Preparation of the photocatalyst ($CaTiO_3/Fe_3O_4$) and study of its effectiveness in the degradation of Dimethoate

Nahed Ibrahim*
Dr. Tareq Arraj **
Dr. Gheffar Kara ***
Dr. Faranak Manteghi ****

(Received 22 / 5 / 2025. Accepted 7 / 8 / 2025)

□ ABSTRACT □

In this study, a $CaTiO_3/Fe_3O_4$ (CF) composite photocatalyst was successfully synthesized in the laboratory using the solvothermal method. The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD) to confirm the formation of crystalline phases, and its specific surface area was measured using the (BET) method. The photocatalytic performance of the CF catalyst was evaluated under varying conditions, including contact time, initial pesticide concentration, and light source, for the removal of Dimethoate from aqueous solutions. XRD analysis revealed that the catalyst exhibited good crystallinity, comprising both calcium titanate and magnetic iron oxide phases. BET analysis showed a relatively low specific surface area of 13.9 m^2/g. Photodegradation experiments indicated that the catalyst achieved a 30% degradation efficiency of Dimethoate after five hours of contact, with the optimal pesticide concentration found to be 50 ppm. Furthermore, the highest photocatalytic activity was observed when both UV and visible light sources were used simultaneously, while individual use of each light source resulted in lower efficiency.

Keywords: Photodegradation, Dimethoate, Composite photocatalyst, $CaTiO_3\backslash Fe_3O_4$.

Copyright **:**Latakia University journal (formerly tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Master's student - Higher Institute of Environmental Research - Latakia University**(formerly tishreen) – **Syria** nahed.ibrahim@tishreen.edu.sy,
** **Assistant Professor - Higher Institute of Environmental Research - University of Latakia**(formerly tishreen) – **Syria** arrajtareq@yahoo.com
*** **Assistant Professor - Department of Chemistry - Faculty of Science - Latakia University-Syria** gheffar.kara@gmail.com
**** **Assistant Professor - Department of Chemistry -Iran University of Science and Technology-Iran** f_manteghi@iust.ac.ir

تحضير الحفاز الضوئي ($CaTiO_3/Fe_3O_4$) ودراسة فعاليته في تحطيم مبيد الديمثوات

ناهد ابراهيم*

د. طارق عرّاج**

د. غفار كاره***

د. فرانك منطقي****

(تاريخ الإيداع 22 / 5 / 2025. قُبِل للنشر في 7 / 8 / 2025)

□ ملخّص □

حُضر الحفاز الضوئي المركب $CaTiO_3\backslash Fe_3O_4$ (CF) مخبرياً، باستخدام الطريقة الحرارية بوجود المذيبات العضوية "Solvothermal"، جرى توصيف الحفاز للتأكد من الأطوار البلورية المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، كما تم قياس المساحة السطحية النوعية بواسطة جهاز (BET)، بالإضافة إلى دراسة الشروط المثلى (زمن التماس، التركيز الابتدائي، مصدر الضوء) لإزالة مبيد الديمثوات من المحاليل المائية بواسطة هذه الحفاز. أظهرت نتائج (XRD) أن عينة الحفاز (CF) كانت ذات تبلور جيد، ومكونة من طوري تيتانات وأوكسيد الحديد المغناطيسي. وبينت نتائج (BET) أن الحفاز امتلك مساحة سطح نوعية منخفضة حيث بلغت $13.9m^2/g$. ووجد من نتائج دراسة التحطيم الضوئي أن الحفاز المحضر يساهم في تحطيم المبيد بنسبة 30%، وذلك بعد خمس ساعات من عملية التماس بين الحفاز والمبيد، حيث كان التركيز الأمثل للمبيد هو 50ppm، ولوحظ أن النشاط الحفزي الضوئي يكون أعلى بوجود مصدرين للضوء (UV-Vis) معاً، بينما ينخفض باستخدام كل منهما لوحده.

الكلمات المفتاحية: التحطيم الضوئي، الديمثوات، محفزات ضوئية مركبة، $CaTiO_3\backslash Fe_3O_4$.

حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* طالبة ماجستير- المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– سورية nahed.ibrahim@tishreen.edu.sy,

** مدرس- المعهد العالي لبحوث البيئة–جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً) - سورية arrajtareq@yahoo.com

*** مدرس - قسم الكيمياء – جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– سورية gheffar.kara@gmail.com

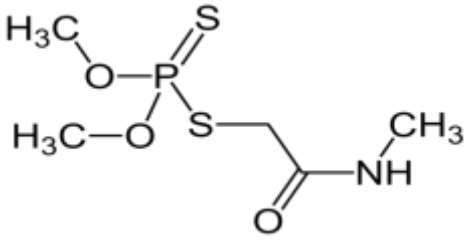
**** مدرس - قسم الكيمياء – جامعة إيران للعلوم والتكنولوجيا – إيران f_manteghi@iust.ac.ir

1- مقدمة

شهد استخدام المبيدات الكيميائية العضوية زيادة هائلة في جميع أنحاء العالم خلال العقود الثلاثة الماضية، وذلك تزامناً مع تطور الأساليب الزراعية وزيادة الاعتماد على الزراعة المكثفة، تمتاز هذه المبيدات بقدرتها العالية على مكافحة مجموعة واسعة من الآفات سواء أكانت الحشرية أو العشبية أو الفطرية أو البكتيرية أو القوارض وغيرها[1].وتعتبر المبيدات الكلورية العضوية أحد المبيدات الحشرية المستخدمة قديماً، إلا أن ارتفاع سميتها ومكوثها الطويل في البيئة أدى إلى حظر استخدامها واستبدالها بالمبيدات الفوسفورية العضوية، والتي تتصف بكونها أكثر انتقائية وأقل ثباتاً[2]. تعتبر المبيدات الفوسفورية العضوية من أكثر المبيدات استخداماً نظرًا لفعاليتها في مكافحة طيف واسع من الآفات، حيث تُستخدم في الصحة العامة والمجال الزراعي، كمبيدات لحماية المحاصيل من الآفات أو للقضاء على الحشرات الضارة [3].

تتصف المبيدات الفوسفورية العضوية بقابلية ذوبانيتها في الماء، الأمر الذي يجعلها أكثر عرضة للانتقال إلى المياه السطحية والجوفية من خلال عمليات الغسل أو الجريان السطحي[5,4]، وهذا ما يؤدي إلى وصولها الى الانسان مؤدية الى آثار صحية خطيرة، كما أن استخدامها الكثيف وغير المنضبط يؤدي إلى تدهور وإتلاف في الأراضي الزراعية مسببة تلوثاً خطيراً في التربة، مما يجعل من عائلة المبيدات الفوسفورية العضوية أحد أبرز مسببات التلوث البيئي [6,7].

من بين هذه المبيدات، يُعتبر مبيد الديمثوات الشكل 1 أكثر المبيدات الفوسفورية العضوية شيوعاً واستخداماً، فهو مبيد حشري جهازي، تماسي ومعدّي، ويتميز بسرعة امتصاصه وانتقاله داخل أنسجة النبات، ويُستخدم بشكل فعال لمكافحة الحشرات والعث والآفات الثاقبة والماصة في مختلف أنواع النباتات، إلا أنه في الوقت ذاته يُعتبر ساماً للكائنات غير المستهدفة كالحشرات النافعة والأسماك والثدييات [8,9].

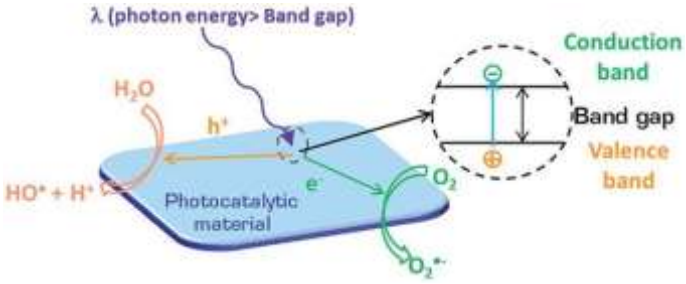


الشكل 1- الصيغة الكيميائية لمبيد الديمثوات

يتميز مبيد الديمثوات بفعاليته العالية في القضاء على العديد من الآفات، وقد أجريت العديد من الدراسات التي تناولت مصير وسلوك هذا المبيد في البيئات المختلفة، بما في ذلك الماء والتربة والنبات والهواء، وما يمكن أن يتركه من آثار بيئية خطيرة في تلك الأوساط [10]. وقد تبين من هذه الدراسات أن التحلل المائي هو الآلية الأساسية لتحطم المبيد، إذ يعتمد معدل التحلل بشكل كبير على درجة الحموضة (pH)، فبينما يبلغ عمر النصف للديمثوات نحو 4.4 يوماً عند (pH = 9) فإنه يزداد ليصل إلى ما بين 68 و156 يوماً في الوسط المعتدل والحمضي (pH =5-7). أما عمليات تحلله في التربة تكون أسرع لقابلية ذوبانيته العالية في المياه، بعمر نصف يتراوح من 2.2 إلى 9.8 يوماً [8,11].

وقد أدى الكشف المتكرر لبقايا الديمثوات في المياه السطحية والجوفية إلى إدراجه ضمن قائمة المواد الكيميائية ذات الأولوية من حيث الخطورة البيئية[12,13]. وتكمن آلية سميته في تثبيط إنزيم أسيتيل كولين إستيراز، الضروري لسلامة الجهاز العصبي لدى الإنسان والحشرات، مما يؤدي إلى ظهور أعراض حادة تشمل تقلصات في البطن، الغثيان، الإسهال، الدوار، والارتباك، ما يجعله من المبيدات عالية السمية بجميع طرائق التعرض[9,11,14]. وفي السياق المحلي، كشفت دراسات أُجريت في سوريا عن وجود آثار متبقية للديمثوات في الخضراوات والمياه السطحية والجوفية[15]. وأكدت دراسة أُجريت في منطقة برج إسلام بمحافظة اللاذقية، على وجود تركيزات مرتفعة من الديمثوات في التربة والمياه نتيجة الاستخدام المتكرر وغير المنضبط له، إذ بلغت متوسطات التراكيز في التربة بين (34.465-2.197ppm)، بينما في المياه السطحية والجوفية بين(0.040-40.587ppb) [16,17]. بالإضافة إلى ذلك تم اكتشاف مبيد الديمثوات في جسم الأنسان أيضاً، حيث أثبتت دراسة تمت على الأمهات الحوامل اللواتي يقمن في المنطقة ذاتها وجود الديمثوات في السائل الأمنيوسي عند الولادة حيث بلغت القيمة المتوسطة لتراكيز الديمثوات261.24ppb [18].

ونظرًا للمخاطر المرتبطة بتراكم هذه المبيدات ونواتج تحللها والتي يمكن أن تكون أكثر سمية، كان لا بد من إيجاد طرائق فعّالة وآمنة لإزالة متبقيات هذه المبيدات، حيث استخدمت العديد من الطرق البيولوجية والفيزيائية والكيميائية لمعالجة هذه الملوثات مثل: الامتزاز، المعالجة النباتية، الترشيح الفائق، والتخثير الكيميائي. إلا أن هذه الأساليب في معظمها مرتفعة التكلفة وقد تُسهم في إنتاج ملوثات ثانوية [19]. الأمر الذي دفع الباحثين إلى إيجاد طرائق قائمة على مصادر الطاقة المتجددة والنظيفة مثل أشعة الشمس، وفي هذا السياق، برزت طريقة التحفيز الضوئي والتي شهدت اهتماماً متزايداً كأداة فعالة وصديقة للبيئة لمعالجة المياه الملوثة، فهي تعمل على التخلص من الملوثات وتفكيكها وتحويلها إلى نواتج غير ضارة[19,20]، حيث أظهرت دراسة ل Evgenidou وآخرون الفعالية العالية لهذه الطريقة في الإزالة الكاملة لمبيد الديمثوات خلال 6 ساعات باستخدام $TiO_2/ZnO/H_2O_2/UV$ [20]. وتعتمد عملية التحفيز الضوئي على تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة وتعرف هذه المادة باسم "الحفاز الضوئي" والتي تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه[21]. خلال آلية التحفيز الضوئي، يؤدي امتصاص الضوء إلى إثارة إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل في الحفاز، مما يولّد أزواج من الإلكترون والفجوة(e^-, h^+) . تتفاعل هذه الأزواج مع جزيئات الماء والأوكسجين المحيطة، وتؤدي هذه العملية لإنتاج جذور الهيدروكسيل (•OH) والتي تُعد من أقوى المؤكسدات بعد الفلور، وتهاجم بشكل غير انتقائي معظم الملوثات العضوية واللاعضوية مؤديةً إلى نواتج مستقرة مثل ثاني أوكسيد الكربون والماء ومركبات قابلة للتحلل الحيوي، دون إنتاج نواتج ثانوية سامة[20].



الشكل 2- آلية التحفيز الضوئي

وقد جرى استخدام مواد متعددة كمحفزات ضوئية في هذه العمليات، منها البوليمرات، والمواد العضوية، والكبريتيدات، وأكاسيد المعادن[22] ، وتعد الحفازات الضوئية لأكاسيد المعادن أفضلها وذات فعالية عالية في معالجة المياه الملوثة بفضل خصائصها الفريدة، واستقرار كيميائي عالٍ وقابلة لإعادة الاستخدام[21]، وتحضّر هذه الحفازات بطرائق مختلفة، من أبرزها الترسيب المشترك، وطريقة Sol-Gel والطريقة الحرارية المائية، أو الطريقة الحرارية بوجود المذيبات العضوية، حيث تعتبر الطريقة الحرارية بوجود المذيبات هي طريقة مميزة وتساهم في التحكم بخصائص الفيزيائية وحجم وشكل الجسيمات[23]، ويمكن أن تكون الحفازات الضوئية لأكاسيد المعادن مدمجة مع مركبات أخرى سواء على هيئة أكاسيد مطعمة بذرات معدنية أو لا معدنية[24]، أو مركبة من عدة أكاسيد[25] ، أو مركبة على هيئة أكاسيد مع مركبات أخرى كالمواد الطبيعية[26] ، أو المواد المغناطيسية [27] ، أو مواد مدعمة أخرى.

2- أهمية البحث وأهدافه

تأتي أهمية البحث من خلال تصنيع تركيبة ذات تكلفة اقتصادية مقبولة بهدف محاولة التخلص من مبيد الديمثوات الموجود في المياه السطحية والجوفية وتحويله من مركب سام الى مركبات غير ضارة للبيئة والإنسان، وذلك باستخدام مصادر طاقة متجددة ونظيفة وهي الضوء، حيث تعمل هذه التركيبة كحفاز ضوئي، ومن هنا تنطلق أهداف الدراسة والتي يمكن تلخيصها كما يأتي:

1. تصنيع الحفاز الضوئي $CaTiO_3/Fe_3O_4$.
2. توصيف الحفاز الضوئي $CaTiO_3/Fe_3O_4$.
3. دراسة الشروط المثلى لإزالة مبيد الديمثوات (زمن التماس، التركيز الابتدائي، مصدر الضوء).

3- طرائق البحث ومواده

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1. المواد المستخدمة:

جميع المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث من صنع الشركة (Sigma-Aldrich): كلوريد الحديد الثلاثي، كلوريد الكالسيوم، ايثيلين غليكول، هيدروكسيد الصوديوم، إيتانول، ماء مقطر، رباعي بوتيل التيتانيوم، بولي ايثيلين غليكول، أسيتات الصوديوم، أسيتات الامونيوم.

2. الأجهزة المستخدمة:

جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC) (إنتاج شركة Shimadzu اليابانية) _ في المعهد العالي لبحوث البيئة _ جامعة اللاذقية.

جهاز الأمواج فوق الصوتية إنتاج شركة Jakan الصينية نموذج (PS-40A) بمؤقت 50min وعند الدرجة 50˚C_ في المعهد العالي لبحوث البيئة_ جامعة اللاذقية.

اوتوكلاف مصنوع من الكروم ومقاوم للصدأ سعة 150ml_ في المعهد العالي لبحوث البيئة _ جامعة اللاذقية.

هزاز ميكانيكي _ نوع yellow OS 2 basic- في المعهد العالي لبحوث البيئة_ جامعة اللاذقية.

جهز قياس مساحة السطح النوعي Quantachrome NOVA 2000e Surface Area and Pore Size Analyzer usa في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

فرن تجفيف - من نوع (Carbolite LMF3) _ في المعهد العالي لبحوث البيئة_ جامعة اللاذقية.

جهاز انعراج الأشعة السينية نوع STOE Stadi P الموجود في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

فلتر ترشيح من نوع (ALBET diameter pore= 0.45µm).

3. البرمجيات المستخدمة:

High score plus (3.0e) ، لتحليل كروماتوغرام (مخطط)XRD .

4. تحضير الحفاز الضوئي[$CaTiO_3\backslash Fe_3O_4$ (CF)]:

تم تحضير الحفاز وفق الطريقة الحرارية بوجود المذيبات العضوية (Solvothermal) على مرحليتين:

المرحلة الأولى: تحضير أوكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4:

- إذابة0.54g من$FeCl_3.6H_2O$ و0.01g من بولي ايثيلين غليكول في 40ml من المذيب العضوي ايثيلين غليكول مع التحريك المغناطيسي عند درجة حرارة 45ºC.
- تعديل الوسط باستخدام عاملي الحلمهة NaOAc وNH_4OAc بنسبة (1:2) مما يؤدي لتشكل معلق بني غامق اللون.
- ينقل المحلول الناتج إلى الأوتوكلاف ويسخن عند 200ºC لمدة 12 ساعة.
- غسل الراسب الأسود بالماء والإيثانول(97%) عدة مرات للتخلص من الشوائب العضوية واللاعضوية ويجفف في الفرن لمدة ساعتين عند الدرجة 90ºC.

المرحلة الثانية: تحضير الحفاز النهائي:

- بعثر كمية من أوكسيد الحديد المغناطيسي المحضر في مزيج من ماء والإيثانول بنسبة (C_2H_5OH: H_2O :2:1) ضمن حمام للأمواج فوق الصوتية لمدة 20 دقيقة.
- إذيب 1mol من كلوريد الكالسيوم و 1mol من رباعي بوتيل التيتانيوم في المزيج السابق.
- تم تعديل حموضة الوسط حتى وصلت قيمة pH الوسط إلى 13.
- نقل المحلول الناتج إلى الأوتوكلاف ووضع الأوتوكلاف في الفرن عند الدرجة 180ºC ولمدة 24h.
- غسل الراسب المتشكل وتجفيف في الفرن لمدة ساعتين عند الدرجة 90ºC.

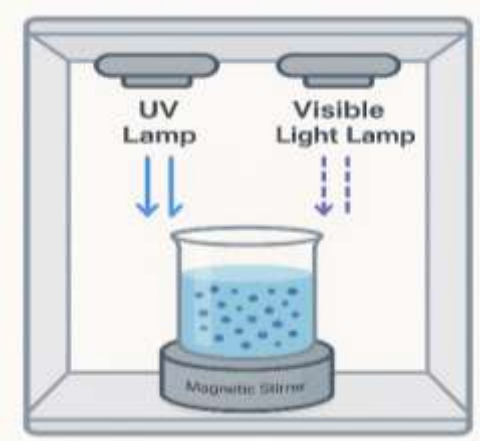
5. دراسة الشروط المثلى لتحطيم مبيد الديمثوات:

تم تحضير محلول لمبيد الديمثوات بتركيز(50 ppm) بطريقة التمديد انطلاقاً من المحلول الأم ذي التركيز(1000ppm) باستخدام ماء منزوع الشوارد للحصول على التراكيز المطلوبة بتطبيق قانون مور للتمديد وفق المعادلة (1):

$$C1.V1 = C2.V2 \quad ------ \quad \text{المعادلة (1)}$$

تم تحديد وزن الحفاز 0.01g من الطور الصلب (الحفاز الضوئيCF) لإجراء عملية التحفيز الضوئي مع حجم للطور السائل (محلول الديمثوات) وقدره 10ml، إجريت التجارب بدرجة حرارة المخبر ضمن غرفة مجهزة بمصباح

UV (200-400nm - 30watt) ومصباح Vis (400-800nm - 100watt) في المعهد العالي لبحوث البيئة كما في الشكل 3.



الشكل 3 - مخطط غرفة التحطيم الضوئي

تحليل الرشاحة الناتجة عن التجارب السابقة باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC) ، وفق الشروط الموضحة [21] في الجدول 1:

الجدول 1 - يوضح الشروط المتبعة في تحليل مبيد الديمثوات على جهاز ال HPLC

حرارة العمود	40 C°
نوع العمود	KROMASIL 100 C18 25*0.46*5µm
التدفق	1ml\min
الكاشف	DAD SPD –M 20A
طول الموجة	200nm
حجم الحقنة	20µl
الطور المتحرك	أسيتونتريل: ماء بنسبة (V\V)25:75

تم حساب نسبة التحطيم وفق المعادلة(2):

$$\textbf{Removel}\% = \frac{\textbf{Ci} - \textbf{Ce}}{\textbf{Ci}} \times \textbf{100} \quad \text{المعادلة(2)}$$

حيث أن:

Ci: التركيز الابتدائي للديمثوات (mg\l).

Ce: التركيز المتبقي للديمثوات(mg\l) .

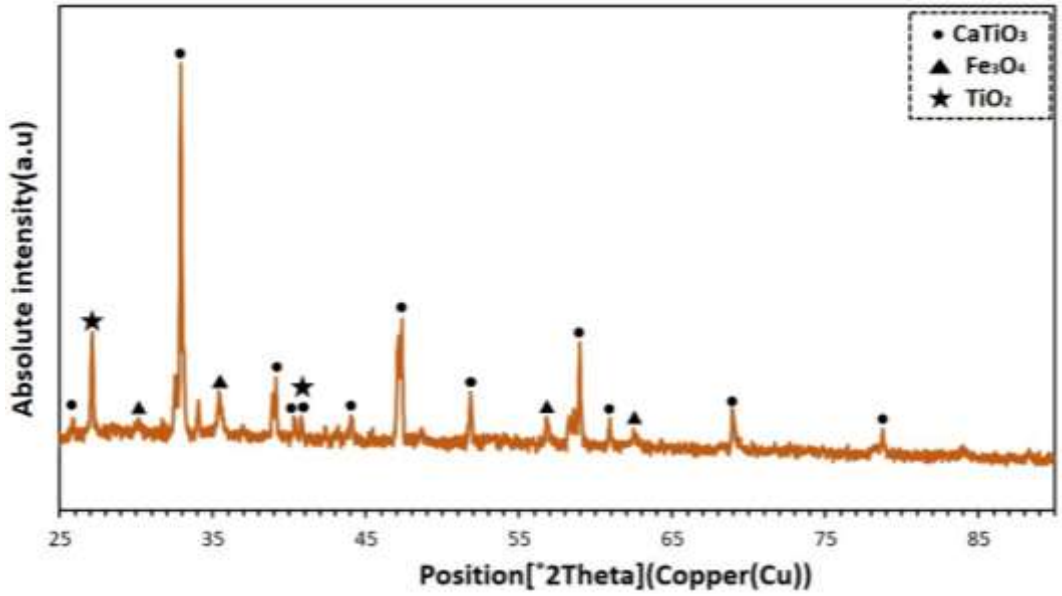
4- النتائج والمناقشة

نتائج توصيف الحفاز المحضر:

نتائج دراسة انعراج الأشعة السينية(XRD):

تم تحليل نموذج انعراج الأشعة السينية باستخدام برنامج ((High score plus(3.0e) ونظمت المعلومات البلورية الخاصة بالحفاز الضوئي المحضر (CF) في الجداول 2 و 3.

يبين الشكل 4 نموذج انعراج الأشعة السينية للعينة الحفاز ($CaTiO_3$\$Fe_3O_4$(CF))، حيث لوحظ أن العينة مكونة من الطورين (Fe_3O_4\$CaTiO_3$) مع وجود أثر ضئيل لأوكسيد التيتانيوم، حيث ينسب الطور البلوري لبنية أوكسيد الحديد المغناطيسي إلى بنية بلورية مكعبية (Cubic)، بينما تتبلور البنية البلورية لتيتانات الكالسيوم ببنية معينية الشكل (Orthorhombic)، أما أوكسيد التيتانيوم فوجد إنه متبلور بطور الرويتيل (Rutile).



الشكل 4 - نموذج انعراج الأشعة السينية للعينة الحفاز CF المحضرة

جدول 1 - المعلومات البلورية لطور (Fe_3O_4)

2Θ	(A°)	الشدة النسبية*I*/100	hkl
30.09°	2.96705	66.88	2 2 0
35.44°	2.53068	79.58	3 1 1
56.94°	1.61582	21.57	5 1 1
62.53°	1.48430	100	4 4 0

جدول 2 - المعلومات البلورية لطور ($CaTiO_3$)

2Θ	d(A°)	الشدة النسبية*I*/100	hkl
25.86°	3.44313	3.17	1 1 1
32.91°	2.71919	100	1 2 1
38.91°	2.31289	3.70	0 3 1
40.35°	2.23363	5.16	2 2 0
40.78°	2.2109	4.25	0 2 2
44.12°	2.05114	1.16	1 2 2
47.11°	1.92742	43.02	2 0 2
51.88°	1.76097	0.70	1 3 2
58.32°	1.58093	15.14	3 2 1
61.04°	1.51672	0.09	3 0 2
68.99°	1.36025	16.68	2 4 2
78.72°	1.21464	5.55	1 6 1

نتائج امتزاز النتروجين:

درست مساحة السطح النوعي والبنية المسامية للعينات باستخدام تقنية امتزاز غاز النتروجين، يظهر الشكل 5 أن منحني الامتزاز للعينة CF ينتمي إلى النوع II، وذلك يشير إلى وجود مسام كبيرة في بنية هذا الحفاز وتظهر الأنشوطة التخلفية عند منطقة الضغط العالي (P/P_0=0.8−1)[28]. ووجد أن هذا الحفاز امتلك مساحة سطح منخفضة حيث تبلغ $13.9m^2\g$.وتبين أن متوسط حجم المسام عند الضغوط المقاسة هو ($0.00214cm^3/g$) ومتوسط نصف قطر المسام 3.07 nm.

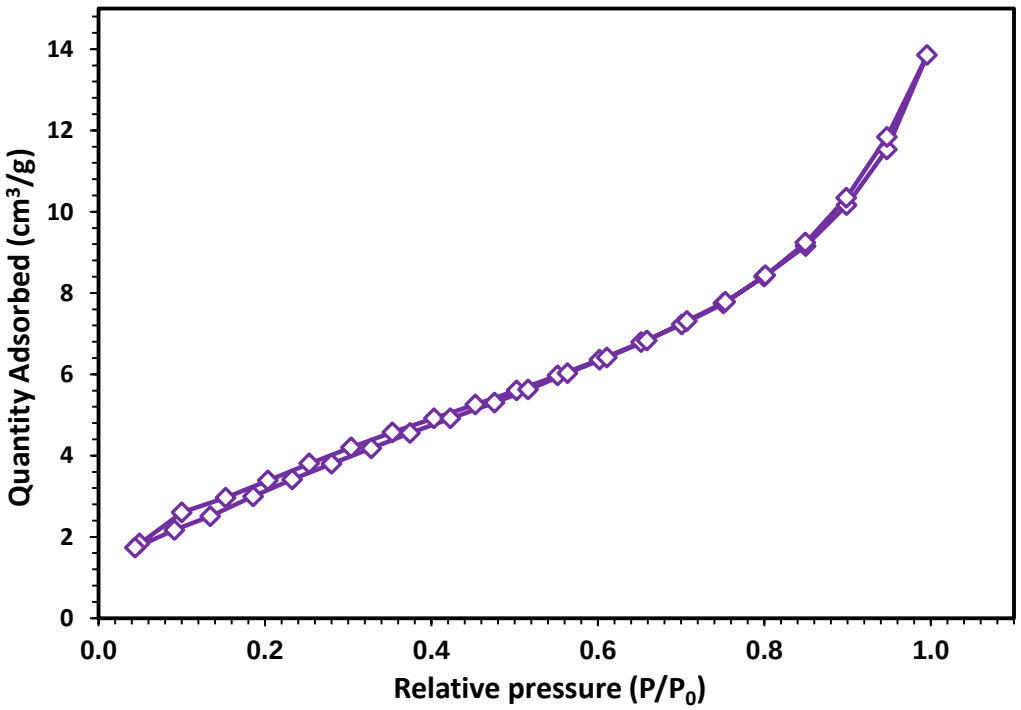
تم معالجة بيانات الامتزاز بتطبيق علاقة BET الخطية التالية:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m}.X$$

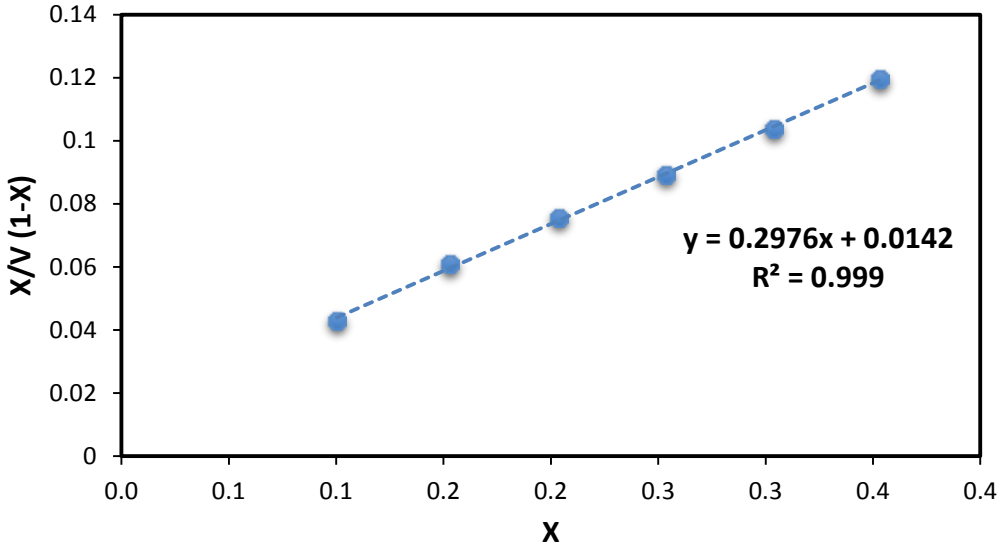
ومن خلال رسمBET الخطية الشكل 6 حسب كل من قيمة الثابت C_{BET} الذي يعبر عن التأثيرات المتبادلة ماز- ممتز وحسبت سعة الطبقة الأحادية لحساب المساحة السطحية النوعية S_{BET} من العلاقة[29]:

$$S_{BET} = 4.37 \times V_m$$

تبين أن السطح النوعي لعينة المحضرة يبلغ $14.02m^2/g$.



الشكل 5 - منحني الامتزاز للعينة CF.



الشكل 6 - **رسومات** BET **الخطية**.

نتائج دراسة الشروط المثلى لتحطيم مبيد الديمثوات:

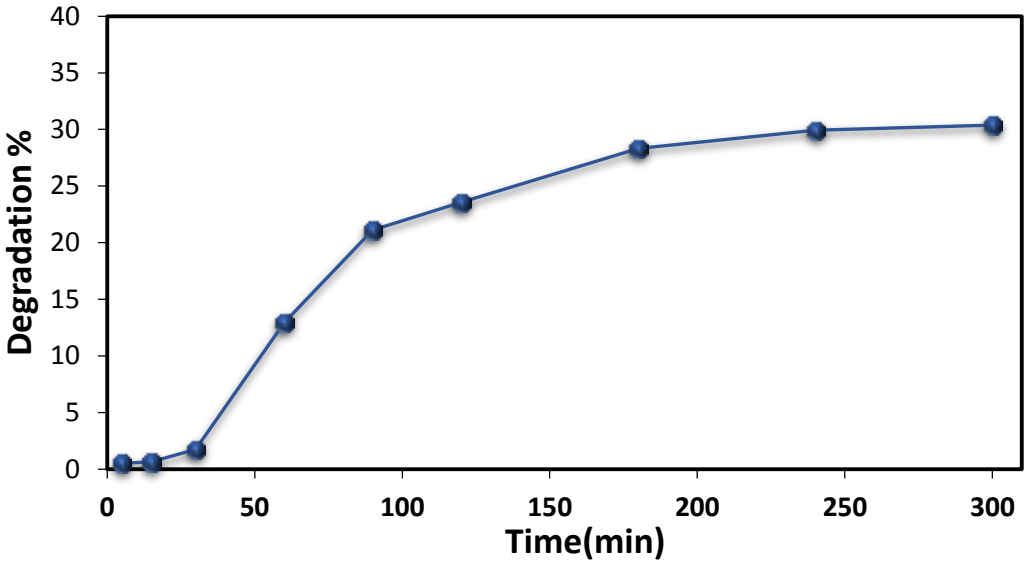
درس تأثير زمن التماس والتركيز الابتدائي للمبيد ومصدر الضوء على عملية إزالة مبيد الديمثوات:

- دراسة تأثير زمن التماس: تمت دراسة تغيرات نسبة الازالة للديمثوات وذلك عند أزمنة مختلفة (5، 15، 30، 60، 90، 120، 180، 240، 300) min.
- دراسة تأثير التركيز الابتدائي: تمت دراسة تغيرات نسبة الازالة كتابع لتركيز المبيد وذلك عند قيم مختلفة التركيز (5,10,25,40,50,60,75,80,90,100) ppm.
- دراسة تأثير مصدر الضوء: تمت دراسة تغيرات نسبة الإزالة للديمثوات وذلك عند مصادر ضوء مختلفة (مصباح UV، مصباح Vis، الظلام (كشاهد لمعرفة مدى فعالية الحفاز دون أي تأثير للضوء)).

1. تحديد زمن التماس:

يعد زمن التماس (t) من العوامل المهمة في دراسة عمليات الإزالة للعناصر والمركبات من المحاليل. تم تحديد زمن التماس لإزالة مبيد الديمثوات باستخدام الحفاز الضوئي CF. يبين المخطط 8 ازدياد النسبة المئوية للتحطيم (Degradation%)بتابعية الزمن عند التركيز 50ppm المستخدم للديمثوات، ويظهر من الشكل ازدياد واضح لعملية التحطيم في بداية الزمن ثم يصل المنحني لعتبة تتباطأ بعدها عملية التحطيم. تصل نسبة التحطيم لمبيد الديمثوات من أجل التركيز المستخدم إلى قيمة عظمى وذلك بعد خمس ساعات من عملية التماس بين الحفاز والمبيد بوجود الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية معاً. ويستخدم هذا الزمن لأجل جميع التجارب اللاحقة. إن الزيادة التدريجية في تفكك مبيد الديمثوات مع الزمن تُعزى إلى آلية التحفيز الضوئي للحفاز المركب$CaTiO_3/Fe_3O_4$ ، حيث يعمل $CaTiO_3$ على امتصاص الضوء وتوليد ما يعرف بزوج إلكترون- ثقب(e^-,h^+) ، بينما يُساهم Fe_3O_4 في فصل الشحنات وتحسين نقل الإلكترونات ومنع إعادة الاتحاد. يُؤدي ذلك إلى توليد جذور نشطة مثل الجذور الهيدروكسيلية (OH•)

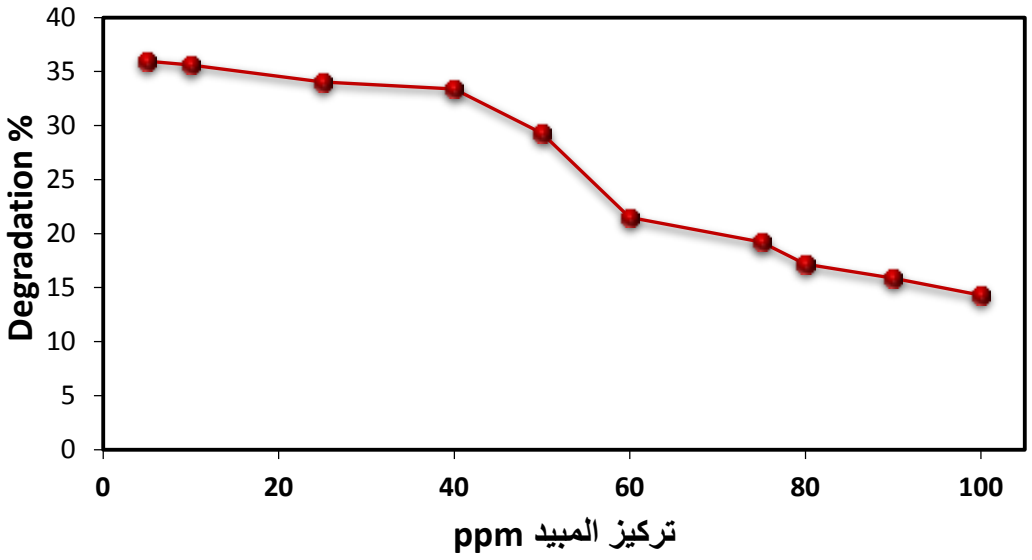
والجذور الفوق أكسجينية(O_2^{-}•)، والتي تقوم بأكسدة وتفكيك الديمثوات تدريجياً مع مرور الزمن عند الرابطة الأضعف P-S عند درجة pH وسط التجربة الطبيعي والذي هو وسط حمضي ضعيف (pH=7.6). وبالتالي، فإن زيادة زمن الإشعاع الضوئي تؤدي إلى تراكم هذه الجذور النشطة على سطح الحفاز، مما يُفسر الزيادة في كفاءة التحلل الضوئي للمبيد[30].



الشكل 8 - تغير النسبة المئوية للتحطيم مع تغير الزمن

2. تحديد التركيز الابتدائي للمبيد:

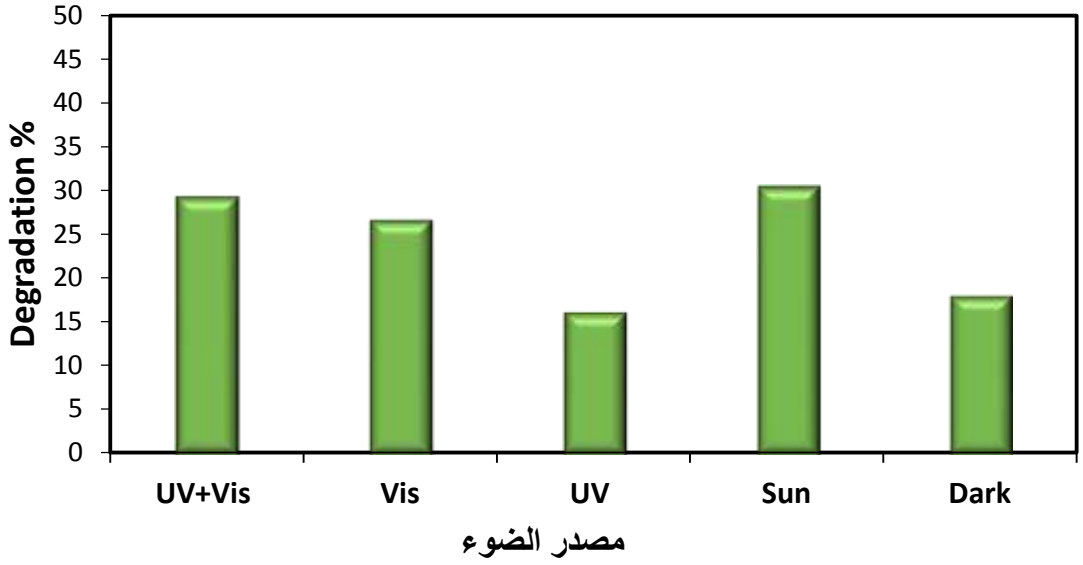
يبين الشكل 9 دراسة تأثير التركيز الابتدائي لمبيد الديمثوات على كفاءة التحطيم الضوئي باستخدام الحفاز المحضر، حيث تبين أن التركيز الأمثل لتحطيم المبيد هو 50ppm، حيث أظهرت النتائج أن زيادة تركيز المبيد إلى ما فوق 50ppm تؤدي إلى انخفاض كفاءة التحطيم. يُعزى ذلك إلى أن التراكيز العالية تُغطي سطح الحفاز بجزيئات المبيد، مما يعيق وصول الضوء (الفوتونات الضوئية) مما يقلل من إثارة الحفاز، حيث أنه في الظروف المثلى، يقوم الضوء بتنشيط الحفاز مما يؤدي إلى توليد أزواج من الإلكترونات والفجوات(e^{-},h^{+}) تتفاعل الفجوات مع جزيئات الماء لتنتج جذور الهيدروكسيل(OH•)، بينما تتفاعل الإلكترونات مع الأوكسجين لتُنتج جذور الأوكسجين الفعالة(O_2^{-}•). تعمل هذه الجذور النشطة على مهاجمة جزيئات المبيد وتفكيكها إلى مركبات أبسط وأقل سمّية. وعند تغطية السطح بكمية كبيرة من المبيد، تقل هذه التفاعلات، وبالتالي تنخفض كفاءة التحطيم[31,32]. أما في التراكيز المنخفضة فإن قدرة الحفاز على التحطيم ستكون عالية جداً بشكل طبيعي وبالتالي فإنها لن تعطينا فكرة عن القدرة الحقيقية للحفاز.



الشكل 9- تغير النسبة المئوية للتحطيم مع تغير التركيز

3. دراسة مصدر الضوء:

تعتبر دراسة مصدر الضوء أحد العوامل الهامة والمفيدة التي تساعدنا لتحديد المصدر الضوئي الأفضل والمناسب للحفاز خلال عمليات التحطيم والتفكك للملوثات. تم تحديد المصدر الضوئي المناسب لتحطيم مبيد الديمثوات باستخدام الحفاز الضوئي CF. يبين الشكل 10 النسبة المئوية للتحطيم عند مصادر الضوء المختلفة (الأشعة المرئية (Vis)، الأشعة فوق البنفسجية (UV)، كلا الإشعاعين الضوئيين السابقين معاً، الشمس، الظلام) عند التركيز 50ppm المستخدم للديمثوات لمدة 5 ساعات. حيث يبين الشكل أن النسبة المئوية لتحطيم المبيد تكون أعلى عند استخدام أشعة الضوء Visو UV معاً وعند استخدام ضوء الشمس، في حين تكون النسبة المئوية للتحطيم أخفض عند استخدام كل مصدر على حدى. ويمكن تفسير ذلك على أن الحفاز الضوئي CF يمتلك مجال امتصاص يقع ضمن المنطقة المرئية أي أن أوكسيد الحديد ساهم في إزاحة نطاق تيتانات الكالسيوم الى مجال الضوء المرئي. أما بالنسبة لعملية التحطيم الضوئي نجد أن هذا الحفاز المركب تكون مساهمته في تحطيم مبيد الديمثوات منخفضة حيث تصل النسبة المئوية للإزالة 30%، ووجد أيضاً أن معدل الامتزاز على سطح الحفاز منخفض، حيث بلغت نسبة الامتزاز له في الظلام 17% لمدة 5 ساعات، يمكن أن يعزى ضعف امتزاز سطح الحفاز الضوئي CF لجزيئات الديمثوات إلى انخفاض عدد المراكز الفعالة على سطحه، وذلك بسبب مساحة السطح المنخفضة له، وهذا ما يتوافق مع نتيجة مساحة السطح النوعي والذي بدوره أدى إلى تقليل كفاءة التحطيم الضوئي للمبيد الملوث، حيث تعتبر عملية الامتزاز هي العملية الأولية للعملية التحفيز الضوئي [33].



الشكل10 - تغير النسبة المئوية للتحطيم مع تغير مصدر الضوء

5- الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات:

- يمكن تحضير حفاز متعدد المكون من تيتانات IV الكالسيوم وأوكسيد الحديد المغناطيسي باستخدام الطريقة الحرارية بوجود مذيبات عضوية (Solvothermal).
- لدى توصيف عينة الحفاز المحضرة بتقانة الأشعة السينية(XRD) بينت النتائج الحصول على مركبات تيتانات IV الكالسيوم وأوكسيد الحديد المغناطيسي والتي كانت متبلور بشكل جيد.
- أظهرت نتائج دراسة السطح النوعي(BET) أن مساحة السطح النوعية للحفاز المحضر(CF) منخفضة، حيث بلغت قيمته $13.9m^2/g$.
- بينت نتائج دراسة التحطيم الضوئي أن الحفاز المركب (CF) أبدى فعالية حفزية ضوئية منخفضة في عملية تحطيم المبيد، حيث بلغت نسبة التحطيم(30%) خلال خمس ساعات وبوجود مصدرين للضوء (أشعةUV و أشعة Vis).
- لدى دراسة عملية التحطيم لمدة 5 ساعات عند مصادر الضوء المختلفة، تبين أن عملية التحطيم تكون أعلى عند استخدام مصدري ضوء معاً (UV, Vis) سواءً أكان ضوء صناعي أو ضوء الشمس، بينما تنخفض نسبة الإزالة عند إجراء عملية التحطيم في كل مجال على حدى، ولدى دراسة عملية التحطيم في الظلام، وجد أن الحفاز(CF) يتمتع بمعدل امتزاز منخفض (17%) مقارنة بوجود أي مصدر للضوء.
- الحفاز CF مركب ذو فعالية محدودة في إزالة مبيد الديمثوات.

التوصيات:

- تطبيق هذا الحفاز المدروس على ملوثات عضوية أخرى.
- تحضير محفزات ضوئية أخرى مكونة من أكاسيد ومركبات مختلفة وذات قدرة أعلى على تحطيم الملوثات.

المراجع:

[1] J. Zolgharnein, A. Shahmoradi, J. Ghasemi. Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review. Clean – Soil, Air, Water, 39(12), pp.1105–1119, (2011).

[2] Y. Aimer, O. Benali, R. Salghi, L. Latapie, K. Groenen Serrano. Removal of Pesticides by Electrochemical Oxidation using a Boron Doped Diamond Anode, Journal of Materials and Environmental Science, 8(3).pp, 777–783, (2017)

[3] J. Roberts, J. Reigart. Recognition and Management of Pesticide Poisonings, (2013).

[4] O .T. Ore, A.O. Adeola, A.A. Bayode, D.T. Adedipe, P.N. Nomngongo. Organophosphate pesticide residues in environmental and biological matrices: Occurrence, distribution and potential remedial approaches. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 5, pp.9–23, (2023).

[5] L. Pan, J. Sun, Z. Li, Y. Zhan, S. Xu, L. Zhu. Organophosphate pesticide in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: concentration, distribution, and risk assessment, Environmental Science and Pollution Research, 25(1), pp.4–11, (2018).

[6] N.A. Baite, N. Saikia, N. Yadav, D.D. Bhutia. Bioremediation: An emerging technology for pesticide remediation. In Microbiome-Assisted Bioremediation. Academic Press, pp. 25-54, (2024).

[7] A. Özkara, D. Akyıl, M. Konuk. Pesticides, Environmental Pollution, and Health. In: Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species, 4(1), pp.1-27. (2016).

[8] FAO and WHO. Pesticide residues in food - Report 2019 - Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Rome, (2020).

[9] A. Van Scoy, A. Pennell, X. Zhang. Environmental Fate and Toxicology of Dimethoate. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 237, pp.53–70,(2016).

[10] A. Khan, K. Azam, S. Razvi. Pesticide residue analysis of date palm fruits by gas chromatography mass spectrophotometry. In Proc Second International Conference on Date Palms, Al-Ain, UAE, March, pp. 25-27, (2001).

[11] T. Lazarević-Pašti, M. Petković, I.A. Pašti. Decomposition of Dimethoate and Omethoate in Aqueous Solutions – Half-Life, Neurotoxicity and Mechanism of Hydrolysis, Preprints, (2021).

[12] N. Dujaković, S. Grujić, M. Radisić, T. Vasiljević, M. Lausević. Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry.Analytica Chimica Acta, 678(1), pp. 63-72, (2010).

[13] C. Postigo, M. López de Alda, D. Barceló, A. Ginebreda Martí, T. Garrido, J. Fraile. Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry detection, Journal of Hydrology, 383(1-2), pp. 83-92, (2010).

[14] World Health Organization. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009, Geneva: WHO, pp.78,(2010).
[15] H. Seddik, Z. Marstani, T. ALazzam. Trace level determination of insecticide using gas chromatography, and the application for residual monitoring in local Syrian vegetables. Arabian Journal of Chemistry, 10, pp.S212– S218, (2017).
[16] T. Arraj, A. Kara Ali, A. Hawaat. Determination of the concentrations of the organophosphorous pesticide Dichlorovos in surface and ground waters in the Burj Islam-Lattakia area. Tartous University Journal for Research and Scientific Studies, (in Arabic), 7(1), (2023).
[17] H. Nasser, T. Arraj, D. Ali. Determination of Dimethoate and Dichlorovos Pesticides Residues in Greenhouses Soils in Burj Islam, Lattakia, Syria. Journal of chromatographic science,47(2),pp.110-115,(2020).
[18] A.B. Issa, E. Fadel, F. Mayhoub, H. Saleh. Evaluating the relationship between sources of environmental exposure in pregnant women and dimethoate concentrations in amniotic fluid. Latakia University Journal -Biological Sciences Series, (in Arabic), 46(3):261–70, (2024).
[19] G. Li, B. Wang, W.Q. Xu, Y. Han, Q. Sun. Rapid TiO_2/SBA-15 synthesis from ilmenite and use in photocatalytic degradation of Dimethoate under simulated solar light, Dyes and Pigments, (155), pp.265–75,(2018).
[20] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios. Photocatalytic oxidation of Dimethoate in aqueous solutions. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 175(1), pp.29–38, (2005).
[21] S.C. Ameta, R. Ameta. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology, Academic Press, (2018).
[22] B. Abebe, H.C.A. Murthy, E. Amare. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 8(4), pp.225–55, (2018).
[23] S.W. Cao, Y.J. Zhu, J. Chang. Fe_3O_4 polyhedral nanoparticles with a high magnetization synthesized in mixed solvent ethylene glycol–water system, New Journal of Chemistry, 32(9), pp.1526–1530, (2008).
[24] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. Environmental Science and Pollution Research, 27(3), pp.2522–2565, (2020).
[25] L. Zheng, F. Pi, Y. Wang, H. Xu, Y. Zhang, X. Sun. Photocatalytic degradation of Acephate, Omethoate, and Methyl parathion by $Fe_3O_4/SiO_2/mTiO_2$ nanomicrospheres. Journal of Hazardous Materials, 315, pp.11–22, (2016).
[26] H. Li, Y. Yao, X. Yang, X. Zhou, R. Lei, S. He. Degradation of phenol by photocatalysis using TiO_2/montmorillonite composites under UV light.Environmental Science and Pollution Research, 29(45), pp.68293–68305, (2022).
[27] M. Dubey, R. Kumar, K. S, M. Joshi. Visible light induced photodegradation of chlorinated organic pollutants using highly efficient magnetic Fe_3O_4/TiO_2 nanocomposite,Optik., 243,PP.167309,(2021).
[28] A. Memon, A. Li, B.S. Memon, T. Muther, W. Han, M. Kashif, et al. Gas Adsorption and Controlling Factors of Shale: Review, Application, Comparison and Challenges, Natural Resources Research, 30, PP. 827-848, (2021).

[29] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine. Summary on Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), pp.2781–2791, (2019).

[30] M.A. Ahmed, S.A. Mahmoud, A.A. Mohamed, Unveiling the photocatalytic potential of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4): a state-of-the-art review, *RSC Advances*, 14(35), pp. 25629–25662, (2024).

[31] B.T.Al-Zahra, H. Naima, K. Zahra. Removal of some organic pollutants using chemical photodegradation technique,Algeria, (in Arabic), (2017).

[32] K.A. Alfalous, M.M. Aburzeza, S.A. Sasy. Degradation of the Nile blue Dye thru Photocatalysis in the Presence of Titanium Oxide, Journal of Alasmarya University: Basic and Applied Sciences. (in Arabic), 5 (1), (2020).

[33] B. Abebe, H.C.A. Murthy, E. Amare. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 8(4), PP.225-255, (2018).