تحضير وتشخيص انابيب الكربون النانوية من مخلفات القطن الصناعية باستخدام تقنية الكيمياء الخضراء

اماني اياد حسين¹ لقاء حسين علوان¹، احمد عبد الاله احمد²

1- قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء

2- وحدة ابحاث البوليمر، الجامعة المستنصرية

البحث مستل من رسالة دكتوراه الباحث الاول

معلومات البحث:

تاريخ الاستلام: 2021/08/11

تاريخ القبول: 2021/09/01

الكلمات المفتاحية:

كيمياء خضراء، انابيب الكربون النانوية، كربون منشط، مخلفات القطن

الخلاصة:

تم تحضير انابيب الكربون النانوية باستخدام مخلفات الياف القطن (والتي تم الحصول عليها من الشركة العامة للصناعات القطنية) باستعمال NaOH تم تشخيص المادة المحضرة بطرائق عدة وهي طيف الاشعة السينية XRD ومجهر القوة الذرية AFM والمجهر الالكتروني الماسح SEM ، أذ بينت النتائج ان الحجم الحبيبي للمادة النانوية اقل من 50nm ، وان معدل اقطار هذه الدقائق بحدود (77.16) nm واعلى ارتفاع للدقائق النانوية في النموذج قيد الفحص يبلغ (30.42) nm وان المادة المحضرة ذات شكل خيطي مع تجايف على السطح مما يدل على ان الألياف تمتلك مساحة سطحية كبيرة ومعدل مسامات واسعة.

المقدمة:

تقنية الكيمياء لخضراء هي فلسفة البحث الكيميائي والهندسة التي تشجع على تصميم منتجات وعمليات تقلل استخدام وتوليد المواد الخطرة كذلك انتاج مواد نانوية دون الاضرار بالبيئة وصحة الانسان. تهدف التكنولوجيا الخضراء الى تخليق المواد النانوية بطرق مختلفة غير ضارة بالبيئة مثل الاختزال الكيميائي، تخليق باستخدام الميكروويف، استخدام الموجات فوق الصوتية والاختزال الكهربائي .

ان من أفضل امثلة التكنولوجيا الخضراء هي الخلية الشمسية التي تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية مباشرة ما يعني استهلاك اقل للوقود والحد من التلوث وانبعاث الغازات كما توصف التكنولوجيا الخضراء بأنها تقنيات نظيفة تستخدم لمعالجة الهواء ومعالجة مياه الصرف الصحي والتخلص من النفايات بتكلفة قليلة [1،2].

تقنية النانو الخضراء هي تطوير للتقنيات النظيفة للحد من المنتجات البيئية الخطرة على صحة الانسان المرتبطة بتصنيع واستخدام منتجات وتقنيات النانو والتي لها هدفان: الاول انتاج مواد نانوية دون الاضرار بالبيئة او الانسان توفر حلاً للمشاكل البيئية حيث يتم تحضير مواد متناهية في الصغر بدون مكونات سامة وفي درجات حرارة منخفضة باستخدام طاقة اقل وتأثير اقل ضرراً على البيئة لذا فإن تكنولوجيا النانو الخضراء تعني استخدام تقنية النانو لجعل عمليات تصنيع المواد والمنتجات غير النانوية اكثر ملائمة للبيئة اما الهدف الثاني ينطوي على تطوير المنتجات التي تعود بالنفع على البيئة سواء بشكل مباشر او غير مباشر لذلك تعد تقنية النانو بأنها تطوير تقنيات نظيفة لتقليل المخاطر المحتملة على الصحة البيئية والبشرية تعمل على تقليل الملوثات والعمليات الضارة من خلال مواجهتها مباشرة او من خلال تغيير ظروف تخليقها وهي التكنولوجيا التي تم تطويرها واستخدامها بطريقة صديقة للبيئة للحفاظ على الموارد الطبيعية وبسبب التصنيع السريع يتم اطلاق العناصر السامة الى البيئة حيث تؤثر بصورة مباشرة على البشر لان الجزيئات الموجودة في الهواء والماء والتربة تسبب آثاراً سلبية عند التعامل معها مسببة امراض عديدة تختلف باختلاف نسبة التعرض لها ولتشجيع استبدال المنتجات الحالية بمنتجات نانوية جديدة اكثر ملائمة للبيئة وفي جميع نواحي الحياة [3]. قبل ظهور النانو كانت تكنولوجيا المايكرو هي المستخدمة في اغلب الانظمة مثل الشرائح الالكترونية وعند

ظهور تكنولوجيا النانو أصبحت محل تكنولوجيا المايكرو حيث يمكن تصنيع الاجهزة الكهروميكانيكية والالكترونية النانوية وتقليل حجم الاجهزة المستخدمة بمقدار 1000 مرة عن حجم اجهزة المايكرو مما ادى الى اداء افضل لتلك الأجهزة [4] وتبشر هذه التكنولوجيا الواعدة بقفزة هائلة في جميع فروع العلوم والهندسة ويرى المتفائلون انها ستلقي بظلالها على كافة مجالات الطب الحديث والاقتصاد العالمي وحتى الحياة اليومية للفرد العادي حيث انها تتيح امكانيات صنع اي شيء عن طريق صف الجزيئات الى جانب بعض وبأقل تكلفة ممكنة. ان تقنية النانو هي التقنية الأكثر فاعلية حيث تصنع ذرة تلو الاخرى او جزئ تلو الاخر بدون توليد نفايات [5].

ان الهدف من البحث تصنيع انابيب كاربون نانوية من مخلفات القطن بطريقة غير ضارة للإنسان والكائنات الحية الاخرى. تصنف المواد النانوية وفقاً لأبعادها التي تكون ضمن حدود النانو الى:

أ- صفرية الأبعاد والتي تكون جميع أبعادها أكبر من 100 nm مثل النقاط الكمية التي تدخل في صناعة الترانزستور وبعض خلايا الطاقة الشمسية.

ب- أحادية البعد والتي تحتوي بعد نانوي واحد مثل الانابيب النانوية والخيوط النانوية والتي تلعب دور مهم في صناعة الالكترونيات.

ت- المواد ثنائية البعد التي تمتلك بعدين أصغر من 100 nm مثل الطبقات النانوية والتي تدخل في صناعة المستشعرات Sensor.

ث- ثلاثية الأبعاد مثل الجسيمات النانوية جميع أبعادها الثلاث ضمن حدود النانو وأقل من 100 nm. [6]

أحد الهياكل النانوية المهمة في التطبيقات الصناعية هي انابيب الكربون بحجم النانو وهي اسطوانات مجوفة تشبه الانبوب بحجم النانومتر تتكون من مجاميع كبيرة من الهياكل السداسية الكربون تعتبر ظاهرة فيزيائية تم رصدها اول مرة عام 1991 بواسطة العالم ليجم حينما كان يدرس الرماد الناتج عن عملية التفريغ الكهربائي بين قطبين من الكربون باستخدام ميكروسكوب عالي الكفاءة High-resolution transmission electron microscopic لاحظ ان هناك بعض اللمعان او البريق داخل هذا الرماد فاعتقد ان الكربون تحول الى ماس وقام بتكرار التجربة عدة مرات وكان ماتوصل اليه هو ان جزيئات الكربون تأخذ ترتيباً يشبه الانبوب وقد تنتج انابيب متعددة الطبقات أي مجموعة من الانابيب المتداخلة Multi-Wall مختلفة الخواص والالوان.

تقسم الانابيب الكربونية بصورة رئيسية الى قسمين. [7]

أ- انابيب الكربون احادية الجدار SWNTs لها قوة استثنائية وخصائص كهربائية فريدة وتعمل كموصلات جيدة للحرارة من تطبيقاتها اجهزة الاستشعار والمجسات.

ب- انابيب الكربون متعددة الجدران MWNTs تمتاز عن النوع الاول بالثبات العالي والصلابة يمكن ان تصل الى ثلاثون انبوب متحد المركز ولها اقطار تصل الى 50 نانومتر يبلغ قطر الانبوب النانوي الى ما يصل 1.4 نانومتر ويصل طولها الى الف مرة ضعف قطرها [6].

الشكل (1) صور انابيب الكربون احادي الجدار ومتعددة الجدران

من الخواص الفيزيائية التي تميز انابيب الكربون

- 1- انها اقوى من الحديد بمقدار مئات المرات واخف منه وزناً بمقدار 6 مرات.
- 2- موصل جيداً للكهرباء تارة ويمكن ان تكون شبه موصل تارة اخرى اعتماداً على طريقة تصنيعها وعلى ترتيب الذرات داخل الهيكل الذري.
- 3- عند قياس درجة التوصيل للكهربائية وجد انها اعلى من درجة توصيل النحاس

4- التوصيل الحراري لها اعلى من درجة توصيل الماس.

ان هذه الخواص الفريدة جعلتها تستخدم في العديد من المجالات ومن التطبيقات الجديدة لتقنية النانو انبوب النانو الكربوني المكون من الحبر هذه التقنية شديدة التطور تتضمن طلاء أسطح بلاستيك بالحبر لجعل السطح قابل التوصيل للكهرباء يمكن تطبيق هذه التقنية على مجالات متنوعة منها شاشات اللمس وشاشات العرض القابلة للطي. قد تم التوصيل الى الاجهزة الالكترونية البسيطة مثل الاقطاب الثنائية والترانزستورات باستخدام الانابيب النانومترية التي تعد أصغر من مكافئتها المصنعة من السليكون المستخدم في تصنيع شرائح الحاسوب الآلي. اما في المجال الطبي تم استخدام انابيب الكربون النانوية في الحصول على صور للأغشية الحية مثل تصوير الاوعية الدموية والمعدة [8].

المواد وطرائق العمل

المواد المستخدمة

الياف مخلفات القطن تم الحصول عليها من الشركة العامة للمنسوجات القطنية، هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.1N) من شركة Scharlau ACS، حامض الهيدروكلوريك المركز من شركة ROMIL-SA، ايثانول من شركة Scharlau بتركيز 96% ، ماء مقطر. علما ان المواد عالية النقاوة.

الاجهزة المستخدمة :

فرن حرق من نوع (Nabertherm)، ميزان حساس بأربع مراتب عشرية من نوع KERN، فرن تجفيف من نوع Vacuum Drying Oven DP61 ، طيف تشتت الاشعة السينية من نوع (X-ray Diffractometer-6000) ، المجهر الالكتروني الماسح Scanning electron microscopy-AIS2300C، مجهر القوة الذرية نوع Atomic Force microscopy- SPM AA ،جهاز موجات فوق الصوتية من نوع POWER SONIC 410، هيتز مع محرك من نوع Lab Tech، كبسولة حديد مصنعة يدوياً استخدمت اثناء الحرق.

تحضير انابيب الكربون النانوية:

تم استخدام مخلفات القطن CLs كمواولية لتحضير الياف الكربون المنشط عن طريق غسلها عدة مرات بالماء المقطر الايوني لإزالة الشوائب ومن ثم تجفيفها عند 100 °C تم وزن (1gm) من الياف القطن و (3gm) من هيدروكسيد الصوديوم (نسبة وزنية 1:3) تمزج الياف القطن مع منصهر هيدروكسيد الصوديوم ثم توضع داخل فرن حرق عند درجة حرارة 550 °C بمعدل 10 درجات مئوية لكل دقيقة ولمدة ساعة. يبرد الكربون المنشط بدرجة حرارة الغرفة ويغسل عدة مرات بالماء الساخن وحامض الهيدروكلوريك والماء المقطر للتخلص من بقايا NaOH ولحين الوصول الى الرقم الهيدروجيني (7.0) تترك الكتلة الرطبة لتجف عند درجة حرارة 80 °C ولمدة 12 ساعة [10,9].

النتائج والمناقشة

تشخيص المادة النانوية المحضرة باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية XRD ومجهر القوة الذرية AFM والمجهر الإلكتروني الماسح SEM.

تقنية حيود الاشعة السينية X-ray diffraction

تعتبر اكثر تقنيات اثبات تكوين المركبات النانوية شيوعا للتعرف على الشكل البلوري ومعرفة حجم الجسيمات البلورية، عندما تكون القمم حادة ومنفصلة عن الاخرى تعتبر المادة بلورية اما اذا كانت القمم عريضة ومتداخلة فيما بينها فان المادة تعتبر غير بلورية من خلال معاملات ميلر نستطيع معرفة الشكل البلوري للمادة النانوية وهي قيم مشتقة من التقاطعات البلورية للوجه البلوري لتعبر عن علاقته بالمحاور البلورية حيث من خلاله يمكن تمييز الشكل البلوري اذا كان مكعب او اسطواني او اي شكل اخر [11] اما من خلال معادلة ديبيي شيرر يمكن حساب حجم الدقائق النانوية

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots (1)$$

حيث أن:

D: حجم الدقائق النانوية ، K: قيمة ثابتة وتساوي 0.94 ، λ : الطول الموجي للأشعة السينية 1.456 نانومتر ، $\cos \theta$: جيب تمام الزاوية .

$$D_1 = \frac{0.94 \cdot 1.456}{0.93 \cdot 0.97} = 3.5 \text{ nm}$$

$$D_2 = \frac{0.94 \cdot 1.456}{0.19 \cdot 0.99} = 7.2 \text{ nm}$$

يمثل الشكل (2) والجدول (1) معطيات حيود الاشعة السينية للمادة النانوية المحضرة. أذ من خلال معادلة ديبيي شيرر تم حساب حجم الحبيبات النانوية ومن معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لأحدى قمم نمط الحيود، ومن خلال المعادلة (1) وجد ان الحجم الحبيبي للمادة النانوية اقل من 50 nm [12].

مجهر القوة الذرية Atomic force Microscope AFM

تستخدم هذه التقنية لإعطاء صورة ثنائية وثلاثية الابعاد وتوضيح تضاريس السطح للمادة النانوية وتعطي متوسط اقطار الجسيمات النانوية من خلال هذه التقنية يمكن تصوير العينات بالحجم النانوي ، واعطاء وصف دقيق لنسب توزيع الحجم النانوية [13].

فمن قياس مجهر القوة الذرية للفحم المحضر المبين في الشكل (3) يلاحظ من الشكل الثنائي والثلاثي الابعاد ان اعلى ارتفاع للدقائق النانوية في النموذج قيد الفحص يبلغ 30.42nm. إذ كان معدل اقطار هذه الدقائق بحدود 77.16 نانومتر كما مبين في الجدول (2) والشكل (3 و4) وهذا المعدل شمل نسب الدقائق التي تتراوح كمياتها 10% بقطر 25 نانومتر و 50% بقطر 60nm والمتبقي كان بأقطار مختلفة تراوحت من 10-365 nm.

المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopic SEM

هذه التقنية تعطي صورة واضحة لتضاريس السطح للمادة المحضرة، أذ من خلالها يمكن معرفة شكل انابيب الكربون النانوية المحضر [14]. ويبين الشكل (5) صور مختلفة ذات القوة التكبيرية المختلفة من 10-200 مايكرومتر ان CLAC لديها هيكل ليفي وبشكل خيطي wormlike مع تجايف على السطح مما يشير الى ان الألياف اصبحت مفتوحة وذات مساحة سطحية كبيرة ومسام واسعة، وذلك بسبب اضافة هيدروكسيد الصوديوم التي تعمل على تكوين فتحات وتجايف وبشكل عشوائي ومختلف [9].

الشكل (2) حيود الاشعة السينية XRD لأنابيب الكربون النانوية التي تم الحصول عليها

الجدول (1) النسب المئوية لتوزيع أقطار الدقائق النانوية لأنابيب الكربون النانوية

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
11.4593	777.92	0.1968	7.72213	100.00	0.2362	
23.2846	321.39	0.3936	3.82028	41.31	0.4723	
29.5011	355.55	0.1968	3.02790	45.71	0.2362

الشكل (b-3) قياس مجهر القوة الذرية لأنابيب
صورة ثلاثية الابعاد

الشكل (a-3) قياس مجهر القوة الذرية لأنابيب الكربون النانوية
الكربون صورة ثنائية الابعاد

الشكل (4) النسب المئوية لأحجام انابيب الكربون النانوية

الجدول (2) توزيع احجام انابيب الكربون النانو

Avg. Diameter:77.16 nm			<=10% Diameter:25.00 nm			<=50% Diameter:60.00 nm			<=90% Diameter:140.00 nm		
Diameter(nm)	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)	Volume(%)	Cumulation(%)
<			<			<			<		
10.00	0.16	0.16	105.00	3.35	76.34	200.00	0.47	97.12			
15.00	1.79	1.95	110.00	2.65	78.99	205.00	0.54	97.67			
20.00	3.42	5.37	115.00	2.02	81.01	210.00	0.31	97.98			
25.00	4.05	9.42	120.00	1.79	82.80	215.00	0.23	98.21			
30.00	5.84	15.25	125.00	1.87	84.67	220.00	0.23	98.44			
35.00	5.91	21.17	130.00	1.79	86.46	225.00	0.39	98.83			
40.00	4.51	25.68	135.00	1.01	87.47	235.00	0.08	98.91			
45.00	4.75	30.43	140.00	1.48	88.95	240.00	0.16	99.07			
50.00	5.37	35.80	145.00	1.25	90.19	245.00	0.08	99.14			
55.00	5.06	40.86	150.00	1.01	91.21	250.00	0.08	99.22			
60.00	4.98	45.84	155.00	1.01	92.22	255.00	0.08	99.30			
65.00	4.36	50.19	160.00	0.70	92.92	265.00	0.16	99.46			
70.00	4.67	54.86	165.00	0.47	93.39	270.00	0.16	99.61			
75.00	3.11	57.98	170.00	0.70	94.09	280.00	0.08	99.69			
80.00	3.35	61.32	175.00	0.39	94.47	310.00	0.16	99.84			
85.00	3.66	64.98	180.00	0.78	95.25	355.00	0.08	99.92			
90.00	2.96	67.94	185.00	0.47	95.72	365.00	0.08	100.00			
95.00	2.33	70.27	190.00	0.31	96.03						
100.00	2.72	73.00	195.00	0.62	96.65

الشكل (5) صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لأنابيب الكربون النانوية وعند قوة تكبير مختلفة

الاستنتاجات

تم تحضير انابيب كاربون نانوية من مواد صديقة للبيئة وغير مكلفة وتم تشخيصها بتقنيات SEM , AFM , XRD

المصادر

1. Rani K and Sridevi V (2017). An Overview on Role of Nanotechnology in Green and Clean Technology. Austin Environ Sci .; 2(3) :1026.
2. K. Kadirvelu , M.Kavipriya , C.Karthika , M.Radika , N.Vennilamani , S.Pattabhi (2003) Utilization of various agricultural Wastes for activated carbon preparation and application for removal of dyes and metal ions from aqueous solutions 129 -132 .
3. Mahmoud Nasrol Lahzadeh Mohaddesh SajadiS.Mohammad Sajadi Zahra Issabadi(2019). Chapter 5 – Green Nanotechnology. Interface Science and Technology Volume 28,145-198.
4. Basiuk ,V.A.& Basiuk , E. V. (2015) . Green processes for nanotechnology. Springer, 445.
5. Elmustafa, S.A.A., & Sohal ,H. S. (2017) . Nanotechnology in communication engineering issus, application, and future possibilities. World Scientific News, (66), 134-148.
6. Matthew A. Albrecht, Cameron W. Evan and Colin L. Raston(2006). Green chemistry and implication of nanoparticles, 8,417-432.
7. A.A.Rashad ,R. Noaman , S.A.Mohammed , E. Yousif(2016). Synthesis of Carbon Nanotube: A Review 155-162.
8. A. Pantano . Conduction in Carbon nanotube under mechanical deformation 2008. Chapter of the book Trends in Computation Nano mechanics: Transcending Time and space. Springer, in press.
9. Yuanyuan Suna , Qinyan Yuea, Baoyu Gaob, Qian Lia , Lihui Huanga, Fujiang Yaob , Xing Xua(2012) ,Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption 521-527.
10. Zoha Heidarinejad , Mohammed Hadi Dehghani ,Mohsen Heidari , Gholamali Javedan , Imran Ali , Mika Sillanpaa (2019). Method for preparation and activated carbon: a review.
11. Mohammadyani , D.; Hosseini , S.A. and Sadrenzhaad , S.k.(2012). characterization of nickel

oxide nanoparticles synthesized via rapid microwave – assisted route. *Int. j. Mod .phys . conf Ser* ; 5: 270-276.

12. Songmin Shang, Xiaoming Yang, Xiao – ming Tao(2009) . Easy synthesis of carbon nanotubes with polypyrrole nanotubes as the carbon precursor 2815-2818.
13. Onudi YB, Mamun AA, ALKhatib MF Ahmed YM (2012). Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial waste water by palm shell activated carbon *International Journal of Environmental Science & Technology*. 1;7(4): 751-8.
14. Jatindra N. Bhakta, Piyali Bhakta, Yukihiro Munekage (2014). Development of Activated Carbon from Cotton Fiber Waste as Potential Mercury Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies.

Preparation and diagnosis of carbon nanotubes from industrial cotton residues by using green chemistry technology

Amani Ayad Husain ^{1*}, Liqaa Husain Alwan¹, Ahmed A. Ahmed²

1-Department of Chemistry College of Education, University of Samarra

2-Polymer research unit, Mustansiriyah University

Article Information

Received: 11/08/2021

Accepted: 01/09/2021

Keywords:

Green chemistry, carbon nanotubes, activated carbon, cotton residues

Abstract

Carbon nanotubes were prepared using cotton fiber residues (obtained from the General Cotton Industries Company) using NaOH, the material prepared was diagnosed in several ways : X-ray spectrum (XRD), atomic force microscope (AFM) and scanner electronic microscope (SEM), the results show that granular size of the nanomaterial is low than 50 nm, and the mean of diameters of these particles is (77.16) nm and the highest height of nanoparticles in the sample under examination is (30.42) nm and the size of these is distributed from 1-5 nanometres, and the material prepared is of wormlike threads form with cavities on the surface which indicates that the fibers have a large surface area and a wide pore mean.