

تحضير وتوصيف أكسيد النحاس بطريقة الترسيب ودراسة فعاليته الحفزية

طالبة الماجستير: صفا الصويلح

كلية العلوم - جامعة البعث

اشراف الدكتورة: ريم طليمات + د. ثناء شريتح

ملخص البحث

تم في هذا البحث تحضير مركب أكسيد النحاس بطريقة الترسيب وذلك انطلاقاً من ملح خلات النحاس وعوامل ترسيب مختلفة (هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم و كربونات الصوديوم). حيث يتشكل راسب من هيدروكسيد النحاس الذي يكلس عند الدرجة (350 °C). تم توصيف المركب الناتج (أكسيد النحاس) بالتقنيات (XRD, IR, SEM, BET).

درست الفعالية الحفزية لأكسيد النحاس المُحضر في تفاعل أكسدة أزرق الميتيلين حيث أبدى الحفاز E3 (أكسيد النحاس المتشكل بوجود عامل الترسيب هيدروكسيد الصوديوم) أعلى فعالية حفزية من بين الحفازات المُحضرة، وكان السطح النوعي له $30.79 \text{ m}^2/\text{g}$.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النحاس، النانو، الترسيب، أزرق الميتيلين، السطح النوعي، الفعالية الحفزية.

Preparation and characterization of copper oxide by precipitation method and study of its catalytic activity

Abstract

In this research, the copper oxide compound was prepared by precipitation method, from copper acetate salt, and various precipitating agents (sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium carbonate). Where a precipitate is formed from copper hydroxide, which is calcined at (350 °C). The resulting compound (copper oxide) was characterized by the techniques. (XRD, IR, SEM, BET) The catalytic activity of copper oxide prepared in the methylene blue oxidation reaction was studied, the E3 catalyst (copper oxide formed in the presence of a precipitating agent of sodium hydroxide) showed the highest catalytic activity among the prepared catalysts, and its specific surface was 30.79 m²/g.

Keywords: copper oxide, nanoparticles, precipitation, methylene blue, specific surface, catalytic activity.

1 - المقدمة:

الحفاز مادة تضاف بكميات صغيرة إلى وسط التفاعل الكيميائي ليزيد من سرعة التفاعل دون أن يشارك في التفاعل، وتتم التفاعلات الحفزية بآليات تفاعل طاقتها التنشيطية أخفض من تلك التي تتم بدون حفاز [1].

تعتمد فعالية الحفاز على عدة عوامل [2]، أهمها:

- التركيب الكيميائي للحفاز.
- السطح النوعي للحفاز.
- نوعية وكمية المسام الموجودة في الحفاز.
- تركيز وطريقة توزيع الحفاز عند الاستعمال.

وبناءً على طبيعة الحفاز وطبيعة المواد المتفاعلة يمكن تقسيم عمليات الحفز إلى نوعين [3,4]:

- الحفز المتجانس.
- الحفز غير المتجانس.

لاقت الحفازات انتشاراً واسعاً في العديد من المجالات الصناعية ومنها مجال معالجة المياه. تنوعت التقنيات التي تستخدم في معالجة المياه (الامتزاز والحفز الضوئي والأكسدة المتقدمة) حيث تُعد أكسدة المواد العضوية من أفضل التقنيات لإزالة الملوثات من الأوساط المائية [5]، والتي تتمثل بإنتاج جذور هيدروكسيلية بوجود ضوء من الأشعة فوق البنفسجية، ويتم ذلك باستخدام الأوزون أو الماء الأكسجيني كمؤكسدات، حيث تم اقتراح عمليات الأكسدة المتقدمة باستخدام جذور الهيدروكسيل كعامل مؤكسد رئيسي لأول مرة في الثمانينيات لمعالجة مياه الشرب، وقد لاقت لاحقاً انتشاراً واسعاً حيث اعتمدت هذه التقنية في معالجة مياه الصرف الصحي لأن المؤكسدات يمكن أن تحلل الملوثات

العضوية بسهولة بالإضافة إلى قدرتها على إزالة بعض الملوثات غير العضوية من مياه الصرف الصحي، وهي طريقة غير انتقائية، وتكون التفاعلات الكيميائية التي تدخل بها الأكسدة المتقدمة أسرع بمليارات المرات من الأكسدة التي تحدث في البيئة [6].

يتم توليد جذور الهيدروكسيل من تحلل الماء الأكسجيني بوجود ضوء فوق بنفسجي.

حيث تمتاز الجذور الهيدروكسيلية على سطح الحفاز مما يؤدي لحدوث تفاعل بين الجذور الناتجة وبين الملوثات العضوية وذلك اعتماداً على خصائص المادة العضوية والحفاز المستخدم [7].

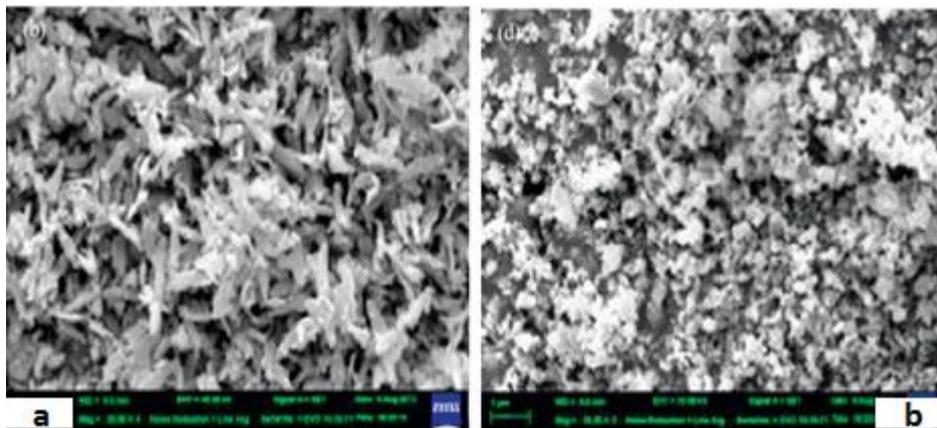
ازداد الاهتمام البحثي بالمواد النانوية وبشكل خاص جسيمات أكاسيد المعادن النانوية (كأكسيد النحاس النانوي) لما تمتلكه من خصائص مميزة كالمقاومة الكهربائية العالية والقوة والصلابة بالإضافة إلى النشاط البيولوجي متعدد الاستخدامات، حيث تستخدم هذه الجسيمات على نطاق واسع كمحفزات صناعية، وأجهزة استشعار كيميائية، وفي التطبيقات الطبية، وأشباه الموصلات وهي مفيدة أيضاً في تطوير الإلكترونيات الدقيقة [8,9].

ولتحقيق تشكل بلورات وجسيمات نانوية، تم تطوير عدد من الطرائق مثل: طريقة الترسيب والطريقة الهيدروحرارية وطريقة sol-gel.

فقد تم تحضير أكسيد النحاس بطريقة الترسيب انطلاقاً من أملاح نترات النحاس وكلوريد النحاس وذلك بتحضير محلولين بتركيز (0.1 M) لكل منهما، ومن ثم إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بنفس التركيز حتى قيمة (pH=14). يفصل بعد ذلك الراسب ويغسل بالماء المقطر ثم يكلس عند الدرجة (500 °C) لمدة (4 h) [10].

تم توصيف الأكسيد الناتج باستخدام تقنيات (XRD, IR, SEM) وتبين من خلالها أن أكسيد النحاس المحضر انطلاقاً من ملح نترات النحاس متبلور بشكل جيد مقارنة مع

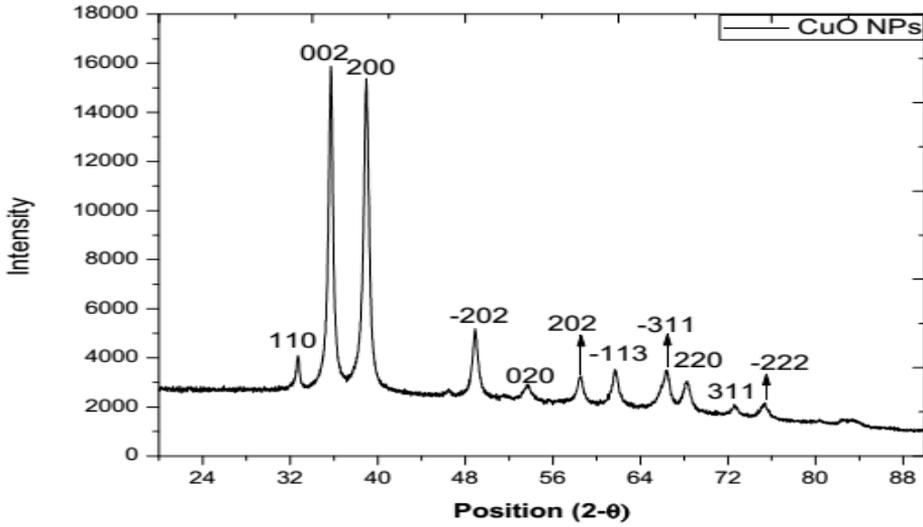
الأكسيد الناتج من استخدام كلوريد النحاس، وكذلك لوحظ أن حجم البلورات المتشكلة في حالة استخدام النترات أكبر من بلورات الأكسيد المُحضرة باستخدام كلوريد النحاس والتي ظهرت بشكل إسفنجي كما هو مبين في الشكل التالي [10]:



الشكل (1): صور المجهر الإلكتروني الماسح لأكسيد النحاس المحضر من ملح نترات النحاس (a) ومن ملح كلوريد النحاس (b).

كذلك حُضر أكسيد النحاس النانوي بالطريقة الهيدروحرارية [11] انطلاقاً من ملح نترات النحاس المائية $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ومادة عضوية مستخلصة من أوراق أشجار الحور والمستخدمه كمثبت بوجود هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والذي يضاف ببطء لضبط قيمة (pH = 10)، وبتسخين المحلول والتحرك لمدة (120 min).

يفصل الراسب ويجفف عند الدرجة (100 °C) لمدة (180 min) وبعد ذلك تم توصيفه بالتقنيات (XRD, IR, SEM)، وأظهرت النتائج أن أكسيد النحاس متبلور وفق أحجام نانوية تتراوح أبعادها (37-110 nm) وبمتوسط أبعاد قدره (87 nm)، بينما أكدت نتائج (XRD) التبلور النانوي للأكسيد المحضر وذلك من خلال تطابق المخطط الناتج مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (JCPDS card 00-041-0254) ويبين الشكل التالي مخطط (XRD) الناتج [11]:



الشكل (2): مخطط (XRD) لأكسيد النحاس النانوي المُحضّر وفق الطريقة الهيدروحرارية.

وتم اعتماد كبريتات النحاس كمادة أولية لتحضير أكسيد النحاس بالطريقة الهيدروحرارية بوجود مواد مختلفة (حمض الطرطريك، حمض السيتريك، التيروزين) وبوسط قلوي من الأمونيا (NH_3) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

وُدُرست الفعالية الحفزية للعينات الناتجة عن طريق أكسدة أزرق الميتيلين بوجود الماء الأكسجيني (H_2O_2) وذلك باستخدام جهاز مطيافية (UV-VIS) [12].

وأيضاً تم تحضير أكسيد النحاس النانوي بطريقة Sol-gel وذلك بإضافة (100 ml) من محلول كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بتركيز (0.1 M) وإضافة مادة مستخلصة من أوراق الأشجار وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH). فصل الراسب وجفف عند الدرجة (100°C) لمدة (24 h) وبعد ذلك كلس عند الدرجة (500°C) لمدة (240 min). حضرت عينات أخرى بتركيز مختلفة من ملح كلوريد النحاس (0.2, 0.3 M).

تم توصيف الحفاز المُحضّر باستخدام تقنيات (XRD, IR, SEM) حيث أظهرت صور (SEM) أشكال بلورية مختلفة تبعاً لتغيير تركيز ملح كلوريد النحاس [13].

تم تحضير أكسيد النحاس النانوي بأشكال بلورية مختلفة (حبيبات نانوية غير منتظمة، صفائح نانوية، أحزمة نانوية) وذلك بتغيير بعض شروط التحضير ودرست فعاليتها الحفزية بتفاعل أكسدة CO إلى CO₂ ووجد أنّ سرعة أكسدة CO تختلف من حفاز إلى لآخر نتيجة لاختلاف البنية البلورية للحفاز، حيث أن سرعة أكسدة CO على الصفائح النانوية أكبر بست مرات من سرعة أكسدة CO على الحبيبات النانوية وأكثر بثلاث مرات من سرعة تفاعل الأكسدة على الأحزمة النانوية، وذلك عند الدرجة (110 °C) [14].

2- أهمية وهدف البحث:

نظراً للأهمية الكبيرة للحفازات والمواد النانوية في مجالات عديدة، كان الهدف من هذا البحث هو تحضير أكسيد النحاس CuO النانوي وبعد ذلك دراسة فعاليته الحفزية عن طريق أكسدة أزرق الميتيلين بوجود الماء الأكسجيني والذي يعتبر من الأصبغة الملوثة للماء وبذلك تأتي أهمية الحفازات المُحضرة باستخدامها في تنقية المياه من الأصبغة.

3- الجزء العملي:

3-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- ❖ بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- ❖ مرمدة كهربائية لحرق العينات من النوع (Carbolit).
- ❖ مضخة كهربائية للترشيح من شركة (Leybold.AG) الألمانية موصولة إلى حوالة زجاجية، جُهزت بقمع بوخنر وبورقة ترشيح.
- ❖ ميزان إلكتروني بدقة (0.0001 g) من شركة (Radwag).
- ❖ مجفف كهربائي لتجفيف العينات من شركة (Mettler) الألمانية.

❖ أدوات زجاجية متنوعة.

2-3- الأجهزة المستخدمة:

3-2-1- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء لجميع العينات المحضرة بواسطة جهاز (FT-IR-4100 type A) من شركة (Jasco) مجال القياس من $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ باستخدام طريقة أقراص بروميد البوتاسيوم KBr التي تستخدم بشكل واسع لتحليل العينات الصلبة. حيث تم مزج بضعة ميليغرامات من بودرة العينة مع بضعة ميليغرامات من بودرة بروميد البوتاسيوم الجافة. وبعد ذلك طحن المزيج ثم نقل إلى مكبس يدوي وضغط على شكل قرص شفاف ووضع ضمن الجهاز لتسجيل طيف العينة.

3-2-2- جهاز إنعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction):

دُرست الأطوار البلورية للعينات المحضرة بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية (PW-1840) من شركة (Philips) المصمم وفق طريقة براغ - برنتانو، يتراوح المجال الزاوي (2θ) بين $(30-120)$.

الجهاز موصول بحاسوب لأتمتة عمليات القياس والتحكم الآلي بالجهاز من خلال برنامج (Pc-APD) شركة (Philips)، يتضمن برنامج مقارنة لتحديد أكثر الطيوف المرجعية تطابقاً مع طيف العينة المدروسة. ويرسم طيف العينة المدروسة في نافذة الرسوم البيانية للبرنامج على شكل الأشعة المنعرجة (I) بدلالة (2θ) . حيث جُفت العينة المدروسة وطُحنت ووُضعت ضمن حامل مستوي بطريقة ثلاثم تصميم الجهاز المستخدم.

3-2-3- جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

دُرست العينات المحضرة بواسطة جهاز المجهر الماسح الإلكتروني (Scanning Electron Microscopy) من شركة (FEI) موديل (Quanta 200). يرتبط المجهر بوحدة تحليل (EDAX) رقمية مزودة بكاشف من نوع (Si(Li)) وببلورة رقيقة جداً حيث تصل شدة الفصل إلى أكبر من (123 eV). أُصقت العينة بعد تجفيفها على قطعة مستديرة من لاصق كربوني خاص ووضعت على حامل من الألمنيوم، وأدخلت إلى حجرة العينات في المجهر.

3-2-4- جهاز قياس السطح النوعي (BET):

دُرست العينات المحضرة بواسطة جهاز قياس السطح النوعي (BET) من شركة (Micromeritics Gemini 3)، يقوم هذا الجهاز على مبدأ إدخال النتروجين في الوقت نفسه في أنبوبين زجاجيين الأول للعينة المدروسة والثاني من أجل التوازن، واللذان يغمران في وعاء من النتروجين السائل. ويتألف هذا الجهاز من مجموعة من الصمامات والتوصيلات مهمتها الحفاظ على ضغط غاز النتروجين المطبق على العينة المدروسة لتعويض كمية الغاز الممتز من قبل العينة.

3-2-5- جهاز مطيافية الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Vis):

استخدم جهاز تحليل طيفي ثنائي الحزمة من شركة (Optizen) اليابانية.

3-3- المواد المستخدمة في تحضير الحفاز:

* خلات النحاس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) بنقاوة 98% من شركة (Merck).

* هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بنقاوة 99% من شركة (Merck).

* هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بنقاوة 85% من شركة (Merck).

* كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) من شركة (Merck).

* أزرق الميثيلين ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) بنقاوة 99% من شركة (Sigma Aldrich).

* الماء الأكسجيني (H_2O_2) تركيزه (30%) من شركة (Sigma Aldrich).

* أكسيد النحاس التجاري بنقاوة 98% من شركة (Sigma Aldrich).

3-4- طريقة العمل:

حُضِرَ محلول من خلات النحاس (0.1 M) في دورق سعته (100 ml)، ثم أُضِيفَ (100 ml) من محلول كربونات الصوديوم (0.1 M) بالتدريج البطيء مع التحريك المغناطيسي.

تم ترقيد المحلول السابق لمدة (24 h) ثم رُشِحَ وحصلنا على راسب أزرق، وجُفِّفَ عند الدرجة (60 °C) لمدة (1 h)، ثم تم تكليس الراسب عند الدرجة (350 °C) لمدة (4 h). تم استبدال كربونات الصوديوم بهيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم وبذلك حصلنا على ثلاث عينات مختلفة من الأكسيد بطريقة الترسيب.

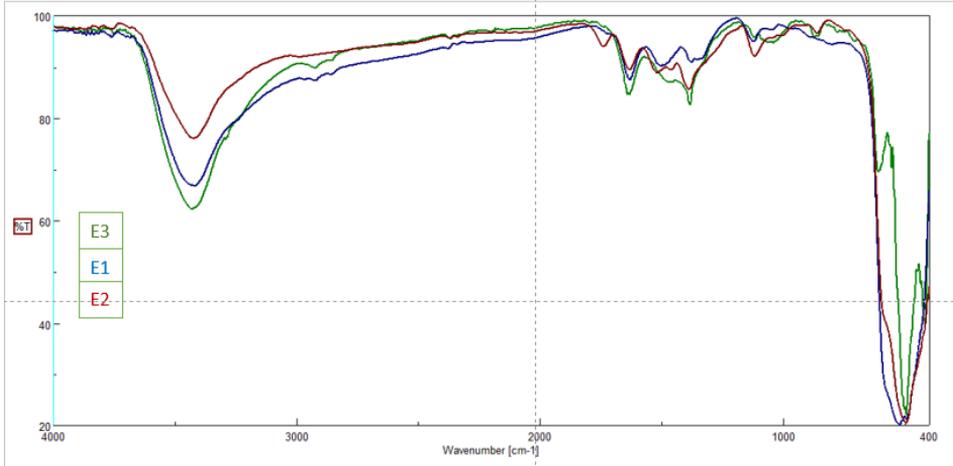
جدول (1): ترميز العينات.

رمز العينة	E4	E3	E2	E1
نوع CuO	CuO	CuO	CuO	CuO
	تجاري	عامل الترسيب	عامل الترسيب	عامل الترسيب
		NaOH	KOH	Na_2CO_3

4- النتائج والمناقشة:

1-4- توصيف العينات الناتجة بتقنية (IR):

تم تسجيل طيف (IR) للعينات المُحضرة (E1, E2, E3) ، ويبين الشكل التالي الطيف الناتج لهذه العينات:

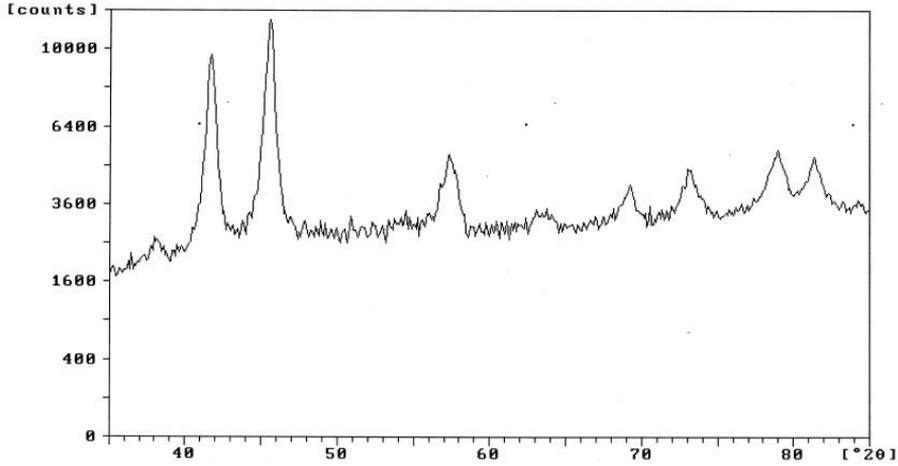


الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات (E1, E2, E3).

يظهر الطيف عصابة امتصاص عند العدد الموجي (3420 cm^{-1}) تعود إلى امتطاط الرابطة (O-H) لجزيء الماء أما عصابة الامتصاص القوية عند (493 cm^{-1}) ناتجة عن امتطاط الرابطة (Cu-O).

2-4- التوصيف باستخدام تقنية (XRD):

تم تسجيل مخطط (XRD) للعيينة (E3)، والشكل التالي يبين المخطط الناتج:



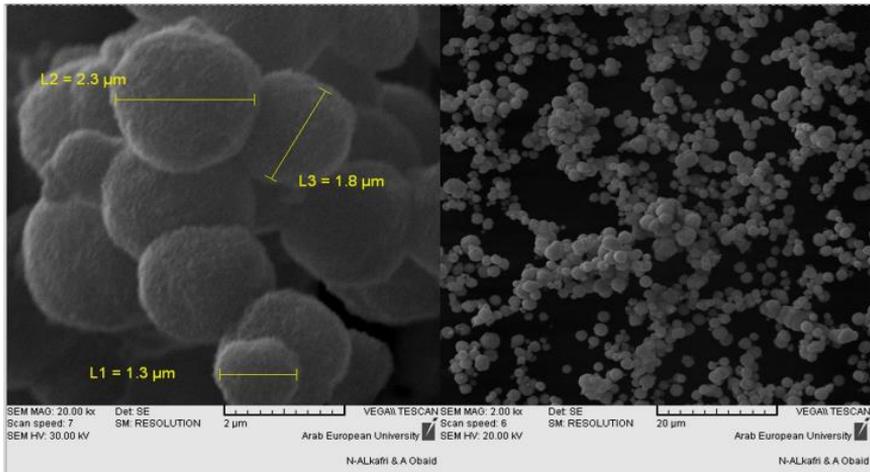
الشكل (4): مخطط (XRD) للعينة (E3).

بدراسة إنعراج الأشعة السينية للعينة (E3) والمعالجة عند درجة الحرارة (350 °C) لمدة (4 h) ظهرت عدة إشارات تدل على تبلور CuO وفق البطاقة المرجعية رقم (JCPDS 41-0254)، ولا يوجد إشارات أخرى لغير CuO مما يدل على نقاوة هذا الحفاز.

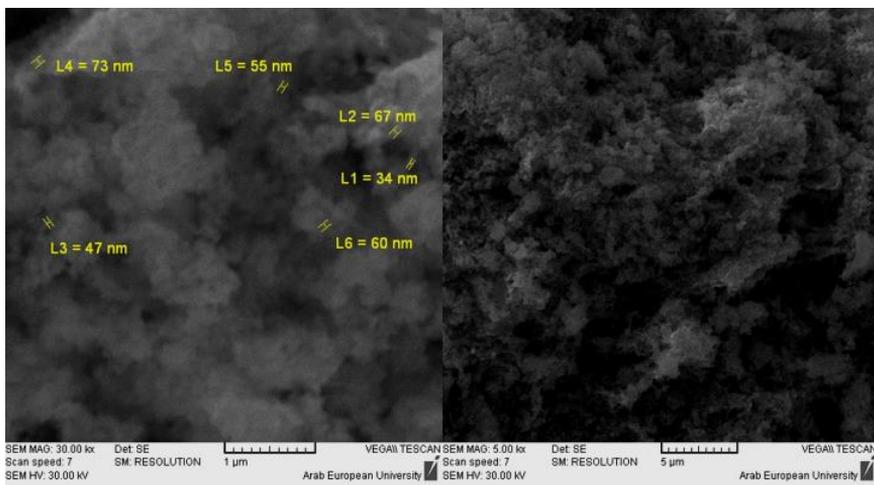
3-4- توصيف العينات باستخدام تقنية (SEM):

يبين الشكلان (5,6) صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينتين (E2,E3) على التوالي، ويلاحظ من هذه الصور تغير بنية أكسيد النحاس بتغيير المادة المرسبة حيث أعطت شكل كرات باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم، وشكل إسفنجي باستخدام هيدروكسيد الصوديوم.

أما أبعاد الحبيبات كانت بحدود (1.3-2.3 μm) للعينة (E2)، أما بالنسبة للعينة (E3) كانت أبعاد الحبيبات نانوية (34-73 nm).

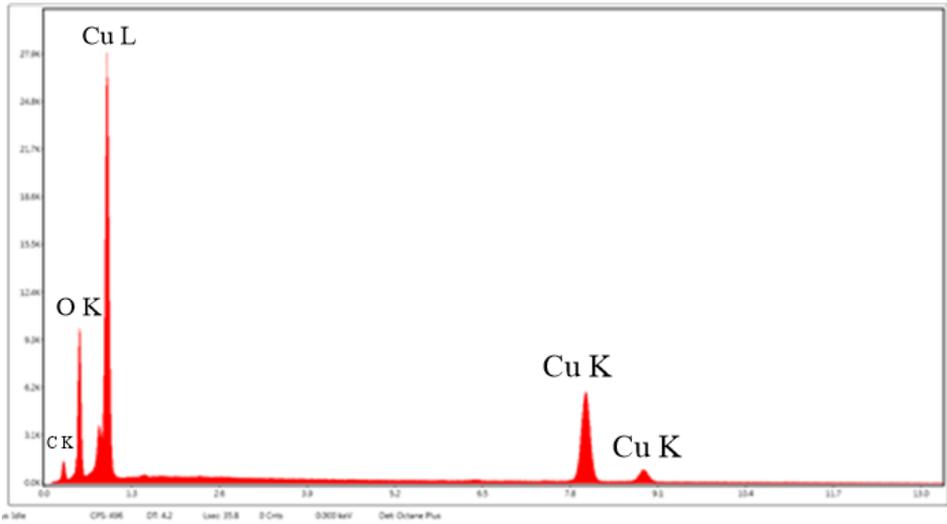


الشكل (5): صورة المجهر الإلكتروني الماسح للعينة (E2).

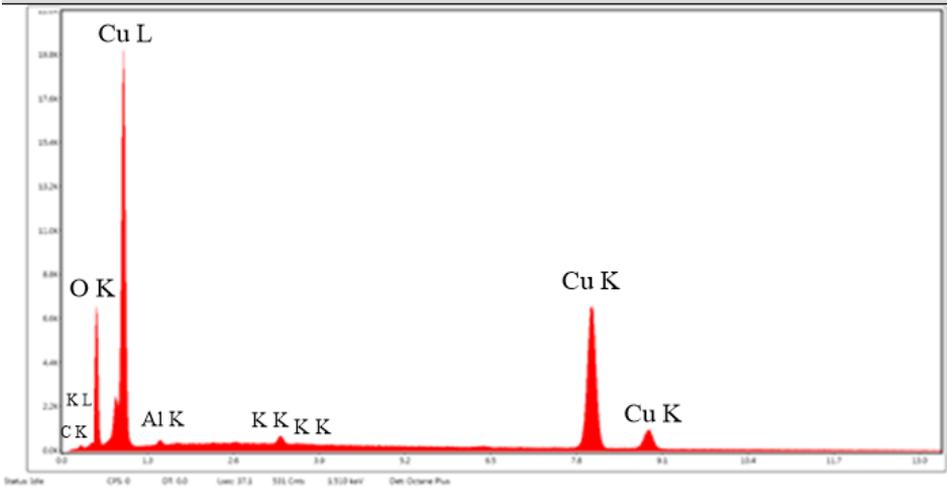


الشكل (6): صورة المجهر الإلكتروني الماسح للعينة (E3).

أما بالنسبة للتحليل العنصري للعينات (E2,E3) فقد تم الاعتماد على مخططات (EDX):



الشكل (7): مخطط (EDX) للعينة (E2).



الشكل (8): مخطط (EDX) للعينة (E3).

يبين الشكلان (7,8) أن معظم الخطوط الطيفية تعود لأكسيد النحاس ويبين الجدول التالي قيم النسب المئوية لكل عنصر لكلا العينتين مقارنة مع القيم النظرية:

جدول (2): قيم النسب المئوية لكل عنصر لكلا العينتين (E2, E3) مقارنة مع القيم النظرية.

نظرياً		E2		E3		العينة
Cu	O	Cu	O	Cu	O	العنصر
79.87	20.13	78.13	18.36	77.28	17.81	المحتوى (%)

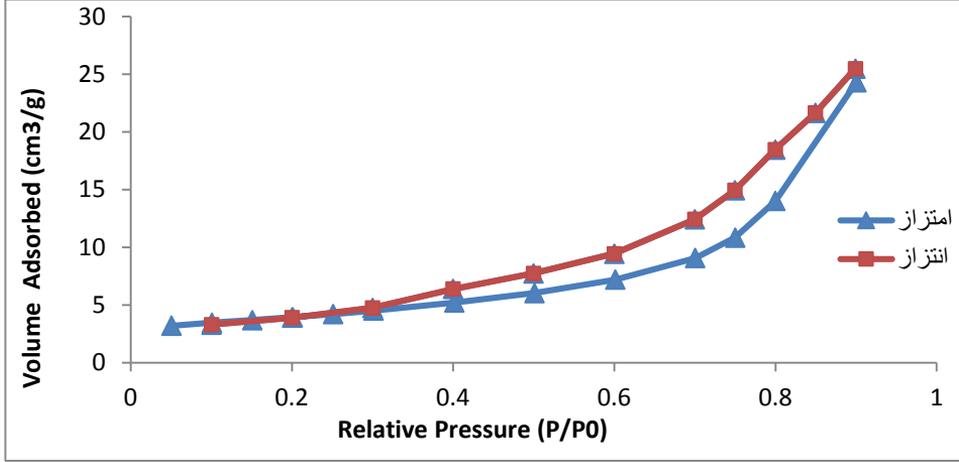
نلاحظ تطابقاً كبيراً بين القيم التجريبية للمحتوى العنصري مع القيم النظرية مما يدل على نقاوة العينات المحضرة.

4-4- توصيف العينات باستخدام تقنية (BET):

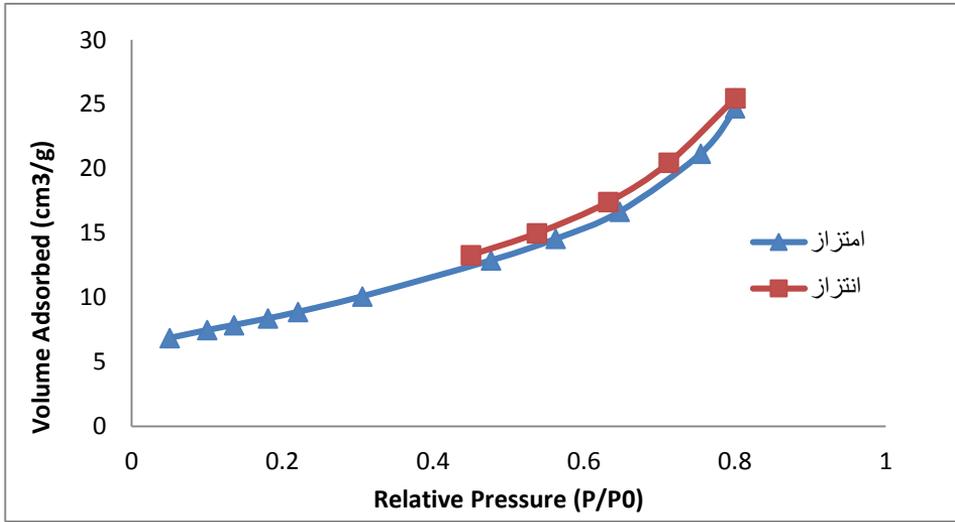
يظهر الشكلان (9,10) إيزوترمات (امتزاز-انتزاز) غاز النتروجين للعينتين (E2, E3) على التوالي وهي تمثل منحنيات تغيرات حجم غاز النتروجين الممتز للعينتين (E2, E3) بدلالة الضغط النسبي (P/P_0) .

الإيزوترمات الناتجة من النموذج (IV) حسب تصنيف (IUPAC) [15] وهي تميز المواد الميزومسامية.

نلاحظ في الضغوط المنخفضة ازدياد كمية النتروجين الممتزة مع ازدياد الضغط النسبي (P/P_0) مما يدل على تشكل عدة طبقات ممتزة، كما نلاحظ تشكل أنشطة تخلفية مما يدل على حدوث تكاثف شعري بين المسامات.



الشكل (9): منحنى (امتزاز - انتزاز) غاز النتروجين على سطح العينة (E2).



الشكل (10): منحنى (امتزاز - انتزاز) غاز النتروجين على سطح العينة (E3).

تم تحديد قيم السطح النوعي للعينات الثلاث بطريقة BET، بتطبيق العلاقات التالية:

$$\frac{P}{V(P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

حيث:

P_0 : ضغط البخار المشبع.

V : حجم الغاز الممتز عند الشروط النظامية وعند الضغط التوازني P بواسطة غرام واحد من المادة المازة.

C : ثابت توازني يتعلق بحرارة الامتزاز.

V_m : حجم الغاز الموافق لطبقة ممتزة واحدة.

$$S_{BET} = V_m \cdot \frac{N_A}{V_M} \cdot \sigma$$

حيث:

V_M : الحجم المولي لغاز النتروجين.

N_A : عدد أفوكادرو ويساوي $6.02 \cdot 10^{23}$.

σ : سطح مقطع الجزيئة الممتزة في الطبقة الأحادية وتكون من أجل النتروجين 16.27 \AA^2 .

ويحسب نصف قطر المسام من العلاقة:

$$r_a (\text{\AA}^0) = 2.14^4 \frac{V_p}{S_{BET}}$$

يتضمن الجدول (3) قيم السطح النوعي ومتوسط كل من قطر المسام وحجمها:

جدول (3): قيم السطح النوعي ومتوسط كل من قطر المسام وحجمها (E1, E2, E3).

E1	E2	E3	العينة
12.4	13.84	30.79	السطح النوعي (m ² /g)
1.06	10.861	5.119	متوسط قطر المسام (nm)
0.0066	0.037	0.039	متوسط حجم المسام (cm ³ /g)

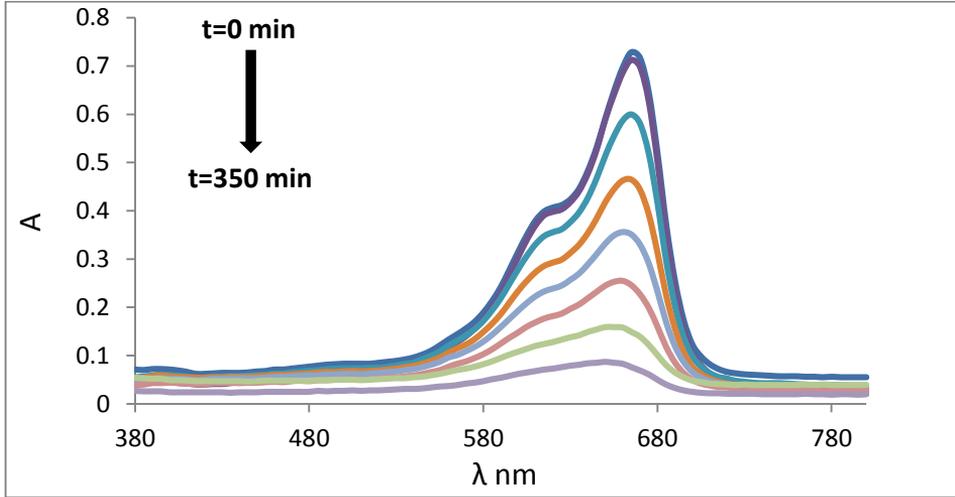
من الواضح أن الحفاز النانوي E3 يمتلك أفضل سطح نوعي.

4-5- الفعالية الحفزية:

تم اختبار الفعالية الحفزية للأكاسيد المحضرة في تفاعل أكسدة أزرق الميتيلين بوجود الماء الأكسجيني، أُجريت التفاعلات بوجود وغياب الحفاز، كما تم استخدام عينة تجارية من CuO (E4).

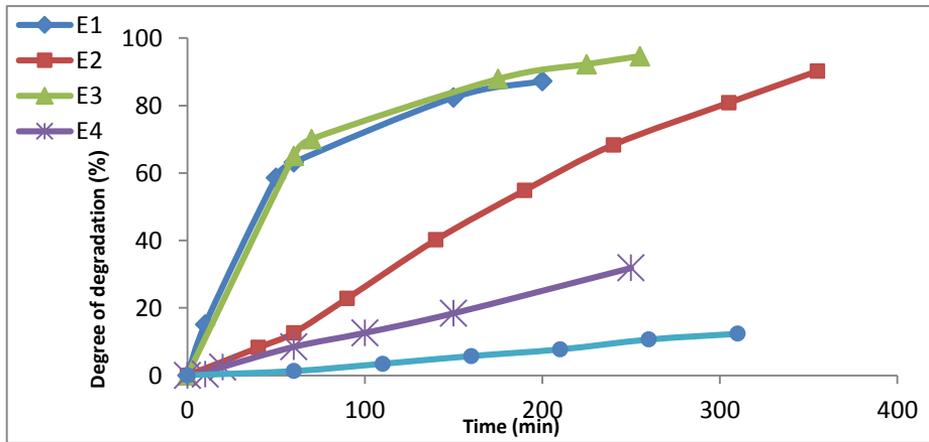
حُضر (50 mL) من محلول أزرق الميتيلين (MB) (10 mg/L)، ثم أُضيف (10 mg) من أكسيد النحاس المحضر، وأضيف (10 mL) من الماء الأكسجيني (30%) مع التحريك المغناطيسي وذلك عند درجة حرارة الغرفة. أخذت عينات من المزيج خلال فترات زمنية متفاوتة وتم قياس طيف الامتصاص باستخدام جهاز مطيافية الأشعة المرئية (UV-VIS).

يلاحظ من طيف (UV-VIS) لأزرق الميتيلين الموضح في الشكل (11) أن قمة الامتصاص عند طول الموجة (665 nm) المميزة لأزرق الميتيلين تتناقص مع زمن التفاعل.



الشكل (11): منحنى الامتصاصية بدلالة طول الموجة لصبغ أزرق الميتين عند أزمنة متفاوتة.

يبين الشكل (12) نسبة تفكك أزرق الميتين بدلالة الزمن لكل من العينات (E1, E2, E3, E4) وبغياب الحفاز.



الشكل (12): منحنى نسبة تفكك أزرق الميتين للعينات (بدون حفاز, E1, E2, E3, E4) بدلالة الزمن.

نلاحظ من هذه المنحنيات أن أزرق الميتيلين يتفكك وبكمية قليلة جداً باستخدام الماء الأكسجيني بدون وجود حفاز وهذا التفاعل بطيء، حيث بعد زمن قدره (60 min) من إضافة الماء الأكسجيني للمحلول المائي لأزرق الميتيلين لم يتفكك سوى نسبة ضئيلة جداً من الصباغ لم تتجاوز (1.3 %).

وباستخدام الحفازات المُحضرة (E1, E2, E3) ارتفعت نسبة تفكك صباغ أزرق الميتيلين بشكل ملحوظ، حيث بلغت قيمتها (63.11, 12.61, 65.03 %) على الترتيب.

وعند اختبار الفعالية الحفزية للعينة (E4) التجارية كانت نسبة تفكك الصباغ (8.45 %) بعد مرور (60 min) وهي نسبة منخفضة.

لوحظ أن العينة (E3) المُحضرة باستخدام عامل الترسيب NaOH أبدت أفضل فعالية حفزية مقارنة بالعينات (E1, E2, E4).

يمتاز أزرق الميتيلين والماء الأكسجيني على سطح الحفاز CuO الذي يعمل على تفكيك H_2O_2 إلى جذور حرة مثل (HO^\cdot , HOO^\cdot , $O^{2-\cdot}$) والتي تمتلك فعالية مؤكسدة كبيرة تسبب أكسدة وتفكك الصبغة الممتازة على سطح الحفاز، ويعود السطح ليغطي بالصبغة من جديد [12].

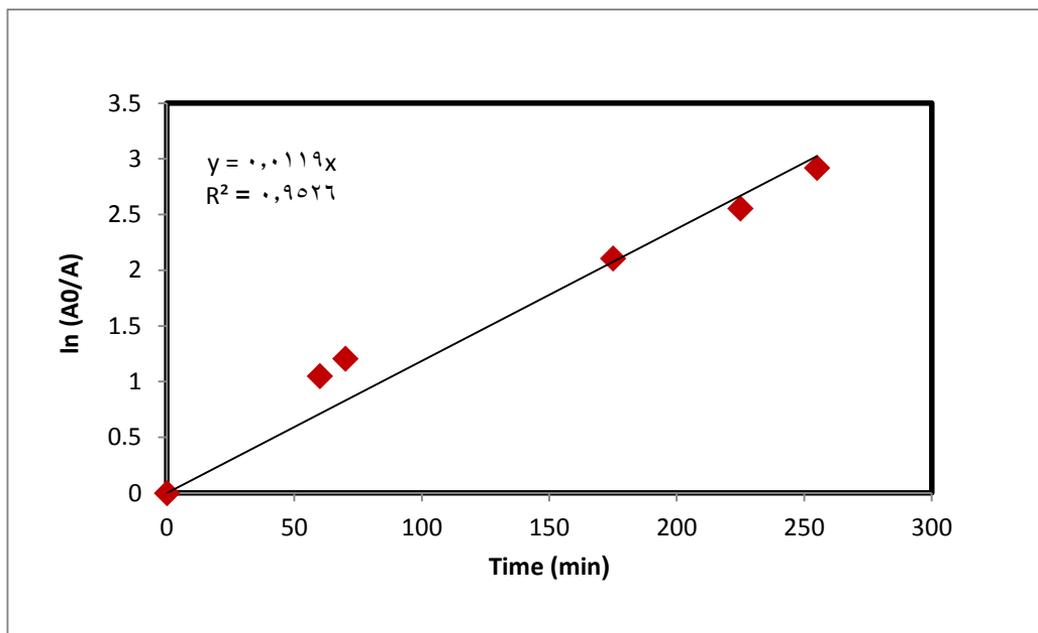
تم حساب نسبة تفكك أزرق الميتيلين من العلاقة :

$$D \% = \frac{A_0 - A}{A_0} . 100$$

حيث (A_0) تمثل امتصاصية أزرق الميتيلين عند الزمن ($t=0$ min).

بينما (A) تمثل امتصاصية أزرق الميتيلين عند الزمن (t).

يبين الشكل (13) تغيرات $\ln(A_0/A)$ بدلالة الزمن للعينة E3، حيث كان معامل الارتباط ($R^2 = 0.9526$)، وأن التفاعل يتبع حركية تفاعل من المرتبة الأولى التي تعطى بالعلاقة: $\ln(A_0/A)=k.t$ وقيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي ميل المستقيم: $k=0.0119 \text{ min}^{-1}$.



الشكل (13): تغيرات $\ln(A_0/A)$ بدلالة الزمن للعينة E3.

5- الاستنتاجات والتوصيات:

- تم في هذا البحث تحضير مركب أكسيد النحاس بطريقة الترسيب باستخدام عوامل الترسيب (هيدروكسيد الصوديوم، هيدروكسيد البوتاسيوم، كربونات الصوديوم).

- تبين أن أفضل عامل ترسيب هو هيدروكسيد الصوديوم وبلغ السطح النوعي للحفاز المُحضّر (30.79 m²/g)، كما أكدت نتائج تقنية (XRD) أن الحفاز المُحضّر CuO متبلور ونقي.
- أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح أن الحبيبات تأخذ شكلاً إسفنجياً في حالة العينة المحضرة بهيدروكسيد الصوديوم وتتراوح أبعادها (34-72 nm) وشكلاً كروياً عند استخدام هيدروكسيد البوتاسيوم وبأبعاد (1.3-2.3 µm) وبالاعتماد على تقنية (EDX) ظهر لدينا تطابق كبير بين نسبة التحليل العنصري النظرية والتجريبية.
- دُرِسَ أيضاً استخدام الأكاسيد المُحضرة كحفازات في تفاعل أكسدة أزرق الميثيلين بوجود الماء الأكسجيني وكانت فعاليتها كبيرة، حيث أبدت العينة (E3) المُحضرة باستخدام عامل الترسيب NaOH أفضل فعالية حفزية مقارنة بالعينات (E1, E2, E4) والتي بلغت نسبة التفكك عندها (65.3 %) عند (60 min).
- نوصي بتحميل أكسيد النحاس على الفحم الفعال أو السيلكا واستخدامه في أسترة الحموض الدسمة الحرة في الزيوت.
- نوصي باستعمال أكسيد النحاس في تفاعلات الحفز الضوئي باستخدام طول موجة مناسب.
- نوصي بتحضير أكسيد النحاس بطرائق أخرى مثل الطريقة الهيدروحرارية وطريقة Sol-gel.

6- المراجع:

- [1] Nørskov JK, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T. **Density functional theory in surface chemistry and catalysis**. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2011 Jan 18;108(3):937-43.
- [2] Pouloupoulos S, Inglezakis V. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. Elsevier; 2006 Aug 23.
- [3] Park JY. **Current trends of surface science and catalysis**. New York: Springer; 2014.
- [4] George SM. **Introduction: heterogeneous catalysis**. Chemical Reviews. 1995 May;95(3):475-6.
- [5] El Farrouji A, Eddine AC, Bouzit SE, Boualy B, Mehdi A, El Firdoussi L, Ali MA. **Degradation of methylene blue using synthesized nanostructured CuO with high specific surface area through catalytic oxidation**. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. 2015;8:190-7.
- [6] Garrido-Cardenas JA, Esteban-García B, Agüera A, Sánchez-Pérez JA, Manzano-Agugliaro F. **Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends**. International journal of environmental research and public health. 2020 Jan;17(1):170.
- [7] Batista AP, Carvalho HW, Luz GH, Martins PF, Gonçalves M, Oliveira LC. **Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue**. Environmental Chemistry Letters. 2010 Mar;8(1):63-7.
- [8] Umar A, Vaseem M, Hahn YB. **Growth, Properties, and Applications of Copper Oxide and Nickel Oxide/Hydroxide Nanostructures**. American Scientific Publishers. 2010;2:1-39.
- [9] Grigore ME, Biscu ER, Holban AM, Gestal MC, Grumezescu AM. **Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles**. Pharmaceuticals. 2016 Dec;9(4):75.

- [10] Phiwdang K, Suphankij S, Mekprasart W, Pecharapa W. **Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors.** Energy procedia. 2013 Jan 1;34:740-5.
- [11] Hafeez M, Arshad R, Khan J, Akram B, Ahmad MN, Hameed MU, Haq S. **Populus ciliata mediated synthesis of copper oxide nanoparticles for potential biological applications.** Materials Research Express. 2019 Feb 22;6(5):055043.
- [12] Prathap MA, Kaur B, Srivastava R. **Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H₂O₂.** Journal of colloid and interface science. 2012 Mar 15;370(1):144-54.
- [13] Arunkumar B, Jeyakumar SJ, Jothibas M. **A sol-gel approach to the synthesis of CuO nanoparticles using Lantana camara leaf extract and their photo catalytic activity.** Optik. 2019 Apr 1;183:698-705.
- [14] Zhou K, Wang R, Xu B, Li Y. **Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes.** Nanotechnology. 2006 Jul 11;17(15):3939.
- [15] Sing KS. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).** Pure and applied chemistry. 1985 Jan 1;57(4):603-19.