



Study of the effect of temperature on the structure and effectiveness of aluminum oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method

1Haider Hassan Muhaibes heran	University of Kufa College of Science, Department of Chemistry/ haider96hassan1994@gmail.com
2Maryam Yahya Odeh Kazem	University of Kufa College of Science, Department of Chemistry/ M.Yahea@mizan.edu.iq
3Wasan Sadiq Khalf Nasir	University of Baghdad College of Science, Department of Chemistry/ omlayan2023122@gmail.com
4Mariam Sufian Taha Abdullah	University of Baghdad College of Science for Girls /Department of Chemistry/ maryamsufian81@gmail.com

ABSTRACT

During the research, aluminum oxide nanoparticles were prepared by co-precipitation method using aluminum sulphate and sodium hydroxide base. A white precipitate was obtained, which is aluminum hydroxide gibbsite. After drying, this product was exposed to two different temperatures (600 and 1000°C) for the purpose of obtaining aluminum oxides and studying the effect of calcination temperature on the properties and phase of Infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The resulting oxides were used to diagnose the resulting oxides and determine their properties. The peaks formed in the FTIR spectrum confirmed the formation of the oxide Al₂O₃, while the scanning electron microscope images that showed the surface morphology showed the formation of spherical and cylindrical shapes of irregular size and large aggregates that became more regular and less aggregated when the temperature was raised to 1000°C. The effectiveness of the prepared oxides in removing reactive blue 4 dye using the adsorption method was compared under different conditions, such as the effect of surface weight, the effect of dye concentration, as well as the effect of shaking time. It was found that the oxide prepared at 600°C was more effective in removing the dye. This confirms the possibility of its use in removing contaminated organic dyes from polluted water.

Keywords:

Aluminum Oxide, Nanoparticles, Scanning Electron

دراسة تأثير درجة الحرارة على تركيب وفعالية اوكسيد الالمنيوم النانوي المحضر بطريقة الترسيب المشترك المخلص

تم خلال البحث تحضير اوكسيد الالمنيوم النانوي بطريقة الترسيب المشترك باستخدام كبريتات الالمنيوم وقاعدة هيدروكسيد الصوديوم تم الحصول على راسب ابيض وهو هيدروكسيد الالمنيوم جيبسايت . تم تعريض هذا الناتج بعد تجفيفه الى درجتين حراريتين مختلفتين (600 و 1000)م° لتعرض الحصول على اوكسيد الالمنيوم ودراسة تأثير درجة حرارة الكلسنة على خواص وطور الاكاسيد الناتجة. استخدمت مطيافية الاشعة تحت الحمراء وحيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح لتشخيص الاكاسيد الناتجة ومعرفة خواصها . اكدت القمم المتكونة في طيف FTIR على تكون الاوكسيد Al₂O₃ اما حيود الاشعة السينية فقد اكد تكون الاطوار γ-Al₂O₃ و γ-AlOOH عند

كلسنة الناتج الى 600م بحجم بلوري 38نانومتر اما عند الكلسنة لدرجة 1000م تكونت الاطوار α - Al_2O_3 ، γ - Al_2O_3 بحجم بلوري 32نانومتر . صور المجهر الالكتروني الماسح التي اعطت مورفولوجية السطح بينت تكون اشكال كروية واسطوانية غير منتظمة الحجم وتجمعات كبيرة تزداد انتظاما وقل تجمعا عند رفع الحرارة الى 1000م. تمت مقارنة فعالية الاكاسيد المحضرة في ازالة صبغة الازرق الفعال reactive blue 4 4 بطريقة الامتزاز بظروف مختلفة مثل تأثير وزن السطح وتأثير تركيز الصبغة وكذلك تأثير زمن الرج وجد ان الاوكسيد المحضر عند 600م اكثر فعالية في ازالة الصبغة . مما يؤكد امكانية استخدام في ازالة الاصباغ العضوية الملوثة من المياه الملوثة.

1. المقدمة

1.1 تلوث المياه Water pollution

هو اي تغير فيزيائي او كيميائي في نوعية المياه بطريقة مباشرة او غير مباشرة يؤثر سلبا في الكائنات الحية او يجعل الماء غير صالح للشرب وللاستخدامات المطلوبة ، ويؤثر تلوث الماء تأثيرا كبيرا في حياة الانسان والكائنات الحية ، وينقسم التلوث الى قسمين وهما: اولا : التلوث الطبيعي : وهو تغير في درجة حرارة الماء او زيادة ملوحته او زيادة في المواد العالقة.

ثانيا : التلوث الكيميائي : وتتعدد اشكاله كالتلوث في مياه الصرف الصحي او التسرب النفطي او التلوث بالمخلفات الزراعية كمبيدات الحشرات والمخصبات الزراعية. كما تحتوي المياه الملوثة على مواد غريبة قد تكون صلبة او ذائبة او عالقة او عضوية او غير عضوية ذائبة وقد تكون مواد دقيقة كالبيكتريا و الطحالب او الفطريات مما يؤدي الى تغير في خواصها الفيزيائية والكيميائية و الاحيائية مما يجعل الماء غير صالح للاستهلاك البشري.

انواع التلوث المائي:

1- التلوث في مياه الصرف الصحي

2- الملوثات النفطية

3- المخلفات الزراعية

4- التلوث بالمخلفات الصناعية

تستهلك صناعة النسيج ما يقرب من 200 لتر من الماء لإنتاج 1 كغم من الأنسجة ، وتستخدم مجموعة متنوعة من الأصباغ والمواد الكيميائية. استخدم سوق المنسوجات أكثر من نصف أصباغ و الملونات العضوية في العالم ، ومن المتوقع أن يزداد الطلب بأكثر من ذلك كل عام . لا تزال الأصباغ الفعالة والمشتتة تمثل ما يقرب من نصف الطلب العالمي على الأصباغ، بسبب شهرتها الكبيرة في سوق المنسوجات. أثناء عملية الصباغة ، لا يتم لصق جميع الأصباغ على الأقمشة. يوجد دائما جزء من الصبغة السائبة التي يتم غسلها بالماء الذي يعد الملوث الرئيسي في النفايات السائلة للنسيج. الصبغة التفاعلية reactive dye هي صبغة قابلة للذوبان في الماء توضع على القطن والأقمشة وتنسكب من 50 إلى 90% في مياه الصرف الصحي.(1)

من الضروري اختيار أنسب عملية معالجة لإزالة الصبغة من مياه الصرف الصحي وتحسين ميزة مياه الصرف المعالجة التي يتم تصريفها في البيئة. هناك طرق معالجة متغيرة تستخدم لإزالة اللون من الصناعة ، وتتكون هذه الطرق من الأكسدة الكيميائية ، وتعويم الرغوة ، والتحلل الكهربائي ، والتحلل البيولوجي ، والامتصاص ، والتخثر الكيميائي ، والتحفيز الضوئي. ومع ذلك ، لكل من هذه الأساليب بعض الحدود مثل الكلفة المرتفعة أو تكاليف التشغيل وقلة الكفاءة وتوليد المزيد من المواد الجانبية. ومن ثم ، فإن بعض هذه التقنيات غير مناسبة للتطبيقات الصناعية الصغيرة (2).

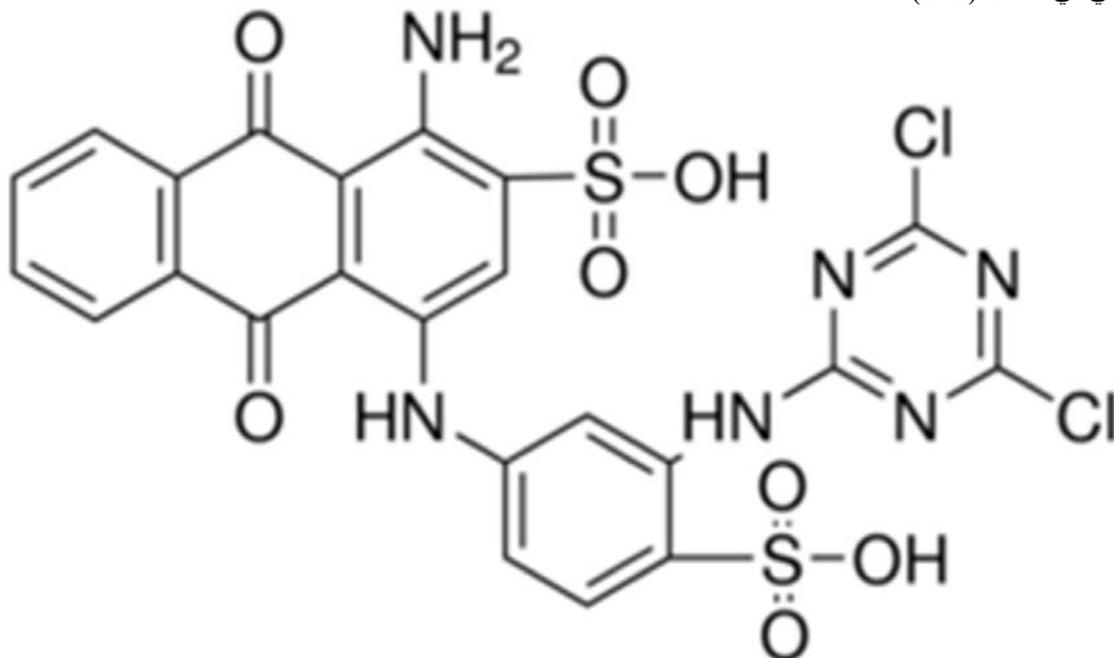
صبغة صبغة النسيج المستخدمة لها بنية كيميائية فريدة لكل لون، إن حامل اللون Chromophore عبارة عن مجموعة من الذرات أو الإلكترونات الموجودة في جزيئات الصبغة المسؤولة عن لونها. يُطلق على المركب الذي يحتوي على حامل اللون الكروموجين chromogen ، ويعتبر الأزو والأنثراكينون أهم المجموعات. مجموعة أخرى من الذرات أو الإلكترونات المتصلة بحامل اللون تسمى auxochrome ، والتي تعزز لون الكروموجين ، [94]. أكثر الكروموفورات شيوعاً هي الكربون- الكربوني الرابطة المزدوجة (C = C) ، الرابطة المزدوجة للكربون-النيتروجين (C = N) ، الكاربونيل (C = O) ، الأزو (N = N) ، النيترو (NO2) ، الميثيلين (= CH) وحلقات الكينويد ، [3]. تسبب هذه الكروموفورات أيضا

التلوث الذي يجعل مياه الصرف الصحي النسيجية لوثاً غير مقبول.

الأصباغ التفاعلية reactive blue هي المجموعة الرئيسية من الأصباغ المستخدمة في صناعة المنسوجات (18) وهي فعالة للغاية في صباغة النسيج بسبب المجموعات التفاعلية القادرة على تكوين روابط تساهمية مع مجموعة هيدروكسيل أو أمينية على الألياف. تؤدي أوجه القصور في عملية الصباغة إلى فقدان 10-15% من جميع الأصباغ مباشرة إلى مياه الصرف الصحي (3).

أصباغ أنثراكينون القاعدية شديدة المقاومة للتحلل بسبب تراكيبها العطرية ، وقابلية تحللها المنخفض ، وبالتالي تظل ملونة لفترة أطول في مياه الصرف الصحي. لذلك ، فإن الارتفاع المماثل في استخدام هذا النوع من الصبغة التفاعلية قد أبرز الحاجة إلى استخدام طرق إزالة الصبغة الاقتصادية ومناسبة مع ضرورة معرفة المنتجات المحتملة المتولدة.

صبغة الأزرق الفعال 4 (RB4) هي صبغة تفاعلية تتكون في تركيبها من الأنتراكينون تستخدم على نطاق واسع في الصبغة ، والتي يظهر التركيب الكيميائي في الشكل (1-1)



شكل (1-1): التركيب الكيميائي للصبغة الزرقاء 4 التفاعلية

و هي أحد الأصباغ الفعالة ذات الأهمية التجارية المستخدمة على نطاق واسع في صبغ ألياف القطن . الأصباغ التفاعلية قابلة للذوبان في الماء بشكل كبير وغير قابلة للتحلل في أنظمة المعالجة البيولوجية التقليدية ، وتمتص بشكل سيئ على المواد الصلبة البيولوجية ، وبالتالي تبقى في النفايات السائلة التي يتم تصريفها (4).

1.2 الامتزاز

الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة غازية أو سائلة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات لمادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة (adsorbate) على سطح مادة أخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة (adsorbent) ، ويكون الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز اما من خلال قوى فاندر فالز (Vander waals) الضعيفة فيسمى امتزازا فيزيائيا أو من خلال تكوين اواصر كيميائية مع المواقع الفعالة على السطح ، فيطلق عليه امتزازا كيميائيا . ويعد الامتزاز من التقنيات الكفوة والواسعة الاستخدام حتى لا يكاد تخلو أي صناعة في الوقت الحاضر من وحدة المعالجة وتنقية مياه الفضلات قبل طرحها الى البيئة بواسطة الامتزاز ، وتمتلك عدد من المواد المتوفرة تجاريا مواصفات تؤهلها للاستخدام كمادة مازة جيدة مثل الفحم المنشط وهلام السليكا والزيولايت والاطيان المسامية . ويصحب عملية الامتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة (Surface Free Energy) (ΔG) للسطح الذي يحدث عليه ، كما يرافقه نقص في الانتروبي (ΔS) لان الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة لارتباطها بالسطح الماز وبذلك تفقد درجات حريرتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز ، ويترتب على نقصان الطاقة الحرة (ΔG) والانتروبي (ΔS) في وقت واحد تناقصا في المحتوى الحراري (ΔH) بموجب العلاقة التي تربط الكميات الثلاث معا عند درجة حرارية معينة $G = \Delta H - T\Delta S$. وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ، وتدعى هذه الظاهرة عندئذ بالامتزاز احادي الطبقة Unimolecular Adsorption ويشمل الامتزاز احيانا على تكوين طبقات جزيئية عدة على السطح الماز وتسمى العملية عندئذ Adsorption Multimolecular بالامتزاز متعدد الجزيئات وكثيرا ما يرافق حدوث عملية الامتزاز تغلغل المادة الممتزة في المسامات الموجودة على السطح الماز فيكون تسمية الامتزاز في هذه الحالة مضللا وليس دقيقا ويطلق عليه حينئذ بـ (Sorptions) وغالبا ما تحدث هذه العملية على السطوح الصلبة المسامية ويكون انثاليبي هذه العملية موجبا على الاكثر لحاجة الانتشار داخل طور السطح الماز الى الطاقة فتكون العملية ماصة للحرارة (Endothermic) وهذه الحالة تشير الى ان عملية الامتصاص اكبر من عملية الامتزاز (5)

3.1 النانو تكنولوجيا

النانومتر تعني الواحد من المليون من الملمتر (1/مليون ملم النانو) ، النانو تكنولوجيا تعني التحكم التام والدقيق في إنتاج المواد وذلك من خلال التحكم في تفاعل الجزيئات الداخلة في التفاعل وتوجيه هذه الجزيئات من خلال إنتاج مادة معينة وهذا النوع من التفاعل يعرف بالتصنيع الجزيئي، ووضع الذرات أثناء التفاعل في مكانها الصحيح أو المناسب، فمثلا لو تم توجيه وضع ذرات الكربون في الفحم عند إجراء التفاعل فإنه يمكن تنتج الألماس ، وكذلك لو تم توجيه وضع ذرات الرمل عند إجراء التفاعل يمكن إنتاج المواد المستخدمة في إنتاج شرائح الكمبيوتر.

4.1 تطبيقات النانو

يعتبر علم النانو أقرب العلوم بدون منازع إلى مصطلح العلوم المتعددة التخصصات حيث أن تقنية النانو تستخدم في مجالات متنوعة كاستخدامات الطاقة وتقنياتها، في مجال الاتصالات والمعلومات وفي تغليب الأغذية وتصنيعها وحتى في صناعة بعض الأدوات المنزلية. ولعل الاستخدام المكثف لتقنية النانو كان في المجال الطبي والعلمي على سبيل المثال المجهر الإلكتروني الماسح STM يستخدم لتكبير الأشياء الصغيرة ملايين المرات بحيث يمكن للباحث دراستها بتفاصيلها الدقيقة عن طريق الحصول على صورة رقمية مفصلة لها وكذلك تم تطوير جهاز بتقنية

النانو يزرع في الجسم بحيث يغني الأشخاص المصابين بمرض السكري عن استخدام حقن الأنسولين وهذا مجرد مثال على أحد الاستخدامات المبدئية لتقنية النانو. (6)

5.1.1 خصائص المواد النانوية:

1- الخصائص الميكانيكية: ترتفع قيم الصلابة للمواد الفلزية وسبائكها وكذلك تزيد مقاومتها لمواجهة إجهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها وذلك من خلال تصغير مقاييس حبيبات المادة والتحكم في ترتيب ذراتها، فمثلاً إذا قمنا بتصغير حبيبات المواد السيراميكية إلى إكسابها المزيد من المتانة وهي صفة لا توجد في مواد السيراميك العادية.

2- درجة الانصهار: تتأثر قيم درجات حرارة انصهار المادة بتصغير أبعاد مقاييس حبيباتها فمثلاً درجة انصهار الذهب هي 1064 درجة مئوية، وإذا قمنا بإنقاص أقطار حبيبات الذهب فإن درجة الانصهار تنقص حوالي 500 درجة مئوية.

3- الخصائص المغناطيسية: تعتمد قوة المغناطيس اعتماداً كلياً على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها المغناطيس، وكلما صغر حجم الجسيمات النانوية وتزايدت مساحة أسطحها الخارجية ووجود الذرات على تلك الأسطح كلما زادت قوة المغناطيس وشدته.

4- الخصائص الكهربائية: إن صغر أحجام حبيبات المواد النانوية يؤثر إيجاباً على خواصها الكهربائية حيث تزداد قدرة المواد على توصيل التيار الكهربائي، حيث تستخدم المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة والشرايح الإلكترونية في الأجهزة الحديثة وهي ذات مواصفات تقنية عالية (7)

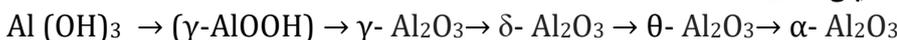
5- الخصائص الكيميائية: إذا كانت الجسيمات النانوية متجانسة وبنفس الحجم فإن تفاعلها يزداد.

6.1 المواد النانوية لأكسيد المعادن

تلعب أكاسيد المعادن دوراً مهماً فعلياً في مجالات مختلفة من الكيمياء والفيزياء وعلوم المواد ، فالمعادن قادرة على إجراء مجموعة كبيرة ومتنوعة من مركبات الأكسيد ، ويمكن لهذه المعادن أن تتبنى عدداً كبيراً من الأشكال الهندسية ذات البنية الإلكترونية يمكن أن تظهر بصورة موصلة أو شبه موصلة أو عازلة. في التطبيقات التكنولوجية ، تُستخدم الأكاسيد في إنتاج المستشعرات ، والدوائر الإلكترونية الدقيقة ، وخلايا الوقود ، والأجهزة الكهروضوئية ، كمحفزات وطلاءات لتحميل الأسطح ضد التآكل (8). يمكن للجسيمات النانوية للأكسيد أن تظهر خواصاً كيميائية وفيزيائية فريدة نظراً لحجمها الضيق والكثافة العالية لمواقع سطح الحواف أو الزوايا.

7.1 أكسيد الألومنيوم النانوي

يتم تحضير أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) بشكل أساسي عن طريق تكلسات سلائف هيدروكسيدات الألومنيوم ، والتي قد تكون في أشكال جيلاتينية وبلورية. بشكل أساسي ، تحتوي الألومنيوم ذات الأشكال البلورية على نوعين من أوكسي هيدروكسيدات الألومنيوم ($AlOOH$ diaspore و boehmite) وثلاثة أنواع من ثلاثي هيدروكسيدات الألومنيوم ($Al(OH)_3$ nordstrandite و gibbsite و bayerite). يمكن الحصول على الهيدروكسيدات البلورية من الطبيعة والحصول عليها من التصنيع بطرق مختلفة أو من البوكسيت. تكون تحولات الطور وتسلسل تحلل أكسيد الألومنيوم التي توفرها عمليات تكلس $Al(OH)_3$ إلى الأطوار أكثر ثباتاً من خلال درجات الحرارة المرتفعة. سلسلة التحولات عند زيادة درجة حرارة التكليس تشمل:



عندما يتم تحميص $\gamma-Al_2O_3$ فوق 800 درجة مئوية يتحول إلى $\delta-Al_2O_3$ فإن الأخير يتحول إلى $\theta-Al_2O_3$ عند زيادة درجة الحرارة الكلسنة فوق 1000 درجة مئوية وعندما يتم تكليس $\theta-Al_2O_3$ فوق 1100 درجة مئوية يتحول إلى $\alpha-Al_2O_3$. تغير الشوائب تحولات الطور ، إضافة 3% بلاتين إلى γ -أكسيد الألومنيوم يعتبر شوائب تقلل درجة التكليس أقل من 1100 درجة مئوية.

يتأثر عدد المواقع النشطة ومساحة السطح بشكل مباشر بتحويلات الطور ، وهو أمر ذو أهمية كبيرة في تطبيقات الجسيمات. لذلك ، ركزت العديد من الدراسات على تأثير درجة حرارة التكليس على تحولات الطور وتغير خصائص وتطبيقات أكسيد الألومنيوم .

أكسيد الألومنيوم هو مادة مازة تقليدية ومن المتوقع أن يكون الطور $\gamma-Al_2O_3$ أكثر فعالية في الامتزاز من $\alpha-Al_2O_3$. نظراً للسطح النوعي العالي ، والقوة الميكانيكية ، درجة حرارة التعديل المنخفضة .

اعتمادًا على طريقة التحضير ، تختلف أكاسيد الألومنيوم في خصائصها: توجد خصائص التبادل الأيوني في β - Al_2O_3 ؛ تشوه في البلورات الموجودة في γ - Al_2O_3 . تحتوي هيدروكسيدات الألومينا ، أي 3 (OH) Al و (بوهميت) $AlOOH$ ، على قوى امتزاز مميزة مثل التبادل الأيوني والترابط الفيزيائي والأيوني الذي تم استكشافه تمامًا في الفصل الكروماتوغرافي. من الضروري التركيز على هذه الظواهر المختلفة والمهمة لحجم نانو هيدروكسيدات / أكاسيد الألومنيوم وتطوير طرق سهلة واقتصادية وصديقة للبيئة لمعالجة ملوثات المياه [9].

2. الجزء العملي

2.1 تحضير جسيمات الألومينا النانوية

تم تحضير الجسيمات النانوية Al_2O_3 بطريقة الترسيب المشترك باستخدام كبريتات الألومنيوم $Al_2(SO_4)_3$ بتركيز 0.1 مولاري و هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 0.2 مولاري . تم إذابة كبريتات الألومنيوم في ماء لا أيوني ، وإكمال الذوبان ، تم الاحتفاظ بها تحت التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة ، تمت إضافة هيدروكسيد الصوديوم ببطء إلى محلول كبريتات الألومنيوم مع التقليب المستمر. تم الحصول على محلول أبيض ترك ليوم واحد ، ثم تمت إزالة الراسب وغسله بالماء اللاأيوني لعدة مرات. تم تجفيف الراسب عند 80 درجة مئوية لمدة 48 ساعة بالهواء الساخن. بعدها قسم المنتج إلى جزأين ، أحدهما تم كلسته عند 600 درجة مئوية والجزء الثاني مُكلس عند 1000 درجة مئوية لمدة ساعتين للحصول على جزيئات Al_2O_3 النانوية. تم بعد ذلك تشخيص الجسيمات النانوية Al_2O_3 باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR و مطيافية حيود الأشعة السينية XRD لتحديد الأطوار المتكونة وحجم البلورة وكذلك تحديد شكل السطح باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح FESEM.

2.2 تجارب الامتزاز

تم استخدام الصبغة الفعالة الزرقاء 4 (RB4) كمادة ملوثة في هذه الدراسة. تمت إذابة 0.01 غم من RB4 في ماء لا أيوني للحصول على محلول 100 جزء في المليون. بتخفيف هذا المحلول تم تحضير محاليل عمل مختلفة وتم قياس امتصاصها بواسطة مقياس الطيف UV-Visble عند الطول الموجي 596 نانومتر.

2.2.1 تأثير وقت الرج: تمت دراسة تأثير وقت الرج باستخدام 100 جزء في المليون من تركيز صبغة RB4 و 0.01 جم / 10 مل من اوكسيد الالمنيوم النانوي مع تغيير وقت الاهتزاز بين (5-30) دقيقة عند درجة حرارة ثابتة 25 °.

2.2.2 تأثير وزن المادة المازة: تفاوت وزن المادة المازة بين (0.01 ، 0.016 ، 0.023 ، 0.03 ، 0.045) غم باستخدام حجم 10 مل من 100 جزء في المليون من محلول الصبغة في وقت الاتزان لكل مادة مازة.

2.2.3 تأثير التركيز الأولي للصبغة: تمت دراسة إزالة صبغة RB4 بتركيز ابتدائي مختلف لمحلول الصبغة من (50-100) جزء في المليون بجرعة ثابتة من الممتزات 0.01 جم / 10 مل ووقت التلامس (30 دقيقة). تم حساب كفاءة إزالة صبغة RB4 باستخدام المعادلة (1)

$$Removal \% = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

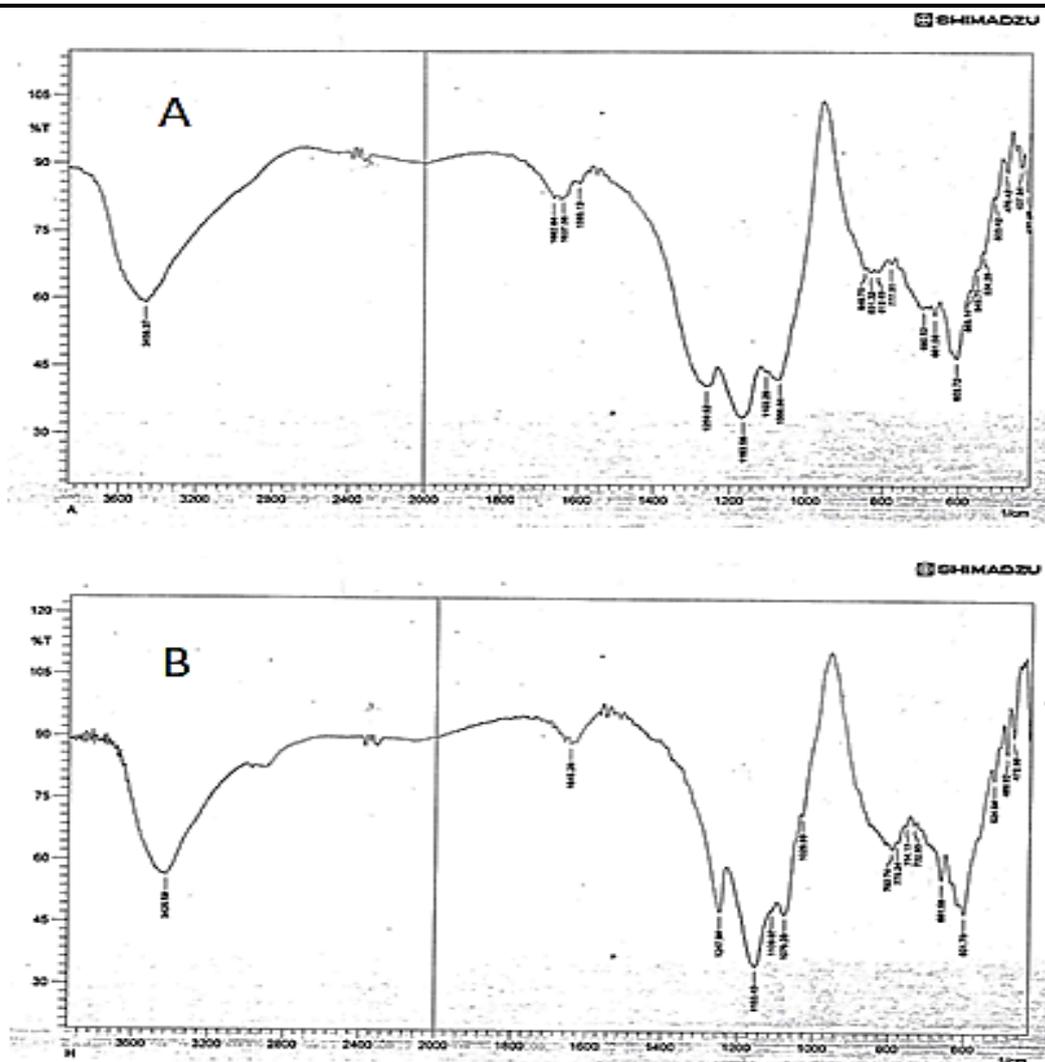
حيث ، A_0 هو الامتصاص الأولي لمحلول صبغ RB4 و A_e هو الامتصاص عند الاتزان لصبغة RB4.

3. النتائج والمناقشة

3.1 تشخيص المركبات الناتجة

تحليل FTIR

بمقارنة أطياف FTIR لأكاسيد الألومينا المكلسة عند 600 درجة مئوية 1000 درجة مئوية الشكل (1-3) ، نلاحظ ظهور قمم مميزة لتشكيل أكاسيد الألومنيوم ألفا بنمط عريض في النطاق 400-850 سم⁻¹ وهي تمثل اهتزاز الانحناء والتمدد المتماثل لرابطة Al-O-Al. كما أن اهتزاز الشد لمجموعة OH- من هيكل Al-OH المميز في كلا الشكلين عند 3458 سم⁻¹ ، 3425 سم⁻¹ ، وكذلك قمم الاهتزاز للمذيب الماء تقع في النطاق 1000-1400 سم⁻¹



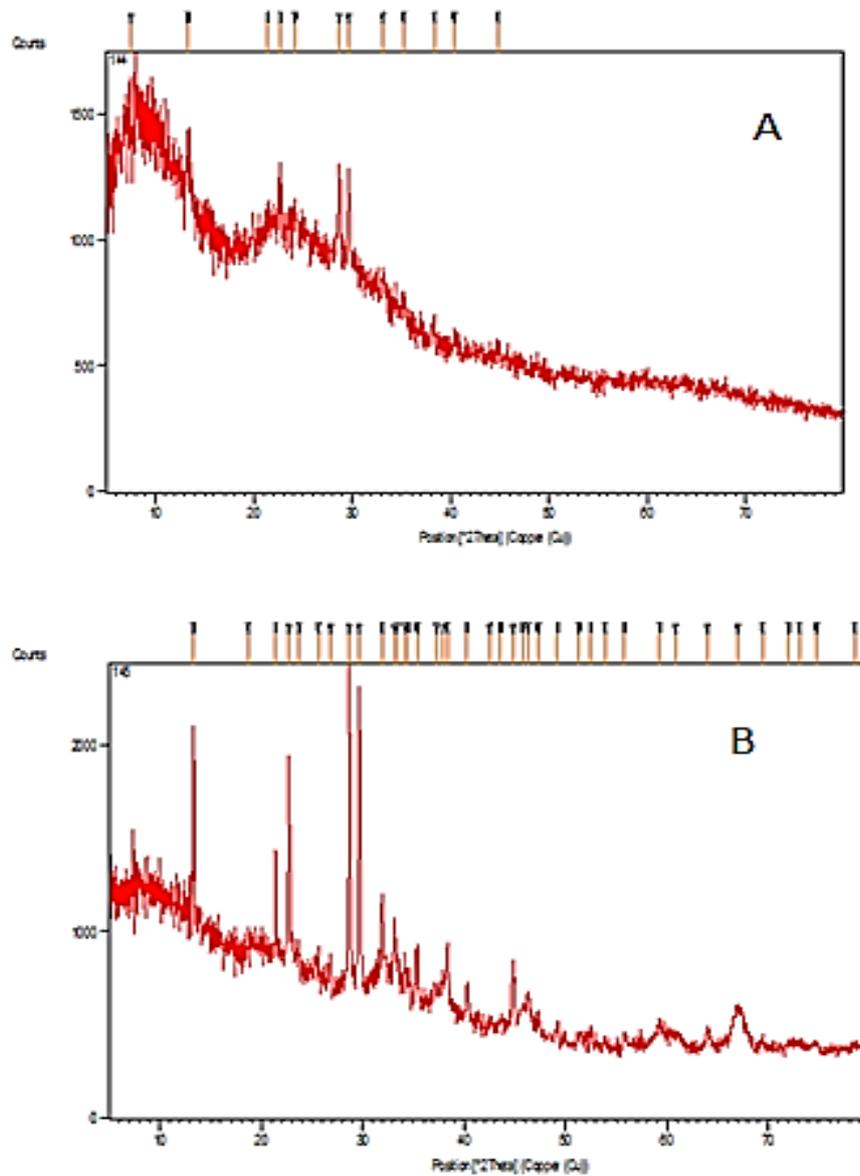
الشكل 1. أطياف FT-IR لأوكاسيد الألومينا المكلسة عند (أ) 600 درجة مئوية و (ب) 1000 درجة مئوية
تحليل XRD

وفقاً لنمط XRD الشكل A2 الذي يظهر نتيجة العينة A (المكلسة عند 600 درجة مئوية) ، فإن قمم XRD التي أظهرت اطوار مختلطة من $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و boehmite $\text{Al}(\text{OH})_3$ و pseudoboehmite $\gamma\text{-AlOOH}$ نموذج XRD للعينة شكل B (المكلس عند 1000 درجة مئوية). أظهر أنه بالإضافة إلى القمم التي تشير إلى تكوين $\gamma\text{-AlOOH}$ هناك قمم تكشف عن تكوين $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ المكعب. قمم XRD التي يمكن ملاحظتها عند $2\theta = 25.6^\circ$ ، 35.5° ، 43.6° ، 52.52° ، 59.3° و 64.0° تكشف عن تشكيل $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

تم استخدام معادلة Debye-Scherrer لتحديد متوسط حجم البلورات. تم العثور على القيمة التي تم الحصول عليها من لعينات A, B، وكانت 39 نانومتر و 32 نانومتر على التوالي

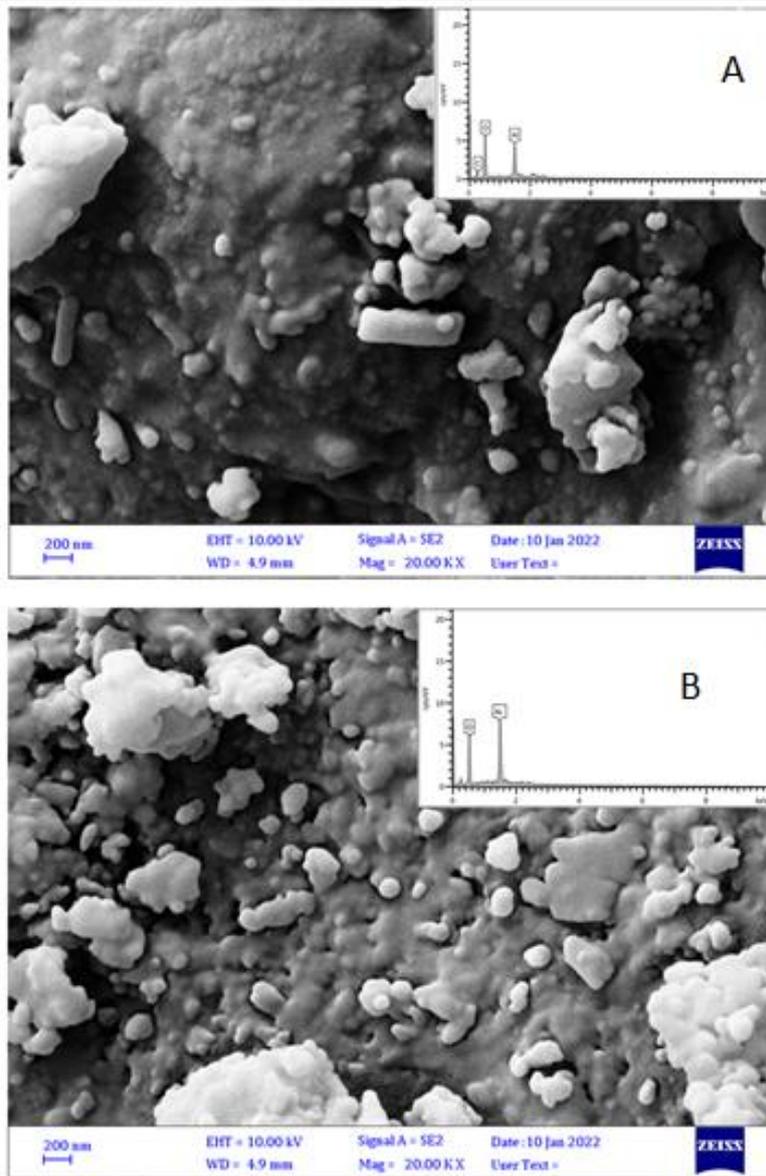
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

حيث ، K هو ثابت له قيمة 0.9 ، D هو الحجم البلوري ، λ هو الطول الموجي للحزمة الساقطة ، θ هي زاوية Bragg ، β تساوي (FWHM) تمثل نصف اتساع حدها القصوى.



الشكل 2 - نمط XRD للأوكسيد الألومينا المكلسة عند (أ) 600 درجة مئوية و (ب) 1000 درجة مئوية
تحليل FE-SEM

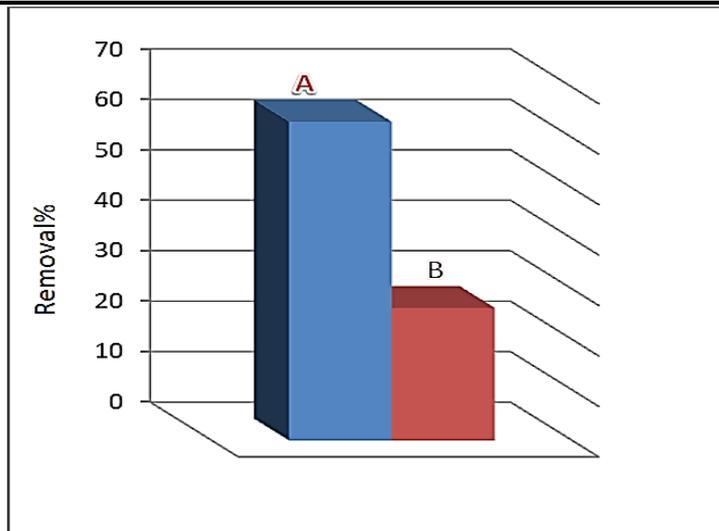
يوضح الشكل (3-3) صورة (FE-SEM) لجسيمات Al_2O_3 النانوية المكلسة بدرجتين حرارية مختلفة ، ويمن ملاحظة ان جزيئات الاوكسيد المكلسن عند 600 درجة مئوية لها تجمع كبير غير متجانس مع خليط من الأشكال الكروية غير المنتظمة والأسطوانية ، ومن المتوقع أن يعطي هذا التجمع الكبير للجزيئات طاقة عالية للسطح [10]. كانت العينة المكلسة عند 1000 درجة مئوية مكونة من جزيئات كروية اصغر حجماً وأقل تجمعاً من الجزيئات في الشكل A. أظهر EDX للأوكسيد المركبة قماً تؤكد وجود عناصر Al و O.



الشكل 3-3. صور FE-SEM و EDX لأوكسيد الألومينا المكلسنة عند (A) درجة مئوية 600 و (B) 1000 درجة مئوية

3.2 فعالية Al_2O_3 في إزالة محلول صبغة RB4

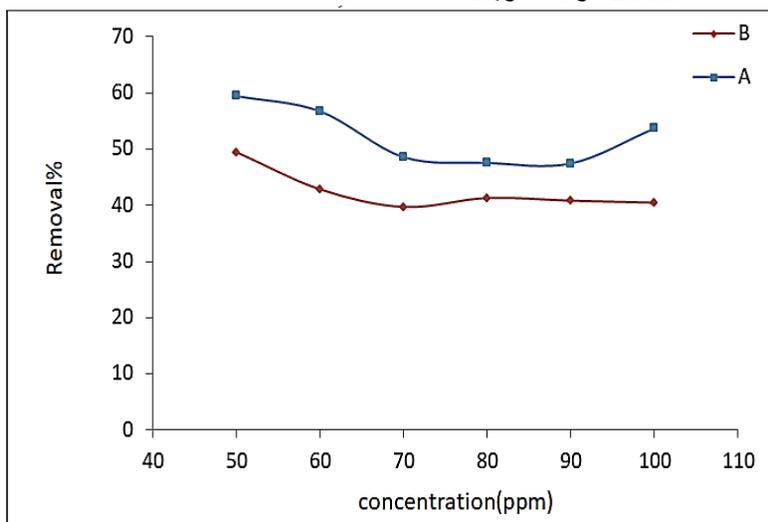
كما هو مبين في الشكل 3-4 ، فإن Al_2O_3 المكلسن عند 600 درجة مئوية (A) له نشاط أكثر من عينة Al_2O_3 التي تم تحميصها عند 1000 درجة مئوية (B) تحت الوزن (0.01 جم / لتر) على الرغم من أن العينة B لها حجم بلوري (32 نانومتر) أقل من نموذج العينة A (39 نانومتر). وجد أن قدرة الامتزاز تتناقص مع انخفاض حجم الجسيمات النانوية (Al_2O_3). ويرجع ذلك إلى عامل آخر غير الحجم البلوري ، فإن Al_2O_3 غير المتبلور له كثافة خلل كبيرة على السطح مقارنة بـ Al_2O_3 البلوري . تعمل هذه العيوب كمواقع فعالة على السطح [11]. لذلك ، فإن جسيمات Al_2O_3 غير المتبلورة المكلسنة عند 600 درجة مئوية تتمتع بكفاءة امتزاز أعلى مقارنة بجزيئات Al_2O_3 البلورية.



الشكل 3-4 - مقارنة كفاءة امتزاز صبغة RB4 لأكاسيد الألومينا المكلسنة عند 600 درجة مئوية (A) و 1000 درجة مئوية (B).

تأثير التركيز الأولي للصبغة :

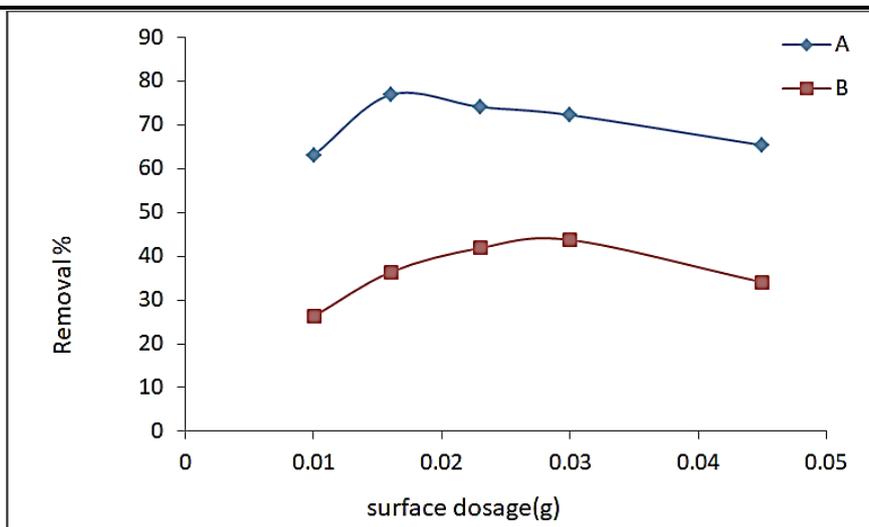
تم توضيح تأثير التركيز الابتدائي لمحلول صبغ RB4 على كفاءة الامتزاز في الشكل 3-5. باستخدام التركيز الأولي (50 ، 60 ، 70 ، 80 ، 90 و 100) جزء في المليون مع ثبوت كل الظروف الأخرى. تتناقص كفاءة إزالة الصبغة مع زيادة تركيزها الأولي بسبب نقص المواقع النشطة الجاهزة في التركيز المرتفع للصبغة [12] لكلا النوعين من أكاسيد الألومنيوم ، ولكن السطح المكلسن عند 600 درجة مئوية كان أكثر نشاطاً من أكاسيد الألومنيوم المكلسنة عند 1000 درجة مئوية.



الشكل 3-5 تأثير التركيز الأولي لصبغة RB4 على كفاءة امتزاز أكاسيد الألومينا المكلسنة عند 600 درجة مئوية (A) و 1000 درجة مئوية (B).

تأثير وزن السطح او المادة المازة Al_2O_3

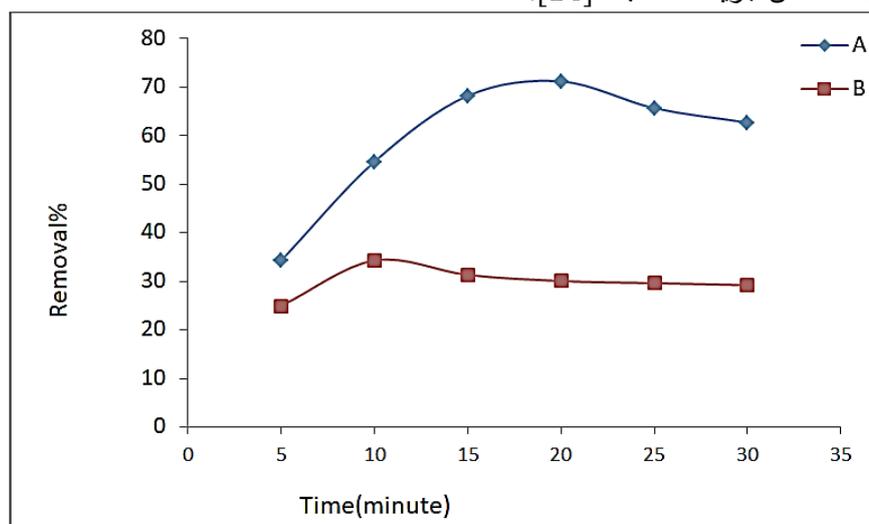
عندما تزداد كمية Al_2O_3 مع بقاء تركيز محلول الصبغة و درجة الحرارة و وقت التلامس ثابتة نلاحظ زيادة كفاءة الإزالة الأولية ، وتصل إلى الحد الأقصى وبعدها تتناقص لكلا أكاسيد الألومينا المكلسنة عند 600 م° و 1000 م°. لأنه مع الزيادة في كمية العامل المساعد ، يكون عدد المواقع الفعالة أقل حيث يحدث تراكم الجزيئات ، نتيجة لهذه الكفاءة تقل [13]. أعطت عينة Al_2O_3 المكلسنة عند 600 م° أقصى كفاءة عند 0.016 جم ولكن Al_2O_3 بينما المكلسن عند 1000 م° عند 0.03 جم



الشكل 3-6. تأثير وزن الممتزات من أكاسيد الألومينا المكلسنة عند 600 درجة مئوية (A) و 1000 درجة مئوية على كفاءة إزالة محلول الصبغة RB4

تأثير وقت الرج:

يوضح الشكل 3-7 العلاقة بين كفاءة الإزالة ووقت الرج عند 100 جزء في المليون من تركيز صبغة RB4 الأولى ، 0.01 جرام من وزن الأسطح و 25 درجة مئوية. زادت الكفاءة في المرة الأولى من 34 إلى 71% بعد 20 دقيقة لعينة Al_2O_3 التي تم تحميصها عند 600 م ثم انخفضت إلى 65% وظلت ثابتة تقريباً عندما يتغير الزمن من 5 إلى 30 دقيقة. عند استخدام عينة Al_2O_3 المكلسنة عند 1000 م ، زادت نسبة الإزالة بمرور الوقت من 25 إلى 30% بعد 20 دقيقة ، ثم ثبتت عند 29%. تشير الزيادة في الامتصاص مبدئياً إلى وفرة المواقع النشطة المتاحة على سطح Al_2O_3 لامتصاص جزيئات الصبغة [14].



الشكل 3-7 تأثير وقت الرج على كفاءة الامتزاز لأكاسيد الألومينا المكلسنة عند 600 م و 1000 م على كفاءة إزالة محلول صبغ RB4

4. الاستنتاجات

تم تصنيع جزيئات Al_2O_3 النانوية من خلال طريقة الترسيب المشترك وتحميصها عند درجتين حرارة مختلفتين (600 م و 1000 م). الطور غير المتبلور $\gamma-AlOOH$ ، $\gamma-Al_2O_3$ من أكسيد الألومنيوم تشكلت عند 600 م و $\alpha-Al_2O_3$ تشكلت عند 1000 م. يتأثر حجم البلورات بدرجة حرارة التكليل ويقل مع زيادتها. من خلال زيادة درجة حرارة التكليل تقل كفاءة إزالة محلول الصبغة الزرقاء الفعالة.

5. المصادر

1. Said Benkhaya and Ahmed El Harfi, A critical review of surface water contaminated with dyes from textile industry effluent: Possible approaches, Benkhaya& al./ Appl. J. Envir. Eng. Sci. 4 N°1(2018) 1-12

2. Kobya M , Demirbaş E, Şenturk E, and Ince M, *Bioresource Technology*, 96:1518–1521, (2005).
3. Suteu, D.; Zaharia, C. & Malutan, T. (2011a). Biosorbents Based On Lignin Used In Biosorption Processes From Wastewater Treatment (chapter 7). In: *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, Ryan J. Paterson (Ed.), Nova Science Publishers, 27 pp., ISBN 978-1-61122-907-3, New York, U.S.A. www.intechopen.
4. Kariyajjanavar P, Narayana J, Nayaka Y A, Umanaik M , *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28(4): 265-277,(2010)
5. University of Waterloo, Nanotechnology in Targeted Cancer Therapy, <http://www.youtube.com/watch?v=RBjWwlnq3cA> 15 January 2010
6. Press Release: American Elements Announces P-Mite Line of Platinum Nanoparticles for Catalyst Applications, October 3, 2007
7. Platinum nanoparticles bring spontaneous ignition, April 25, 2005
8. Rodriguez J A , Fernandez G M, (Eds.) *Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles*. Wiley: New Jersey, (2007).
9. Bogdan , G. D. , Sorin , L. C., Ionela , A. I. N., Vasile , A. B. , Laurent , Thermally Activated Al(OH)₃: Part I-Morphology and Porosity Evaluation . *Ceramics*. 2021, 4, 265–277
10. Sugihartono, D. D., Isnaeni , Crystal structure analyses of ZnO nanoparticles growth by simple wet chemical method. *Mat. Sci. Eng* . 2018, 434, 012077 .
11. Claudia , A. M. Abdelkader, C. A., Amandine , R. A., Jon, N. B., Luca, J. B., Ruben., Production and processing of graphene and related materials. *2D Mater*. 2020, 7, 022001.
12. Ángel , K. J. , Rodrigo , Kinetics and Adsorption Equilibrium in the Removal of Azo-Anionic Dyes by Modified Cellulose. *Sustainability*. 2022, 14, 3640 .
13. Ali , N. S., Sabar, Adsorption and mechanism study for reactive red 120 dye removal by cross-linked chitosan-epichlorohydrin biobeads . *Desalin. Water Treat* . 2019, 164, 378–387.
14. .Shakila , K. H. , Bupani, Adsorption Study of Cu²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Bael Flowers (Aegle marmelos) . *Bio. Res. Appl Cem*, 2021, 11(4): 11891 – 11904.