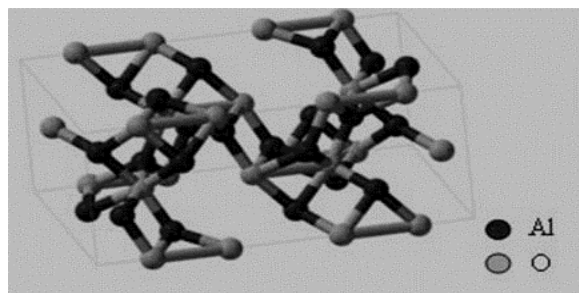
الشكل (15.1) التحول الطوري الحراري لجسيمات الألومينا (الأسهم الزرقاء تمثل تحولات غير حرارية)⁹⁵.

تُستخدم الجسيمات النانوية Al_2O_3 في مجموعة واسعة من تطبيقات الممتزات والمحفزات بما في ذلك امتزاز المحفزات في إنتاج البولي إيثيلين، في إنتاج بيروكسيد الهيدروجين، بوصفه ممتازاً انتقائياً للعديد من المواد الكيميائية، وتُستخدم أكاسيد الألومنيوم على نطاق واسع في المواد السيراميكية والحرارية لصلابتها وخمولها الكيميائي ونقطة انصهارها العالية وعدم قابليتها للتطاير ومقاومتها للتآكل والتآكل^{96,97}، فضلاً عن أن لشفافية فيلم الألومينا وخصائص أخرى أدت إلى استخدامه في البصريات أيضاً⁹⁸، علاوة على ذلك يُستخدم بوصفه مصدراً للألمنيوم⁹⁵.

أكسيد الألومنيوم بالصيغة الكيميائية Al_2O_3 مثلما وضح ذلك في الشكل (16.1) يشار إليه أيضاً بشكل شائع باسم الألومينا أو الألوكسايت في تطبيقات التعدين والسيراميك وعلوم المواد، فهناك نوعان من أشكال Al_2O_3 اللامائية، وهما $\alpha-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$.

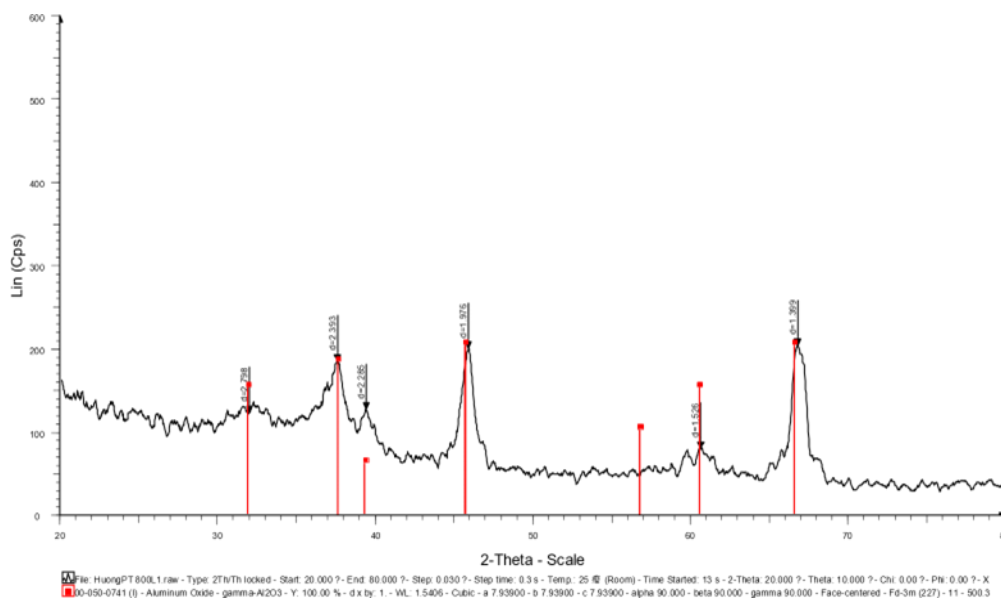
ويعد مركب $\alpha-Al_2O_3$ مستقر في درجات حرارة عالية وأيضاً ثابتاً عند درجة حرارة منخفضة، وهي مادة صلبة ومقاومة للترطيب ومقاومة للأحماض⁹⁶، إذ تبلغ كثافته حوالي 0.595 غم/سم³.

والألومينا مادة منخفضة التكلفة تستخدم في نطاق واسع بوصفها عاملاً مساعداً ومحفزاً، إذ فضلاً عن ذلك، فهي تستخدم أيضاً بوصفها مادة بدء تحضير السيراميك القائم على Al_2O_3 ⁹⁹، وتُستخدم الألومينا في نطاق واسع بوصفها دعائم محفزة نظراً لخصائصها التركيبية المفضلة وخصائصها الحمضية الأساسية خاصة، إذ تستخدم الألومينا التي لها هيكل بلوري مع مساحة سطح كبيرة في نطاق واسع بوصفها محفزات أو داعمة للمحفزات و الممتزات مثل صناعات السيارات والبتروكيمياويات، وهناك العديد من الطرق التي تستخدم لتجميع جسيمات الألومينا في فئات مختلفة من تحضير الألومينا مثل التوليف الحراري المائي وطريقة سول-جل، التحلل المائي المتحكم به لأكسيد الفلزات، تحلل المركبات الفلزية العضوية في السوائل فوق الحرجة وطريقة الترسيب، وعادة ما يتم تصنيع الألومينا التقليدية بتقنية الترسيب¹⁰⁰.

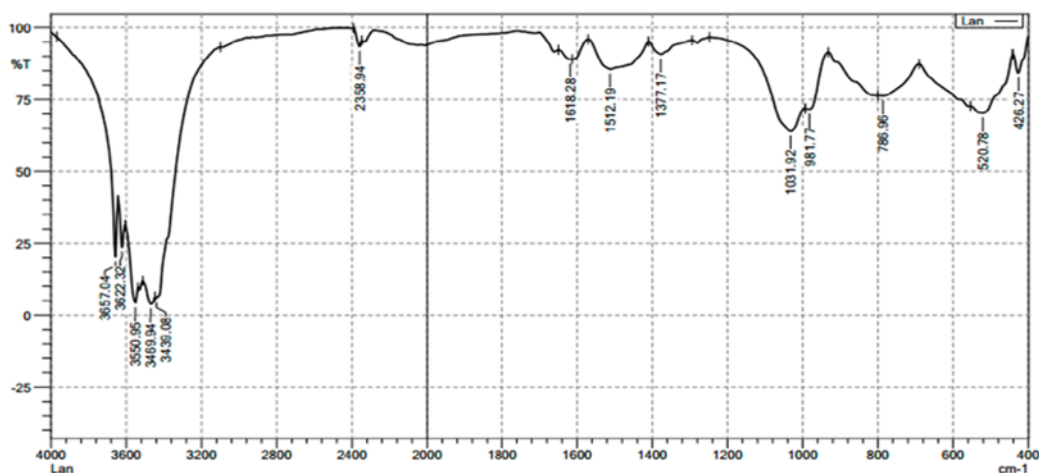


الشكل (16.1) التركيب الجزيئي للألومينا¹⁰⁰.

اكتشف هيكل $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ لأول مرة عام 1925م⁹⁵، وفي عام 2018 م قام مجموعة من الباحثين (T. Phuong Minh Chu and others) بتحضير الجسيمات النانوية $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بالطريقة الحرارية بالمذيب، وقد شخصت جسيمات الألومينا النانوية التي صنعت بتقنية (XRD) الموضحة في الشكل (17.1)، (FT-IR) الموضحة في الشكل (18.1)، وتقنية المجهر الإلكتروني النافذ (TEM). وانجزت دراسة إزالة الصبغة الكاثيونية Rhodamine B (RhB) بطريقة الامتزاز باستخدام نانو ألومينا مع تعديل السطح بواسطة عامل خافض للتوتر السطحي الأنيوني، كبريتات دوديسيل الصوديوم (SDS)¹⁰¹.

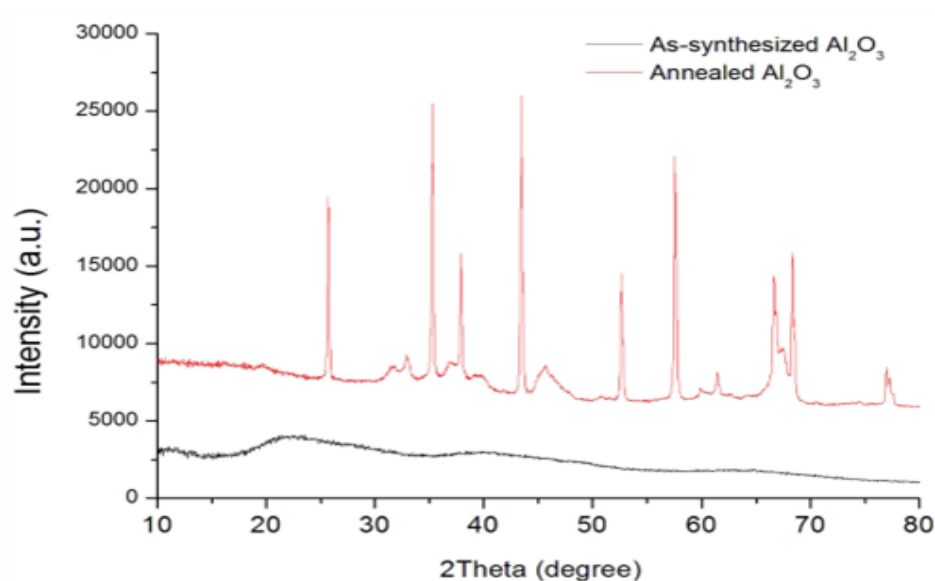


شكل (17.1) طيف XRD للجسيمات النانوية $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁰¹.

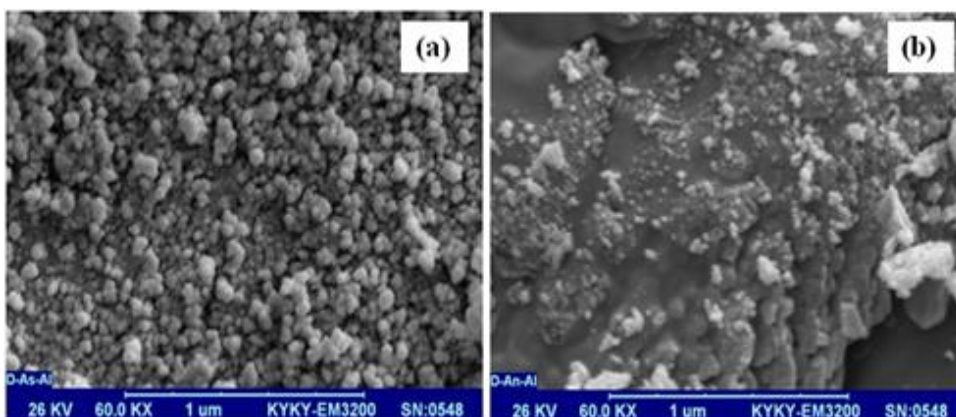


شكل (18.1) طيف FT-IR للجسيمات النانوية $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁰¹.

وفي عام 2019 م قام الباحثان (M. Farahmandjou and N. Golabiyan) بتحضير الالومينا بنجاح باستخدام كلوريد الألومنيوم وخافض التوتر السطحي (polyvinylpyrrolidone (PVP) بطريقة الترسيب المشترك، حسب تشخيص تقنية XRD، وكان متوسط قطر الجسيمات النانوية الشبيهة بالكرة حوالي 26 نانومتراً ومتوسط قطر العينة المدلنة حوالي 10 نانومتراً مثلما يوضح ذلك الشكل (19.1)، إذ أظهرت صورة TEM أن حجم Al_2O_3 nanospheres المُصنَّع قد انخفض إلى 20 نانومتراً بسبب تأثير الخافض السطحي بينما انخفض حجم الألومينا من 26 نانومتر إلى 10 نانومتراً مع زيادة درجة حرارة التلدين التي بينت في صور SEM في شكل (20.1)¹⁰².



شكل (19.1) اطياف XRD للألومينا والالومينا المدلنة عند 1000 درجة مئوية¹⁰².



شكل (20.1) صور SEM لجسيمات الالومينا النانوية (a) المحضرة (b) المدلنة عند 10000 درجة مئوية¹⁰².

وفي العام نفسه قام الباحثون (P. Kaur and others) بتحضير جزيئات الألومينا النانوية بطرق كيميائية باستخدام مسحوق معدن الألمنيوم ومحلول الأمونيا، إذ أنتجت المعالجة الحرارية لهيدروكسيد الألومنيوم في نطاق درجة الحرارة من 150 °م إلى 1150 °م تحولات طوريه هيكلية من $Al(OH)_3$ إلى $AlO(OH)$ لأطوار θ , δ , γ , و α من أوكسيد الألومنيوم، واستخدمت تقنيات XRD و $Al-MAS$ و NMR، إذ شُخص ان طور الألومينا γ قد انتجت بواسطة تليدين البوهميت $AlOOH$ عند 400 °م، وانها تتحول إلى ألومينا α عن طريق تكوين δ و θ الألومينا بوصفهما مرحلتين وسطيتين، يبدأ تكوين θ و α عند 1020 °م ويزداد تركيز هذه الأطوار عند 1100 °م بينما تنخفض تركيزات γ و δ ، إذ تنتج المعالجة الحرارية عند 1150 °م، طور α (84%) و طور θ (16%).¹⁰³

10.1 المَوَادِّ الخَافِضَةِ للتَوَتُّرِ السَّطْحِيِّ

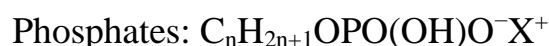
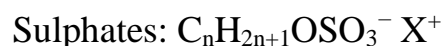
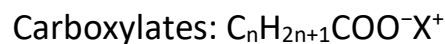
المواد الخافضة للتوتر السطحي هي مواد كيميائية يمكن أن تتراكم على سطح سائل، أو تتداخل بين طورين لغرض تعديل مختلف الاطوار، إذ استثمرت في تطبيقات عدة في الصناعات، مثل البترول والتعدين والمنسوجات، فهي مكونات مهمة لإنتاج الأطعمة والمواد الكيميائية الزراعية والأدوية و مواد العناية الشخصية والمنظفات، إذ تستخدم بوصفها منظفات و عوامل ترطيب ومستحلبات و عوامل رغوة ومشتتات. ومعظم المواد الخافضة للتوتر السطحي الشائعة الاستخدام هي مواد كيميائية مشتقة من النفط، والمواد الخافضة للتوتر السطحي لها رأس محب للماء وذيل كاره للماء، إذ يتفاعل الرأس مع البيئة المائية بينما يتفاعل الذيل مع المركبات غير القطبية.¹⁰⁴

وقد صُنِفَ سطح المواد الخافضة للتوتر السطحي حسب المجموعة المحبة للماء الى أربع فئات رئيسية، وهي أيوني، وكاتيوني، ومذبذب، وغير أيوني.

1. السطوح الانيونية:

تكون أكثر فئات المواد الخافضة للتوتر السطحي استخداماً في التطبيقات الصناعية، ويرجع ذلك إلى كلفة تصنيعها المنخفضة نسبياً، فضلاً عن أنها تُستخدم عملياً في كل نوع من أنواع المنظفات من أجل التنظيف الأمثل، تكون السلسلة الكارهة للماء عبارة عن مجموعة ألكيل خطية سلسلة تتكون من 12-16 كاربون، ورأس قطبي يجب أن يكون في نهاية السلسلة. تُفضل السلاسل الخطية لأنها أكثر فعالية وقابلية للتحلل أكثر من السلاسل المتفرعة. ومن الأمثلة الأكثر شيوعاً للمجموعات المحبة للماء هي الكاربوكسيلات والكبريتات والسلفونات

والفوسفات ويمكن أن تكتب الصيغة العامة إلى المواد الخافضة للتوتر السطحي الانيونية بالنحو الآتي:



حيث n هو عدد الذرات 8-16 ذرة X عادة Na .

2. السطوح الكتيونية:

من أكثر المواد الخافضة للتوتر السطحي الكاتيونية شيوعاً هي مركبات الأمونيوم الرباعية بالصيغة العامة R^+X^- حيث X : عادة ما يكون أيون كلوريد ويمثل R : مجموعات ألكيل. وتحضر هذه المركبات الرباعية من تفاعل أمين ثلاثي مناسب مع هاليد عضوي أو كبريتات عضوية. وأكثرها شيوعاً $alkyl\ trimethyl\ ammonium\ chlorides$ ، اذ ان R فيه يحتوي على 8-18 ذرة كربون، على سبيل المثال $dodecyl\ trimethyl\ ammonium\ chloride$ ، وهناك فئة أخرى من المواد الخافضة للتوتر السطحي الكاتيونية المستخدمة في نطاق واسع وهي تلك التي تحتوي على مجموعتين ألكيل طويلتين السلسلة، أي ثنائي ألكيل ثنائي ميثيل كلوريد الأمونيوم، مع مجموعات الألكيل التي يبلغ طول سلسلة ذراتها من 8 إلى 18 ذرة كربون.

هذه المواد الخافضة للتوتر السطحي الثنائي الكيل أقل قابلية للذوبان في الماء من المركبات أحادية الألكيل، ولكنها تستخدم بشكل شائع في المنظفات بوصفها منعمات للأقمشة. والعامل السطحي الموجب المستخدم منها في نطاق واسع هو $alkyl\ dimethyl\ benzyl\ ammonium\ chloride$ (يستخدم بوصفه مبيداً للجراثيم)، لاسيما أن الاستخدام الرئيسي للمواد الخافضة للتوتر السطحي الموجبة ميلها إلى الامتصاص على الأسطح سالبة الشحنة، على سبيل المثال العوامل المضادة للتآكل، ومشتتات الأصباغ غير العضوية، ومنعمات النسيج، ومكيفات الشعر، وعامل منع تكثف ومبيدات الجراثيم.

3. السطوح المذبذبة (zwitterionic):

هذه المواد الخافضة للتوتر السطحي تحتوي على كل من المجموعات الكتيونية (الموجبة) والانيونية (السالبة). وأكثرها شيوعاً هي $N\text{-}alkyl\ betaines$ وهي مشتقات من $trimethyl\ glycine\ (CH_3)_3NCH_2COOH$ (الذي تم وصفه بـ $betaine$). والسمة الرئيسية للمواد

الخافضة للتوتر السطحي هي اعتمادها على الرقم الهيدروجيني PH للمحلول الذي تذوب فيه، ففي محاليل الأس الهيدروجيني الحمضي يكتسب الجزيء شحنة موجبة وتتصرف مثل الكتيوني، بينما في محاليل الأس الهيدروجيني القلوي تصبح سالبة الشحنة وتتصرف مثل الأنيوني. يمكن ان تظهر المجموعتان الأيونيتان كلتاهما تأيناً متساوياً Zwitter (نقطة تساوي الكهرباء للجزيء). اذ يلمس تأثير تغير الأس الهيدروجيني للمواد الخافضة للتوتر السطحي على خصائصها، مثل الترطيب، والتنظيف، والرغوة، وغير ذلك. فالمواد الخافضة للتوتر السطحي الأيونية Zwitter لها خصائص ممتازة للبشرة. اذ أنها تظهر تهيجاً منخفضاً للعين وغالباً ما تستخدم في الشامبو ومنتجات العناية الشخصية الأخرى (مستحضرات التجميل).

4. السطوح غير الأيونية:

أوكسيد الإيثيلين يعد اساس المواد الخافضة للتوتر السطحي غير الأيوني وأكثرها شيوعاً، اذ يشار إليها بمصطلح ethoxylated. ويمكن تمييز أصناف عدة منها:

alcohol ethoxylates, alkyl phenol ethoxylates, fatty acid ethoxylates, monoalkanol amide ethoxylates, sorbitan ester ethoxylates, fatty amine ethoxylates and ethylene oxide-propylene oxide copolymers.

(يشار إليها أحياناً باسم المواد الخافضة للتوتر السطحي البوليمرية)، وصنف آخر مهم من المواد غير الأيونية هي المنتجات متعددة الهيدروكسي مثل:

glycol esters, glycerol (and polyglycerol) esters, glucosides (and polyglucosides) and sucrose esters¹⁰⁵.

فقد اشارت بعض الدراسات الى امكانية اضافة المواد الخافضة للتوتر السطحي إلى محاليل الجسيمات النانوية لتعزيز ثباتها، الجسيمات النانوية المطلية بالخافض السطحي هي جسيمات نانوية وظيفية تتكون من جزء نانوي مع مجموعاتها السطحية النشطة لتعديل بعض خصائصها بما في ذلك قابلية البلل والتوتر البيني لأداء مهام محددة مثل الامتزاز في سطح النفط والماء. وتحدد نسبة التركيز بين المواد الخافضة للتوتر السطحي والجسيمات النانوية خصائص الجسيمات النانوية المطلية بالخافض السطحي. إذا كانت نسبة التركيز بين المواد الخافضة للتوتر السطحي والجسيمات النانوية منخفضة، حينئذ سيطلى جزء صغير فقط من الجسيمات النانوية بالمواد الخافضة للتوتر السطحي. وعلى العكس من ذلك، فإن نسب التركيز الكبيرة تعني أن المواد الخافضة للتوتر السطحي يمكن أن

تشكل طبقة مزدوجة على سطح الجسيم. ويمكن أن تؤدي التفاعلات بين المواد الخافضة للتوتر السطحي والجسيمات النانوية إلى تغيير كبير في النشاط السطحي للمواد الخافضة للتوتر السطحي. ويمكن تشكيل طبقات متعددة من الجسيمات النانوية ذات الخافض السطحي بالجذب القوي بين جزيئات الخافض السطحي والجسيمات النانوية¹⁰⁶.

ومن الجدير بالذكر ان هناك كثيراً من البحوث في مجال تأثير المواد الخافضة للتوتر السطحي ففي عام 2018 م (Ch. Anna D'Amato and others) قام هؤلاء الباحثون بدراسة تأثير تعديل السطح باستخدام حمض الأسكوربيك بوصفه معدّلاً سطحياً لمحفز ضوئي نانوي غير متجانس TiO_2 . وقد حضر ذلك المحفز الضوئي المدعوم بواسطة داعم غير محدد يحتوي على جزيئات TiO_2 النانوية المعدلة بحمض الأسكوربيك والمستخدم لتغطية البولي بروبيلين بوصفها مادة داعمة. وقد طبقت بنجاح في التحلل الضوئي المرئي للضوء في محاليل المياه. وأظهر المحفز الضوئي TiO_2 تغييراً في آلية امتصاص الصبغة بسبب خصائص السطح، ما يدل على تعديل السطح بالخافض للتوتر السطحي المناسب لجسيمات TiO_2 النانوية¹⁰⁷.

وفي عام 2019 م نجح الباحثون (K. Yu and others) بإقران عمليات التوليف وتعديل السطح لإنتاج جسيمات نانوية سيليكات كارهة للماء، وقاموا بتصنيع جسيمات النانو سيليكات من سيليكات الصوديوم وحامض الكبريتيك، وتم تعديلها باستخدام كل من المعدلات السطحية sodium dodecyl sulfate (SDS) و γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) بطريقة الخلط المائي والتجفيف بالرش والمعالجة الحرارية¹⁰⁸.

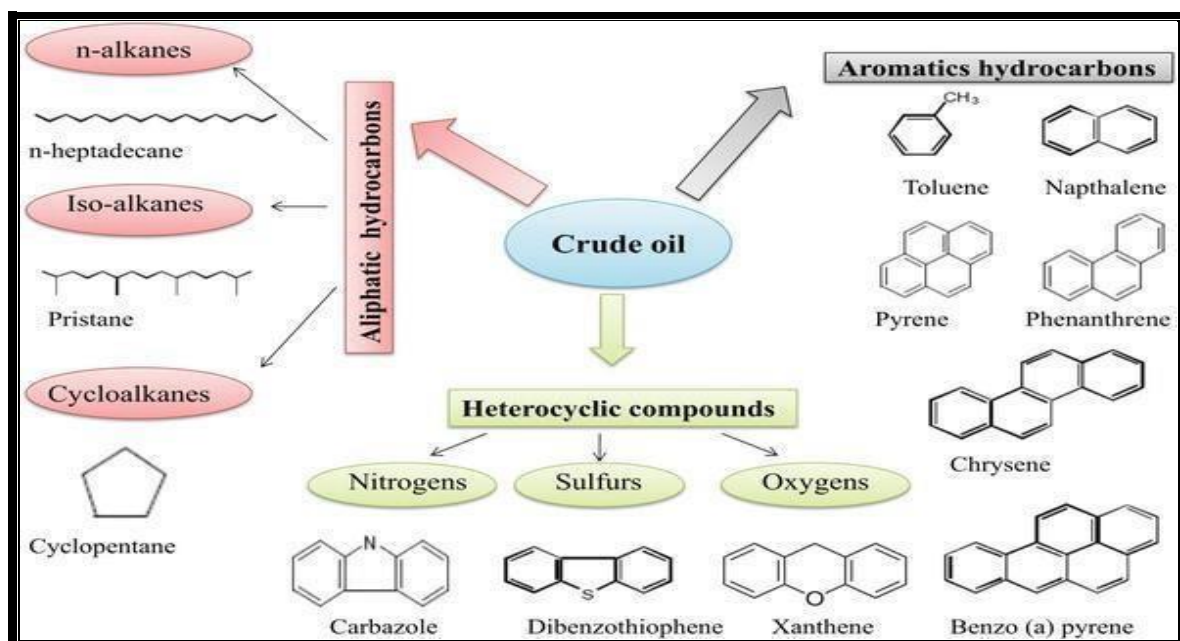
وفي العام نفسه قام الباحثون (Shu Wang and others) بتحضير هياكل نانوية غير متجانسة ثلاثية الأبعاد تشبه الزهرة للمترابك النانوي Fe_2O_3/MoS_2 وأقترح تعديل السطح باستخدام مادة-Si oxyhydroxide (SiO_xH) بوصفه طبقة طلاء لحماية المحفزات الضوئية للكبريتيد من التآكل نتيجة لذلك، إذ أظهرت المركبات النانوية $SiO_xH-Fe_2O_3 / MoS_2$ ثباتاً جيداً وسلوكاً عالي الكفاءة للحماية من التآكل في تفاعل فنتون الضوئي Photo-Fenton، بينما تآكلت جميع الصفائح النانوية MoS من الهياكل غير المتجانسة Fe_2O_3 / MoS_2 المحضرة من دون تعديل تقريباً¹⁰⁹.

11.1 المَحْتَوَى الكِيمِيَائِي لِلنَّفْطِ الخَام

يحتوي النفط غير المكرر على الكربون والهيدروجين بتركيز عالٍ وكمية صغيرة من الكبريت والنيتروجين والأكسجين. يمكن العثور على النيكل والفناديوم في النفط الخام بكميات صغيرة جنباً إلى جنب مع بعض المعادن الأخرى¹¹⁰.

يحتوي النفط الخام ثلاث مركبات هيدروكربونية بشكل رئيسي: البارافينات، النفثينات، والعطريات. البارافينات تسمى سلسلة الميثان وتضم أكثر الهيدروكربونات الشائعة في النفط الخام، تكون سائلة في الظروف الطبيعية درجة غليانها بين 40-200 °م. بينما النفثينات سلاسل حلقة مغلقة وهي سوائل مهمة. بينما العطريات سلاسل حلقة غير مشبعة مغلقة، والبنزين هو النسبة الأكبر الموجودة في النفط الخام. يحتوي النفط الخام أيضاً على النيتروجين والكبريت والأكسجين بكميات صغيرة^{110,111}، كما هو موضح في الشكل (21.1)

معظم المعادن الأخرى الموجودة في النفط الخام هي (Cr، Ti، Mg، Al، Ni (II)، V (II)، Mn، Fe، Co، Cu، Zn، Ga، As، Cd، Sn، Pb، Mo، Sb، Ag، Ba، U) وأملاح غير عضوية منها الكلوريدات والسلفات لكل من الصوديوم، المغنيسيوم، الكالسيوم واليوتاسيوم¹¹².



شكل (21.1) تصنيف الهيدروكربونات في النفط الخام¹¹³.

12.1 مَلَوَّنَاتِ الكِبْرِيتِ فِي النِّفْطِ الخَامِ

ان النمو الاقتصادي والزراعي والصناعي والزيادة المطردة في صناعة السيارات، يقود العالم الى الطلب المتزايد على النفط الخام ما دفع العلماء إلى ابتكار طرق فصل سهلة ورخيصة لإزالة الكبريت من النفط الخام لزيادة جودته وتقليل مكونات الكبريت، ولكون النفط الخام الثقيل يتصف بلزوجة شديدة وكثافة عالية وحموضة كبيرة ونسبة عالية من الكبريت، فإنه يؤثر في كلفة معالجة المصافي، وذلك لارتفاع نسبة الكبريت في النفط الخام ما يزيد من درجة الغليان ويلوث الغلاف الجوي؛ لذا فإن إزالة الكبريت أمر ضروري قبل تكرير النفط الخام لما يشكله من خطورة، فعند التفاعل مع الماء في الغلاف الجوي تتكون اكاسيد الكبريت الحامضية التي تكون الأمطار الحامضية وتتسبب في أضرار للمباني وموت الثروة السمكية في البحيرات والأنهار ويؤدي ذلك الى زيادة حامضية التربة ومن ثم إلى أضرار جسيمة في الطبيعة عامةً وفي النباتات خاصةً.

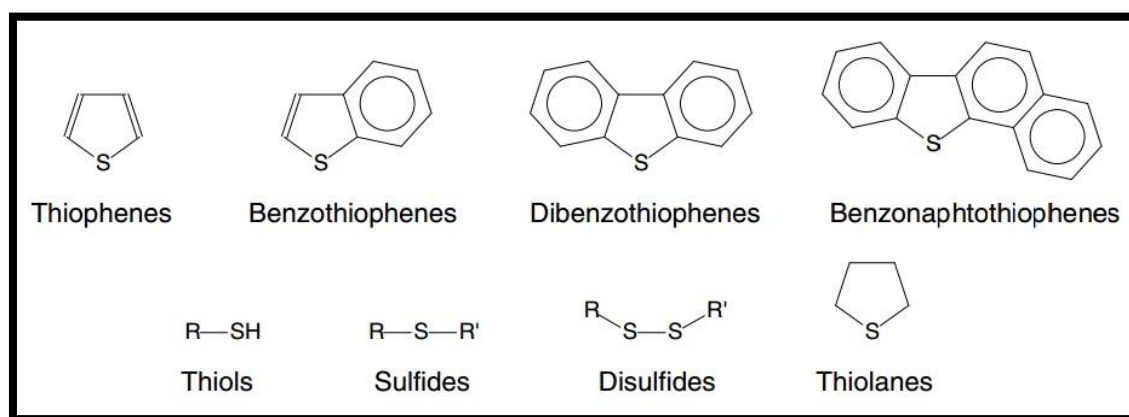
إن انبعاث غازات الكبريت له تأثير كبير على صحة الإنسان، إذ إنه يسبب أمراض الجهاز التنفسي وأمراض القلب والربو. وعلى المستوى الصناعي، يتسبب وجود الكبريت في النفط الخام في تآكل مواسير الخزانات والمضخات وكذلك أعمدة التكرير في المصافي. كذلك له اثر كبير في المستوى الاقتصادي للنفط الخام، فهناك أثر كبير لنسبة الكبريت التي يحتويها. فعند انخفاض النسبة يؤدي إلى ارتفاع السعر والعكس هو الصحيح. لذلك نجد ان خام غرب تكساس الوسيط وخام برنت هما المعيار الدولي الرئيس للنفط الخام في العالم لاحتوائهما على أقل كميات من الكبريت. وقد حددت اللوائح الدولية بأن النسبة المئوية الوزنية المقبولة للكبريت في النفط الخام تختلف من أقل من 0.05% إلى أكثر من 14% بنسبة وزنية اعتماداً على مصدر النفط الخام. ويجب أن يكون محتوى الكبريت في وقود النقل مثل البنزين والنفط الأبيض أقل من 10 جزءاً في المليون وفقاً للوائح البيئية¹¹⁴.

وللأسباب المذكورة آنفاً تعد عمليات إزالة الكبريت من النفط الخام من أهم القضايا بالنسبة لقطاع البترول وهذا الامر يكون بواسطة طرق مختلفة لإزالة الكبريت، وتعد إزالة الكبريت من مركبات الكبريت الأروماتية أكثر تعقيداً مقارنة بإزالة الكبريت من مركبات الكبريت الأليفاتية، ويلحظ ان إزالة الكبريت بالهدرجة Hydro-desulfurization (HDS) هي الطريقة الأكثر استخداماً في مصافي البترول لخفض محتوى الكبريت إلى الحد الأدنى، وهي إحدى الطرق الصناعية التقليدية لإزالة مركبات الكبريت ، وفي طريقة HDS يتطلب إزالة بنزو ثيوفين و ثنائي بنزو ثيوفين في درجات حرارة وضغط عالٍ.

ومن أحد البدائل لعملية إزالة الكبريت بالهدرجة هو إزالة الكبريت بطرق عدة منها الاستخلاص بالمذيبات، الامتزاز، الأكسدة الضوئية، والطريقة الواعدة لإزالة الكبريت هي الامتزاز، الذي يستخدم مجموعة متنوعة من الممتزات. ويجب أن يكون للممتز الفعال سطح نشط ومساحة سطح كبيرة وتوزيع مناسب لحجم المسام. لذا فإن إزالة الكبريت بالامتزاز تعتمد على اختيار المادة الممتزة وقدرتها على إزالة المركبات العضوية الكبريتية نتيجة لخصائصها الفيزيائية والكيميائية¹¹⁴⁻¹¹⁸.

يحتوي النفط الخام على كل من مركبات الكبريت العضوية وغير العضوية، وتشمل مركبات الكبريت غير العضوية (الكبريت النشط) منها الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والميركابتانات الخفيفة التي يمكن أن تتفاعل مباشرة مع المعدن، أما مركبات الكبريت العضوية (الكبريت غير النشط) منها ثنائي كبريتيد الكربون، الثايوفين، الثايول، ثنائي بنزو ثيوفين (DBTs)، والبنزو ثايوفين (BNT) والعديد من الجزيئات المعقدة التي لا يمكن أن تتفاعل مباشرة مع المعدن، والشكل (22.1) يوضح بعض مركبات الكبريت الموجودة في النفط الخام¹¹⁸. وهذه المركبات مسؤولة عن إنتاج توليد أكاسيد الكبريت (SO_x) عندما يتأكسد الوقود وهي تسبب مشاكل صحية وبيئية خطيرة¹¹⁹.

لذا يجب تقليل كمية مركبات الكبريت في النفط الخام ومشتقاته لما لها من تأثيرات صحية وبيئية سلبية كبيرة. ومن أجل التطوير البحثي في هذا المجال، من الضروري تطوير هياكل محفزات فعالة لأصحاب المصلحة الأساسيين¹²⁰.



شكل (22.1) بعض مركبات الكبريت في النفط الخام¹¹⁵.

13.1 طُرُقُ إِزَالَةِ الْكَبْرِيْتِ

في الآونة الأخيرة استخدمت تقنيات عدة لإزالة الكبريت من النفط الخام ومشتقاته لذا سنتطرق في هذا الموضوع الى اهم طرق إزالة الكبريت لغرض معرفة مدى أهمية كل طريقة واليتها في إزالة مركبات الكبريت من النفط الخام ومشتقاته.

1.13.1 إِزَالَةُ الْكَبْرِيْتِ بِالْأَمْتَرَاذِ

يعرف الامتزاز بأنه التصاق أو تجميع الذرات أو الأيونات أو الجزيئات بالحالة الغازية أو الحالة السائلة على سطح مادة صلبة، وتخلق هذه العملية طبقة رقيقة واحدة أو أكثر من المادة الممتزة على السطح (معظمها صلبة) تسمى محفزاً، ويعد الامتزاز أحد العوامل المهمة لعملية التحفيز الضوئي، إذ ان القوة الأيونية ودرجة الحموضة تؤثر بشكل أساسي على امتزاز السطح¹²¹، وقد أثبتت تقنية الامتزاز أنها عملية فعالة واقتصادية لمعالجة اغلب المواد. إذ تكمن كفاءة التقنية في اختيار الممتزات المناسبة ومن ثم يجب أن تكون المادة الممتزة المختارة متاحة بسهولة ورخيصة وألا تكون لها قيمة اقتصادية مكلفة¹²²، إن تصنيف الامتزاز الأكثر شيوعاً يعتمد على قوة قوى الربط، وينقسم الامتزاز الى نوعين:

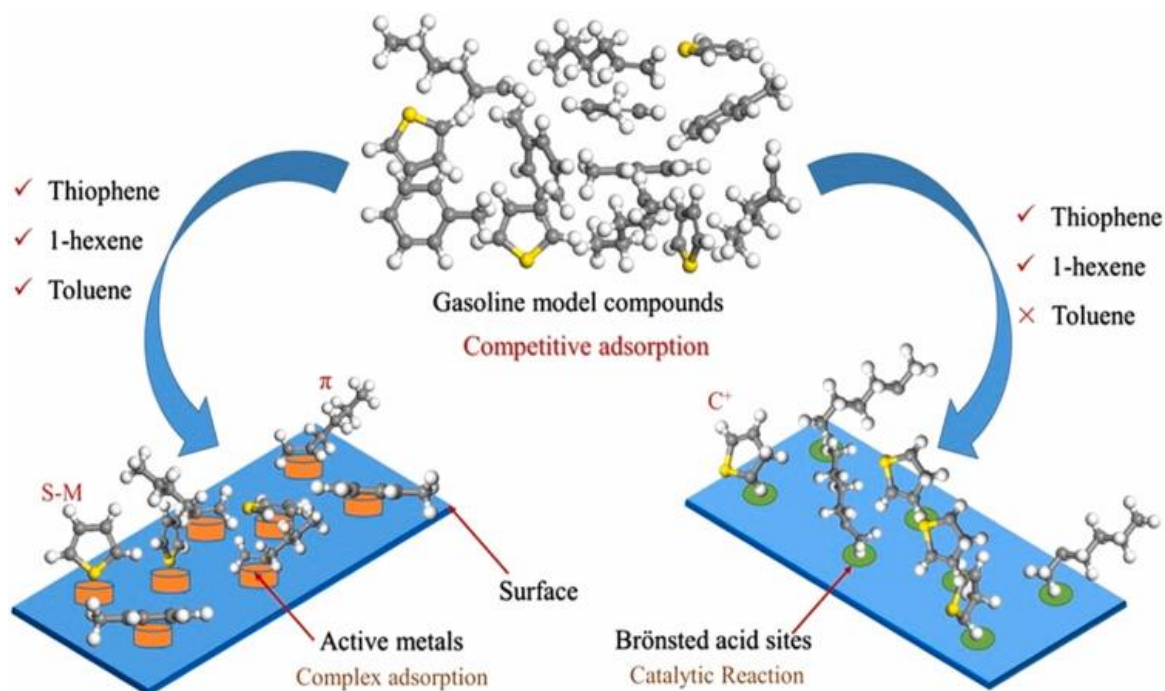
1. امتزاز فيزيائي

2. امتزاز كيميائي (امتصاص كيميائي).

الامتزاز الفيزيائي يعتمد على قوى فاندر فالز، والترابط الهيدروجيني وعمليات التبادل الأيوني، في حين أن الروابط الكهروستاتيكية والتساهمية والتناسقية هي العوامل الرئيسية في الامتزاز الكيميائي^{100,101}، إذ تستخدم الظواهر الفيزيائية لإزالة مركبات الكبريت ولا يلزم فيها أي إجراء كيميائي.

في هذه التقنية تمتز مركبات الكبريت الموجودة في الهيدروكربونات على السطح الصلب المصنوع باستخدام مادة مازة وتعتمد الكفاءة على انتقائية المادة الممتزة، ومن الأمثلة على السطح الممتز هي الزيوليت والكاربون المنشط والسيليكا - الألومينا¹²³. إذ يتخلص من مركبات الكبريت بواسطة الامتزاز عند ضغط الهيدروجين ودرجة الحرارة المرتفعة. ويوضح الشكل (23.1) عملية إزالة الكبريت بالامتزاز (ADS) Adsorptive Desulfurization (الكازولين) باستخدام الزيوليت المعدل بالمعادن النشطة، إذ تخضع مركبات الكبريت للتفاعل المتبادل مع المعادن النشطة

المخدرة (La، Co، Ni، وغيرها). والتحدي الرئيس في ADS يتمثل في العثور على مواد مازة مناسبة ذات جودة انتقائية وكفاءة عالية في إزالة مركبات الكبريت¹¹⁹.



شكل (23.1) عملية إزالة الكبريت بالامتزاز ADS للبنزين (الكازولين) باستخدام المعادن النشطة¹¹⁹.

وفي عام 2017 م قام الباحث (T. Abd Alahh Saleh) بتحضير المترابك النانوي CoCu/AC وتشخيصه وتقويم المواد المحضرة من حيث الكفاءة في إزالة مركبات الكبريت، كل من ثيوفين (T)، بنزو ثيوفين (BT)، ثنائي بنزو ثيوفين (DBT)، 5-ميثيل-1-بنزو ثيوفين (MBT)، 4-ميثيل داي بنزو ثيوفين (MDBT) و 4،6-داي ميثيل داي بنزو ثيوفين (DMDBT)، وأذ اشارت النتائج المختبرية الى التسلسل التالي في إزالة الكبريت (DBT>MDBT>DMDBT>MBT>BT>T) بينما أظهر المترابك CoCu/AC أداءً أفضل من Co/AC و Cu/AC. قد تفسر الإزالة الامتزازية حسب التفاعل بين المواقع المعدنية (أحماض لويس) ومركبات الكبريت (قواعد لويس)، يمكن أن تكون الإزالة العالية لمركب DBTs ناتجة عن المستوى العالي من التفاعلات الموجودة بين الإلكترونات غير الموضعية في DBTs وفي CoCu / AC¹²⁴.

وفي عام 2020 م قام الباحثان (Y. Abd Al-Khodor and T. Albayati) بإزالة الكبريت بالامتزاز بواسطة الكربون المنشط من النفط الخام الثقيل من حقل الحلفاية المحتوي على 2.5% وزناً من الكبريت، ووجدوا أن كفاءة إزالة الكبريت تزداد مع زيادة الوقت ودرجة الحرارة وجرعة المادة المازة، إذ تبين أن امتزاز مكونات الكبريت على الكربون المنشط تلقائي، ماص للحرارة ويزيد من عشوائية مركبات الكبريت على سطح الممتز. فقد قلل محتوى الكبريت إلى 1.8% وزنياً تحت أفضل ظروف تشغيل 1.5 ساعة و 50 درجة مئوية و 0.8 غرام من الكربون المنشط، إذ كانت كفاءة إزالة الكبريت 28%¹¹⁸.

وفي عام 2021 م قامت مجموعة من الباحثون (Ch. Huang and others) بتحضير مركبات CPO-27-Ni /Ag عن طريق تحميل جزيئات الفضة على CPO-27-Ni بواسطة الطريقة الحرارية. وشخصت المركبات بواسطة تقنيات IR و XRD و SEM و XPS و TEM و EDX وأظهرت النتائج أن جزيئات الفضة حملت بنجاح على CPO-27-Ni من دون تغيير بنية CPO-27-Ni. فضلاً عن إمكانية إعادة تدوير المركبات وإعادة استخدامها بسهولة، ما يجعلها مفضلة وعملية لإزالة الكبريت بالامتزازية. وفي الواقع، كمية تحميل Ag في CPO-27-Ni ليست مثالية، بالنظر إلى الطلب الشديد للحصول على مواد ممتزة أفضل لمختلف المركبات المحتوية على الكبريت في تقنية إزالة الكبريت بالامتزاز، ومن المتوقع أن يكون الجمع بين جزيئات Ag مع مجموعة متنوعة من المواد الممتزة المعروفة و/أو الجديدة المناسبة نهجاً عاماً لتحسين الأداء، والانتقائية والقدرة على إزالة الكبريت الامتزازي¹²⁵. وفي العام نفسه قامت مجموعة أخرى (T. Hameed khalif and others) باستخدام (nano-zeolite Y)، التي يمكن أن تمتز الكبريت من النفط الخام، لاسيما عندما تشرب بمعادن المنغنيز عن طريق الموجات فوق الصوتية لزيادة كفاءة الامتزاز. وقد دُرُس تأثير (درجة الحرارة، جرعة الممتز، PH) بالموجات فوق الصوتية ومن دون الموجات فوق الصوتية، ووجد إن كفاءة الإزالة قد كانت لها نتائج أفضل مع الموجات فوق الصوتية ووجد أن هذه المادة ذات كفاءة عالية في إزالة مركبات الكبريت، خاصة عند 100 م⁰، وجرعة 13 غرام، وعند PH =7¹¹⁴.

2.13.1 إزالة الكبريت بالأكسدة

تُستخدم الجسيمات النانوية المعدنية المدعومة بشكل شائع بوصفها محفزات في العديد من العمليات البترولية الصناعية، وهناك العديد من العوامل التي تؤثر في عملية الأكسدة مثل شكل محفز النانو، وحجم المسام وحجم الجسيمات، وتفاعلات دعم المعادن، وتشنت المعادن ومن ثم فإن التحكم في جميع هذه المعلمات وتحسينها يمثل مشكلة صعبة، فقد كُرست جهود كبيرة لتطوير جسيمات نانوية

عالية الكفاءة، ومن المتوقع أن يسهم دعم جزيئات الألومينا النانوية (جميع أنواع Al_2O_3) بأثر مهم في مجموعة متنوعة من التطبيقات، ومن ثم تعد عملية إزالة الكبريت المؤكسدة Oxidative Desulfurization (ODS) طريقة جديدة لتقنية إزالة الكبريت العميقة لإمكانية إجرائها في ظروف معتدلة (درجة الحرارة والضغط) و قليلة التكلفة عند مقارنتها مع عملية نزع الكبريت بالهدرجة (HDS) Hydro-desulfurization¹²⁶.

على الرغم من أن الطريقة (ODS) تبدو أنها تعمل في خطوة واحدة، إلا أنها تحتوي على خطوتين، الأولى يتم فيها أكسدة الكبريت بينما يُزال الكبريت في الخطوة الثانية¹²⁷. أي أكسدة المركبات المحتوية على الكبريت ثم فصلها عن طريق مذيب قطبي، تتحقق الأكسدة الانتقائية لمركبات الكبريت باستخدام أنواع مختلفة من المؤكسيدات مثل بيروكسيد الهيدروجين وحامض الفورميك والبيروكلورات والهيبيكلورات وأوكسيد النتروجين، كذلك يمكن زيادة كفاءة العملية عن طريق استخدام مجموعة من المحفزات تعقبها زيادة الأنظمة المحفزة للعملية منها الأكسدة الضوئية لنزع الكبريت، نظراً إلى الطابع المانع للإلكترون لمجموعات الألكيل في ثنائي بنزو ثيوفين المؤكل، فإن كثافة الإلكترون العالية في ذرة الكبريت تزيد من سهولة الأكسدة، ومن ثم يعالج ثنائي بنزو ثيوفين المؤكل بشكل ملائم في عملية (ODS)، على عكس عملية HDS.

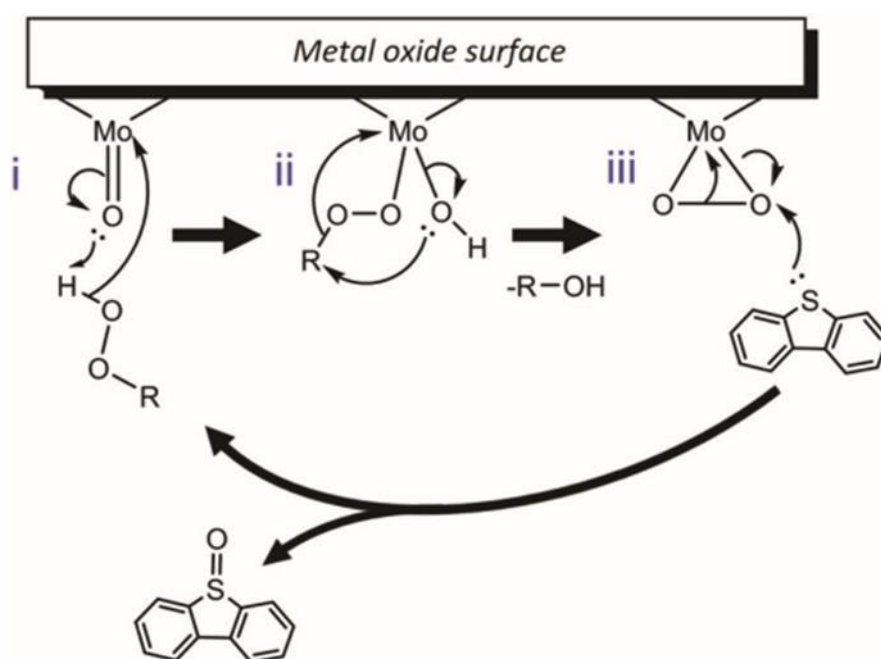
ومن الأكاسيد المعدنية الشائعة الاستخدام في عملية إزالة الكبريت المؤكسدة (ODS) لعينات النفط النموذجية والحقيقية هي MoO ، MnO_2 ، PdO ، TiO_2 ، CoO ، وغيرها. ومن أجل تعزيز نشاطهم التحفيزي وزيادة مساحة السطح، لذا تحمل الأكاسيد المعدنية على دعائم مختلفة¹²⁸.

بشكل عام يمكن تلخيص آلية (ODS) في خطوتين: الخطوة الأولى، تخضع الكبريتيدات لتفاعل أكسدة وتتحول إلى سلفونات أو سلفوكسيدات. وفي الخطوة الثانية، يتم فصل منتجات الأكسدة عن النفط عن طريق الاستخلاص بالمذيبات بناءً على قطبيتها، وقد تحققت أكسدة الكبريتيدات لأول مرة باستخدام ثاني أوكسيد النيتروجين (NO_2) في (ODS)، متبوعاً بالاستخلاص بالميثانول¹¹⁹.

أختير أوكسيد الموليبدينوم لأنه ظهر مؤخراً بوصفه مادة واعدة لإزالة الكبريت المؤكسد ODS، مع سهولة تكوين الموليبدينوم المحب للإلكترون لكل أوكسو الوسيط الذي حُدد على أنه القوة الدافعة للأكسدة الفعالة لملوثات الكبريت مثلما يتبين ذلك في الشكل (24.1)، إذ ينتج هذا الوسيط عندما يتفاعل عامل مؤكسد، مثل بيروكسيد الهيدروجين، مع المواقع الحمضية لأوكسيد المعدن ويؤدي إلى تكوين أنواع محبة للإلكترون، ضرورية لتعزيز كفاءة المواد المؤكسدة للكبريت، فضلاً عن ذلك يمكن تحسين

أداء المحفزات النانوية القائمة على الموليبيدينوم باستخدام مواد الدعم، والتي من المعروف أنها تعمل على تثبيت الجسيمات النانوية ضد التلبيد وتعزيز المزيد من النشاط عن طريق تسهيل نقل الشحنة بين المحفزات والمواد الداعمة.

لقد ثبت مؤخرًا أن TiO_2 و Al_2O_3 والدعامات تعمل على تحسين أداء محفزات ODS، ومن ثم، فإن اختيار الدعم المناسب هو المفتاح لتقنية الإزالة المؤكسدة لملوثات الكبريت¹²⁹.

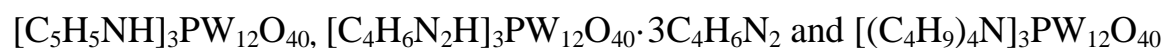


الشكل (24.1) ميكانيكية لأكسدة الملوثات الكبريتية باستخدام محفزات أكسيد الموليبيدينوم مع أنواع البيروكسيد¹²⁹.

- i. هجوم الذرة محبة النواة للبيروكسيد يشكل أنواع هيدرو بيروكسي موليبيدات.
- ii. الفقد العكسي للكحول لإنتاج أنواع مونوبيروكسو.
- iii. يتم تنشيط مجموعة البيروكسو كهربائياً عن طريق التنسيق مع ذرات الموليبيدينوم وينتج عنه هجوم محب للنيوكليوفيلي من ذرة الكبريت في أنواع الكبريت العضوي وفقدان المنتج المؤكسد.

في عام 2012 م قام الباحثون (H. Zhang and others) بتحضير ثلاثة أنواع من المحفزات

الفوسفاتية وهي:



وقد شخصت بتقنيتي IR و X-ray، ودرست عملية إزالة الكبريت المؤكسدة باستخدام سائل أيوني (IL) Ionic Liquid بوصفه مستخرجاً و H_2O_2 مؤكسداً. وقد حُقق في العوامل الرئيسية التي تؤثر في

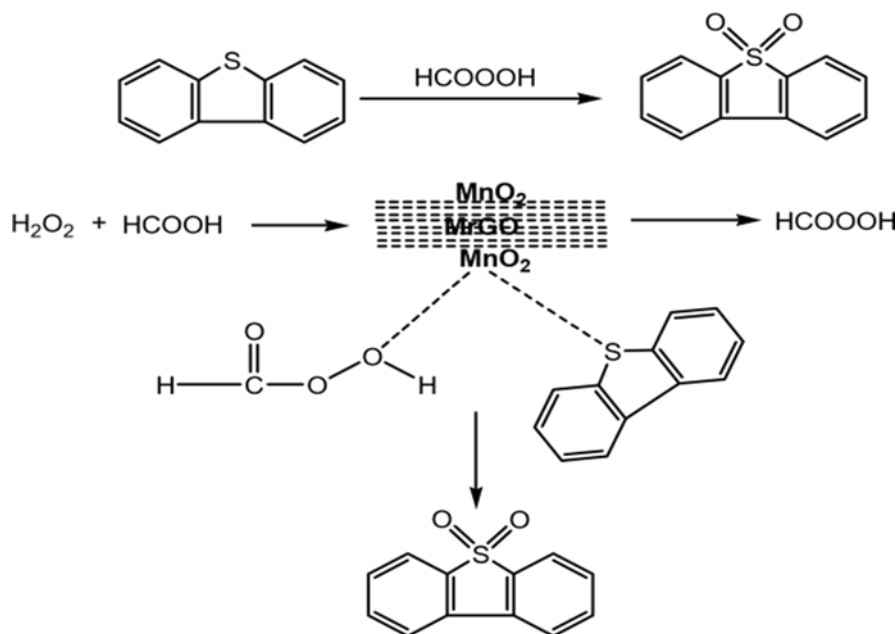
عملية إزالة الكبريت، بما في ذلك درجة الحرارة، IL، وأنواع مركبات الكبريت، فضلاً عن كمية المحفز، IL، وH₂O₂. في ظل الظروف المثلى، اذ يمكن تقليل محتوى الكبريت لمركب DBT في النفط من 1000 - 2 جزء في المليون. وتبين أيضاً أن معدل إزالة الكبريت يزيد مع ارتفاع درجة الحرارة بالإضافة إلى كمية IL والمحفزات، وإلى جانب ذلك، يمكن إعادة استخدام IL مع المحفز المذاب عدة مرات وتجديده بسهولة.¹³⁰

وفي عام 2018 م قام باحثون اخرون (L. Abdulateef and others) بتحضير المترابك النانوي γ -Al₂O₃ / (12.5%ZnO-12.5%MgO) واستخدامه بوصفه محفزاً لإزالة الكبريت بالأكسدة، اذ اظهر كفاءة أكسدة كبيرة في إزالة الكبريت، وأُحظ أن تدفق الهواء فعال في أكسدة مكونات الكبريت في الوقود (الكروسين) عند درجات حرارة مختلفة (130-190) °م. وتحققت عملية إزالة الكبريت من الأكسدة بعد زيادة درجة حرارة التفاعل، واستخدم الأوكسجين لأكسدة مكونات الكبريت إلى السلفونات المقابلة. لذا لوحظت تحسين طريقة أكسدة إزالة الكبريت باستخدام الهواء بوصفه عاملاً مؤكسداً مع محفز النانو من دون تغيير شكل الوقود أو تكسير سلسلة الوقود. وهذا يثبت جدوى إزالة الكبريت بظروف تشغيل بسيطة وخفيفة وطريقة غير ضارة بالبيئة في الصناعة مستقبلاً.¹²⁶

بينما في عام 2019 م قام (M. Astle and others) بتوضيح مبدأ "الإسفنجة النانوية التحفيزية" الذي يجمع بين تحفيز أكسدة الكبريت العضوي وعزل المنتجات من مخاليط التفاعل. اذ تضمنت الجسيمات النانوية لأكسيد المعادن من المجموعة السادسة (WO_x، MoO_x، CrO_x) داخل ألياف الكربون النانوية الكرافيتية المجوفة (GNFs)، والتي تعمل بوصفها أوعية تفاعل نانوية لتفاعلات الأكسدة المستخدمة في إزالة التلوث من الوقود. وعند الغمر في وقود سائل نموذجي ملوث بمركبات الكبريت العضوي (بنزوثيروفين، ثنائي بنزو ثيوفين، ثنائي ميثيل ثنائي بنزو ثيوفين)، وجد أن مفاعلات GNF-MoO₂ النانوية، تضم 30 نانومتراً من جزيئات ثاني أكسيد الموليبيدينوم النانوية التي نمت داخل قناة إزالة الأكسدة المتفوقة، (ODS)، ما يتيح ذلك إزالة أكثر من 98% من الكبريت عند تحميل محفز بنسبة مولية 5.9%. وهنا يتمثل أثر مفاعل الكربون النانوي في GNF-MoO₂ بتعزيز نشاط المراكز التحفيزية واستقرارها على مدى 5 دورات على الأقل. والمثير للدهشة أن تجويف الأنابيب النانوية يمكن أن يمتص بشكل انتقائي ويزيل (أكسيد السلفونات والسلفونات) من عدة أنظمة ووقود نموذجية. يرتبط هذا التأثير بألية إزالة الكبريت الامتزازية (ADS)، والتي تُنتج، بالاقتران مع (ODS)، "إسفنجة نانوية تحفيزية" GNF-MoO₂. اذ إن هذه الوظيفة التآزرية المبتكرة لعملية

(ODS) و (ADS) تلغي الحاجة إلى خطوة استخلاص بالمذيبات في إزالة الكبريت من الوقود وتنتج وقود منخفض الكبريت للغاية.¹²⁹

وفي عام 2020 م قام بعض الباحثين (W. Ahmad and others) بدراسة إزالة الكبريت المؤكسدة (ODS) لعينات النفط النموذجية والحقيقية باستخدام مترابك نانوي أكسيد الجرافين المدعم بثاني أكسيد المنغنيز (MnO₂/MrGO) بوصفه محفزاً في وجود نظام أكسدة H₂O₂/HCOOH. وقد صُنِعَ مركب MnO₂ / MrGO وشخص بتقنية (SEM)، (EDX)، (FTIR) و(XRD). درست الظروف المثلى لإزالة أقصى كمية من ثنائي بنزو ثيوفين (DBT) من عينات النفط النموذجي فكانت فعالة عند درجة حرارة 40 °م، وقد استغرق التفاعل 60 دقيقة و0.08 غرام من جرعة المحفز MnO₂/MrGO، كانت كفاءة إزالة الكبريت الأعلى التي حصل قد وصلت إلى 80% في 15 دقيقة عند 40 °م، ووجد أن الكفاءة العالية في إزالة الكبريت لعينة نطف الوقود تصل إلى 67.8% و59.5% و51.9% في الديزل والبنزين والكيروسين على التوالي، فضلاً عن اقتراح آلية لعملية أكسدة ثنائي بنزو ثيوفين (DBT) كما في الشكل (25.1) ¹²⁸.



الشكل (25.1) ميكانيكية إزالة الكبريت المؤكسدة (ODS) بوجود MnO₂ / MrGO¹²⁸.

3.13.1 إزالة الكبريت بالتَّحْفِيزِ الضَّوئِيِّ

تعد إزالة محتوى الكبريت من النفط الخام باستخدام الأكسدة الضوئية Photo oxidation Desulfurization (PDS) عملية مناسبة للغاية عند استخدام شروط التفاعل دقيقة¹³¹. وقد سميت هذه العملية بالتحفيز الضوئي لأنها تستخدم الضوء بأطوال موجية مناسبة لتنشيط المحفز الضوئي (أشباه الموصلات) ولزيادة سرعة التفاعل الكيميائي¹³².

إن نشاط تفاعلات التحفيز الضوئي يعتمد بشكل كبير على اختيار المحفز الضوئي، بسبب ضرورة التركيب الفائق والخواص البصرية لمواد التحفيز الضوئي. وأجريت الكثير من المحاولات البحثية لتطوير مادة التحفيز الضوئي لتكون أكثر كفاءة في عملية إزالة الكبريت. وقد كان TiO_2 أكثر المواد استخداماً في العالم لما يمتلك من مساحة تحفيز ضوئي، إذ استكشفت المواد شبه الموصلة الفعالة والمستجيبة للضوء المرئي أي القدرة على تحقيق نتائج عملية في ضوء الشمس الحقيقي مثل، Bi_2WO_6 ، $BiVO_4$ و $LaVO_4$ وغيرها، وأثبتت الدراسات على أن Bi_2WO_6 ، $BiVO_4$ و $LaVO_4$ مركبات عالية الاستجابة وأشباه موصلات نشطة للضوء المرئي في مجموعة متنوعة من التحفيز الضوئي لتطبيقات عدة.¹³³

4.13.1 إزالة الكبريت بالهَدْرَجَة

نزع الكبريت بالهيدروجين (HDS) Hydro-desulfurization هو من أكثر العمليات المفيدة المستخدمة لتقليل الكبريت من النفط الخام. إذ تسهم كفاءة المحفزات المختارة لعملية HDS واستقرار بأثر كبير في تحديد كفاءة هذه العملية عند إزالة مركبات الكبريت من النفط الخام. ومن ثم، فإن إنتاج محفزات أكثر كفاءة أثناء تطوير المحفزات المتاحة يعد من الأمور الملحة لضمان مستوى عالٍ من أداء HDS.¹³⁴

تستخدم هذه الطريقة بنطاق واسع في قطاع البترول. والمحفزات القياسية المستخدمة في هذه العملية هما $NiMo/Al_2O_3$ و $CoMo/Al_2O_3$.¹³⁵ وفي هذه الطريقة يعالج النفط غير المكرر بشكل يتحول فيه مركب الكبريت إلى كبريتيد الهيدروجين. HDS قابل للانحطاط تحت ضغط 1-18 ميكا باسكال ودرجة حرارة بين 200 و 425 °م. هذه النطاقات من درجة الحرارة والضغط تعتمد بشكل كبير على طبيعة مركب الكبريت الموجود في المواد الخام. نظراً إلى أن HDS يزيل الكبريت تماماً من النفط الخام، فإنه يستخدم على نطاق واسع مع مركبات الكبريت الأليفاتية¹³⁶. لاسيما إحدى القضايا الرئيسية التي تؤثر في الأداء التحفيزي لعملية HDS تتعلق بالخصائص الكيميائية والتركيبية للطور

الداعم المستخدم. وتعد مادة الدعم مكوناً مهماً لهيكل المحفزات ويمكن أن تزيد أو تقلل من نشاطها واستقرارها.¹³⁴

5.13.1 إزالة الكبريت بالاستخلاص

تعد إزالة الكبريت بالاستخلاص (EDS) Desulfurization by extraction طريقة أخرى لاستخراج الكبريت من المخزون النفطي، إذ إنها عملية شائعة جداً. تحسب قابلية الذوبان لمحتوى الكبريت في المذيبات المستخدمة في الطريقة. كذلك تعد عملية الاستخلاص أحادية الطور، حيث يتم خلط كل من مركبات الكبريت والمذيب مع بعضهما البعض في خزان المادة الخام. يتم إخراج مركبات الكبريت مع المذيب بسبب قابلية ذوبان مركبات عالية في المذيبات المناسبة المستخدمة ثم يتم فصل الهيدروكربون عن المذيب في وحدة الفصل¹³⁷.

ويمكن تحقيق الإزالة الانتقائية لمركبات الكبريت من زيت الوقود عبر هذه التقنية من دون تفاعل عامل الاستخلاص مع الهيدروكربونات المرغوبة. فضلاً عن ذلك، فمن الممكن إعادة استخدام مركبات الكبريت المستخرجة بوصفها مواداً أساسية تُنتج منها مركبات كبريت مختلفة¹¹⁹. ويجب أن تتمتع المادة الممتزة المثالية لعملية EDS بكفاءة عالية، وتكلفة منخفضة، وسهولة توفرها، وقابلية إعادة التدوير، وقابلية إعادة الاستخدام، ومن ثم، فإن اختيار مذيب مثالي وتقنية جديدة يمثل تحدياً كبيراً للباحثين عن إعادة البحث، في الوقت الحاضر، لاسيما تقنية (EDS) تحظى باهتمام واسع النطاق في عمليات الفصل.¹¹⁹

6.13.1 إزالة الكبريت بالأكلّة

تتضمن أكلّة مركبات الكبريت العضوي الأروماتي زيادة الوزن الجزيئي وارتفاع نقطة الغليان، وعندما تختلف نقطة غليان الكبريت العضوي الأروماتي المؤكل تماماً عن الزيت الخام، ويمكن إجراء إزالة الكبريت من خلال عملية التقطير بعد تفاعل الأكلّة.¹³⁸

لذا يمكن تقسيم الأكلّة لقسمين حسب موقع الأكلّة:

أ. الأكلّة-C

في هذه الطريقة يزال الثيوفين من المواد الأولية. ويستخدم تجارياً للهيدروكربونات الخفيفة وتتم أكلّة مركب ثيوفينيك الكبريت مع الأوليفينات باستخدام محفز حامضي. نظراً لارتفاع نقطة غليان

الثيوفينيك والكتلة المولية في هذه العملية، لذا تنفذ عملية فصل الهيدروكربون عن مادة الثيوفينيك بسهولة في غرفة التقطير¹³⁶.

ب. الألكلة-S

يمكن إجراء الألكلة في عنصر الكبريت أيضاً لتكوين ملح السلفونيوم. وتستخدم هذه الطريقة في إزالة الكبريت من مركبات ثيوفينيك الكبريت في ظل وجود رباعي فلورو بورات الفضة، يتفاعل الثيوفين مع أيونات الميثيل لصنع أملاح السلفونيوم لمثيل الكبريت، لذلك يعزل الملح ببساطة من الهيدروكربون من دون أي عملية تقطير¹³⁰.

7.13.1 إزالة الكبريت بالأحياء الدقيقة

في هذه العملية تُستخدم الكائنات الحية الدقيقة لإزالة الكبريت Microbe desulfurization (BES) من النفط. ويحدث ذلك الإجراء تحت ضغط ودرجة حرارة منخفضة. وتعد هذه الطريقة رخيصة مقارنة مع طريقة أخرى لإزالة الكبريت¹³². لكن الكائنات الحية الدقيقة حساسة للغاية، ويصعب التعامل معها واستخدامها في المصفاة ويتطلب تخزينها مكاناً صحياً. إذ ستقوم الميكروبات بعمليات ايض لمركبات الكبريت في المواد الخام عن طريق تفكك روابط C-S بالاختزال أو تفكك روابط C-S بالأكسدة، أو تفكك رابطة C-C بالأكسدة¹¹⁹.

8.13.1 إزالة الكبريت بالأكسدة بالموجات الصوتية

تستخدم الموجات فوق الصوتية بشكل واسع لتعزيز التفاعلات الكيميائية أو لكسر الروابط الكيميائية، فضلاً عن كونها تعزز بشكل فعال عملية إزالة الكبريت من النفط، وعندما يتعرض زيت الوقود للإشعاع فوق الصوتي، تتفكك الهيدروكربونات العطرية إلى هيدروكربونات أليفاتية، وتنخفض اللزوجة. ومع ذلك، فإن نتائج الدراسات حول التغيرات في اللزوجة بواسطة التشعيع فوق الصوتي غير متسقة، بل إن بعض المؤلفين قد أبلغوا عن نتائج متناقضة¹³⁹.

وتستخدم تقنيتا الأكسدة والموجات فوق الصوتية معاً لإزالة الكبريت من الهيدروكربونات. إذ تعمل الطريقة بالنحو الآتي: يوضع خليط من المادة الأولية والمؤكسد والماء في المفاعل، لذا سيمر الخليط بطورين. أولهما، الطور القطبي ثم فيما بعد الطور غير القطبي. تتشكل الجذور الحرة أساساً في هذه الاطوار. وستؤكسد هذه الجذور الحرة مركبات الكبريت بسهولة لإنتاج السلفونات، تجمع هذه المركبات أثناء الطور القطبي، ويضاف مذيب إلى الخليط لاستخراج مركبات الكبريت¹⁴⁰.

14.1 الهدف من الدراسة

- 1) تحضير المركب النانوي MoO_3 بالطريقة الحرارية المائية (Hydrothermal method).
- 2) تحضير المركب النانوي TiO_2 بالطريقة الحرارية المائية (Hydrothermal method).
- 3) تحضير المتراكبات النانوية المتكونة من المركبات النانوية المحضرة بنسب مختلفة مع الالومينا النانوية Al_2O_3 التجارية بنسبة 50% بطريقة الموجات الصوتية (Ultrasonic method).
- 4) تشخيص TiO_2 و MoO_3 النانويين المحضرين بتقنيات FT-IR, XRD, DLS, Zeta.
- 5) تشخيص المتراكبات النانوية المحضرة بتقنيات FT-IR, SEM, EDX, DLS, Zeta.
- 6) دراسة مدى إزالة الكبريت من النفط المعالج عن طريق استخدام الممترات النانوية.
- 7) إعطاء الباحثين مجالات واسعة في مجال إزالة الكبريت من النفط الخام.

الفصل الثاني

الجزء العملي

2.1 المَوَادِّ الكِيمِيائِيَّةِ المُسْتخدَمَةِ

أغلب المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة متوافرة بدرجة نقاوة عالية استناداً إلى فحص لونها وشكلها الظاهري لذا تُستخدم بشكل مباشر ولا تُنقى بأي طريقة. مثلما موضحة في الجدول رقم (1.2).

جدول رقم (1.2) المواد الكيميائية المستعملة

No.	Chemicals	Company Supply	Purity
1.	Titanium isopropoxide (TTIP) $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Sigma- Aldrich UK	97%
2.	Sodium molybdate $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Merck, Germany	99.98%
3.	Absolute ethanol C_2H_5OH	Chem.lab, Belgium	99.9%
4.	hydrochloric acid HCl	Applichem USA	37%
5.	Hydrogen peroxide H_2O_2	Panreac applab. Spain	50%
6.	Formic acid CH_2O_2	Sigma- Aldrich UK	95%
7.	Nano-Alumina Al_2O_3	Sigma- Aldrich UK	99.98%
8.	Ascorbic acid $C_6H_8O_6$	Sigma- Aldrich UK	99%
9.	Sodium decyl sulfate (SDS) $NaC_{12}H_{25}SO_4$	Sigma- Aldrich UK	98.5%
10.	Prosses oil	Bazerkan field, Misan	--

2.2 الأجهزة المُستخدَمة

استخدمت أجهزة عدة في هذا المشروع لغرض التحضير والتشخيص والتطبيق لذا سوف تدرج في الجدول (2.2) فضلاً عن ذلك الشركات وأماكن الأجهزة.

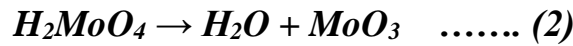
جدول (2.2) الأجهزة المستخدمة.

No.	Instrument	Company	Place
1.	Steeliness steel Teflon tube autoclave(100ml)	TOPT-HP100 TOPTION UK	Misan University college of science
2.	Hotplate Magnetic Stirrer	Korea medilab	Misan University college of science
3.	Centrifuge	Hettich-D-78532 Germany	Misan University college of science
4.	Oven DZ-2BC	Tianjin City Taisite Instrument CO., Ltd.	Misan University college of science
5.	Bath sonicator, WHC-A10H	Daihan Scientific China	Misan University college of science
6.	Furnace	LAC ASIA LTD. EU.	Misan University college of science
7.	X-ray diffraction (XRD), LabX-XRD- 6000	Shimadzu Japan	Science &Technology Ministry/ Polymers Dep.
8.	Zeta potential analyzer, Zeta Plus	Horiba Japan	Tehran University
9.	Scanning electronic microscope (SEM)	Horiba Japan	Tehran University
10.	Dynamic light scattering (DLS)	Horiba Japan	Tehran University
11.	FT-IR spectrophotometer, FTIR-8400S	Shimadzu Japan	Misan University Science college
12.	X-ray fluorescence Sulfur in oil analyzer SLFA-6100	Horiba Japan	Misan Oil training institute

3.2 تَحْضِيرُ جُسَيْمَاتِ MoO_3 النَّانَوِيَّةِ

حُضِرَت جُسَيْمَاتِ MoO_3 النَّانَوِيَّةِ بِاسْتِخْدَامِ الطَّرِيقَةِ الْحَرَارِيَّةِ الْمَائِيَّةِ (Hydrothermal) عَلَى النِّحْوِ الْآتِي ذَكَرَهُ¹⁴¹:

1. إِذَابَةُ (0.2419 غَم) مِنْ مَوْلِيْبِدَاتِ الصُّوْدِيَوْمِ ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) فِي 30 مِلْ مِنَ الْمَاءِ الْمَقْطَرِ اللَّأَيُونِي.
 2. يُضَافُ 7 مِلْ مِنْ مَحْلُولِ حَامِضِ الْهَيْدُرُوكْلُورِيكِ بِتَرْكِيْزِ 0.5 مَوْلَارِي عَلَى شَكْلِ قَطْرَاتٍ إِلَى الْمَحْلُولِ مَعَ التَّحْرِيكِ الْمَسْتَمِرِّ لِمُدَّةِ 15 دَقِيقَةٍ.
 3. يُضَافُ 10 مِلْ مِنْ مَحْلُولِ حَمِضِ الْأَسْكَورْبِيكِ بِتَرْكِيْزِ 0.2 مَوْلَارِي مَعَ اسْتِمْرَارِ التَّحْرِيكِ لِمُدَّةِ 10 دَقَائِقٍ.
 4. نَقْلُ الْمَحْلُولِ الْأَخْضَرَ الْغَامِقِ إِلَى الْأَوْتُوكْلَافِ غَيْرِ الْقَابِلِ لِلصَّدَأِ الْمَبْطُنِ بِالتَّقْلُونِ (سَعَةٌ 100 مِل).
 5. وُضِعَ الْاَوْتُوكْلَافُ فِي فَرْنٍ عِنْدَ 180 °م لِمُدَّةِ 6 سَاعَاتٍ.
 6. بَعْدَ ذَلِكَ يَبْرُدُ بِدَرَجَةِ حَرَارَةِ الْغُرْفَةِ وَيَفْصَلُ الرَّاسِبُ عَنِ الرَّاشِحِ بِاسْتِخْدَامِ جِهَازِ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ.
 7. يَغْسَلُ النَّاتِجُ بِمَحْلُولِ الْاَيْثَانُولِ (50%) لِمَرَاتٍ عَدَّةٍ وَيَجْفَفُ بِدَرَجَةِ حَرَارَةِ 60 °م لِمُدَّةِ 6 سَاعَاتٍ ثُمَّ يَحْفَظُ النَّاتِجَ الْأَسْوَدَ مِثْلَمَا بُيِّنَ فِي الشَّكْلِ (1.2) فِي مَجْفَفٍ طَوَالَ اللَّيْلِ.
- وَفِي أَدْنَاهُ الْمَعَادِلَاتُ الْكِيْمِيَائِيَّةُ لِتَحْضِيرِ MoO_3 .



شكّل (1.2) صُورَةٌ تُوَضِّحُ الشَّكْلَ النَّهَائِيَّ لِثَلَاثِي اوكْسِيدِ الْمَوْلِيْبِدِينِيَوْمِ الْمَحْضَرِ.

4.2 تَحْضِيرُ جُسَيْمَاتِ TiO_2 النَّنَوِيَّةِ

حُضِرَت جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بالطريقة الحرارية المائية أيضاً وبالآتي⁸⁴:

1. مزج 2.5 مل من الايثانول مع 3.5 مل من حامض الهيدروكلوريك المخفف.
2. يُضَاف (5 مل) من أيزو بروبوكسايد التيتانيوم بالتنقيط الى المحلول المذكور آنفاً مع التحريك المستمر الى ان يتكون محلول متجانس عديم اللون.
3. بعد ذلك يضاف 30 مل من محلول SDS (wt 1.0%) مع التحريك في درجة حرارة الغرفة لمدة 15 دقيقة.
4. ينقل الخليط إلى الأوتوكلاف المبطن بالتفلون ويوضع في فرن عند 120 °م لمدة 24 ساعة.
5. يبرد الاوتوكلاف في درجة حرارة الغرفة ويفصل الناتج بواسطة جهاز الطرد المركزي، ثم يغسل بمحلول الإيثانول (50%) .
6. يجفف في فرن عند 60 °م لمدة 24 ساعة، ثم يحفظ الناتج الأبيض مثلماً بُنِي في الشكل (2.2) في مجفف طوال الليل.



شكل (2.2) صورة توضح الناتج النهائي لثنائي اوكسيد التيتانيوم المحضر.

5.2 تَحْضِيرُ الْمُتْرَاكِبَاتِ النَّانَوِيَّةِ

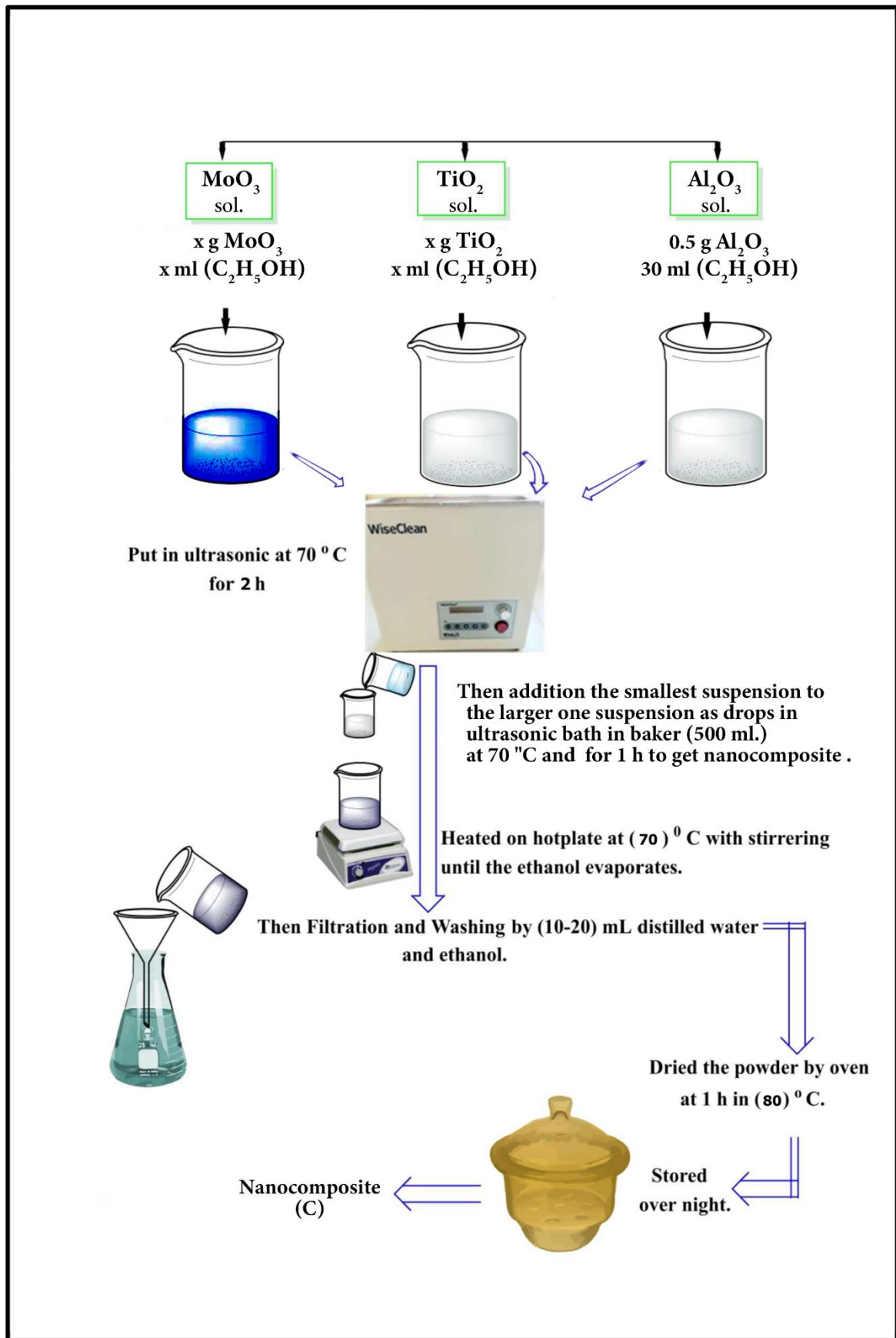
يتم تحضير المترابكات النانوية عن طريق استخدام الموجات فوق الصوتية للدمج بنسب (وزن/وزن) مثلما يُبين في الجدول (3.2) مع جعل الطور السائد من الالومينا ثابتاً بنسبة 50% في جميع المترابكات¹⁴¹، وبالنحو الآتي:

1. اذابة النسب المحددة من كل المسحوق النانوي في الايثانول ثم يوضع المحلول في جهاز الموجات فوق الصوتية (60 هيرتز) عند 70 °م لمدة ساعتين لغرض الحصول على محلول بشكل متجانس.
2. يضاف المحلول الأصغر حجماً إلى الأكبر حجماً على شكل قطرات مع استمرار امداد المحلول بالموجات فوق الصوتية عند 70 °م، ثم يترك الخليط الجديد الآن لمدة ساعة في جهاز الموجات فوق الصوتية.
3. يُنقل المحلول بعد ذلك إلى محرك مغناطيسي حتى يتبخّر الإيثانول عند 70 °م، ثم يُغسل المنتج بالإيثانول والماء، ويُجفف في فرن لمدة ساعة عند 80 °م.
4. يحفظ الناتج (المترابك النانوي الذي يرمز له C) في مجفف لمدة ليلة كاملة. مثلما يُبين ذلك شكل (3.2) فهو يوضح الخطوات بصورة عامة لتحضير المترابكات النانوية.

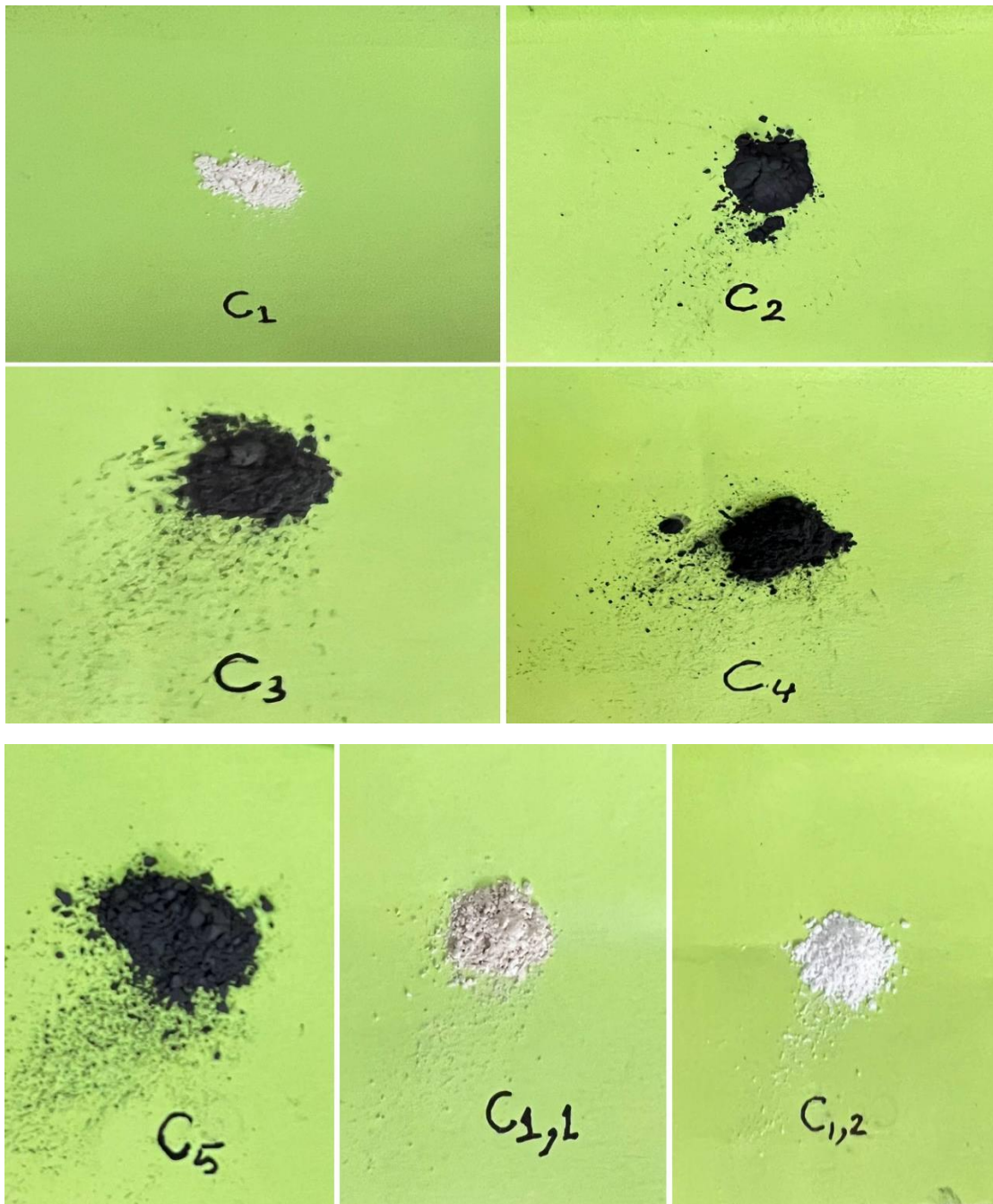
الجدول (3.2) يوضح النسب الوزنية لمكونات المترابكات النانوية

C _{NO.}	Al ₂ O ₃ wt. (g)	TiO ₂ wt.(g)	MoO ₃ wt.(g)
C ₁	0.5	0.5	0.0
C ₂	0.5	0.0	0.5
C ₃	0.5	0.35	0.15
C ₄	0.5	0.15	0.35
C ₅	0.5	0.25	0.25

5. تُقسم كمية المترابك النانوي الأول C₁ (50%TiO₂- 50%Al₂O₃) على قسمين أحدهما يحرق بدرجة 400 °م ويرمز له C_{1,1} بينما القسم الثاني يحرق عند 800 °م ويرمز له C_{1,2}. وستعرض المترابكات النانوية المحضرة في الشكل (4.2).



شكل (3.2) يوضح الخطوات بصورة عامة لتحضير المترابكات النانوية.



الشكل (4.2) صور النواتج النهائية للمتراكبات النانوية المحضرة.

6.2 إزالة الكبريت من النفط الخام

أستخدمت كل من ثلاثة نماذج نانوية محضرة (ثنائي أوكسيد التيتانيوم، ثلاثي أوكسيد الموليبيدينوم، المترابك النانوي C₅) لغرض معرفة مدى قدرتها على إزالة الكبريت من النفط ومقارنة النتائج فيما بينها بالآتي¹¹⁸:

1. تُحضر ثلاثة محاليل (S₁, S₂, S₃) من مزج 25 مل من النفط المعالج مع (2 مل) بيروكسيد الهيدروجين، (2 مل) حامض الفورميك مع (2 مل) ماء مقطر و (0.4 غم) من أحد المواد النانوية الثلاث المذكورة آنفاً. حيث ان S₁: يمثل المحلول الذي يضاف اليه S₂, TiO₂: يمثل المحلول الذي يضاف اليه MoO₃, S₃: يمثل المحلول الذي يضاف اليه المترابك C₅.
2. توضع المحاليل الثلاثة (S₁, S₂, S₃) في حمام مائي عند (500) دورة في الدقيقة وبدرجة (50) °م لمدة ساعة ونصف.
3. تبرد المحاليل بدرجة حرارة الغرفة، ثم تفصل عنها المادة النانوية باستخدام جهاز الطرد المركزي عن محلول النفط.
4. يقاس محتوى الكبريت للنماذج الثلاثة (S₁, S₂, S₃) مع قياس المحتوى الأصلي للكبريت في النموذج الأصلي S₀ (النفط المعالج) بواسطة جهاز X-ray fluorescence Sulfur in oil analyzer SLFA-6100 وهذا ما يوضحه الشكل (5.2) في أدناه.



شكل (5.2) صورة لجهاز قياس نسبة الكبريت في النفط X-ray fluorescence Sulfur in oil analyzer

SLFA-6100

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1.3 التَّشْخِصِ الطِّيفِيِّ لِلْجُسَيْمَاتِ النَّانَوِيَّةِ الْمُحَضَّرَةِ

شُخِّصَتِ الجُسَيْمَاتِ النَّانَوِيَّةِ المُحَضَّرَةِ عن طريق استخدام تقنيات عدة للتشخيص الطيفي وهي XRD, FT-IR, DLS, Zeta, SEM and EDX للجسيمات والمترابكات النانوية المحضرة

1.1.3 التَّشْخِصِ بِاسْتِخْدَامِ تَقْنِيَةِ حَيُودِ الْأَشْعَةِ السِّينِيَّةِ (XRD)

استخدم جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) من نوع (Shimadzu 6000) إذ تستعمل فيه حزمة أحادية اللون من طيف النحاس بطول موجي (0.15406 nm) وفرق جهد مقداره 40kv مع تيار (30mA) وسرعة مسح للعينة (0.02deg./s) وبمدى زاوي (2θ=20-80)، إذ تعد هذه التقنية من أهم التقنيات لتحديد التركيب البلوري للجزيئة. فالشكل (1.3) والشكل (2.3) يمثلان طيفي حيود الأشعة السينية للنموذجين النانويين الرئيسيين TiO₂ و MoO₃ على التوالي.

في الشكل (1.3) أظهر طيف الأشعة السينية تشكل الطور الرباعي (tetragonal phase) كما لمركب TiO₂ الذي يُبين في الشكل قمماً واضحة عند (101), (200), (105), (211), (204) ضمن المدى الزاوي (20-80) التي تتوافق مع القمم الكارت القياسي JCPDS لطيف طور Anatase (Card No. 21-1272) وهذا يطابق الدراسات السابقة⁸⁴.

بينما في الشكل (2.3) نتحصل قم واضحة لمركب α-MoO₃ النانوي (021) ضمن المدى الزاوي (20-80) التي تتوافق مع القمم في الطيف (JCPDS data file no. 05-0508)¹⁴². وكذلك قمماً لمركب MoO₂ عند (-211), (021), (002), (-231) والتي تتوافق مع الكارت القياسي JCPDS (Card No. 78-1073)²².

وعند حساب الحجم البلوري للجسيمات باستخدام علاقة (Debye-Scherrer)¹⁴¹.

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

حيث ان L : يمثل الحجم البلوري , K : ثابت شيرر قيمته 0.9 , λ : الطول الموجي لمصدر اشعاع الأشعة السينية, β : العرض الكلي عند منتصف القيمة الوسطى لارتفاع قمة الحيود (FWHM) Full Width at Half Maximum , θ : زاوية حيود الأشعة السينية بالمقياس الدائري.

وجد إنه قد كان بحدود 15.77 nm و 8.29 nm في المركبين TiO₂ و MoO₃ النانويين كليهما على التوالي وهذا ما يمكن ايضاحه في الجدولين الآتيين (1.3) و (2.3).

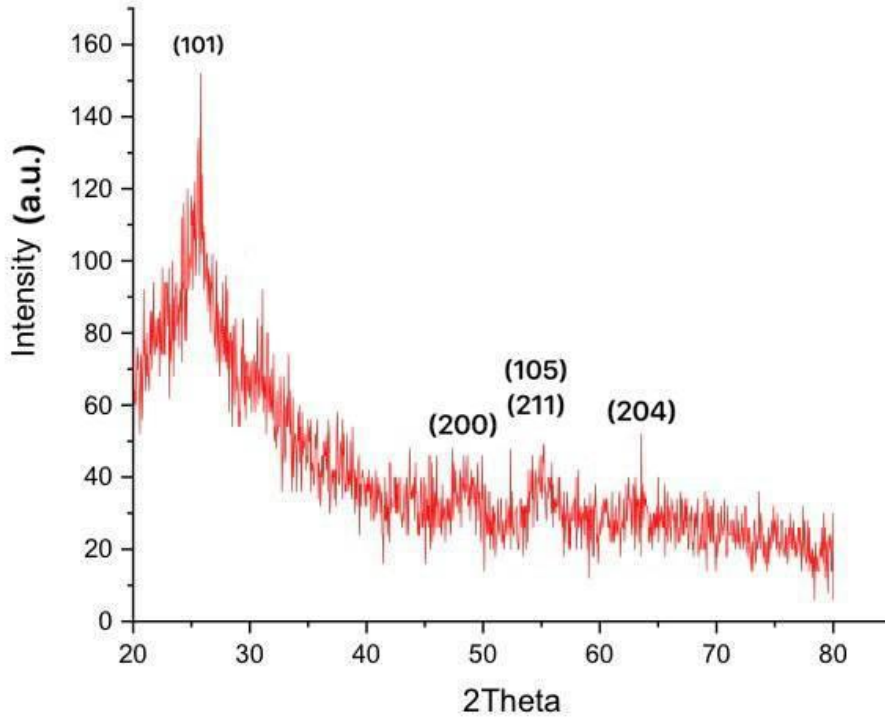
الجدول (1.3) قيم علاقة Debye-Scherrer لمركب TiO_2 النانوي.

2 thetas(2θ) (degree)	FWHM (β) (degree)	Theta (θ) (radians)	β (radians)	L (nm)	L _{average} (nm)
25.6499	1.3	0.22315	0.02267	6.388	15.77
31.1170	0.25	0.27072	0.00435	33.36	
55.0261	1.1	0.47872	0.01914	7.566	

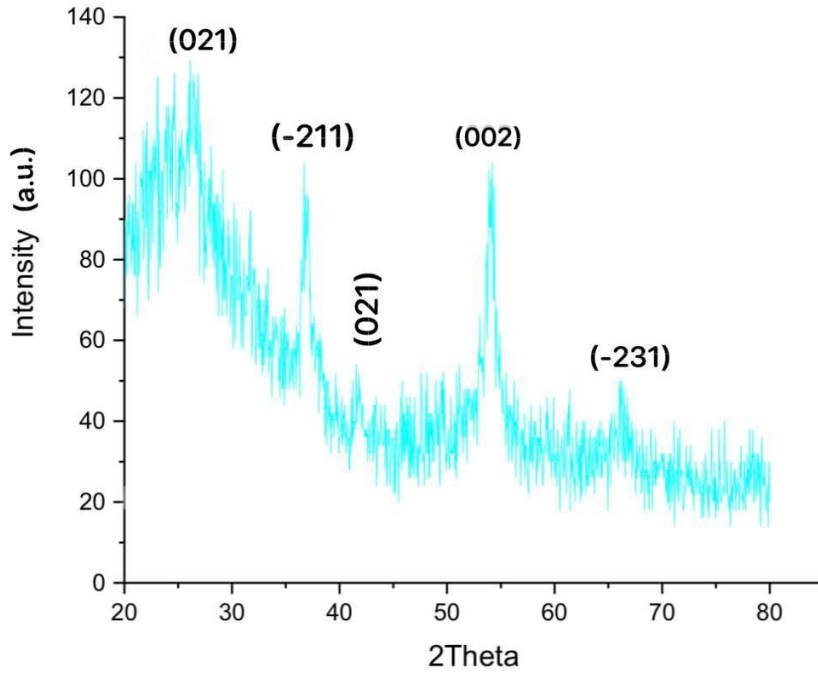
الجدول (2.3) قيم علاقة Debye-Scherrer لمركب MoO_3 النانوي.

2 thetas(2θ) (degree)	FWHM (β) (degree)	Theta (θ) (radians)	β (radians)	L (nm)	L _{average} (nm)
26.3487	1.4	0.22923	0.02436	5.61	8.29
36.8905	0.7713	0.32094	0.01342	10.18	
53.9786	0.8708	0.46961	0.01515	9.10	

● ملاحظة: $rad = (\pi/180) * degree$



شكل (1.3) طيف حيود الاشعة السينية لجسيمات TiO₂ النانوية المحضرة



شكل (2.3) طيف حيود الاشعة السينية لجسيمات MoO₃ النانوية المحضرة.

2.1.3 مَطِيَّافِيَّةُ الْأَشِعَّةِ تَحْتَ الْحَمْرَاءِ (FT - IR)

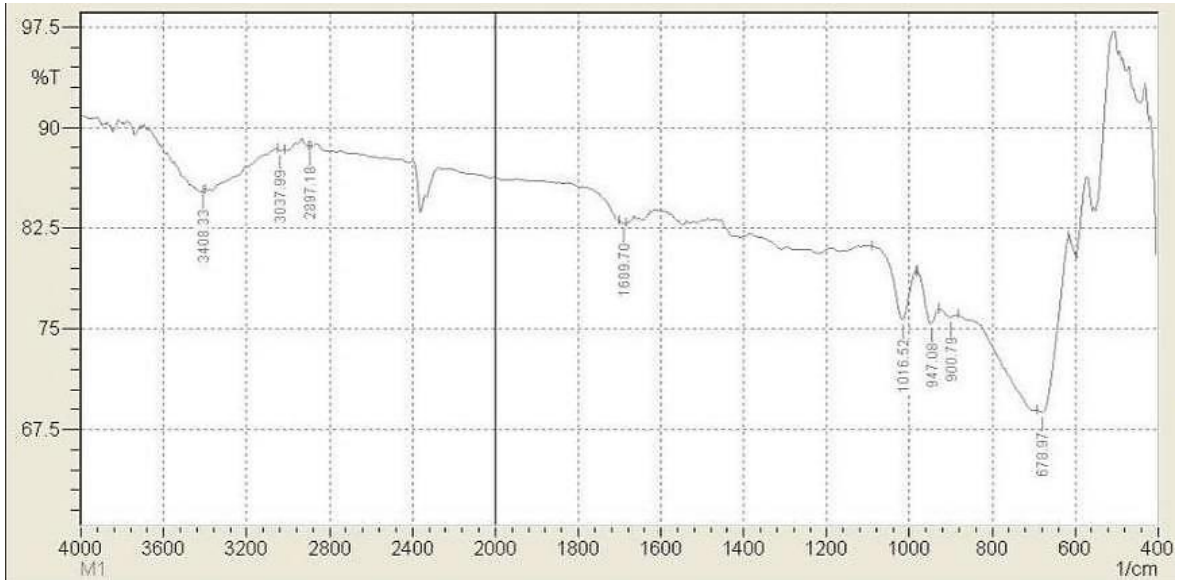
يمثل الشكل (3.3) أطياف الأشعة تحت الحمراء (Fourier-Transform (FT-IR) Infrared Spectroscopy لكل من الاكاسيد النانوية المحضرة (ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 وثلاثي أكسيد الموليبيدينوم MoO_3) والالومينا التجارية (أكسيد الألومنيوم Al_2O_3) كذلك لجميع المتراكبات النانوية المحضرة المبينة بنسبها في الجدول (3.2) وأيضا للنموذجين اللذين أدنا.

ويوضح الشكل (3.3) طيف TiO_2 النانوي المحضر ظهور الحزم عند 1529 cm^{-1} , 3373 cm^{-1} التي تعود الى الاهتزاز الاتساعي للأصرة O-H والانحناء الاهتزازي لمجموعة H-O-H والتي تعود الى جزيئات الماء الممتصة من قبل النموذج بينما الحزم الموجودة 678 cm^{-1} تمثل امتطاط الاصرة Ti-O اذ تعد هذه الحزمة مميزة لمركب TiO_2 فضلاً عن ذلك تلاحظ في الموقع 594 cm^{-1} حزمة تعود الى O-Ti-O نتيجة الانحناء الاهتزازي.



الشكل (3.3) طيف FT-IR للمركب TiO_2 النانوي

ويوضح الشكل (4.3) طيف MoO_3 النانوي المحضر فقد لوحظت فيه القمم المميزة عند ترددات معينة اذ تظهر القمم الثلاث القوية أحدهما بتردد 1016 cm^{-1} عائدة الى الاهتزاز الاتساعي للأصرة $Mo=O$ بينما في 947 cm^{-1} ظهور هذه الحزمة نتيجة الانحناء في $Mo-O-Mo$ بينما الامتصاص يكون عند 678 cm^{-1} الذي يعود الى الاصرة المفردة في المركب. مثلما بينا ذلك سابقا في المركب المذكور سبب ظهور الحزم عند 3429 cm^{-1} , 1653 cm^{-1} تعود الى الاهتزاز الاتساعي O-H والانحناء الاهتزازي لمجموعة H-O-H والتي تعود الى جزيئات الماء الممتصة من قبل النموذج¹⁴¹.



الشكل (4.3) طيف FT-IR للمركب MoO₃ النانوي

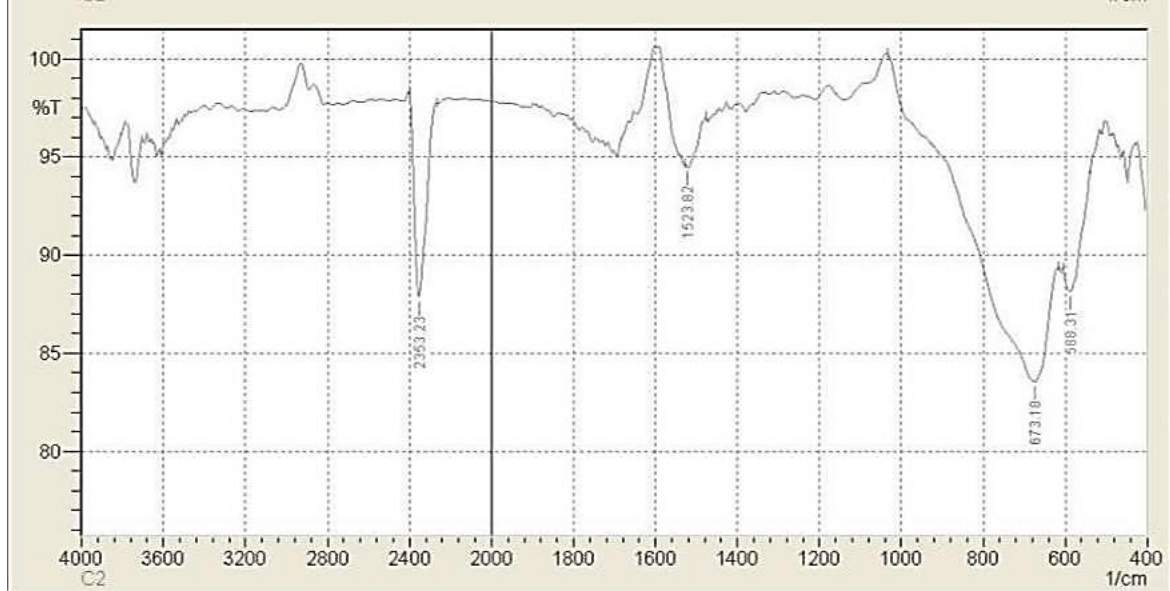
الشكل (5.3) يمثل الطيف الخاص للمترابك النانوي C₁ المتكون من 50% الومينا و50% TiO₂ ويلاحظ فيه ظهور القمة في 3419 cm⁻¹ نتيجة الاهتزاز الاتساعي للأصرة OH- الموجودة على سطح الأكاسيد. فقد تتداخل قمم اهتزاز أواصر Al₂O₃ مع قمم اهتزاز TiO₂ (678- 594)cm⁻¹ وتتحول إلى عدد موجي أعلى.⁶⁷



الشكل (5.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي C₁

أما الشكل (6.3) فهو يمثل الطيف الخاص للمترابك النانوي C₂ المتكون من 50% الومينا و50% MoO₃ ويلاحظ فيه ظهور الحزمة العريضة تقريباً في 3600 cm⁻¹ التي تعود الى الاهتزاز

الاتساعي لمجموعة OH- الموجودة على سطح الأكاسيد. فقد تتداخل قمم Al_2O_3 مع قمم اهتزاز MoO_3 ($578-941$) cm^{-1} وتتحول إلى عدد موجي اعلى.¹⁴³



الشكل (6.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي C₂

ويمثل الشكل (7.3) يمثل طيف المترابك النانوي C₃ المتكون من 50% الومينا، 35% TiO_2 و 15% MoO_3 تلاحظ فيه حزمة عريضة في الموقع 678 cm^{-1} التي تعود الى تداخل القمم الخاصة بكل أوكسيد مشارك في هذا المترابك، اذ يمثل هذا الرقم موقع الاصرة المفردة في الاكاسيد.



الشكل (7.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي C₃

يُلاحظ في الشكل (8.3) الذي يمثل طيف المترابك النانوي C₄ المتكون من 50% الومينا، 15% TiO₂ و35% MoO₃ القمم التي يمكن تشخيصها بـ 663 cm⁻¹ و 690 cm⁻¹ التي تعود الى الاهتزاز الاتساعي للأصرة Ti-O والأصرة Mo-O بينما الموقع 561 cm⁻¹ فهو للأصرة Al-O.



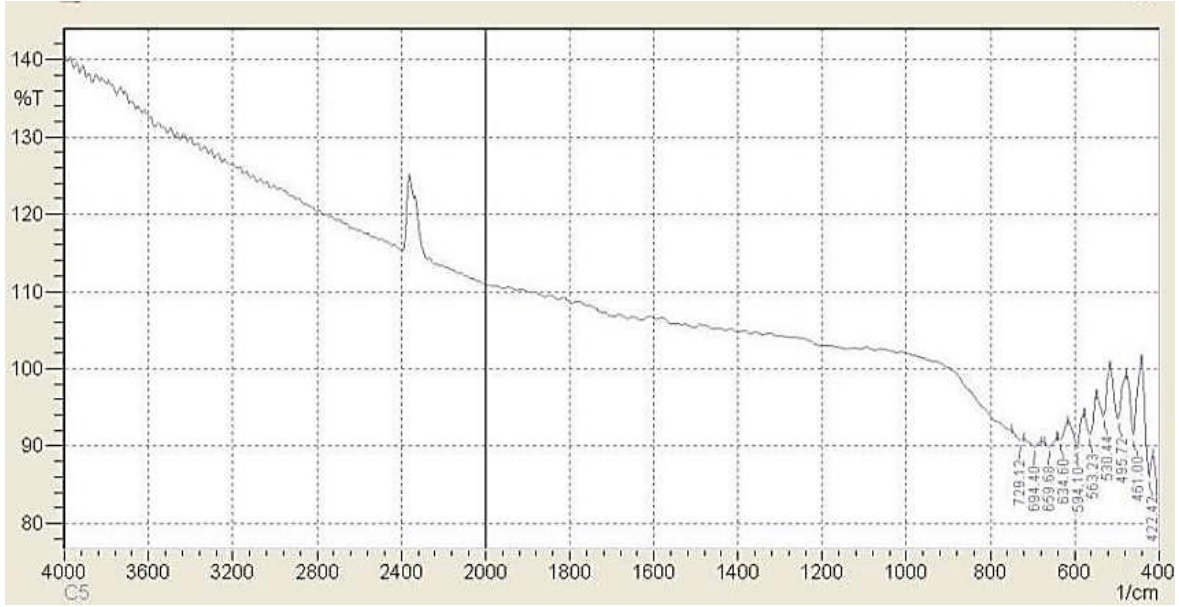
الشكل (8.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي C₄

أما الشكل (9.3) فهو يمثل طيف المترابك النانوي C₅ المتكون من 50% الومينا، 25% TiO₂ و25% MoO₃ للقمم التي يمكن تشخيصها بـ 671 cm⁻¹ و 696 cm⁻¹ والتي تعود الى الاهتزاز الاتساعي للأصرة Ti-O وللأصرة Mo-O بينما الموقع 580 cm⁻¹ فهو يعود للأصرة Al-O.⁷⁴

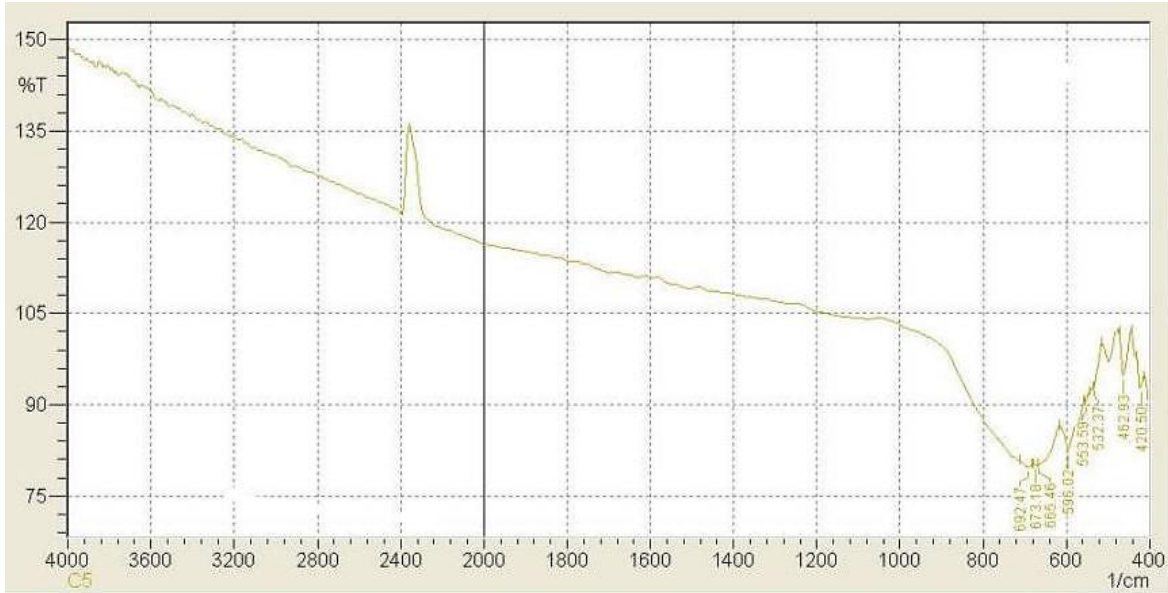


الشكل (9.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي C₅

بينما يمثل الشكل (10.3) طيفاً للمترابك $C_{1,1}$ وهو نموذج من C_1 الذي أُحرق بدرجة 400 م° . أما الشكل (11.3) فهو يمثل طيفاً للمترابك $C_{1,2}$ وهو نموذج من C_1 الذي أُحرق بدرجة 800 م° إذ يلحظ فيهما انزياح الاواصر المفردة للتيتانيوم نحو ترددات اقل بسبب ازدياد الحجم البلوري للمترابك النانوي ما يؤدي الى ازدياد طول الاواصر¹⁴⁴



الشكل (10.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي $C_{1,1}$



الشكل (11.3) طيف FT-IR للمترابك النانوي $C_{1,2}$

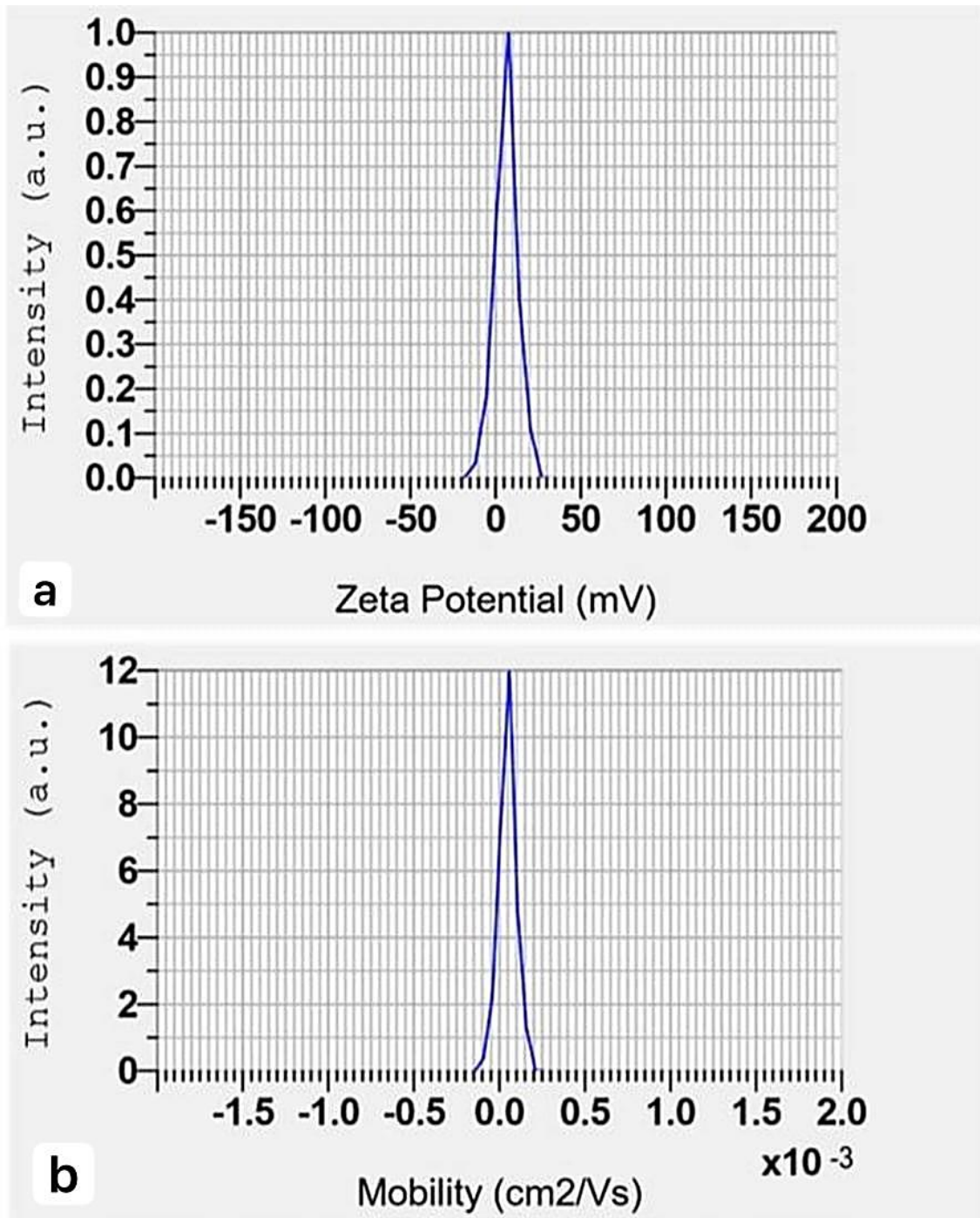
3.1.3 قياسات جهد زيتا

يعتبر جهد زيتا Zeta potential دالة على الشحنة السطحية للجسيم النانوي والذي يؤثر على تكتل المواد النانوية وامتصاص الأيونات على سطح المادة النانوية، والاصناف الممتزة على السطح والتركيب الكيميائي والمقاومة الايونية للمحلول المحيط¹⁴⁵. لذلك تُعرف الحركة الكهربائية للجسيم بأنها نسبة سرعة الانجراف إلى حجم المجال الكهربائي، اذ سيسرع الجسيم المشحون في السائل الذي يعمل عليه مجال كهربائي موحد، الى ان تصل إلى سرعة انجراف ثابتة وفقاً للمعادلة الفيزيائية الاتية $(\mu = V_d / E)$ ، اذ ان V_d : هي سرعة الانجراف وحداتها (m / s) ، أما E : هي مقدار المجال الكهربائي المطبق ووحداتها هي (V/m) ، μ : هي mobility حركة الجسيم ووحداتها هي $(cm^2/(V \cdot s))$ ¹⁴⁶.

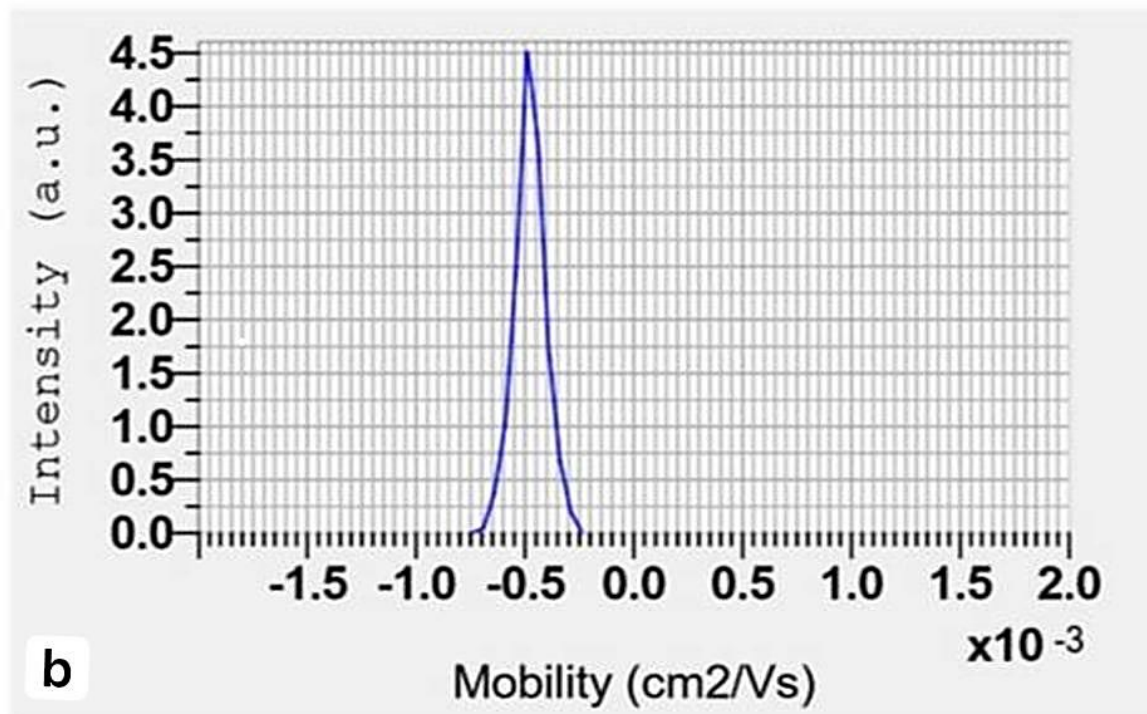
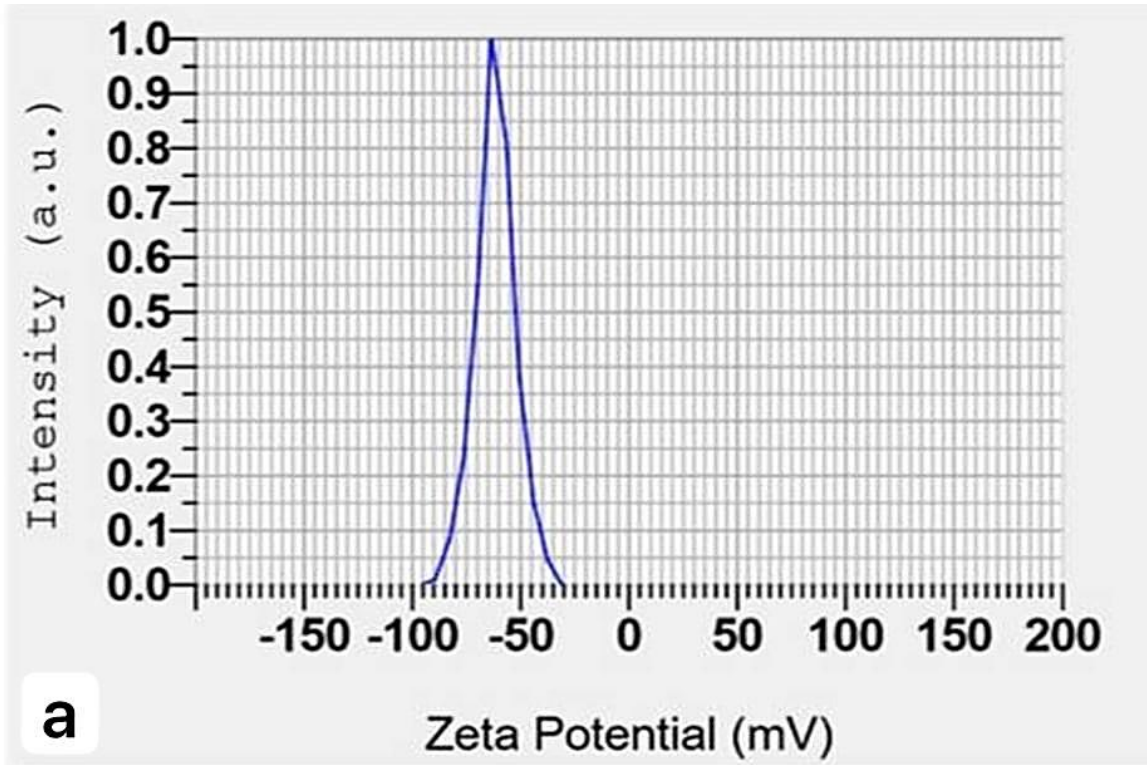
وقد قيست Zeta potential و mobility اذ أظهرت طريقة تشتت الضوء كهربائياً electrophoresis light scattering (ELS) القيم الموضحة في الجدول (3.3) المذكور ادناه وتؤكد الاشكال من (12.3) الى (20.3) لكل من TiO_2 و MoO_3 وللمتراكبات النانوية السبعة التي عرفت نسبها النانوية وأشير لها سابقاً، اذ لُحظ هناك تغير في الجهد و mobility (حركية الجسيمات) الجسيم النانوي قياساً بنسب كميات المواد النانوية الداخلة في تركيب المتراكب النانوي¹⁴⁵.

جدول (3.3) قيم كل من Zeta potential و mobility

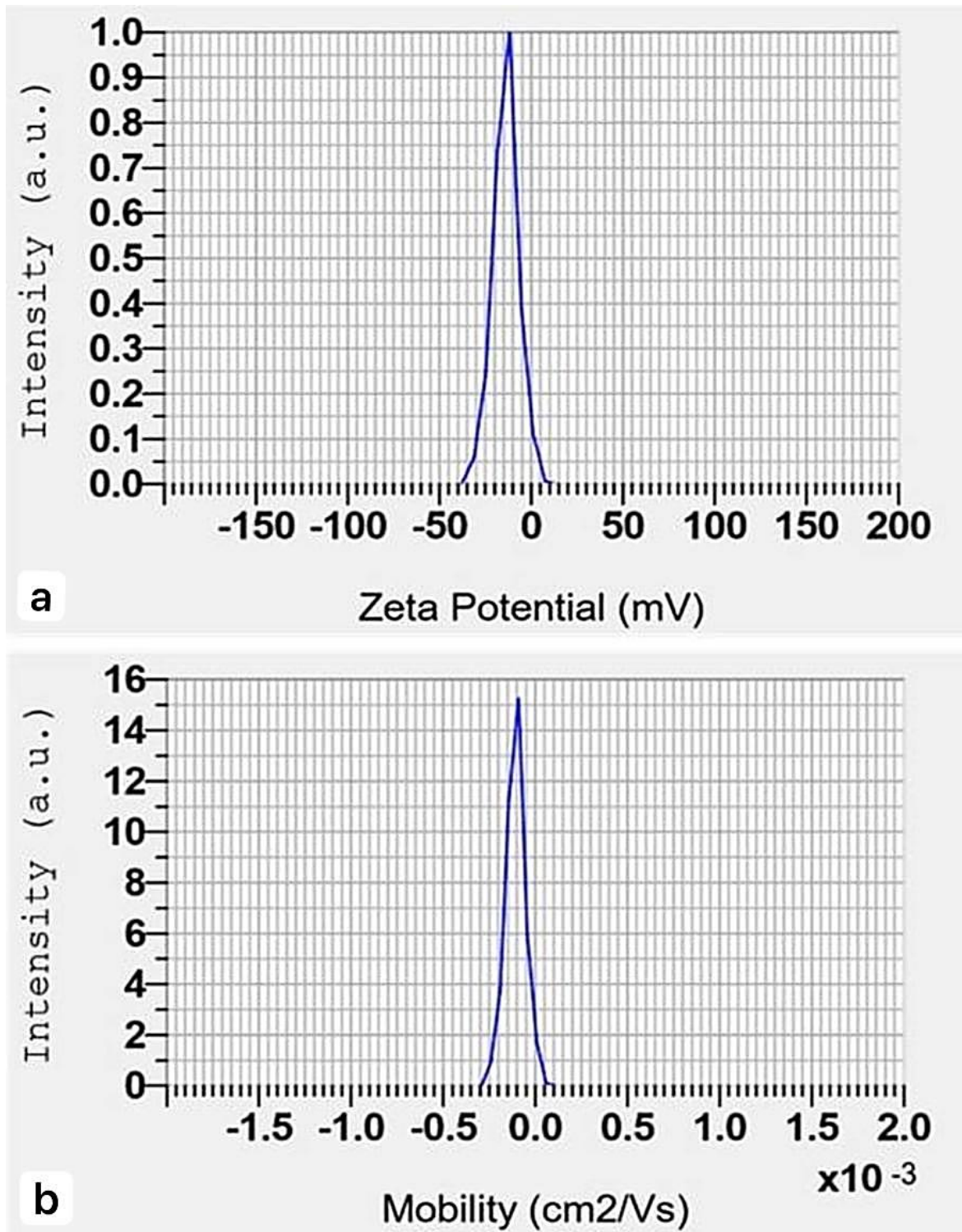
Comp.	Zeta potential(mV)	Mobility (cm ² /V. s)	Charge
TiO ₂	+6.3	+0.000049	positive
MoO ₃	-61.6	-0.000476	negative
C ₁	-13.8	-0.000107	negative
C ₂	-56.4	-0.000436	negative
C ₃	-52.8	-0.000409	negative
C ₄	-55.9	-0.000433	negative
C ₅	-43.4	-0.000337	negative
C _{1,1}	-35.7	-0.000276	negative
C _{1,2}	-66.3	-0.000514	negative



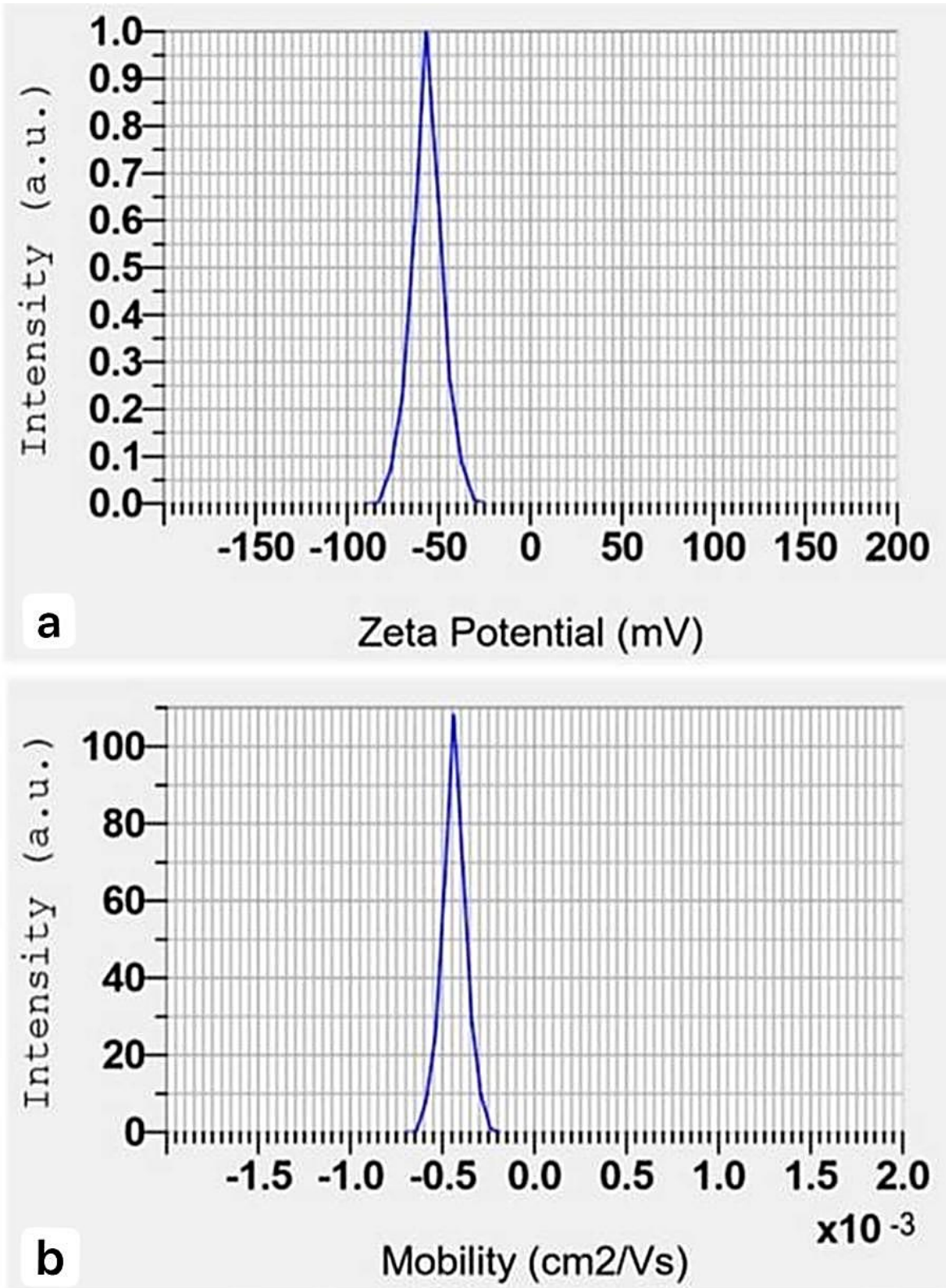
الشكل a,b (12.3) Zeta potential وmobility للمركب TiO₂ النانوي



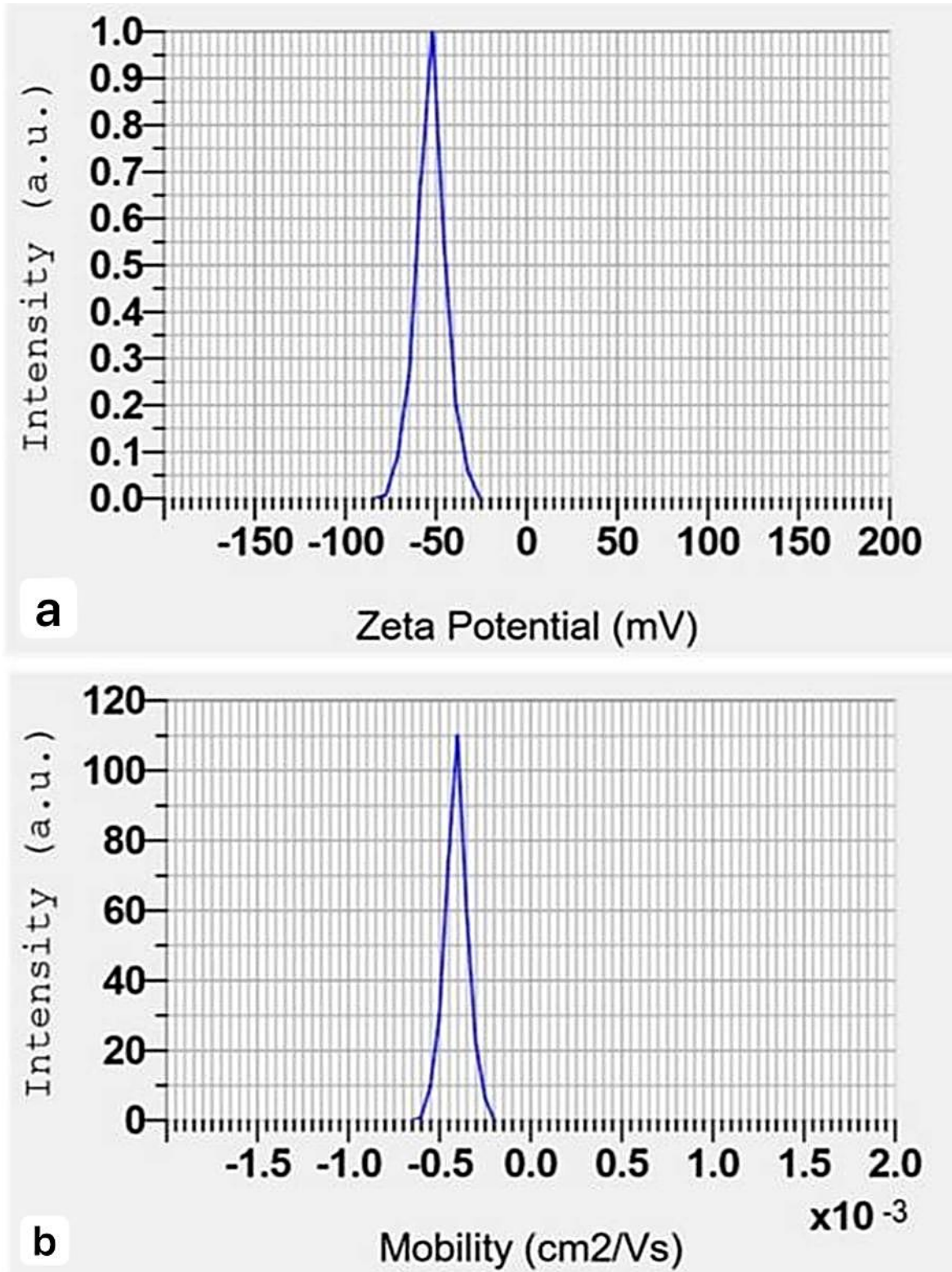
الشكل a,b (13.3) Zeta potential وmobility للمركب MoO₃ النانوي



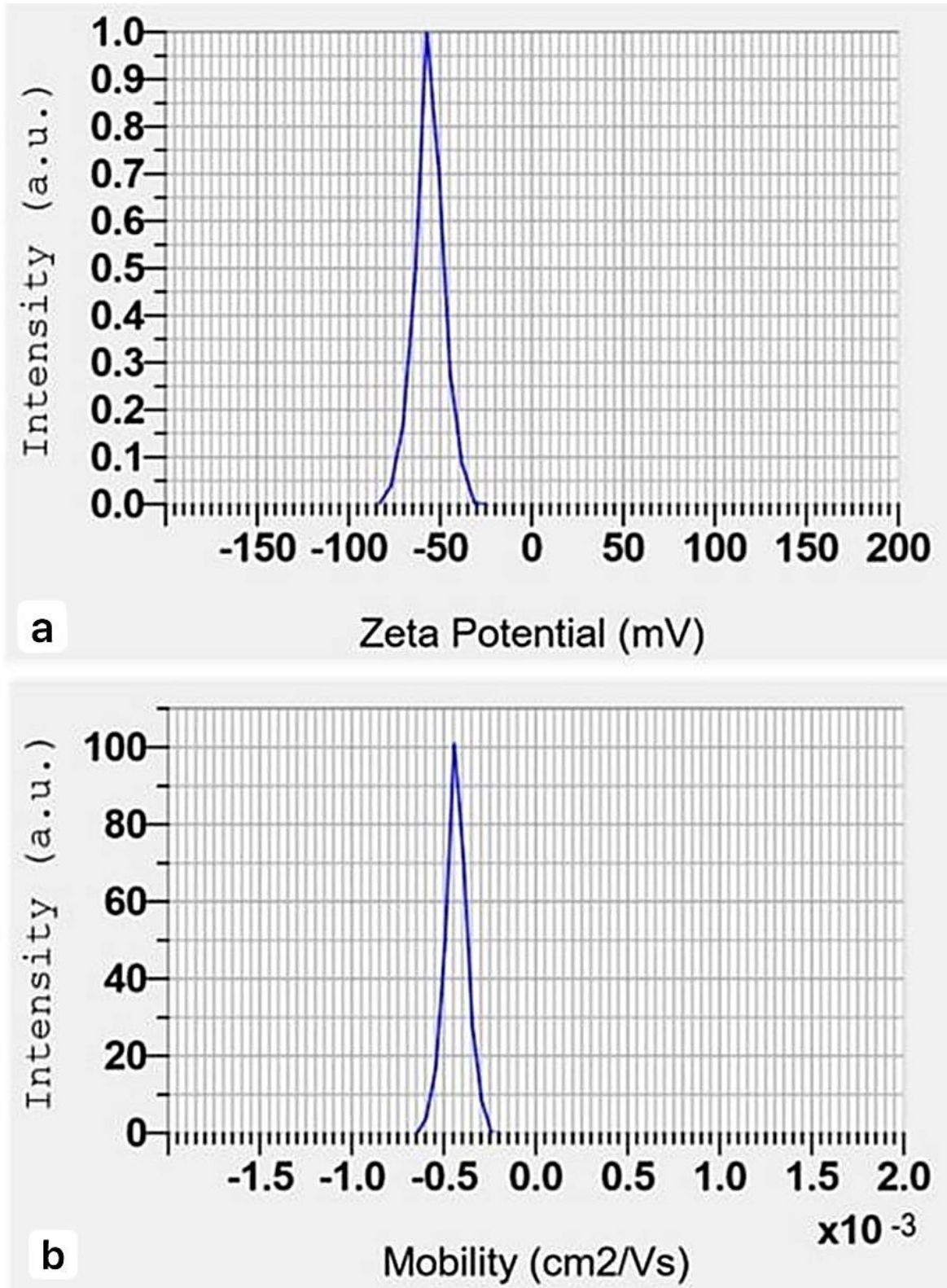
الشكل (14.3) a,b Zeta potential و mobility للمترابك النانوي C₁



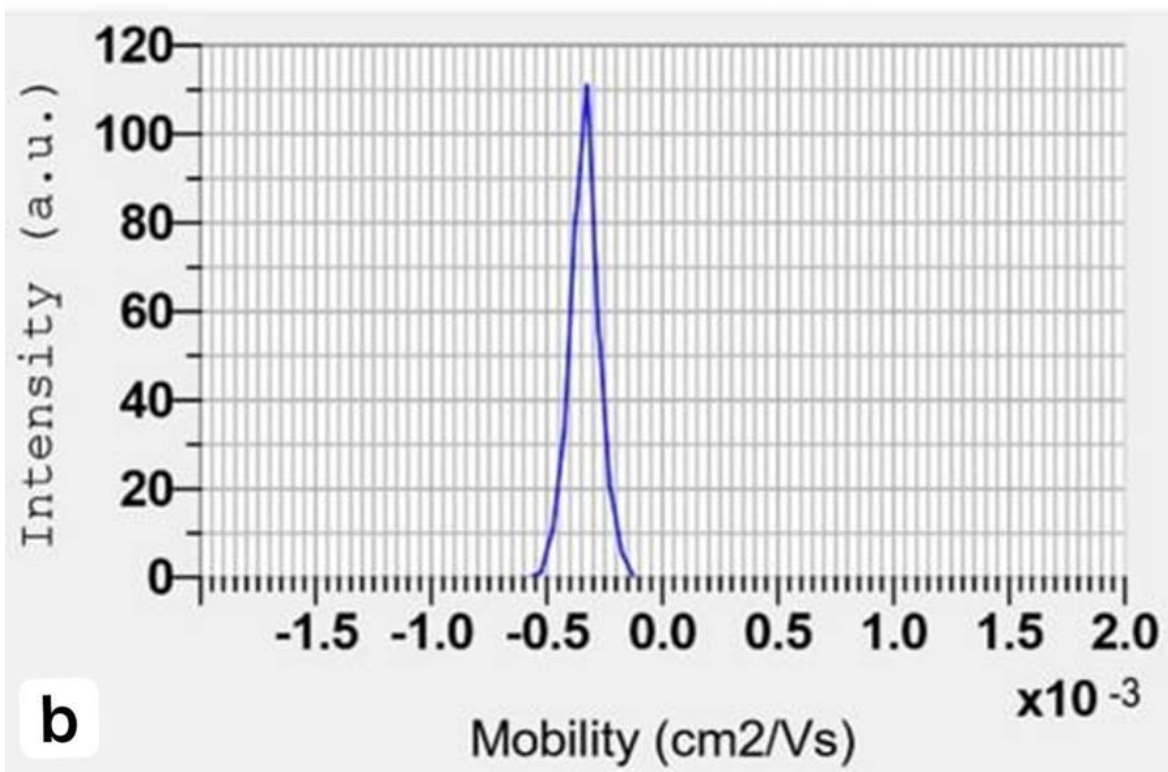
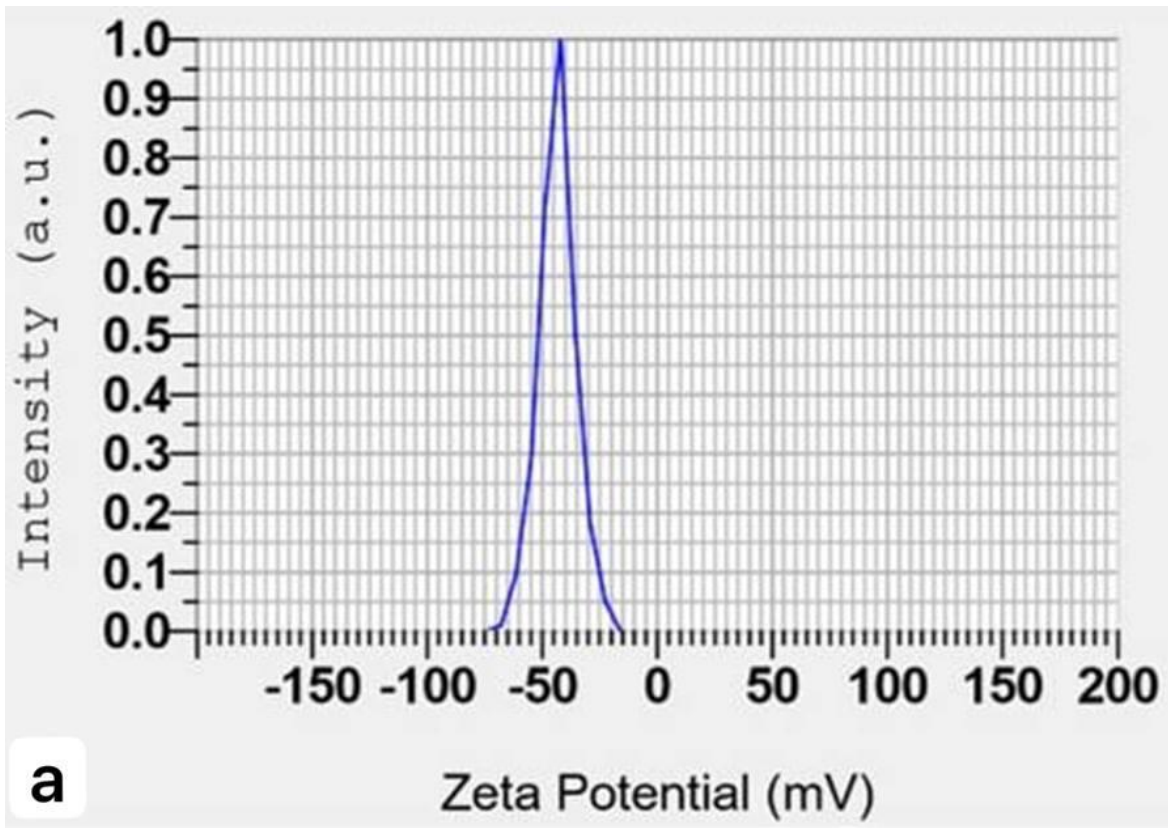
الشكل a,b (15.3) Zeta potential وmobility للمترابك النانوي C₂



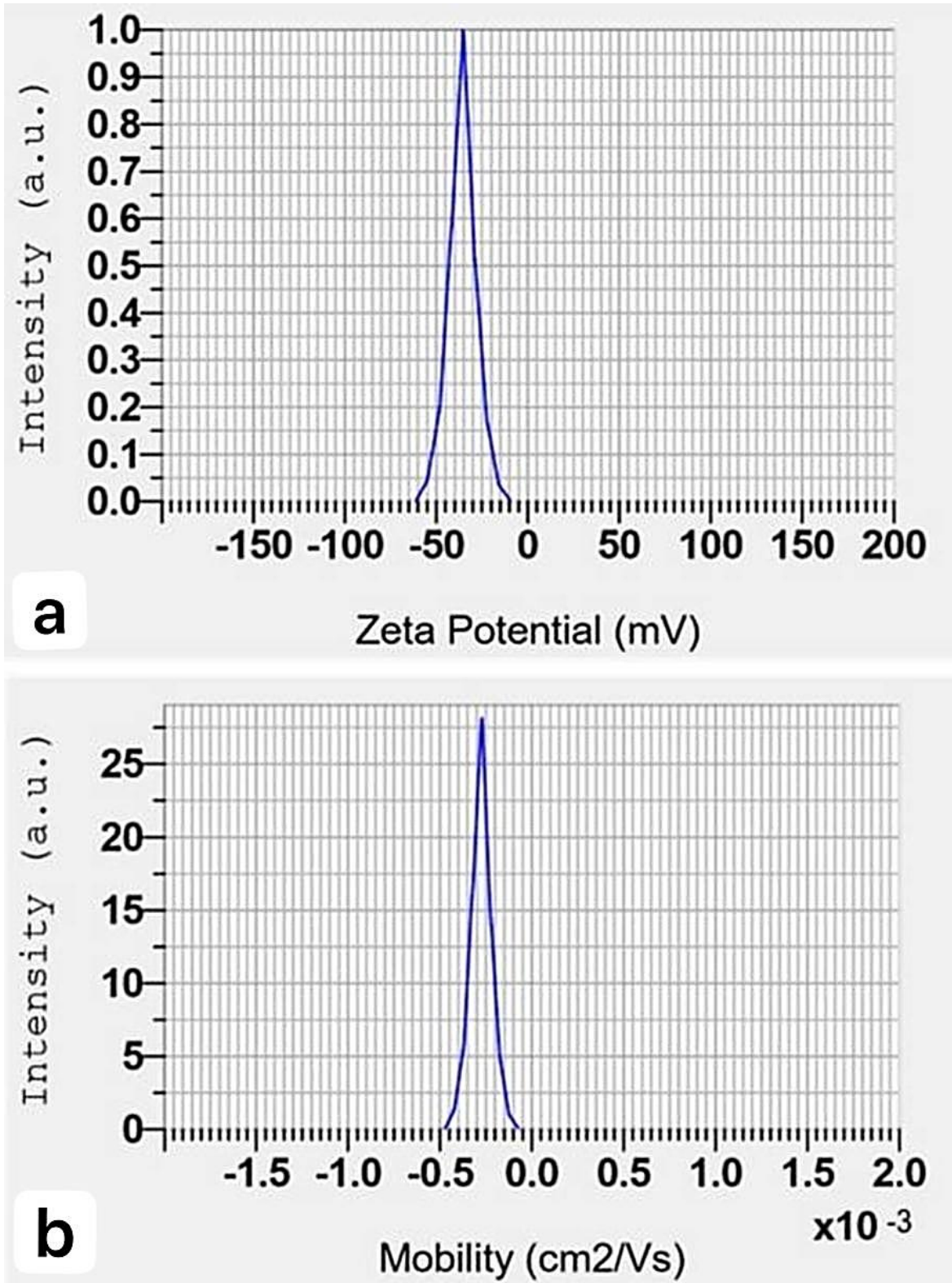
الشكل a,b (16.3) Zeta potential و mobility للمترابك النانوي C₃



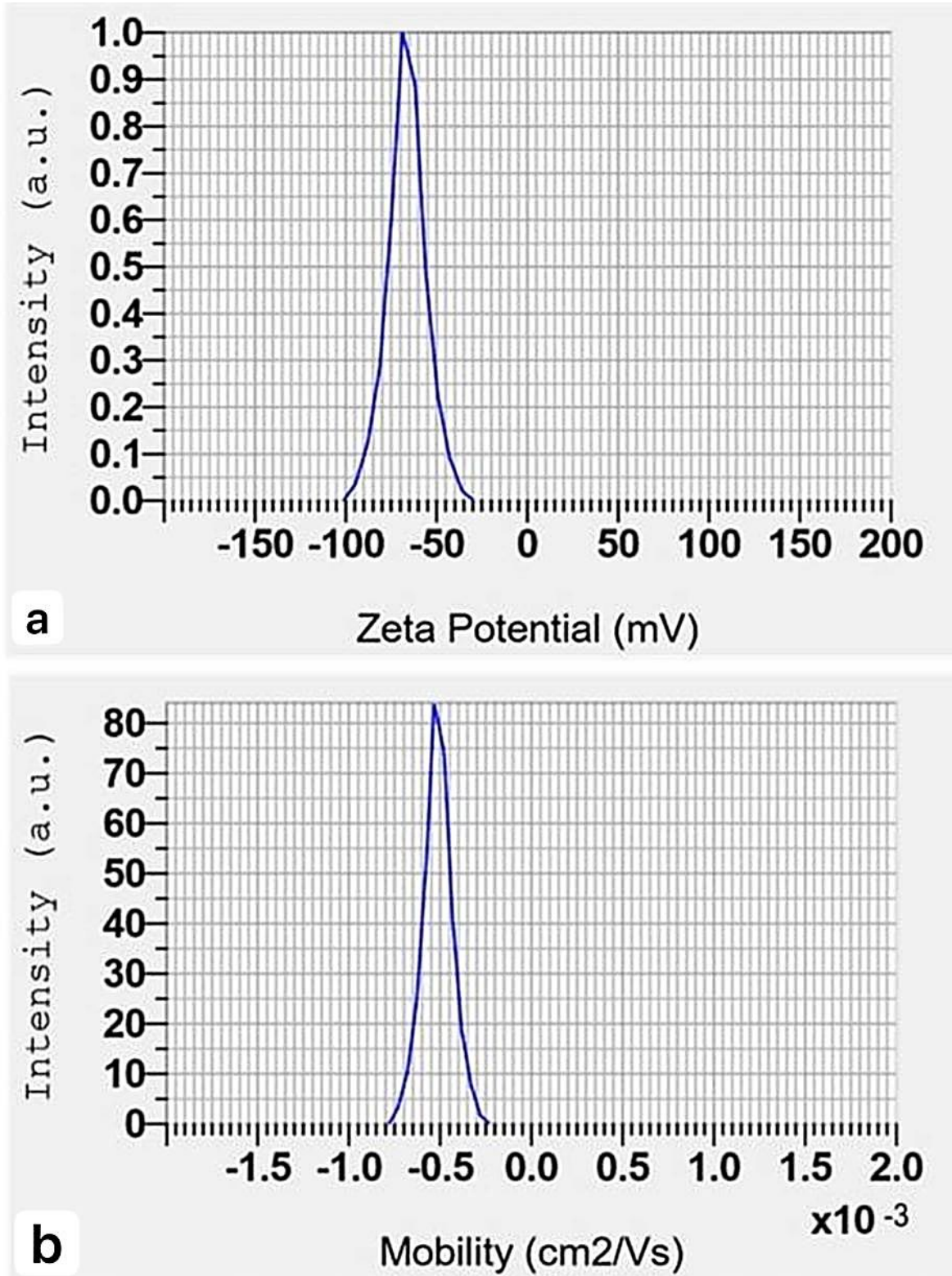
الشكل a,b (17.3) يوضح Zeta potential و mobility للمترابك النانوي C₄



الشكل (18.3) a,b Zeta potential وmobility للمتراكب النانوي C₅



الشكل a,b (19.3) Zeta potential وmobility للمترابك النانوي C_{1,1}



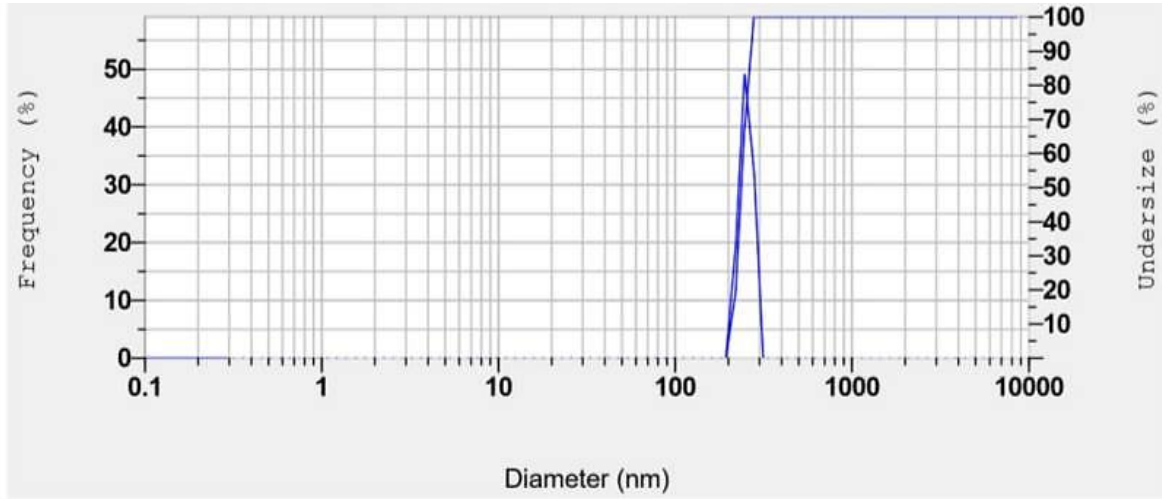
الشكل a,b (20.3) Zeta potential وmobility للمترابك النانوي C_{1,2}

4.1.3 تَقْنِيَّةُ التَّشْتُّتِ الضَّوئِيِّ الدِّيْنَامِيكِيِّ (DLS)

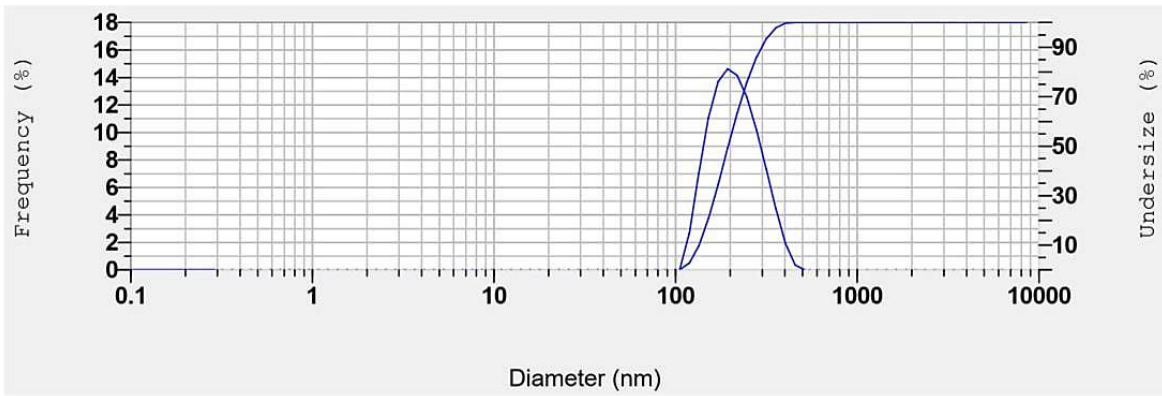
التشتت الضوئي الديناميكي Dynamic light scattering (DLS) تقنية تحليلية مستخدمة لحساب القطر الهيدروديناميكي وتوزيع لمعلقات الجسيمات النانوية استناداً الى الحركات البراونية التي تظهرها الجسيمات أي نتيجة الاصطدام المستحث حرارياً بين الجزيئات وجزيئات المذيب. وعندما يتم تشعيع الجسيمات الغروية المشتتة في وسط سائل بواسطة مصدر ليزري، ستُلاحظ التغيرات في شدة الضوء المنتشر بوصفه دالة على الوقت اعتماداً على حجم الجسيمات، او بعبارة أخرى تعتمد على معامل الانتشار. وتحرك الجسيمات الأكبر ببطء، ما يؤدي إلى تغييرات في شدة تشتت الضوء في نطاق زمني أكبر بينما تتحرك الجسيمات الصغيرة بسرعة، فتحدث تغييرات مفاجئة في شدة تشتت الضوء.¹⁴⁷ وتُلاحظ قيم متوسط القطر الهيدروديناميكي Z-Average الذي حُساب بواسطة DLS ومؤشر التشتت المتعدد (PDI) polydispersity index مثلما يُبين في الجدول (4.3) المذكور أدناه وتؤكد لها الأشكال من (21.3) الى (29.3) لكل من TiO_2 و MoO_3 وللمتراكبات النانوية السبعة التي عُرفت نسبها النانوية سابقاً. إذ لُحظت زيادة في الحجم بشكل كبير في العينين ($C_{1,1}$ و $C_{1,2}$) الناتجتين من حرق عينة C_1 ويرجع سبب ذلك الى زيادة الحجم البلوري لمركب TiO_2 ¹⁴⁴.

الجدول (4.3) يوضح قيم Z-Average و PDI

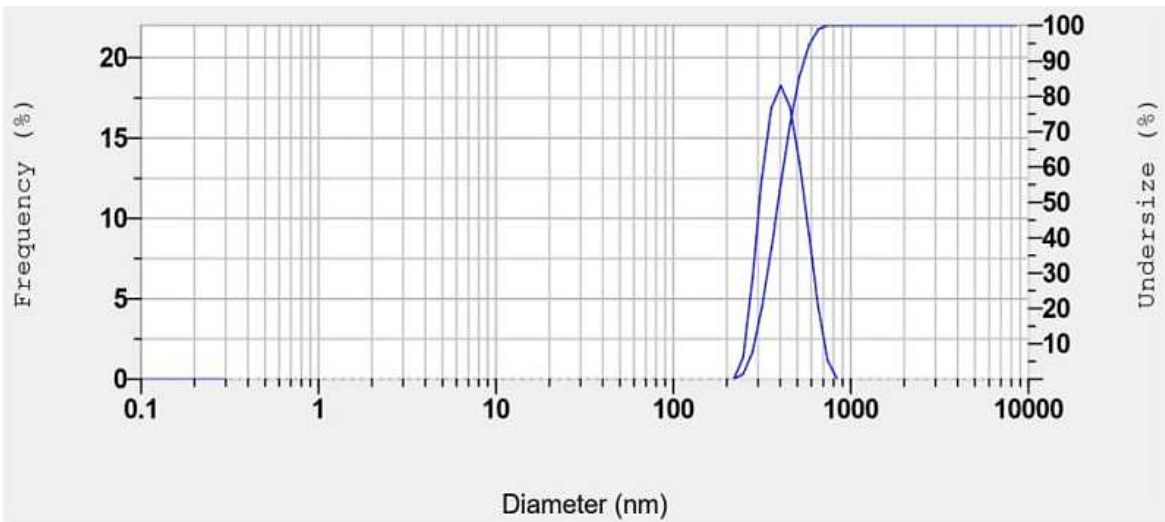
Comp.	Z-Average(nm)	PDI	Mean (nm)	S.D (nm)
TiO_2	--	--	237	20.1
MoO_3	490.0	0.301	206.7	63.2
C_1	1291.4	0.867	403.5	98.5
C_2	712.5	0.408	268.6	72.4
C_3	637.5	0.468	272.6	75.8
C_4	988.2	0.572	206.9	47.6
C_5	306.3	0.513	239.1	60.9
$C_{1,1}$	7407.6	2.518	323.3	32.5
$C_{1,2}$	4734.3	2.00	243.5	26.2



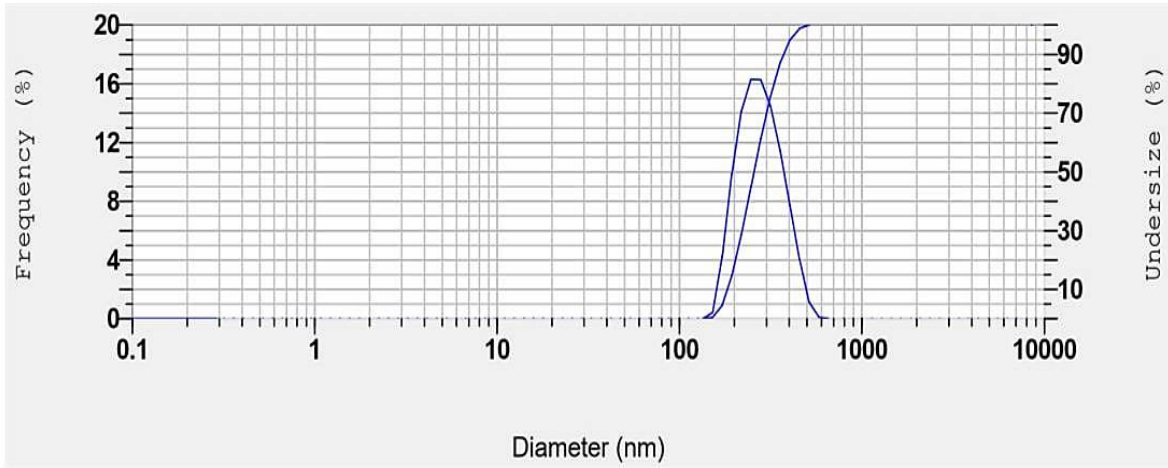
الشكل (21.3) منحنى توزيع حجم جسيمات TiO₂ النانوية



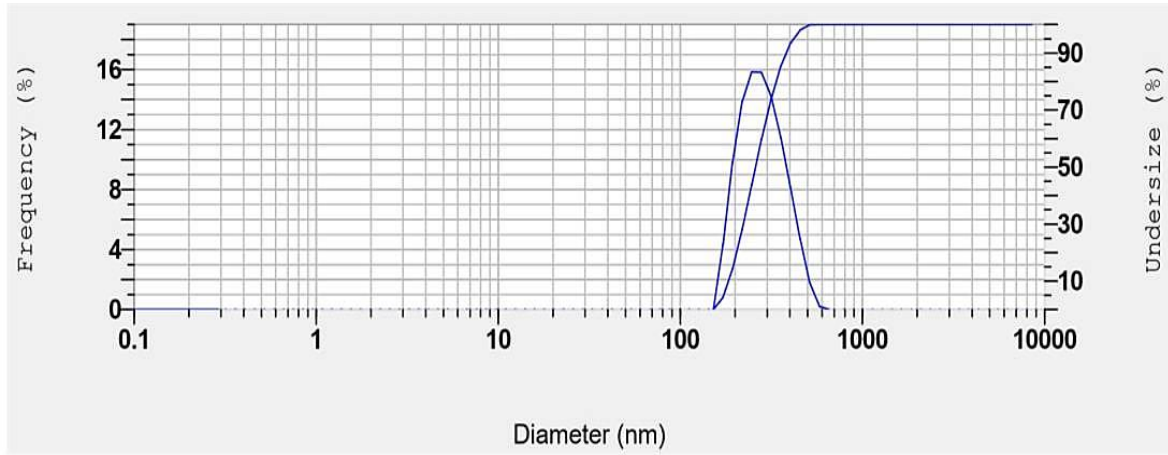
الشكل (22.3) منحنى توزيع حجم جسيمات MoO₃ النانوية



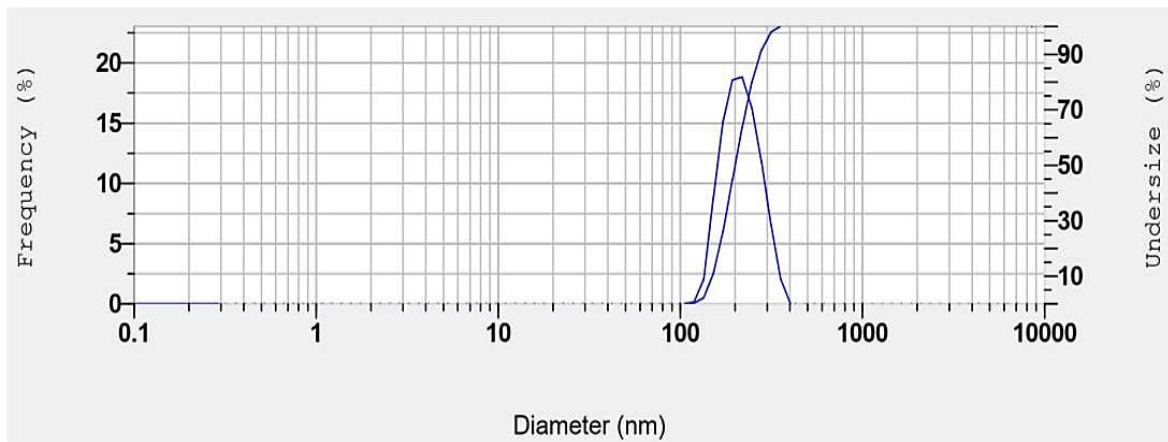
الشكل (23.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C₁ النانوي



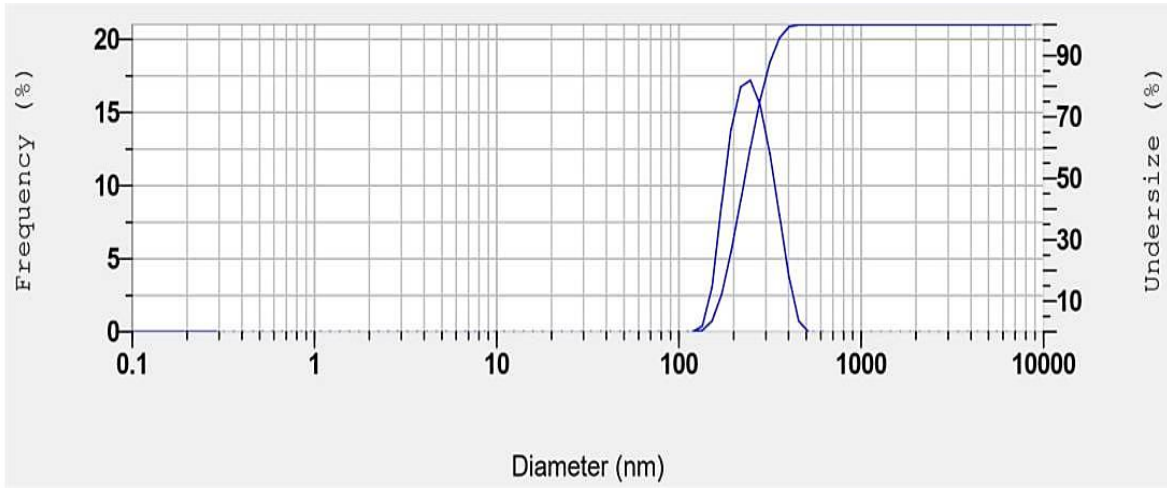
الشكل (24.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C_2 النانوي



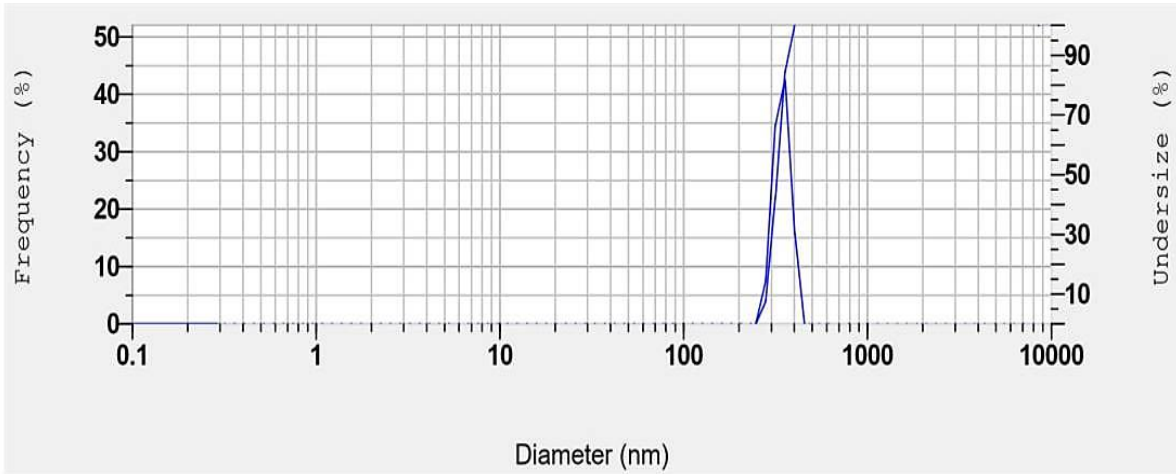
الشكل (25.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C_3 النانوي



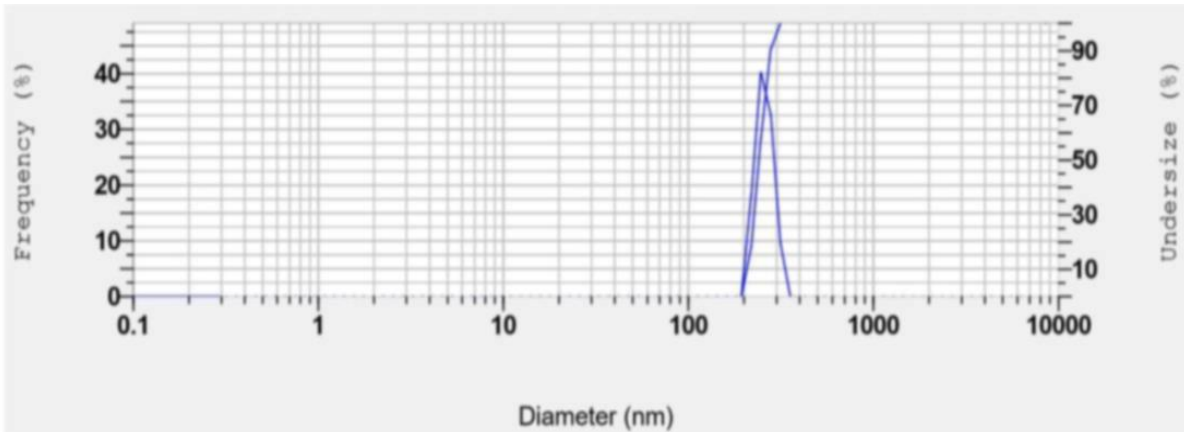
الشكل (26.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C_4 النانوي



الشكل (27.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C₅ النانوي



الشكل (28.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C_{1,1} النانوي



الشكل (29.3) منحنى توزيع حجم جسيمات المترابك C_{1,2} النانوي

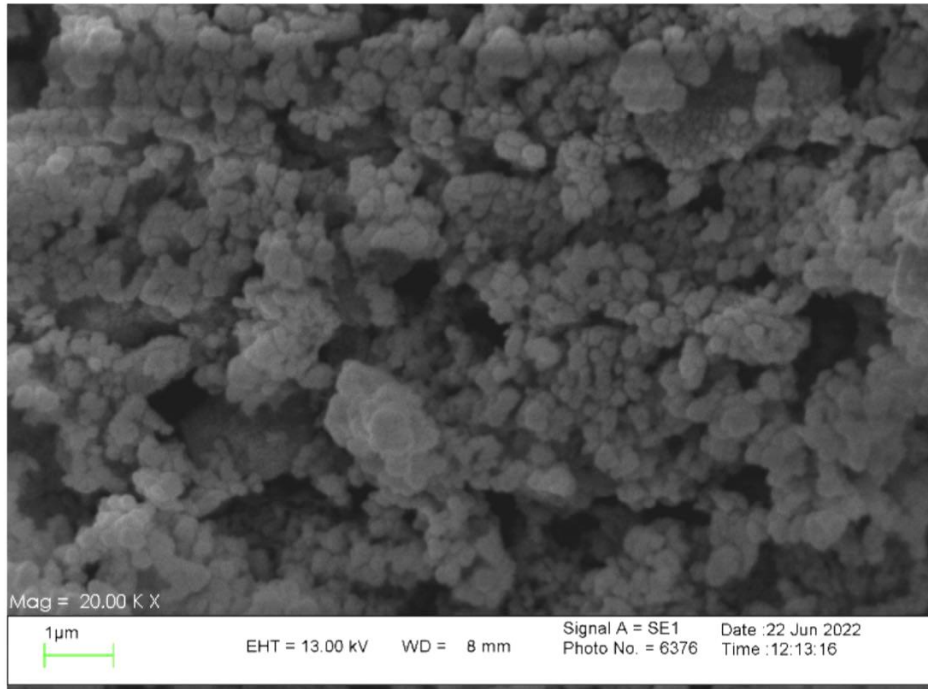
5.1.3 تَحْلِيلُ مَطْيَافِيَّةِ SEM وَجِهَازِ EDX الْمُلْحَقُ بِهِ

تعد تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) من Scanning Electron Microscope (SEM) التقنيات المهمة في فحص التشكل السطحي للعينات المدروسة. إذ تمثل الأشكال (30.3) الى (36.3) صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لكل من TiO_2 و MoO_3 وللمتراكبات النانوية الخمسة التي أُشير إلى تعريف نسبها النانوية لها سابقاً. إذ يُلاحظ في هذه الصور اعتماداً على استخدام برنامج (Image-J) ان المادة النانوية قد تمثلت بشكل جسيمات شبه كروية متجمعة، وتبين أن الحجم النانوي للمركب TiO_2 قد كان بحدود 34 نانوميتر والحجم النانوي للمركب MoO_3 بحدود 41 نانوميتر بينما المتراكبات الخمسة المحضرة ذات حجوم نانوية قد بُينت في الجدول رقم (5.3).

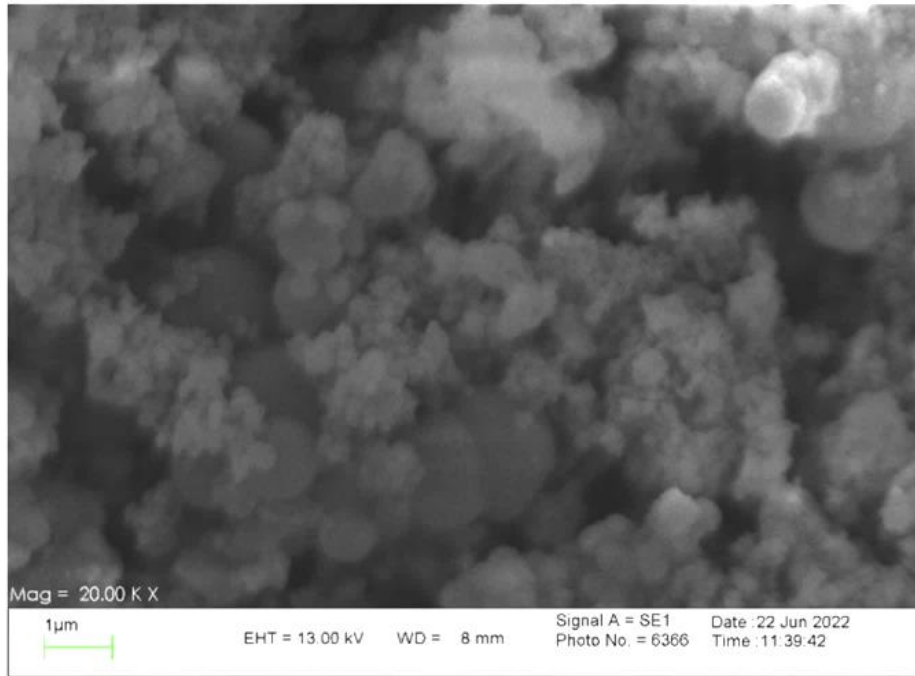
فضلاً عن ذلك فقد لُحِظَ ان المتراكبات النانوية المحضرة قد كانت بحجوم نانوية اقل من كل المركبين MoO_3 و TiO_2 المحضرين، ويرجع السبب في ذلك الى خاصية الموجات فوق الصوتية التي أثرت في الحجوم النانوية للمتراكبات فقد أُنتجت المتراكبات بطريقة الموجات فوق الصوتية⁶⁷.

الجدول (5.3) الحجوم النانوية للمتراكبات النانوية المحضرة

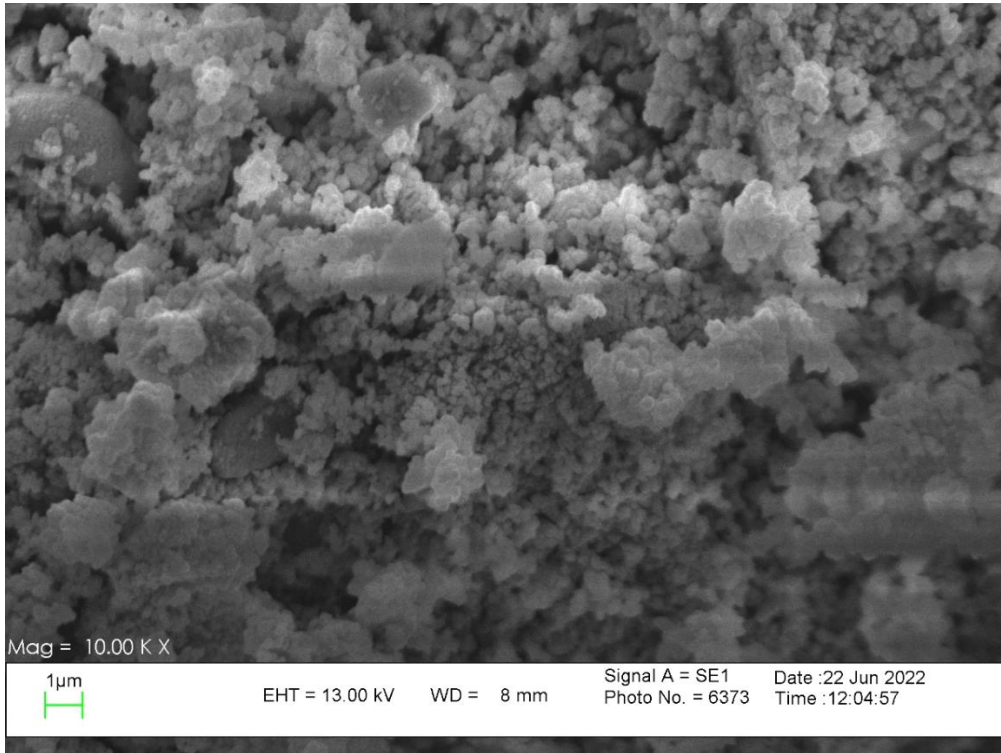
Comp.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Size(nm)	33 ± 2.0	31 ± 6.32	32 ± 1.22	33 ± 2.40	31 ± 8.20



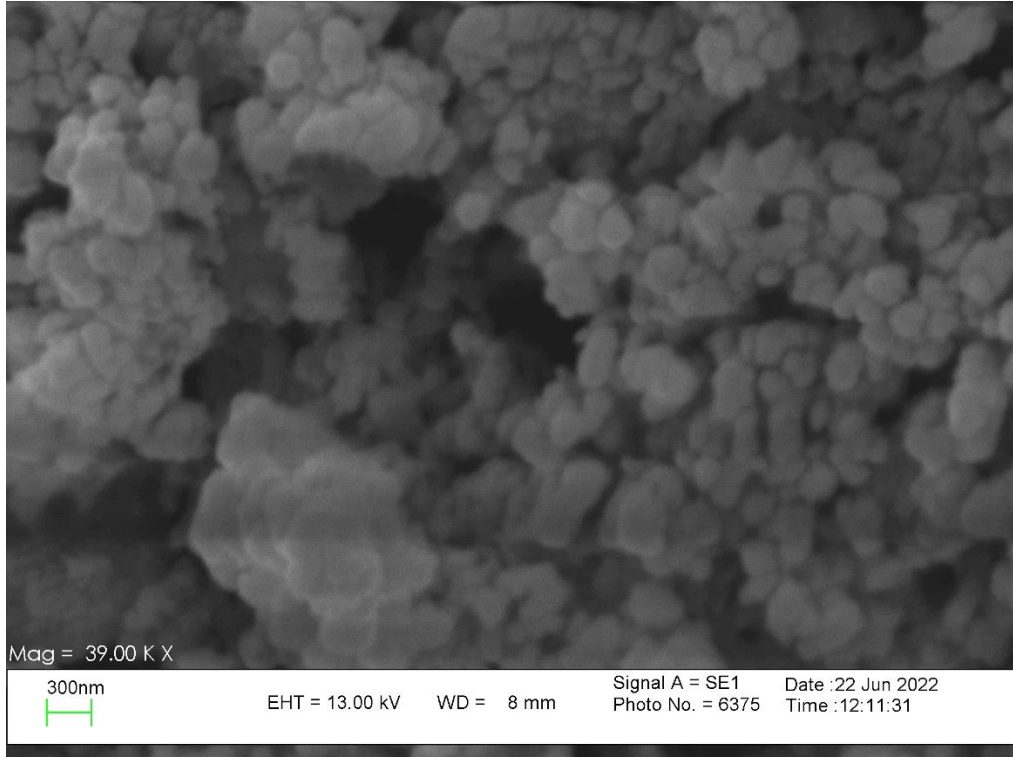
الشكل (30.3) صورة SEM للمركب النانوي TiO_2



الشكل (31.3) صورة SEM للمركب النانوي MoO_3

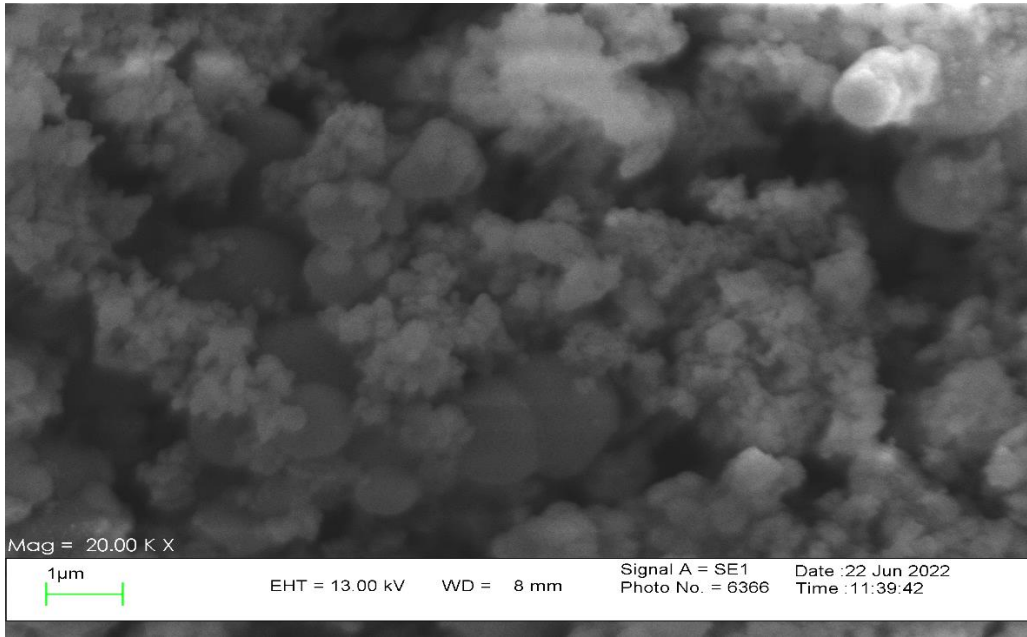


A

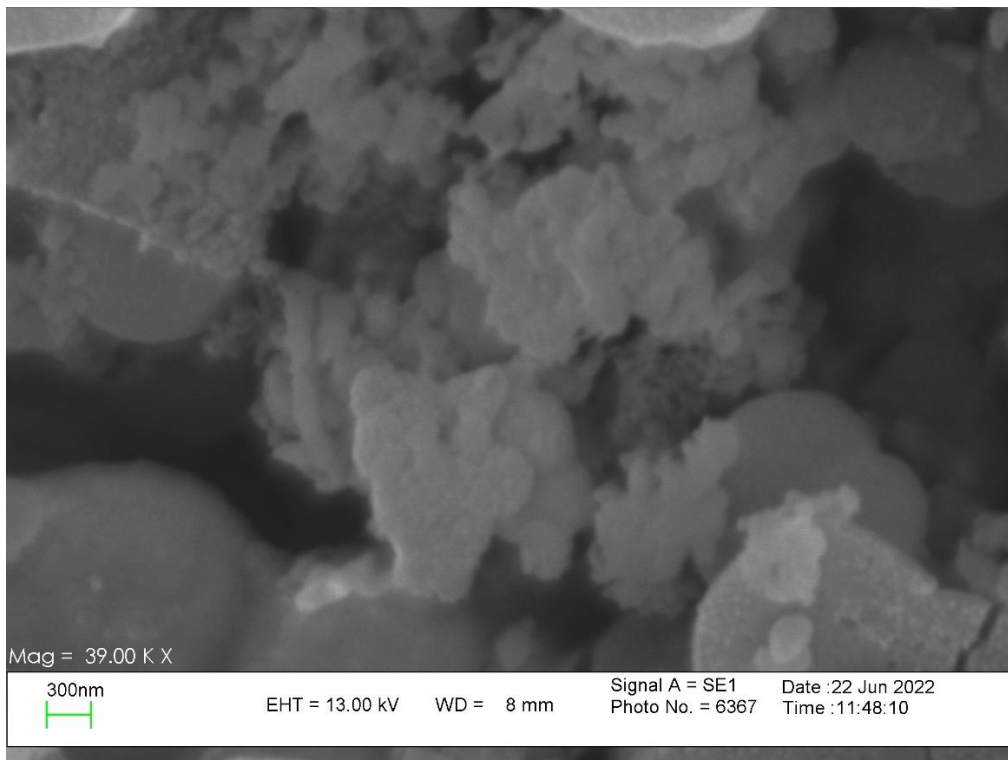


B

الشكل (32.3) A,B صور SEM للمترابك النانوي C₁

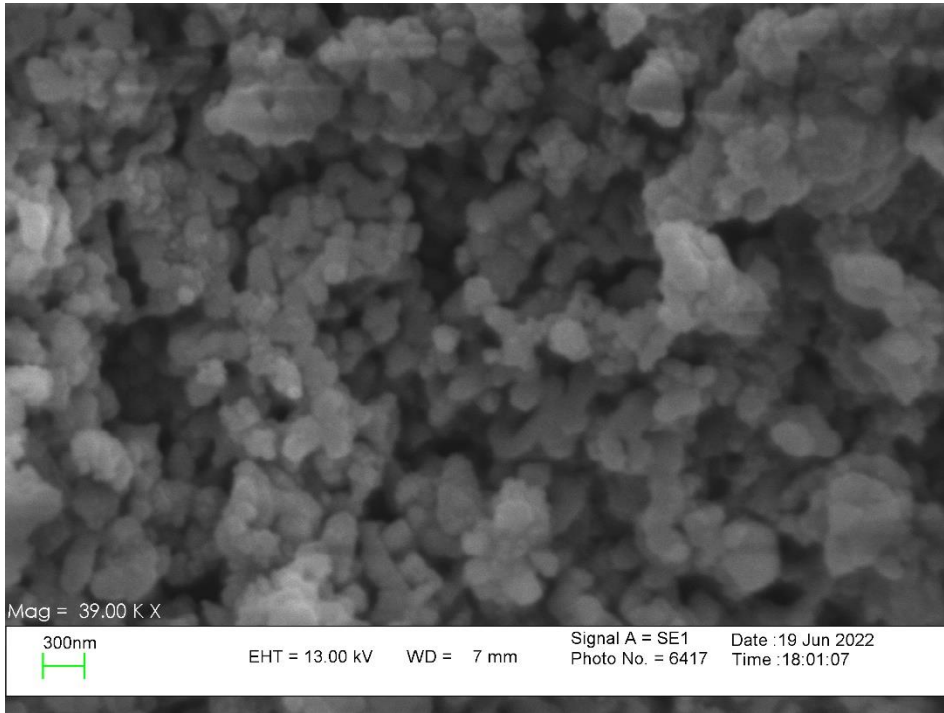


A

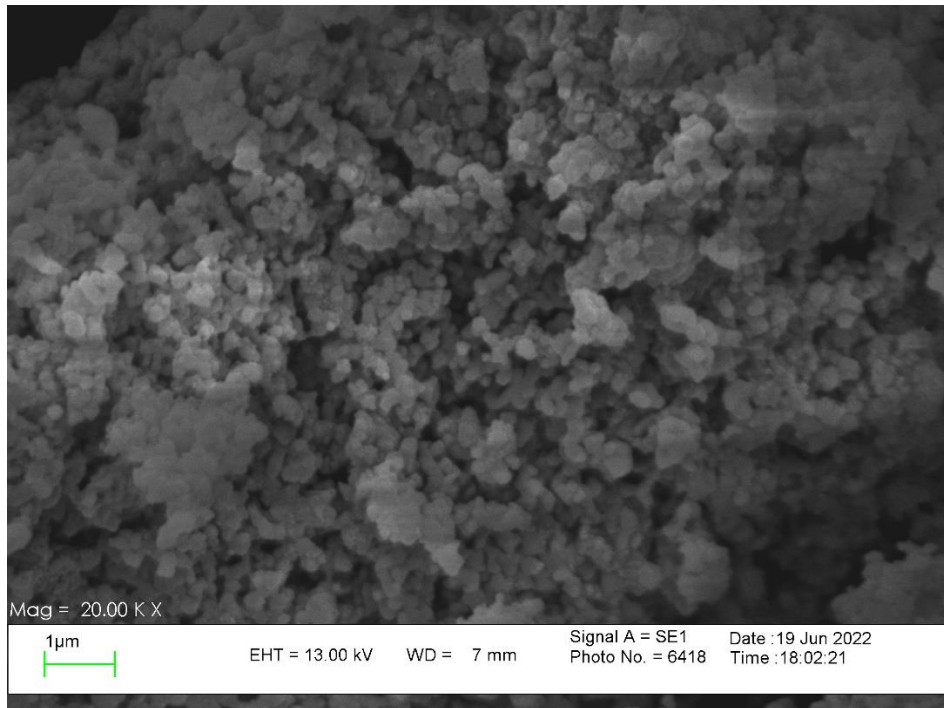


B

الشكل (33.3) A,B صور SEM للمتراكب النانوي C₂

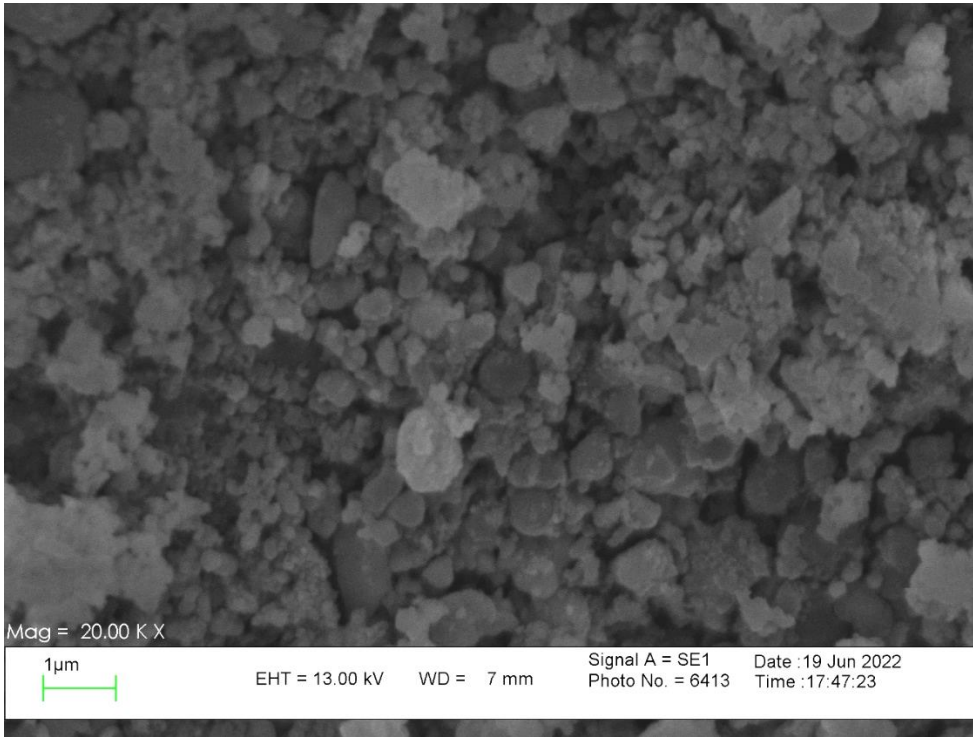


A

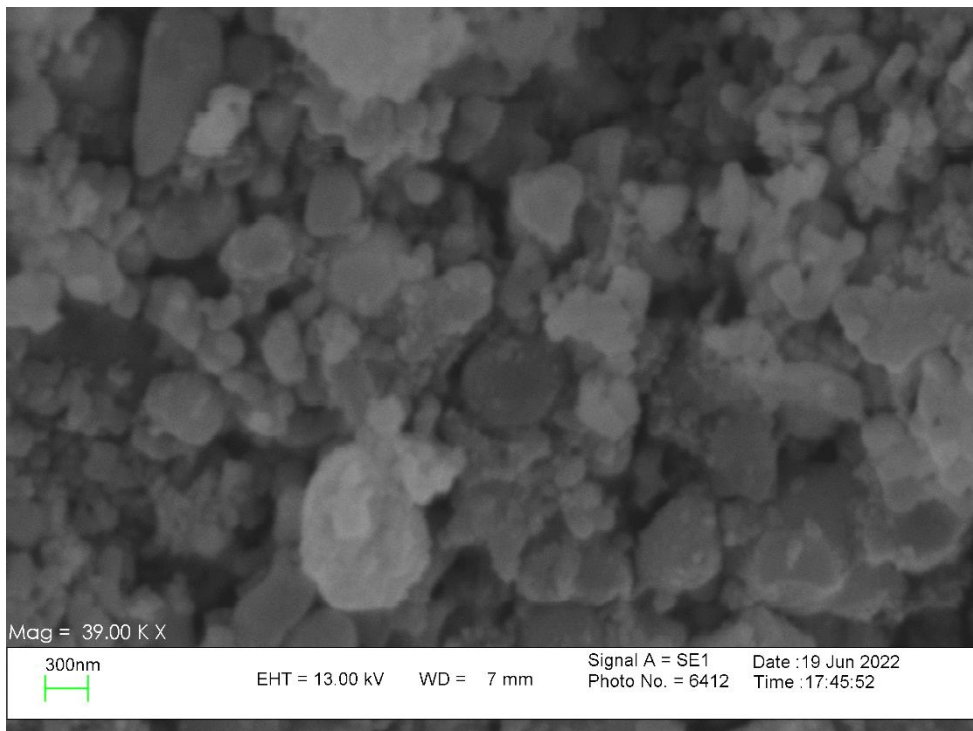


B

الشكل (34.3) A,B صور SEM للمترابك النانوي C₃

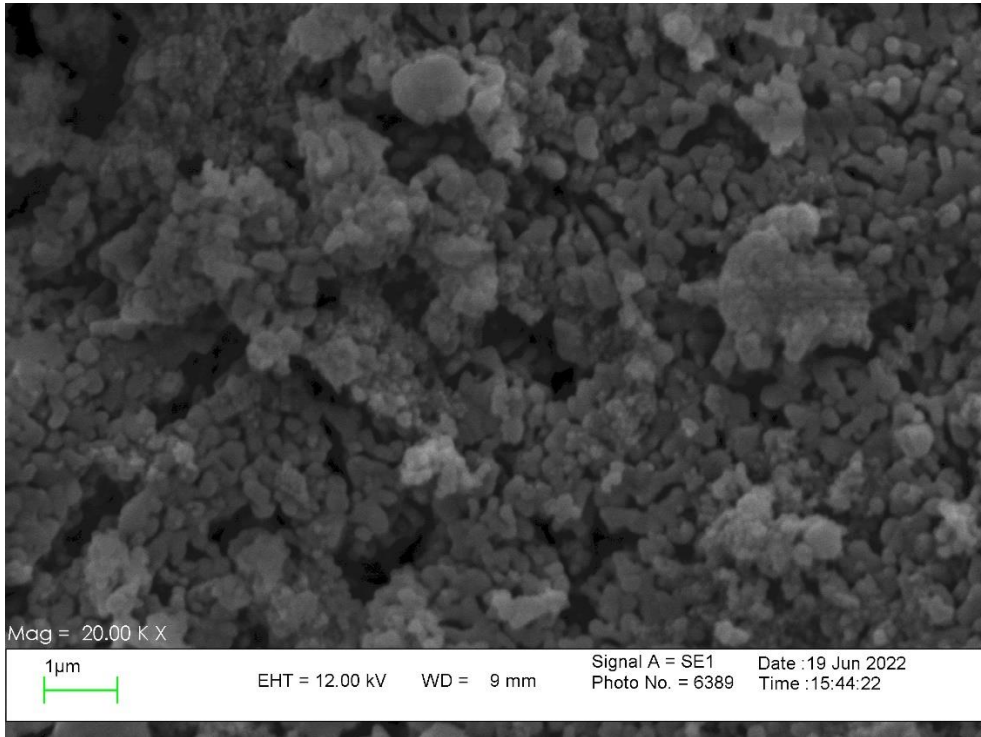


A

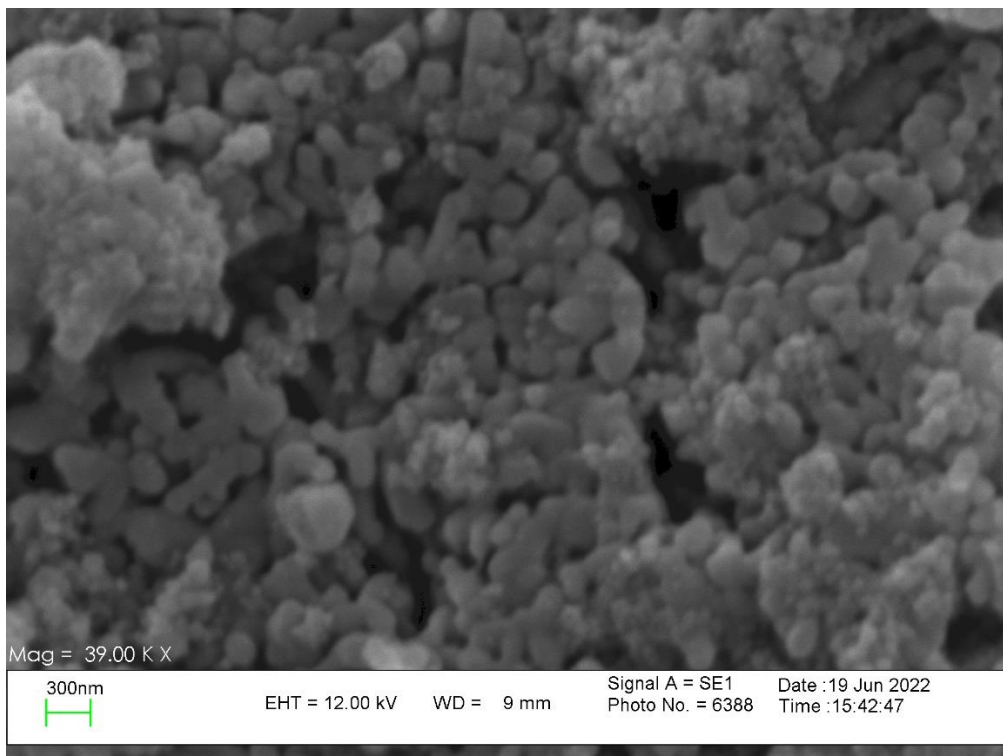


B

الشكل (35.3) صور SEM للمتراكب النانوي C₄



A



B

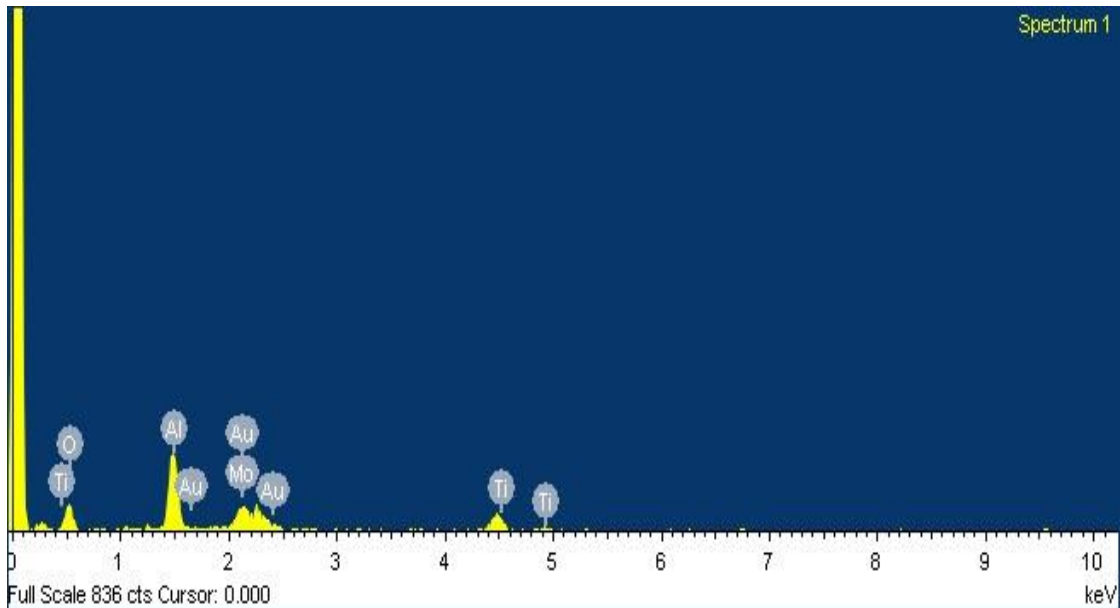
الشكل (36.3) صور SEM للمتراكب النانوي C_5

بينما يمثل الشكلان (37.3) و (38.3) طيفي (EDX) كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة Energy Dispersive X-Ray مع رسم بياني لنسب العناصر الموجودة في العينة للمترابكات النانوية C₄ المتكون من (50% الومينا, 15% TiO₂ و35% MoO₃) و C₅ المتكون من (50% الومينا, 25% TiO₂ و25% MoO₃) على التوالي.

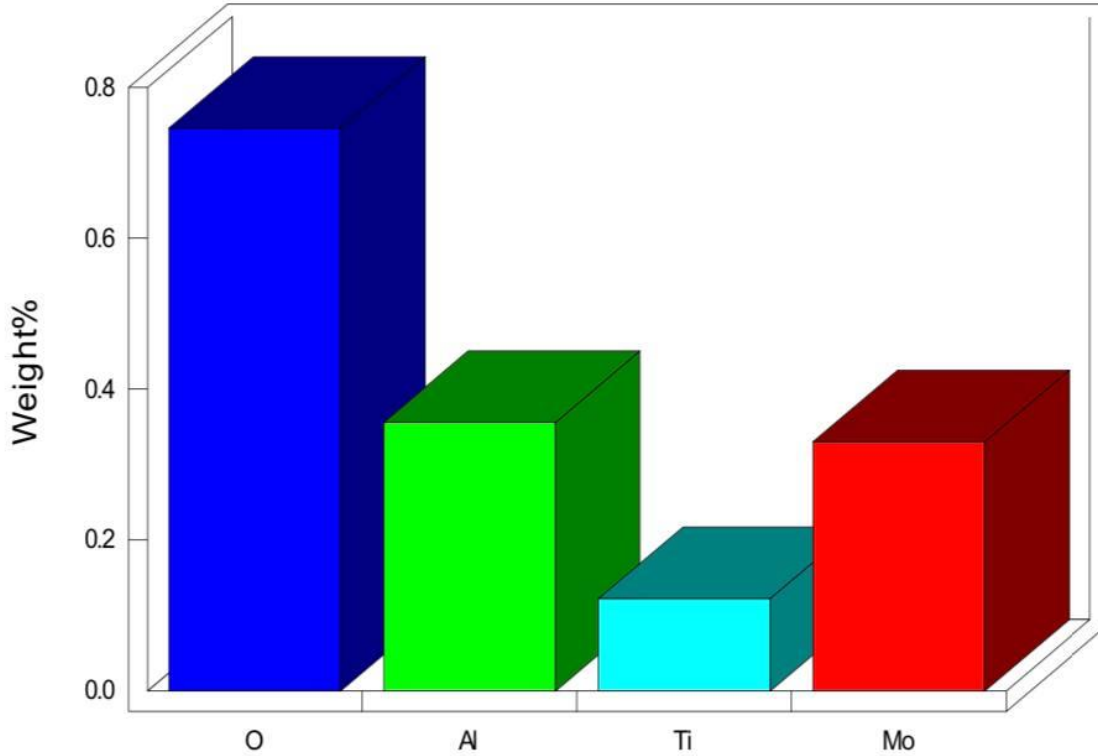
وقد شُخصَ مدى نقاوة العينة C₄ وايضاً النسب الوزنية والذرية لعناصر التيتانيوم والمولبيديوم والالومنيوم والاكسجين الموجودة في المترابك النانوي كما بين في الجدول ادناه، ما يدل على عدم وجود شوائب، وان نسبة الاوكسجين هي ضعف العناصر الثلاثة للمترابك مع وجود نسب متقاربة بين أكسيد الالمنيوم والمولبيديوم فضلاً ملاحظة وجود الذهب بنسبة تكاد لا تتجاوز 1% ما يدل على نقاوة المترابك النانوي.¹⁴⁸

الجدول (6.3) النسب الوزنية والذرية للعناصر في العينة C₄

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	0.31	0.4196	0.75	0.12	70.84
Al K	0.30	0.8346	0.36	0.02	20.04
Ti K	0.10	0.8001	0.12	0.03	3.89
Mo L	0.21	0.6412	0.33	0.08	5.23
Totals			1.56		100%



Quantitative results

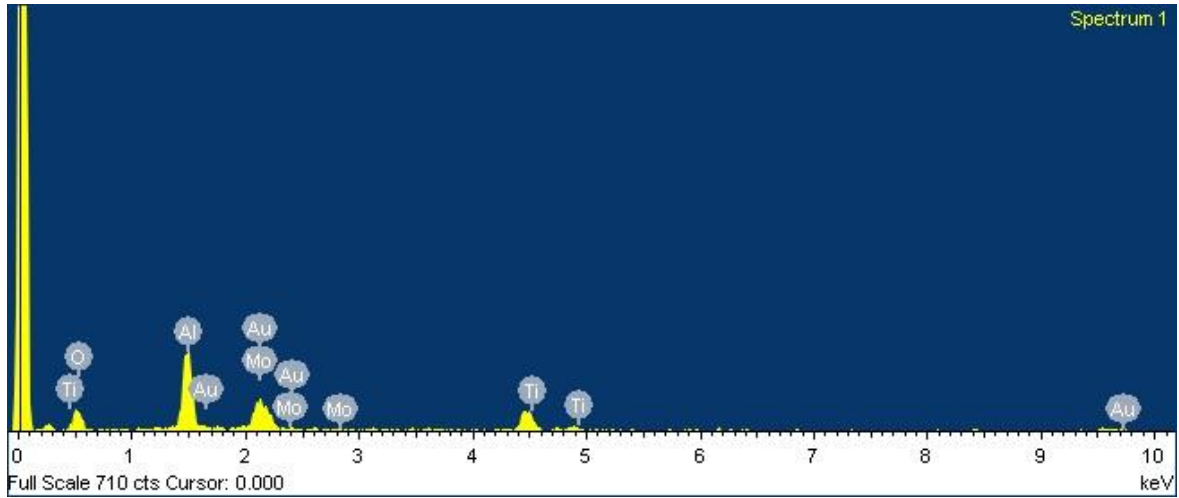


الشكل (37.3) B،A طيف فحص EDX, مخطط بياني للنتائج الكمية للمترابك النانوي C₄

بينما تلاحظ من الشكل (36.3) معرفة مدى نقاوة العينة C₅، كذلك النسب الوزنية والذرية لعناصر التيتانيوم والمولبيديوم والالومنيوم والاكسجين الموجودة في المترابك النانوي المبينة في الجدول ادناه، ما يدل على عدم وجود الشوائب، وان نسبة الاوكسجين هي ضعف العناصر الثلاثة للمترابك مع وجود نسب عالية من الالمنيوم وحسب النسب التي استخدمت في طريقة العمل. فضلاً عن ملاحظة وجود الذهب بنسبة تكاد لا تتجاوز 1% ما يدل على نقاوة المترابك النانوي.¹⁴⁹

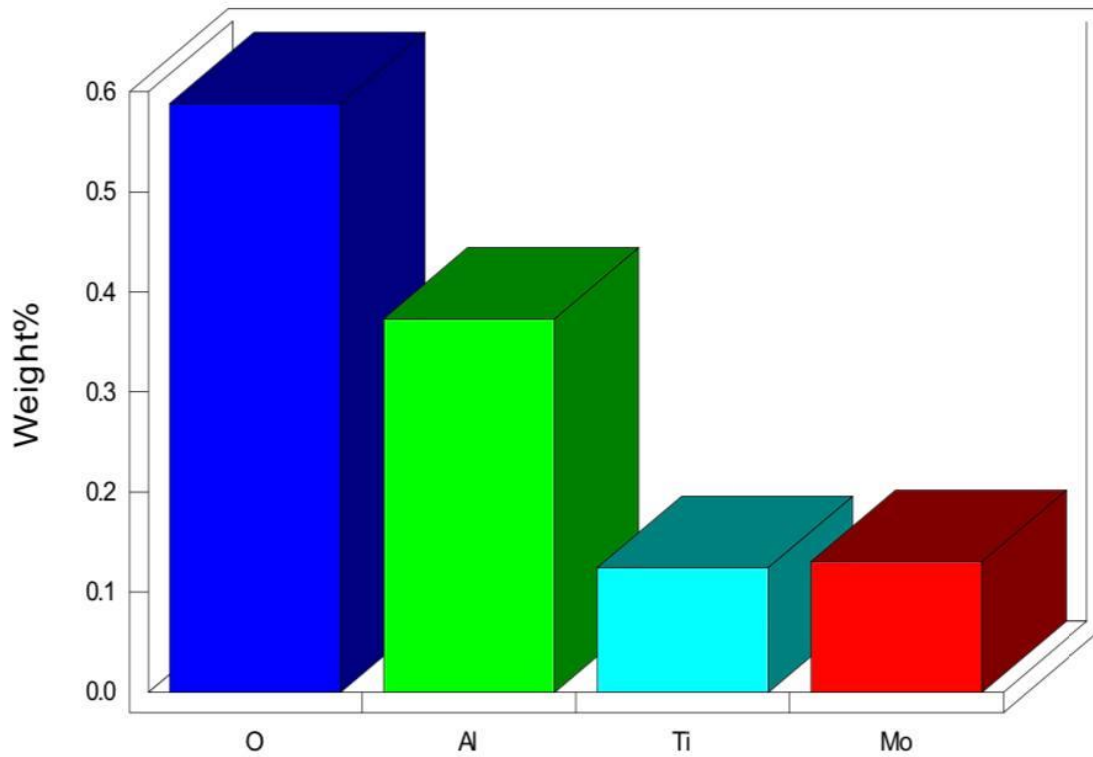
الجدول (7.3) النسب الوزنية والذرية للعناصر في العينة C₅

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	0.26	0.4610	0.59	0.10	67.38
Al K	0.32	0.8424	0.37	0.02	25.35
Ti K	0.10	0.7973	0.12	0.03	4.77
Mo L	0.08	0.6092	0.13	0.05	2.50
Totals			1.22		%100



A

Quantitative results



B

الشكل (38.3) B،A طيف فحص EDX, مخطط بياني للنتائج الكمية للمترابك النانوي C₅

2.3 حساب كفاءة المَوَادِّ النَّانَوِيَّةِ فِي إِزَالَةِ الْكِبْرَيْتِ مِنْ النَّفْطِ

النسبة المئوية للكبريت يمكن ان تمثل محتوى الكبريت في النفط الخام ومدى قدرة المواد النانوية المستخدمة لغرض هذا الاختبار، والمقارنة فيما بينها بشأن امتزاز مركبات الكبريت بعد امتزاجها وفصلها فيزيائياً عن النفط الخام.

وقد أجري قياس محتوى الكبريت في عينات النفط المعالجة وغير المعالجة عن طريق تحليل الأشعة السينية. وقد تحصلت النسبة المئوية لإزالة مكونات الكبريت بوصفها نسبة من الكبريت الذي قلل (أو أزيل) إلى تلك الموجودة في الزيت الخام مثلما يُبين في المعادلة التالية.

$$DE = (S_o - S_m / S_o) \times 100 \% \text{ ----- }^{118}$$

حيث: -

DE: كفاءة إزالة الكبريت

S_o : محتوى الكبريت في عينة النفط الاصلية الموضحة في الشكل (39.3)

S_m : محتوى الكبريت في عينة النفط بعد المعالجة الموضحة في الشكل (39.3)

وقد أظهرت المواد النانوية المستخدمة كما موضح في الجدول (3.8) اعلى كفاءة إزالة عند استخدام أكسيد الموليبيدينوم النانوي 14.9% المتمثلة بالعينة S_2 قد يعزى ذلك الى الازالة عن طريق الأكسدة بوصفها وظيفة تآزرية مع الامتزاز الذي يتميز به هذا المركب ومع ذلك فقد لُحِظت كفاءة الإزالة بمستوى اقل عند استخدام أكسيد التيتانيوم النانوي 3.5% المتمثلة بالعينة S_1 اقل الذي يعتمد فقط على الازالة بالامتزاز¹²⁹. بينما عند استخدام المتراكب النانوي C_5 فإن كفاءة الازالة تكون قليلة جداً 0.56% المتمثلة بالعينة S_3 وقد يعزى سبب ذلك الى نسب الكميات المازة التي تكون قليلة في هذا المتراكب قياساً بنفس الوزن من العينات الثلاث المستخدمة في الامتزاز.

الجدول (8.3) يوضح قيم كفاءة الامتزاز في كل عينة

Sample	DE %
S_1	3.5
S_2	14.9
S_3	0.56

<p>**Measure Date : JUL 05,2022 09:38AM CAL Curve # : 1L Measure Time : 100 sec Repeat : 3 times Warm Up : Finished</p> <hr/> <p>Seq #: 1 S₀ ID : 01/03 3.87182 % 02/03 3.86807 % 03/03 3.86630 % Average <u>3.86873 %</u> (K 1.57503) STD DEV 0.00282 % (K 0.00106)</p>	<p>**Measure Date : JUL 05,2022 09:43AM CAL Curve # : 1L Measure Time : 100 sec Repeat : 1 times Warm Up : Finished</p> <hr/> <p>Seq #: 2 S₁ ID : 01/01 3.73273 % Average <u>3.73273 %</u> (K 1.52389) STD DEV 0.00000 % (K 0.00000)</p>
<p>Seq #: 3 S₂ ID : 01/01 3.29441 % Average <u>3.29441 %</u> (K 1.35846) STD DEV 0.00000 % (K 0.00000)</p>	<p>**Measure Date : JUL 05,2022 09:48 CAL Curve # : 1L Measure Time : 100 sec Repeat : 1 times Warm Up : Finished</p> <hr/> <p>Seq #: 4 S₃ ID : 01/01 3.84688 % Average <u>3.84688 %</u> (K 1.56682) STD DEV 0.00000 % (K 0.00000)</p>

شكل (39.3) نسب الكبريت المقاسة في جهاز نسبة قياس الكبريت للنقط

الفصل الرابع

الاستنتاجات والتوصيات

1.4 لاستنتاجات

1. حُضِرَ أكسيد التيتانيوم وأكسيد الموليبيدينوم النانويين بالطريقة الحرارية المائية إذ تميزت بأنها طريقة صديقة للبيئة وغير مكلفة واعطت مركبات نانوية بأحجام نانوية صغيرة جداً.
2. حُضِرَتْ متراكبات نانوية لهذين المركبين النانويين المذكورين في النقطة السابقة مع الألومينا النانوية باستخدام طريقة الموجات فوق الصوتية وكانت طريقة ناجحة جداً للمزج المتجانس بين المركبات النانوية المراد مزجها.
3. شخّصت النماذج المحضرة بتقنيات عدة وهي الأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، قياسات جهد زيتا، تقنية تشتت الضوء الديناميكي، كاشف الأشعة السينية المشتتة للطاقة، حيث بينت هذه التقنيات.
 - i. ان المركبات النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية كانت بحدود 15.77 نانوميتر و 8.29 نانوميتر لكل من أكسيد التيتانيوم وأكسيد الموليبيدينوم النانويين على التوالي حسب تقنية حيود الأشعة السينية.
 - ii. أوضحت مطيافية الأشعة تحت الحمراء إزاحة في قيم الأواصر للمتراكبات النانوية عن قيمها في المركب في حالته النانوية العادية، ما يدل على الامتزاز بين المركبات والتأثير على قيم الأواصر.
 - iii. اثبتت قياسات جهد زيتا ان المركب النانوي أكسيد التيتانيوم ذو شحنة موجبة بينما ثلاثي أكسيد الموليبيدينوم وبقية المتراكبات ذات شحنة سالبة، إذ إن شحنة ثلاثي أكسيد الموليبيدينوم السالبة كانت أكبر قيمة وهي المسيطرة على شحنة المتراكب.
 - iv. إن قياسات التشتت الضوئي الديناميكي، قد اثبتت الحجم النانوية فقد لُحِظَ أكسيد التيتانيوم أكبر قطراً هيدروديناميكياً، تبين أن ثلاثي أكسيد الموليبيدينوم اقلهم قطراً هيدروديناميكياً.
 - v. قياسات SEM وَجَهَازَ EDX الْمُلْحَقُ بِهِ قد اثبتت الحجم النانوي للمتراكبات المحضرة وشكلها الشبه كروي وكذلك نقاوتها وتحديد العناصر الموجودة.
4. استخدمت المركبات النانوية أكسيد الموليبيدينوم وأكسيد التيتانيوم والمتراكب النانوي المكون من 25% أكسيد تيتانيوم، 25% أكسيد موليبيدينوم مع الألومينا إذ لُحِظَ ان أكسيد الموليبيدينوم ذو كفاءة اعلى في إزالة الكبريت من النفط الخام.

2.4 التَّوصِيَّاتُ

1. تحضير مركبات ومتراكبات نانوية جديدة بالطريقة الحرارية المائية واستخدامها بوصفها سطوحاً مازة في تنقية النفط من الملوثات العضوية واللاعضوية.
2. استخدام أسهل الطرق وأقلها تأثيراً على البيئة بالقدر الممكن لإنتاج متراكبات نانوية، كذلك اثبتت الطرق المستخدمة في هذا المشروع ذلك الامر.
3. استخدام المركبات والمتراكبات النانوية المحضرة في عملية تنقية النفط من الملوثات العضوية واللاعضوية الاخرى.
4. استخدام المركبات والمتراكبات النانوية المحضرة في عملية تنقية النفط باستخدام تقنيات أخرى.
5. تحضير متراكبات نانوية من نفس المواد المحضرة لكن بنسب مختلفة وفحص كفاءتها في إزالة الكبريت من النفط الخام.
6. دراسة الخواص الكيميائية والفيزيائية الأخرى مثل الخواص الحرارية والخواص الضوئية وكذلك تفسير الاختلاف في هذه الخواص حسب تركيب المركب النانوي.
7. استخدام مواد نانوية أخرى مع الالومينا لتحضير متراكبات واستخدامها في عمليات إزالة الكبريت من النفط باستخدام طرق إزالة أخرى.

References

References

1. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M. & Rizzolio, F. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. *Molecules* vol. 25 Preprint at <https://doi.org/10.3390/molecules25010112> (2020).
2. Mustafa, F. & Andreescu, S. Nanotechnology-based approaches for food sensing and packaging applications. *RSC Advances* vol. 10 19309–19336 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0ra01084g> (2020).
3. Hedayati, M., Neufeld, M. J., Reynolds, M. M. & Kipper, M. J. The quest for blood-compatible materials: Recent advances and future technologies. *Materials Science and Engineering R: Reports* vol. 138 118–152 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.06.002> (2019).
4. Salonitis, K., Pandremenos, J., Paralikas, J. & Chryssolouris, G. Multifunctional materials: Engineering applications and processing challenges. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 49, 803–826 (2010).
5. Chaturvedi, S., Dave, P. N. & Shah, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society* 16, 307–325 (2012).
6. Kumar, A., Kuang, Y., Liang, Z. & Sun, X. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. *Materials Today Nano* vol. 11 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100076> (2020).
7. Peled, A., Fissan, H., Szabó, D. v & Kruis, F. E. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications-a review Cite this paper Mark Swihart Microwave Plasma Synt hesis of Mat erials-From Physics and Chemist ry t o Nanopart icles:

References

- A Material... synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications-a review. *J. Aerosol Sci* vol. 29 (1998).
8. He, X., Deng, H. & Hwang, H. min. The current application of nanotechnology in food and agriculture. *Journal of Food and Drug Analysis* vol. 27 1–21 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.12.002> (2019).
 9. Nummelin, S., Kommeri, J., Kostianen, M. A. & Linko, V. Evolution of Structural DNA Nanotechnology. *Advanced Materials* 30, (2018).
 10. Naqvi, S., Panghal, A. & Flora, S. J. S. Nanotechnology: A Promising Approach for Delivery of Neuroprotective Drugs. *Frontiers in Neuroscience* vol. 14 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fnins.2020.00494> (2020).
 11. Mathew, J., Joy, J. & George, S. C. Potential applications of nanotechnology in transportation: A review. *Journal of King Saud University - Science* vol. 31 586–594 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.03.015> (2019).
 12. Allan, J. et al. Regulatory landscape of nanotechnology and nano plastics from a global perspective. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 122, (2021).
 13. Bundschuh, M. et al. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environmental Sciences Europe* vol. 30 Preprint at <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6> (2018).
 14. Mazari, S. A. et al. Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges - A review. *J Environ Chem Eng* 9, (2021).

References

15. Khanna, P., Kaur, A. & Goyal, D. Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *Journal of Microbiological Methods* vol. 163 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.105656> (2019).
16. Kalimuldina, G. et al. Morphology and Dimension Variations of Copper Sulfide for High-Performance Electrode in Rechargeable Batteries: A Review. *ACS Applied Energy Materials* vol. 3 11480–11499 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01686> (2020).
17. Rafique, M., Tahir, M. B., Rafique, M. S., Safdar, N. & Tahir, R. Nanostructure materials and their classification by dimensionality. in *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications* 27–44 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/b978-0-12-821192-2.00002-4.
18. Fernández-Álvarez, M., Velasco, F., Bautista, A. & Galiana, B. Functionalizing organic powder coatings with nanoparticles through ball milling for wear applications. *Appl Surf Sci* 513, (2020).
19. Murali, A. S., Susan Baji, D., Nair, S. & Santhanagopalan, D. Vapour phase conversion of metal oxalates to metal phosphide nanostructures and their use as anode in rechargeable Li, Na and K-ion batteries. *Electrochim Acta* 388, (2021).
20. van Tran, V., Moon, J. Y. & Lee, Y. C. Liposomes for delivery of antioxidants in cosmeceuticals: Challenges and development strategies. *Journal of Controlled Release* vol. 300 114–140 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.03.003> (2019).
21. Zambon, A. & Córdoba, M. Nanomaterials and Intertheoretical Relations: Macro and Nano chemistry as Emergent Levels. *Found Sci* 26, 355–370 (2021).

References

22. Zhang, Peilin, et al. "Highly uniform nitrogen-doped carbon decorated MoO₂ nanopopcorns as anode for high-performance lithium/sodium-ion storage." *Journal of colloid and interface science* 563 (2020): 318-327.
23. Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R. & Zinya, S. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* (InTech, 2018). doi:10.5772/intechopen.75425.
24. Zhang, Peilin, et al. "Highly uniform nitrogen-doped carbon decorated MoO₂ nanopopcorns as anode for high-performance lithium/sodium-ion storage." *Journal of colloid and interface science* 563 (2020): 318-327.
25. Yang, G. & Park, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ma12071177> (2019).
26. Rajamathi, M. & Seshadri, R. Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 337-345 Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal / solvothermal reactions.
27. Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X. & Li, M. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* vol. 2020 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2020/8917013> (2020).
28. Safaei, M., Sarraf-Mamoory, R., Rashidzadeh, M. & Manteghian, M. A Plackett-Burman design in hydrothermal synthesis of TiO₂-derived nanotubes. *Journal of Porous Materials* 17, 719–726 (2010).
29. Li, J., Wu, Q. & Wu, J. Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods. in *Handbook of Nanoparticles* 295–328 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-15338-4_17.

References

30. Hidayat, R., Fadillah, G. & Wahyuningsih, S. A control of TiO₂ nanostructures by hydrothermal condition and their application: A short review. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering vol. 578 (Institute of Physics Publishing, 2019).
31. Nagyné-Kovács, T. et al. Hydrothermal synthesis and gas sensing of monoclinic MoO₃ nanosheets. *Nanomaterials* 10, (2020).
32. Asim, N. et al. Research and development aspects on chemical preparation techniques of photoanodes for dye sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy* vol. 2014 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2014/518156> (2014).
33. Qian, J., Zhou, M., Cao, Y., Ai, X. & Yang, H. Template-free hydrothermal synthesis of nano embossed mesoporous LiFePO₄ microspheres for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 3477–3482 (2010).
34. Vinatoru, M. & Mason, T. J. Can sonochemistry take place in the absence of cavitation? – A complementary view of how ultrasound can interact with materials. *Ultrason Sonochem* 52, 2–5 (2019).
35. Zhu, B. et al. Self-Focused AlScN Film Ultrasound Transducer for Individual Cell Manipulation. *ACS Sens* 2, 172–177 (2017).
36. Torres-Palma, R. A. & Serna-Galvis, E. A. Sonolysis. in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* 177–213 (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00007-3.
37. Bagheri, M. & Mirbagheri, S. A. Critical review of fouling mitigation strategies in membrane bioreactors treating water and wastewater.

References

- Bioresource Technology vol. 258 318–334 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.026> (2018).
38. Sabrina, S. et al. Shape-Directed Micro spinners Powered by Ultrasound. ACS Nano 12, 2939–2947 (2018).
 39. Thompson, L. H. & Doraiswamy, L. K. Sonochemistry: Science and engineering. Industrial and Engineering Chemistry Research vol. 38 1215–1249 Preprint at <https://doi.org/10.1021/ie9804172> (1999).
 40. Sabnis, S. S., Raikar, R. & Gogate, P. R. Evaluation of different cavitation reactors for size reduction of DADPS. Ultrason Sonochem 69, (2020).
 41. Deshmukh, A. R., Gupta, A. & Kim, B. S. Ultrasound Assisted Green Synthesis of Silver and Iron Oxide Nanoparticles Using Fenugreek Seed Extract and Their Enhanced Antibacterial and Antioxidant Activities. Biomed Res Int 2019, (2019).
 42. Nagaraju, G., Karthik, K. & Shashank, M. Ultrasound-assisted Ta₂O₅ nanoparticles and their photocatalytic and biological applications. Microchemical Journal 147, 749–754 (2019).
 43. Minakawa, A. F. K., Faria-Tischer, P. C. S. & Mali, S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. Food Chem 283, 11–18 (2019).
 44. Ádám, A. A. et al. Ultrasound-assisted hydrazine reduction method for the preparation of nickel nanoparticles, physicochemical characterization and catalytic application in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. Nanomaterials 10, (2020).

References

45. Obaid, A. J. & Ahmed, L. M. One-step hydrothermal synthesis of α - MoO_3 nano-belts with ultrasonic assist for incorporating TiO_2 as a nanocomposite. *Egypt J Chem* 64, 5725–5734 (2021).
46. Pilli, S. et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* vol.181–18 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.014> (2011).
47. van Neer, P. L. M. J., Rasidovic, A. & Volker, A. W. F. A study of nanoparticle manipulation using ultrasonic standing waves. in *IEEE International Ultrasonics Symposium, IUS* 1915–1918 (2013). doi:10.1109/ULTSYM.2013.0488.
48. Acisli, O., Khataee, A., Darvishi Cheshmeh Soltani, R. & Karaca, S. Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase. *Ultrason Sonochem* 35, 210–218 (2017).
49. Gholami, P., Dinpazhoh, L., Khataee, A. & Orooji, Y. Sonocatalytic activity of biochar-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: Synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation. *Ultrason Sonochem* 55, 44–56 (2019).
50. Roduner, E. Size matters: Why nanomaterials are different. *Chem Soc Rev* 35, 583–592 (2006).
51. Tomar, R., Abdala, A. A., Chaudhary, R. G. & Singh, N. B. Photocatalytic degradation of dyes by nanomaterials. in *Materials Today: Proceedings* vol. 29 967–973 (Elsevier Ltd, 2020).
52. Geoffrion, L. D. & Guisbiers, G. Quantum confinement: Size on the grill! *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 140, (2020).

References

53. Krishnan, S. K., Singh, E., Singh, P., Meyyappan, M. & Nalwa, H. S. A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors. *RSC Advances* vol. 9 8778–8781 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c8ra09577a> (2019).
54. Yeh, Y. C., Creran, B. & Rotello, V. M. Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bio nano technology. *Nanoscale* vol. 4 1871–1880 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c1nr11188d> (2012).
55. Wu, Q., Miao, W. S., Zhang, Y. du, Gao, H. J. & Hui, D. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnol Rev* 9, 259–273 (2020).
56. Eustis, S. & El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev* 35, 209–217 (2006).
57. Zhu, W. et al. Fabrication of highly dispersed Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide for solid phase catalytic hydrogenation of 1,4-bis(phenylethynyl) benzene. *Int J Hydrogen Energy* 45, 8385–8395 (2020).
58. Liu, X. et al. Superior Catalytic Performance of Atomically Dispersed Palladium on Graphene in CO Oxidation. *ACS Catal* 10, 3084–3093 (2020).
59. Makvandi, P. et al. Metal-Based Nanomaterials in Biomedical Applications: Antimicrobial Activity and Cytotoxicity Aspects. *Advanced Functional Materials* vol. 30 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adfm.201910021> (2020).

References

60. Castro, E., Garcia, A. H., Zavala, G. & Echegoyen, L. Fullerenes in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B* vol. 5 6523–6535 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c7tb00855d> (2017).
61. Melek üçüncü, by et al. Synthesis, physicochemical characterization, and biosensing applications of gold nanoparticles izmir institute of technology in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in chemistry (2018).
62. Su, M. et al. Nano-Medicine for Thrombosis: A Precise Diagnosis and Treatment Strategy. *Nano-Micro Letters* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00434-0> (2020).
63. Das, N., Chandrasekar, D., Nur-E-Alam, M. & Khan, M. K. M. Light reflection loss reduction by nano-structured gratings for highly efficient next-generation GaAs solar cells. *Energies (Basel)* 13, (2020).
64. Yang, L. et al. Principles for the Application of Nanomaterials in Environmental Pollution Control and Resource Reutilization. in *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* 1–23 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-814837-2.00001-9.
65. Hamad, A. F., Han, J. H., Kim, B. C. & Rather, I. A. The intertwine of nanotechnology with the food industry. *Saudi Journal of Biological Sciences* vol. 25 27–30 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.09.004> (2018).
66. Usman, M. et al. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Science of the Total Environment* vol. 721 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137778> (2020).

References

67. Mohammed, A. J., Saud, H., Ali, A., Ali, S. & Saud, H. R. Hydrothermal Synthesis of $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposite and its Application as Improved Sonocatalyst. *International Journal of Engineering & Technology* <https://www.researchgate.net/publication/349098903> (2018).
68. Ates, B., Koytepe, S., Ulu, A., Gurses, C. & Thakur, V. K. Chemistry, structures, and advanced applications of nanocomposites from biorenewable resources. *Chemical Reviews* vol. 120 9304–9362 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00553> (2020).
69. Moustafa, E. B., AbuShanab, W. S., Ghandourah, E. & Taha, M. A. Microstructural, mechanical and thermal properties evaluation of AA6061/ Al_2O_3 -BN hybrid and mono nanocomposite surface. *Journal of Materials Research and Technology* 9, 15486–15495 (2020).
70. Lozhkomoev, A. S. et al. Fabrication of Fe-Cu composites from electroexplosive bimetallic nanoparticles by spark plasma sintering. *Vacuum* 170, (2019).
71. Oh, Y., Lee, J. & Lee, M. Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films. *Appl Surf Sci* 434, 1293–1299 (2018).
72. Abozaid, R. M. et al. Optical properties and fluorescence of quantum dots CdSe/ZnS-PMMA composite films with interface modifications. *Opt Mater (Amst)* 92, 405–410 (2019).
73. Sadoun, A. M., Mohammed, M. M., Fathy, A. & El-Kady, O. A. Effect of Al_2O_3 addition on hardness and wear behavior of Cu- Al_2O_3 electroless coated Ag nanocomposite. *Journal of Materials Research and Technology* 9, 5024–5033 (2020).

References

74. Zarei, S. et al. Fabrication of novel 2D Ag-TiO₂/γ-Al₂O₃/Chitosan nano-composite photocatalyst toward enhanced photocatalytic reduction of nitrate. *Int J Biol Macromol* 145, 926–935 (2020).
75. Moustafa, E. B., AbuShanab, W. S., Ghandourah, E. & Taha, M. A. Microstructural, mechanical and thermal properties evaluation of AA6061/Al₂O₃-BN hybrid and mono nanocomposite surface. *Journal of Materials Research and Technology* 9, 15486–15495 (2020).
76. Kumar, A. Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials: A Review. *American Journal of Nano Research and Applications* 6, 1 (2018).
77. Hashem, M. & Al-Karagoly, H. Synthesis, characterization, and cytotoxicity of titanium dioxide nanoparticles and in vitro study of its impact on lead concentrations in bovine blood and milk. *J Biotech Res.*
78. Abdelraheem, W. H. M., Patil, M. K., Nadagouda, M. N. & Dionysiou, D. D. Hydrothermal synthesis of photoactive Nitrogen-and Boron-codoped TiO₂ nanoparticles for the treatment of Bisphenol A in wastewater: Synthesis, photocatalytic activity, degradation byproducts and reaction pathways. <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/> (2018).
79. Zhu, Y., Zhang, L. I., Gao, C. & Cao, L. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. (2000).
80. di Paola, A., Bellardita, M. & Palmisano, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts* vol. 3 36–73 Preprint at <https://doi.org/10.3390/catal3010036> (2013).

References

81. Khanna, P. K., Singh, N. & Charan, S. Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA. *Mater Lett* 61, 4725–4730 (2007).
82. Gautam, A., Kshirsagar, A., Biswas, R., Banerjee, S. & Khanna, P. K. Photodegradation of organic dyes based on anatase and rutile TiO₂ nanoparticles. *RSC Adv* 6, 2746–2759 (2016).
83. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* vol. 56 1639–1657 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1> (2011).
84. Anwar, N. S., Kassim, A., Lim, H. N., Zakarya, S. A. & Huang, N. M. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles via Sucrose Ester Micelle-Mediated Hydrothermal Processing Route (Sintesis Nanozarah Titanium Dioksida melalui Kaedah Misel Ester Sukrosa dalam Proses Hidroterma). *Sains Malaysiana* vol. 39 (2010).
85. Ali, S. & Farrukh, M. A. Effect of Calcination Temperature on the Structural, Thermodynamic, and Optical Properties of MoO₃ Nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society* 65, 276–288 (2018).
86. Mo, Y., Tan, Z., Sun, L., Lu, Y. & Liu, X. Ethanol-sensing properties of α -MoO₃ nanobelts synthesized by hydrothermal method. *J Alloys Compd* 812, (2020).
87. Liang, R., Cao, H. & Qian, D. MoO₃ nanowires as electrochemical pseudocapacitor materials. *Chemical Communications* 47, 10305–10307 (2011).
88. Wang, Y., Zhu, Y., Xing, Z. & Qian, Y. Hydrothermal Synthesis of α -MoO₃ and the Influence of Later Heat Treatment on its Electrochemical

References

- Properties. *Int. J. Electrochem. Sci* vol. 8 www.electrochemsci.org (2013).
89. de Castro, I. A. et al. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Advanced Materials* vol. 29 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.201701619> (2017).
90. Mishra, H. & Srivastava, A. One step and facile hydrothermal synthesis of hexagonal molybdenum trioxide nanorods and its photo response. *International Journal of Materials Science* vol. 12 <http://www.ripublication.com> (2017).
91. Alammar, T., Birkner, A., Shekhah, O. & Mudring, A. V. Sonochemical preparation of TiO₂ nanoparticles in the ionic liquid 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazol bis(trifluoro methyl sulfonyl)amide. *Mater Chem Phys* 120, 109–113 (2010).
92. Pelaez, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 125 331–349 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036> (2012).
93. Liu, X. et al. Two-dimensional β-MoO₃@C nanosheets as high-performance negative materials for supercapacitors with excellent cycling stability. *RSC Adv* 10, 17497–17505 (2020).
94. ‘Sol-Gel Preparation and Characterization of Corundum Based Ceramic Oxidation Protection Coatings’.
95. Vinod Chandran, C. et al. Alumina: Discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters. *Chemical Society Reviews* vol. 48 134–156 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c8cs00321a> (2019).

References

96. Li, J., Pan, Y., Xiang, C., Ge, Q. & Guo, J. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process. *Ceram Int* 32, 587–591 (2006).
97. Ma, M. G., Zhu, Y. J. & Xu, Z. L. A new route to synthesis of γ -alumina nanorods. *Mater Lett* 61, 1812–1815 (2007).
98. Rozita, Y., Brydson, R. & Scott, A. J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles . *J Phys Conf Ser* 241, 012096 (2010).
99. Umroh, B., A. Ginting, and M. N. A. Rahman. "CO₂ laser machining on alumina ceramic: a review." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 1003. No. 1. IOP Publishing, 2020.
100. Farahmandjou, M. & Golabiyan, N. Synthesis and characterization of Al₂O₃ nanoparticles as catalyst prepared by polymer co-precipitation method. *Mater Eng Res* 2019, 40–44.
101. Chu, T. P. M. et al. Synthesis, characterization, and modification of alumina nanoparticles for cationic dye removal. *Materials* 12, (2019).
102. Abyzov, A. M. "Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and commercial production of dispersed Al₂O₃." *Refractories and industrial ceramics* 60 (2019): 24-32..
103. Kaur, P., Khanna, A., Kaur, N., Nayar, P. & Chen, B. Synthesis and structural characterization of alumina nanoparticles. *Phase Transitions* 93, 596–605 (2020).
104. Alwadani, N. & Fatehi, P. Synthetic and lignin-based surfactants: Challenges and opportunities. *Carbon Resources Conversion* vol. 1 126–138 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.07.006> (2018).

References

105. Tadros, T. F. 2. Classification of surfactants, their solution properties and self-assembly structures. in *Basic Theory of Interfacial Phenomena and Colloid Stability* 59–100 (De Gruyter, 2018). doi:10.1515/9783110587944-003.
106. Almahfood, M. & Bai, B. The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol. 171 196–210 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.030> (2018).
107. D’Amato, C. A. et al. Band gap implications on Nano-TiO₂ surface modification with ascorbic acid for visible light-active polypropylene coated photocatalyst. *Nanomaterials* 8, (2018).
108. Yu, K., Liang, Y., Ma, G., Yang, L. & Wang, T. J. Coupling of synthesis and modification to produce hydrophobic or functionalized nano-silica particles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 574, 122–130 (2019).
109. Wang, S. et al. The flower-like hetero structured Fe₂O₃/MoS₂ coated by amorphous Si-Oxyhydroxides: An effective surface modification method for sulfide photocatalysts in photo-Fenton reaction. *J Alloys Compd* 784, 1099–1105 (2019).
110. James G. *The Chemistry and Technology of Petroleum* fourth edition.
111. Mahjoubi, M., Cappello, S., Souissi, Y., Jaouani, A. & Cherif, A. Microbial Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon– Contaminated Marine Environments. in *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering* (InTech, 2018). doi:10.5772/intechopen.72207.
112. de Souza, R. M., Meliande, A. L. S., da Silveira, C. L. P. & Aucélio, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and

References

- sample introduction as detergentless microemulsions. in *Microchemical Journal* vol. 82 137–141 (2006).
113. Ahmed Abd ul-wahid Mohammed Al-Zubadi, B. & Asst Safaa Sabri Najim Lec Hawraa Hameed Rady, S. Removing of Some Heavy Metals from Cutting Rock and Crude Oil Samples by Using Nano Graphene Oxide. (2012).
114. Hameed Khlaif, T. & Lateef, A. J. Ultra-sound assisted nano Y-zeolite /Mn adsorbent to removed sulfur from crude oil. *Turkish Journal of Computer and Mathematics Education* vol. 12 (2021).
115. Ito, E. & van Veen, J. A. R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catal Today* 116, 446–460 (2006).
116. Al-Bidry, M. A. & Azeez, R. A. Removal sulfur components from heavy crude oil by natural clay. *Ain Shams Engineering Journal* 11, 1265–1273 (2020).
117. Svinterikos, E., Zuburtikudis, I. & Al-Marzouqi, M. Carbon Nanomaterials for the Adsorptive Desulfurization of Fuels. *Journal of Nanotechnology* vol. 2019 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2019/2809867> (2019).
118. Abd Al-Khodor, Y. & Albayati, T. Adsorption Desulfurization of Actual Heavy Crude Oil Using Activated Carbon. *Engineering and Technology Journal* 38, 1441–1453 (2020).
119. Abro, R. et al. Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents – A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* vol. 10 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107369> (2022).

References

120. by Ozcan Konur, E. Petrodiesel Fuels; Science, Technology, Health, and Environment.
121. Rabe. Understanding protein adsorption phenomena on solid surfaces. (2009) doi:10.5167/uzh-28949.
122. Nethaji, S., Sivasamy, A. & Mandal, A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology* 10, 231–242 (2013).
123. Blanco-Brieva, G., Campos-Martin, J. M., al-zahrani, s. M. & fierro, j. L. G. Removal of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels using mof sorbents. *Global NEST Journal* vol. 12 <http://www.icp.csic.es/eqs> (2010).
124. Saleh, T. A. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. *J Clean Prod* 172, 2123–2132 (2018).
125. Huang, C. et al. Combination of coordinatively unsaturated metal sites and silver nano-particles in a Ni-based metal-organic framework for adsorptive desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials* 323, (2021).
126. Abdulateef, L. T. et al. Preparation, characterization and application of alumina nanoparticles with multiple active component for oxidation desulfurization. in *AIP Conference Proceedings* vol. 2030 (American Institute of Physics Inc., 2018).
127. Kuwahara, H. Desulfurization of heavy oil. *Chem.econ.engng rev.* 5, 35–40 (1973).

References

128. Ahmad, W. et al. Oxidative desulfurization of petroleum distillate fractions using manganese dioxide supported on magnetic reduced graphene oxide as catalyst. *Nanomaterials* 11, 1–16 (2021).
129. Astle, M. A., Rance, G. A., Loughlin, H. J., Peters, T. D. & Khlobystov, A. N. Molybdenum Dioxide in Carbon Nanoreactors as a Catalytic Nanosponge for the Efficient Desulfurization of Liquid Fuels. *Adv Funct Mater* 29, (2019).
130. Zhang, H., Gao, J., Meng, H. & Li, C. X. Removal of thiophenic sulfurs using an extractive oxidative desulfurization process with three new phosphotungstate catalysts. *Ind Eng Chem Res* 51, 6658–6665 (2012).
131. Purcell, J. M. et al. Sulfur speciation in petroleum: Atmospheric pressure photoionization or chemical derivatization and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels* 21, 2869–2874 (2007).
132. Malik, A., Akhtar, R. & Grohmann, E. Environmental deterioration and human health: Natural and anthropogenic determinants. *Environmental Deterioration and Human Health: Natural and Anthropogenic Determinants* (Springer Netherlands, 2014). doi:10.1007/978-94-007-7890-0.
133. Shafiq, I. et al. Development of hierarchically porous LaVO_4 for efficient visible-light-driven photocatalytic desulfurization of diesel. *Chemical Engineering Journal* 420, (2021).
134. Saleh, T. A. & AL-Hammadi, S. A. A novel catalyst of nickel-loaded graphene decorated on molybdenum-alumina for the HDS of liquid fuels. *Chemical Engineering Journal* 406, (2021).

References

135. Lecrenay, E., Sakanishi, K. & Mochida, I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme. *Catalysis Today* vol. 39 (1997).
136. Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Diaz, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 86, 1216–1231 (2007).
137. Zhao, D., Liu, R., Wang, J. & Liu, B. Photochemical oxidation-ionic liquid extraction coupling technique in deep desulphurization of light oil. *Energy and Fuels* 22, 1100–1103 (2008).
138. Jumina et al. Science and Technology Progress on the Desulfurization Process of Crude Oil. *Bulletin of the Korean Chemical Society* vol. 42 1066–1081 Preprint at <https://doi.org/10.1002/bkcs.12342> (2021).
139. Ju, H. & Jeon, S. Analysis of Characteristic Changes of Blended Very Low Sulfur Fuel Oil on Ultrasonic Frequency for Marine Fuel. *J Mar Sci Eng* 10, 1254 (2022).
140. Ja'fari, M., Ebrahimi, S. L. & Khosravi-Nikou, M. R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review. *Ultrasonics Sonochemistry* vol. 40 955–968 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.002> (2018).
141. Obaid, A. J. & Ahmed, L. M. One-step hydrothermal synthesis of α -MoO₃ nano-belts with ultrasonic assist for incorporating TiO₂ as a nanocomposite. *Egypt J Chem* 64, 5725–5734 (2021).
142. Sen, S. K. et al. Characterization and Antibacterial Activity Study of Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ Nanorods and α -MoO₃ Nanoplates. *Bio nano science* 9, 873–882 (2019).

References

143. Pampararo, G., Garbarino, G., Ardoino, N., Riani, P. & Busca, G. A study of molybdena catalysts in ethanol oxidation. Part 2. Alumina-supported and silica-doped alumina-supported MoO₃. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 96, 3304–3315 (2021).
144. Jule, L. T., Ramaswamy, K., Bekele, B., Saka, A. & Nagaprasad, N. Experimental investigation on the impacts of annealing temperatures on titanium dioxide nanoparticles structure, size and optical properties synthesized through sol-gel methods. in *Materials Today: Proceedings* vol. 45 5752–5758 (Elsevier Ltd, 2021).
145. Varenne, F. et al. Evaluation of zeta potential of nanomaterials by electrophoretic light scattering: Fast field reversal versus Slow field reversal modes. *Talanta* 205, (2019).
146. Erlangung Der Würde Eines Doktors Der Philosophie Vorgelegt Der Philosophischnaturwissenschaftlichen Fakultät, Z. Study of detection of inorganic ions by electrospray mass spectrometry and development of ion mobility spectrometry and its applications inaugural dissertation. <https://edoc.unibas.ch>.
147. Tosi, M. M., Ramos, A. P., Esposito, B. S. & Jafari, S. M. Dynamic light scattering (DLS) of nano encapsulated food ingredients. in *Characterization of Nano encapsulated Food Ingredients* 191–211 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/b978-0-12-815667-4.00006-7.
148. Sahoo, R. R. Experimental study on the viscosity of hybrid nanofluid and development of a new correlation. *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung* 56, 3023–3033 (2020).

References

149. Jabbar, A. et al. Structural and Superconducting Properties of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_y / \text{CuTl-1223}$ Composites. *J Electron Mater* 44, 110–116 (2015).



Abstract

This study included the preparation of molybdenum trioxide (MoO_3) and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles using the hydrothermal method, as well as five nanocomposites, all containing 50% commercial alumina with nanocomposites (molybdenum trioxide and titanium dioxide) in different proportions. Different by combining by ultrasonic device (Bath sonicator, WHC-A10H) with the use of ethanol as a solvent.

The prepared compounds and nanocomposites were characterized by several techniques, for example, X-ray diffraction (XRD) was used to study the crystalline and structural properties of the samples, Scanning Electron Microscope (SEM) was employed to study the morphology of nanomaterials such as surface topography, composition, shape, size and distribution of nanocomponents with a spectrophotometer. Energy Detection X-ray Dispersive (EDX) was used in order to find out the weight ratios of the elements in the complexes and their purity, while Zeta potential measurements were used, Zeta potential analyzer to know the values of negative and positive charges on the surface of nanomaterials and the amount of their movement in the liquid, optical scattering technique Dynamic light scattering (DLS), which showed the average hydrodynamic diameter with multiple scattering index, as well as FT-IR spectrophotometer, which demonstrated the presence of functional aggregates in the region of single bonds.

The importance of these resulting nanocomposites also emerged in their employment in the industrial side by removing sulfur from crude oil. For this purpose, samples of treated oil for the Bazargan oil field were used. Molybdenum trioxide (MoO_3) and titanium dioxide (TiO_2) were selected. The nanocomposite consisting of (50% Al_2O_3 - 25% α - MoO_3 - TiO_2 25%). It was observed that the best sulfur removal efficiency was found at (MoO_3), followed

by the aforementioned nanocomposite, and the lowest removal efficiency was at TiO₂ by measuring the ratios and comparing with the initial oil sample, by sulfur in oil analyzer SLFA-2100.

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Misan

College of Science

Department of Chemistry



Hydrothermal Synthesis of TiO_2 and MoO_3 and their composites with Al_2O_3 for desulfurization of Crud Oil.

thesis submitted to the College of Science - Misan University

It is part of the requirements for a master's degree in chemistry

by the student

Amenah Radhi Hamad

Bachelor of Chemistry - College of Science - Misan University 2012

Supervised by

Assit. Prof. Dr. Jassim Al-Helfi

2023 AD

Prof. Dr. Salem Al-Bukhati

1444 AH