

استخدام انابيب التيتانيوم النانوية كمحفزات ضوئية في عملية التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية

ميثاق ابراهيم عبود^{1*}, زينب طه ياسين العبد الله²

1- قسم الكيمياء البحرية، مركز علوم البحار، جامعة البصرة، العراق

2 قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة البصرة، العراق



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

<https://doi.org/10.54153/sjpas.2025.v7i2.1025>

الخلاصة:

في هذه الدراسة تم تحضير انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية باستخدام الطريقة الالكتروكيميائية (الانودة) وذلك باستخدام خلية كهروكيميائية كلا القطبين فيها (الكاثود والانود) من صفائح التيتانيوم ومحلول الكتروليتي مكون من (اثيلين كلايكول + فلوريد الأمونيوم + الماء الأيوني) وباستعمال جهد مقداره 65V شخص التركيب النانوي لانابيب التيتانيوم المحضرة باستخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح (SEM) حيث بلغ متوسط قطر انابيب التيتانيوم المحضرة (88.25 nm) نانومتر. كما طبقت الانابيب النانوية المحضرة في عملية التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية حيث درست العوامل المؤثرة على عملية التفسير الضوئي مثل شدة المصدر الضوئي والدالة الحامضية والتركيز الابتدائي للاصبغ العضوية وظهرت انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم المستخدمة قابلية كبيرة على ازالة الاصبغ من المياه حيث بلغت النسبة المئوية للتفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية 78.9% ووضحت دراسة تأثير الدالة الحامضية ان النسبة المئوية للتفسير الضوئي تزداد بزيادة الدالة الحامضية وبينت نتائج دراسة اختلاف التركيز الابتدائي للصبغة على النسبة المئوية للتفسير الضوئي على ان النسبة المئوية للتفسير الضوئي تقل بزيادة التركيز الابتدائي للصبغة، يتضح من خلال الدراسة ان حركية التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية باستخدام انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم كعامل محفز تتبع معادلة المرتبة الاولى الكاذبة.

معلومات البحث:

تاريخ الاستلام: 2024/08/23

تاريخ التعديل: 2024/09/20

تاريخ القبول: 2024/10/25

تاريخ النشر: 2025/06/30

الكلمات المفتاحية:

ثاني اوكسيد التيتانيوم، التفسير الضوئي، الكرسنال البنفسجية، التحفيز الضوئي، حركية التفاعل

معلومات المؤلف

الايمل: alshhrhanm@yahoo.com

الموبايل: 07736026695

الايمل: zt_yasin@yahoo.com

الموبايل: 07703939534

المقدمة:

يعد ثاني اوكسيد التيتانيوم [TiO₂] من أكثر المركبات استخدامًا نظرًا لما يحتويه من خصائص، حيث تم استخدامه على نطاق واسع في الدهانات ومستحضرات التجميل ومعاجين الأسنان. وواقيات الشمس والأطعمة، كما استخدم في التحفيز الضوئي للتخلص من الملوثات والمركبات العضوية، وفي الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة، وفي الأجهزة الطبية، وفي علاج أمراض مثل السرطان. [15].

ويرجع سبب استخداماته العديدة، الى وفرته حيث أن التيتانيوم هو العنصر التاسع الأكثر وفرة على القشرة الأرضية، والى التكلفة المعتدلة، وعدم السمية [6]، والتوافق الحيوي والاستقرارية العالية أنابيب التيتانيوم النانوية هو من المواد الكيميائية المقاومة للتآكل ولها أبعاد نموذجية أقل من 100 نانومتر وهي أحادية البعد وتوفر خصائص انحناء فريدة كحركة إلكترون عالية وقوى ميكانيكية عالية جدا [10-7].

كما ان أنابيب ثاني أكسيد التيتانيوم ليس لها امتصاص في منطقة الضوء المرئي. بدلاً من ذلك، فهي حساسة للضوء فوق البنفسجي. يتم إنشاء زوج الإلكترون والثقب بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، مما يؤدي إلى تفاعلات كيميائية على السطح. لذلك، تكمن أكثر الخصائص الواعدة لـ TiO_2 في خواصه الكيميائية الضوئية مثل نشاط تحفيزي ضوئي عالي. لهذا السبب، تمت دراسته على نطاق واسع من قبل العديد من الباحثين من القرن الماضي لاستخدام TiO_2 كمحفز ضوئي [11,12]. يتكون مصطلح "التحفيز الضوئي" من مزيج من الكيمياء الضوئية والمحفز مما يوحي بأن كلاً من الضوء والمحفز ضروريان لدفع أو تسريع التفاعل الكيميائي [13].

في السنوات الأخيرة، جذبت القضايا المتعلقة بالطاقة والبيئة ذات الصلة على نطاق واسع اهتمامًا مكثفًا باستخدام مواد النانو كمحفزات ضوئية فعالة في تكسير مجموعة واسعة من الملوثات العضوية وتحويلها إلى منتجات غير خطيرة وغير سامة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة المرئية [14,15]. يمكن أن تكون المحفزات الضوئية إما متجانسة أو غير متجانسة بطبيعتها ففي التحفيز الضوئي الحديث المتجانس، تنتج أيونات المعادن أيونات الهيدروكسيل، والتي تتفاعل مع الملوثات العضوية للتخلص منها، أما في التحفيز الضوئي غير المتجانس، تشارك أشباه الموصلات مثل ZnO و TiO_2 في التفاعل نظرًا لخصائص الامتصاص الضوئي لهذه المواد، وهناك امثلة كثيرة على استخدام TiO_2 على نطاق واسع كمحفز ضوئي للحد من الملوثات العضوية الموجودة في المياه [16,17]. تعد الاصباغ واحدة من أهم ملوثات المياه والتي تنتج من مصادر مختلفة منها صناعة النسيج وصناعة الورق وصناعة الدهانات والصناعات الدوائية والدباغة وما إلى ذلك والتي تعتبر من الملوثات العضوية والتي تدخل إلى موارد المياه الطبيعية أو أنظمة معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي، ولهذه الاصباغ العديد من الآثار السلبية على البيئة وصحة الإنسان بسبب طبيعتها الغير قابلة للتحلل وكثافة الوانها والتي تمنع مرور اشعة الشمس [18]. استخدمت العديد من التقنيات لإزالة الاصباغ من المياه الملوثة مثل الامتزاز والتبادل الأيوني والتنفاذ بالأغشية إلا أنه في السنوات الأخيرة، اجتذب نظام التحفيز الضوئي اهتمامًا كبيرًا من المجتمع العلمي باعتباره الطريقة الواعدة لحل المشاكل البيئية، وخاصة التخلص من الملوثات الأصباغ المتبقية من مجاري المياه العادمة [19] في هذه الدراسة، تمت تطبيق استخدام الانابيب النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم كمحفز ضوئي لازالة صبغة الكرسنال البنفسجية من المياه.

تحضير محلول الإلكتروليتي اللازم لعملية الانودة:

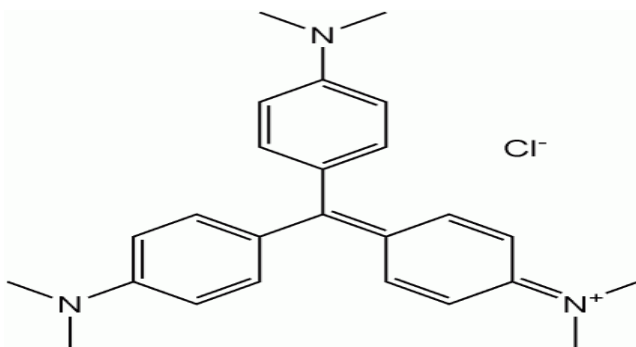
تم تحضير محلول الإلكتروليت بالصيغة الوزنية (W/W%) من خلط المواد (اثنيلين كلايكول + فلوريد الأمونيوم + الماء اللايوني) بأوزان (2.0, 0.6, 97.4 g) [20]، على التوالي.

تحضير أفلام انابيب ثاني اوكسيد التيتانيوم

بعد صقل صفيحة التيتانيوم وغسلها وتجفيفها تمت عملية الأنودة باستخدام جهاز الأنودة حيث تم تثبيت صفائح التيتانيوم كقطب كاثود وقطب أنود بعمق (1cm) داخل المحلول الإلكتروليتي وكانت المسافة بين الأقطاب الكهربائية (6cm). تم إجراء عملية الأنودة بجهد مقداره (65V) ولمدة ساعة ونصف، وبعد الانتهاء تمت رفع الأقطاب الكهربائية من المحلول وغسل الأنود بالماء اللايوني عدة مرات للتخلص من الشوائب. وبعد تكوين الفيلم الرقيق من الأنابيب النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم، تم غسل الفيلم باستخدام جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (10-15 min). لتنظيف الفلم من المواد والشوائب المتبقية من الإلكتروليت.

تحضير محلول الصبغة

صبغة الكرسنال البنفسجية الصيغة الجزيئية ($C_{24}H_{28}N_3Cl$) تم الحصول عليها من B.D.H. الوزن الجزيئي ($407.99 \text{ g.mol}^{-1}$) تم توضيح التركيب الجزيئي لصبغة الكرسنال البنفسجية في الشكل (1). تم تحضير محاليل الصبغة عن طريق إذابة 0.1g من الصبغة في 1 لتر من الماء المقطر لتحضير محلول تركيزه (100 mg/l) ثم تخفيفه إلى سلسلة من المحاليل القياسية ضمن المدى (5-50mg/l). تم تحديد طول الموجة عند الحد الأقصى للامتصاص (λ_{max}) عن طريق مسح الطول الموجي باستخدام جهاز المطياف الضوئي -Uv (Vis) ووجد أنه يساوي 589.5nm.



شكل (1): التركيب الجزيئي لصبغة الكرسنال البنفسجية

دراسة تأثير شدة الضوء على التفسير الضوئي للصبغة

تمت دراسة عملية التفسير الضوئي بأخذ بيكرين ووضع (25 ml) من محلول الصبغة في كل بيكر. وغمرت صفيحة من الأنابيب النانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم في أحد البيكرين، بينما تُترك الأخرى وتم قياس امتصاصية محلول الصبغة في بداية التجربة باستخدام جهاز المطياف الضوئي (Uv-Vis) وتم وضع البيكران على المحرك المغناطيسي وتم قياس امتصاصية المحاليل في فترات زمنية تراوحت من (15-60min) باستخدام مصدر ضوء بقوة 15W أعيدت التجربة السابقة باستخدام مصدر ضوئي قدرته 30W لبيان تأثير شدة المصدر الضوئي على التفسير الضوئي للصبغة. ضوء آخر 15W. وتم حساب النسبة المئوية للتفسير وفق المعادلة التالية [22].

$$\text{Degradation\%} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \dots\dots [1]$$

Degradation% تمثل النسبة المئوية للتفسير، A_0 تمثل قيمة الامتصاص الابتدائي، A_t تمثل قيمة الامتصاص عند الزمن t .

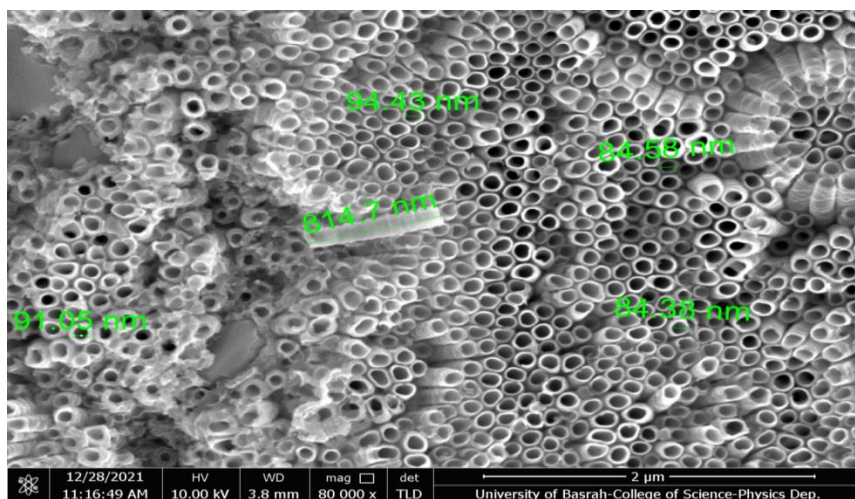
دراسة تأثير الدالة الحامضية pH

درس تأثير الدالة الحامضية على معدل التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية بأخذ تركيز وحجم ثابت من محلول الصبغة (50 mg/L, 25 ml) اضيف الى بيكر يحوي على فيلم انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية وباستخدام مصدر ضوئي قدرته (30W) وضبطت الدالة الحامضية للمحلول ضمن المدى (4-8) باستخدام (M 0.1) من NaOH و (M 0.1) من HCl.

النتائج والمناقشة :

دراسة البنية المجهرية لنانابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية المحضرة

درست البنية المجهرية لنانابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية بواسطة جهاز المجهر الالكتروني الماسح حيث تم تصوير الفلم المحضر بعد غسله ب جهاز الترددات فوق الصوتية للتخلص من بقايا المواد او الشوائب العالقة .

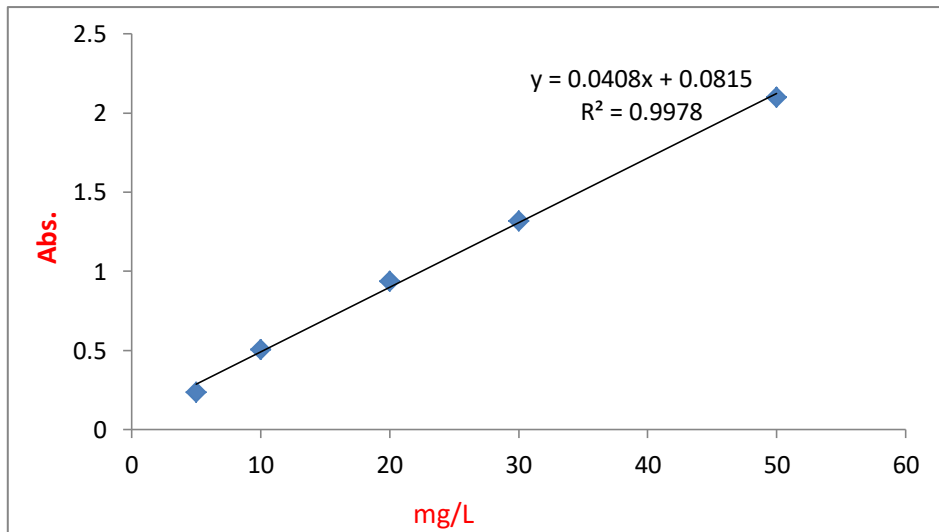


الشكل (2): صور FE-SEM لنانابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية

من خلال صور المجهر الالكتروني الماسح نلاحظ الشكل المنتظم والمرتب لمصفوفات الانابيب النانوية المحضرة والتي تتراوح اقطارها من (80-94nm) وباطوال 814.7nm والتي تم تحضيرها باستخدام جهد مسلط (65V) وزمن انودة (90min). وباستخدام محلول اليكتروليتي من مزيج من (ايتلين كلايكول، فلوريد الامونيوم، ماء لا ايوني). تؤدي ظروف الانودة المختلفة الى تراكيب سطحية مختلفة من التيتانيوم ويعد الالكتروليت الذي يحوي على ايون الفلوريد اكثر الالكتروليتيات كفاءة لتكوين مصفوفات انابيب التيتانيوم النانوية حيث تتكون مصفوفات الانابيب النانوية من خلال التجمع الذاتي لاوكسيد التيتانيوم TiO_2 الذي ينتج من عملية الاكسدة الكهروكيميائية الموزونة للتيتانيوم Ti وتحوله الى TiO_2 حيث يسبب المجال الكهربائي المطبق انحلال TiO_2 والانحلال الكيميائي لـ TiO_2 بواسطة ايونات الفلور الموجودة في المحلول الالكتروليتي لذلك كلا عمليتي الانحلال تكوين انابيب التيتانيوم النانوية بعملية الانودة [21].

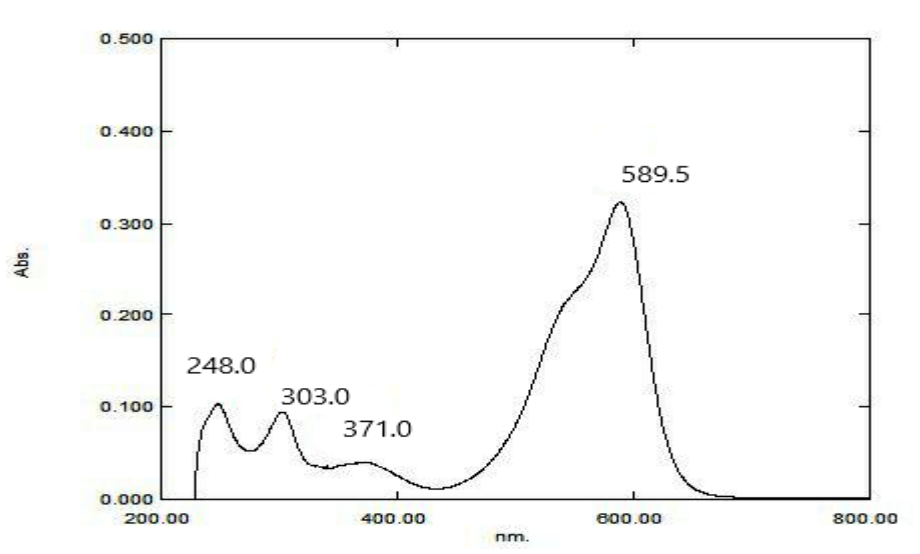
تحديد منحني المعايرة القياسي لصبغة الكرسنال البنفسجية

لتحديد منحني المعايرة القياسي لصبغة الكرسنال البنفسجية *Crystal Violet* ، تم تحضير عدة محاليل وبتراكيز مختلفة تتراوح بين (5-50 mg/L). وتم تسجيل الامتصاص لها عند λ_{max} ومن ثم تم رسم منحني المعايرة القياسي بين الامتصاصية (*Absorbance*) والتركيز (*Concentration*) أي تطبيق قانون بير- لامبرت *Beer-Lambert* وتم الحصول على منحني المعايرة للصبغة كما هو موضح في الشكل (3).



الشكل (3): منحني المعايرة القياسي لصبغة الكرسنال البنفسجية

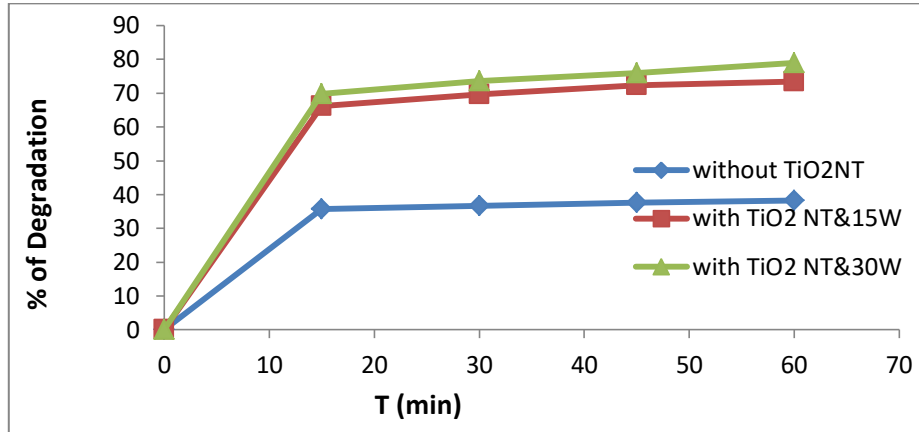
تعيين الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لصبغة الكرسنال البنفسجية
 جرى تعيين الطول الموجي الذي تحدث عنده أعلى امتصاصية (λ_{max}) للمحاليل المائية للصبغة عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستخدام مطيافية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية وبأخذ أطوال موجية متعددة ضمن المدى (200-800nm) . ويوضح الشكل (4) قيم λ_{max} لصبغة الكرسنال البنفسجية حيث كان الطول الموجي الأعظم لصبغة الكرسنال البنفسجية (589.5nm) وكما موضح ادناه.



الشكل (4): الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لصبغة الكرسنال البنفسجية

دراسة تأثير شدة الضوء على التفسير الضوئي للصبغة

تمت دراسة عملية التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية في فترات زمنية تراوحت من (15-60min) باستخدام مصدر ضوء بقوة 15W أعيدت التجربة السابقة باستخدام مصدر ضوئي قدرته 30W لبيان تأثير شدة المصدر الضوئي على التفسير الضوئي للصبغة.

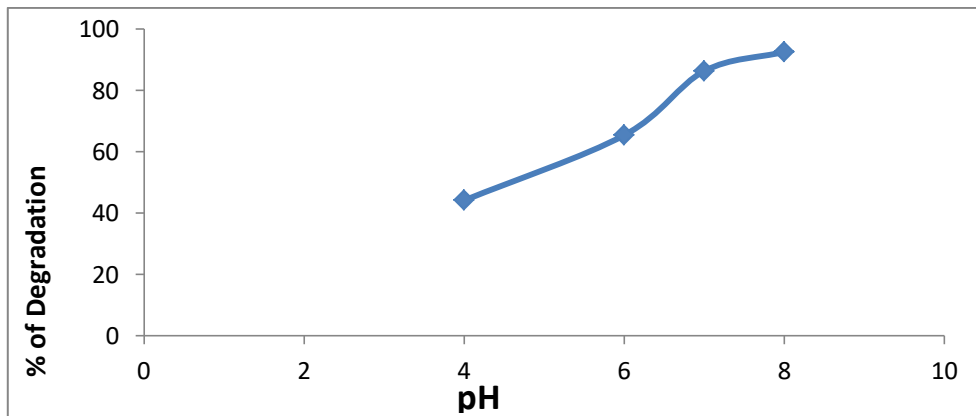


الشكل (5): تأثير شدة الضوء على التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية بوجود انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية

بينت نتائج الدراسة ان النسبة المئوية للتفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية قد ازدادت بزيادة شدة المصدر الضوئي حيث نلاحظ ان النسبة المئوية للتفسير وبوجود انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم ازدادت لتبلغ 78.96% , على التوالي . ويعود السبب في زيادة النسبة المئوية للتفسير الى ان هناك علاقة بين شدة الضوء وبين معدل التفسير الضوئي فعند الشدة الواطئة تكون العلاقة خطية بين شدة الضوء للمصدر الضوئي ومعدل التفسير اي بزيادة شدة الضوء يزداد معدل التفسير الضوئي [23].

دراسة تأثير الدالة الحامضية pH

إن دراسة الدالة الحامضية يعد عامل مهم يؤثر على استقرار المحفزات الضوئية حيث ان الظروف الحامضية غير المناسبة قد تؤدي الى تدهور المحفزات او تقليل فعاليتها، كما يمكن ان يؤثر تغير الرقم الهيدروجيني على تكوين حاملات الشحنة (الالكترونات والثقوب) في المحفزات مما يؤثر على كفاءة التحفيز الضوئي ايضا تؤثر قيمة الدالة الحامضية في شحنة السطح للمحفز الضوئي ومدى فعاليته في عملية التفسير الضوئي [24].

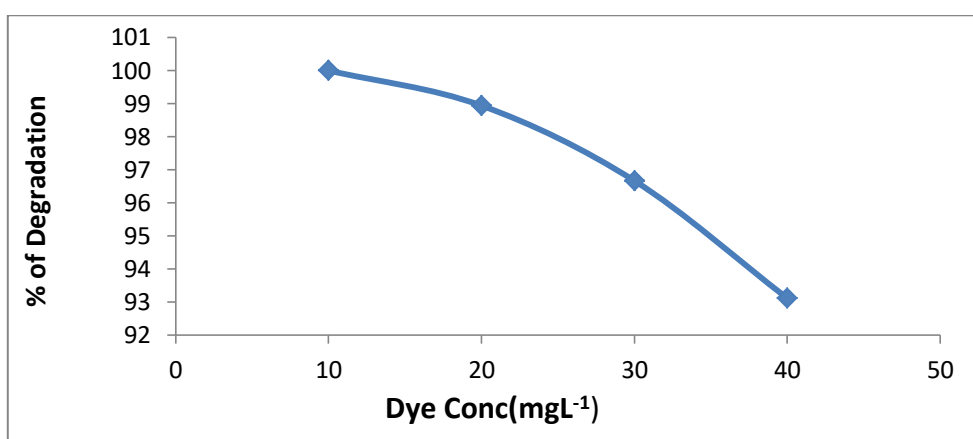


الشكل (6): تأثير الدالة الحامضية على التفسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية بوجود انابيب TiO_2 النانوية

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها نلاحظ ان النسبة المئوية للتكسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية على سطح انابيب التيتانيوم النانوية تزداد بزيادة الدالة الحامضية حيث بلغت نسبة التكسير 92.55% عند (pH=8) يعود السبب في ذلك الى ان التغيير في الدالة الحامضية يؤدي الى تغيير شحنة السطح النانوي المحفز حيث يحمل السطح شحنة سالبة نتيجة للترابط بين ايونات الهيدروكسيل (OH^-), والسطح النانوي وبالتالي يحدث تجاذب اليكتروستاتيكي للصبغة التي تحمل شحنة موجبة نحو السطح سالب الشحنة فيزداد التكسير الضوئي وان زيادة التكسير للصبغة مع الأس الهيدروجيني يرجع إلى امتزاز عالي لصبغة الكرسنال البنفسجية على سطح المحفز ، مما يؤدي إلى ارتفاع نشاط التحفيز الضوئي في حين عند قيم pH المنخفضة يكون سطح ثاني اوكسيد التيتانيوم مشحون بشحنة موجبة بالتالي سوف يتنافر مع صبغة الكرسنال البنفسجية الموجبة الشحنة فيقل التكسير الضوئي [25,26].

تأثير التركيز الابتدائي

درس تأثير التركيز الابتدائي للصبغة على معدل التكسير الضوئي باخذ تراكيز مختلفة من صبغة الكرسنال البنفسجية (10,20,30,40 mg/L) وحجم ثابت (25 ml) اضيف الى بيكر يحوي على فيلم انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية باستخدام مصدر ضوئي قدرته (30W) ولمدة ساعة وعند الدالة الحامضية المفضلة للصبغة وكما موضح في الشكل (7).



الشكل (7): تأثير التركيز الابتدائي لصبغة الكرسنال البنفسجية على التكسير الضوئي بوجود انابيب TiO_2 النانوية

من خلال النتائج المستحصل عليها نلاحظ ان النسبة المئوية للتكسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية تكون اكبر مايمكن عند التركيز الابتدائي الاوطى وتكون اقل في التركيز الاعلى . ويعزى سبب ذلك الى انه احتمالية تكون **الجزور الحرة** (OH^-) على سطح المحفز وتفاعل جذور (OH^-) مع جزيئات الصبغة هو الذي يحدد معدل التكسير الضوئي للصبغة . فعند التراكيز العالية للصبغة تكون هناك العديد من الجزيئات للأثارة ونقل الطاقة . و يعود سبب تناقص النسبة المئوية للتكسير الضوئي بزيادة التركيز الى تشبع المواقع الفعالة الموجودة على سطح المحفز الضوئي مما يؤدي الى تكوين عدة طبقات على سطح TiO_2 . حتى يتم الوصول إلى المستوى الحرج ، ولا يتم تغطية السطح بالكامل مما يؤدي إلى معدلات تفاعل ثابتة . من ناحية أخرى ، فإن الانخفاض في كفاءة التكسير مع زيادة تركيز الصبغة يحدث لعدة أسباب. مع زيادة التركيزات الأولية للصبغة أكثر فأكثر ، يتم امتزاز جزيئات الصبغة على سطح المحفز ويتم امتصاص كمية كبيرة من الأشعة فوق البنفسجية بواسطة جزيئات الصبغة بدلاً من جزيئات TiO_2 . ومن ثم ، فإن تغلغل الضوء إلى سطح المحفز يتناقص. [27,28]

دراسة حركية التفاعل

تمت صياغة معادلة حركية التحلل الضوئي للعديد من المركبات العضوية باستخدام المحفزات الضوئية تحت الإضاءة باستخدام نموذج Langmuir -Hinshelwood الحركي حيث قدم وصفاً ممتازاً للعلاقة بين تركيز الصبغة ومعدل تحلل الصبغة ايضا يعتبر هذا النموذج أن معدل التفاعل يتناسب مع جزء سطح المحفز الضوئي الذي تغطيه الصبغة وكما موضح في المعادلة [2]. [29,30].

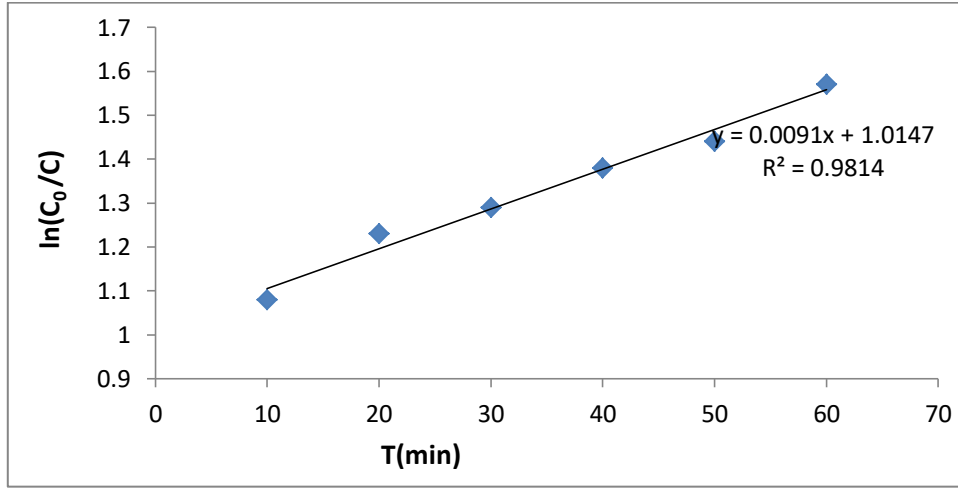
$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \dots \dots [2]$$

، يمكن تبسيط المعادلة المذكورة أعلاه بإهمال KC بالمقارنة مع 1 في المقام إلى معادلة التالية والتي تمثل معادلة الدرجة الأولى الكاذبة.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K_{ap}t \dots [3]$$

(C_0) تمثل تركيز الصبغة الابتدائي (mg/L)، (C) تركيز الصبغة في الزمن t (mg/L)، (r) معدل التحلل للصبغة (mg/L) و min و t يمثل زمن التحفيز (min^{-1})، K هو معامل امتزاز الصبغة على جسيم المحفز الضوئي، و k هو ثابت معدل التفاعل (min^{-1}) وفقاً للتحويل الخطي.

من خلال رسم $\ln(C_0/C)$ مقابل t من الممكن تحديد ثابت معدل سرعة التفاعل حيث يعطي المخطط خطأً مستقيماً، ويمثل ميله من الانحدار الخطي قيمة K_{ap} . يعتبر هذا النهج بمثابة المسار الرئيسي لتقييم حركية تحلل الصبغة.



الشكل (8): يوضح النموذج الحركي من المرتبة الأولى الكاذبة للتحلل الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية بوجود TiO_2NTs

من خلال النتائج الموضحة في الشكل (8) تم حساب ثابت معدل سرعة $K_{ap} = 0.009 \text{ min}^{-1}$ وقيمة $R^2 = 0.981$ والتي تمثل معامل الارتباط الخطي والذي هو مقياس لبعثرة النقاط أو التباين وبالتالي كلما كانت قيمة R^2 قريبة من 1 يدل على ان النموذج يفسر نسبة كبيرة من التباين في البيانات اي ان العلاقة بين المتغيرين قوية. أشار نموذج المرتبة الأولى الكاذبة إلى وجود علاقة خطية بين معدل تحلل الصبغة والفرق بين تراكيز المادة الممتزة في الحالة الأولية وحالة التوازن مما يدل على ان تفاعل التفسير لصبغة الكرسنال البنفسجية يتبع نموذج المرتبة الأولى الكاذبة [31].

الاستنتاجات

تم تحضير انايب ثنائي اوكسيد التيتانيوم بطريقة الانودة واستخدامها كمحفزات ضوئية لازالة صبغة الكرسنال البنفسجية من الماء باستخدام مصدر ضوئي قدرته 30W ووجد ان انايب ثنائي اوكسيد التيتانيوم محفز ضوئي فعال اذ بلغت النسبة المئوية للتكسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية 78.9% في ظل الظروف التجريبية المثلى. ايضا تم زيادة كفاءة التحفيز الضوئي بزيادة الدالة الحامضية، وبينت نتائج دراسة اختلاف التركيز الابتدائي للصبغة على النسبة المئوية للتكسير الضوئي على ان النسبة المئوية للتكسير الضوئي تقل بزيادة التركيز الابتدائي للصبغة. وقد لوحظ أن عملية التكسير الضوئي لصبغة الكرسنال البنفسجية تتبع حركية المرتبة الأولى الكاذبة كما يؤكد ذلك ارتباطها العالي بقيمة R^2 .

References

- [1] Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. (2019). Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia*, 157, 17-29. doi: [10.1016/j.egypro.2018.11.159](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159)
- [2] Bernauer, U., Bodin, L., Chaudhry, Q., Coenraads, P. J., Dusinska, M., Ezendam, J., ... & Von Goetz, N. (2020). SCCS OPINION on Titanium dioxide (TiO₂) used in cosmetic products that lead to exposure by inhalation-SCCS/1617/20, Final Opinion. doi:10.2875/559843

- [3] Musial, J., Krakowiak, R., Mlynarczyk, D. T., Goslinski, T., & Stanisz, B. J. (2020). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products—What do we know about their safety?. *Nanomaterials*, *10*(6), 1110. doi: [10.3390/nano10061110](https://doi.org/10.3390/nano10061110).
- [4] Braga, A. S., Abdelbary, M. M. H., Kim, R. R., Melo, F. P. D. S. R. D., Saldanha, L. L., Dokkedal, A. L., ... & Magalhães, A. C. (2022). The effect of toothpastes containing natural extracts on bacterial species of a microcosm biofilm and on enamel caries development. *Antibiotics*, *11*(3), 414. doi.org/10.3390/antibiotics11030414
- [5] Dal Santo V, Naldoni A.(2018). Titanium Dioxide Photocatalysis. *Catalysts*.; 8(12):591.10-13 <https://doi.org/10.3390/catal8120591>
- [6] Kumar, A., & Pandey, G. (2018). Different methods used for the synthesis of TiO₂ based nanomaterials: a review. *Am. J. Nano Res. Appl*, *6*(1), 1. doi: [10.11648/j.nano.20180601.11](https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11)
- [7] Indira, K., Kamachi Mudali, U., & Rajendran, N. (2017). Development of self-assembled titania nanopore arrays for orthopedic applications. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, *3*, 1-15. doi: [10.1007/s40735-016-0068-6](https://doi.org/10.1007/s40735-016-0068-6)
- [8] Hasanzadeh Kafshgari, M., Kah, D., Mazare, A., Nguyen, N. T., Distaso, M., Peukert, W., ... & Fabry, B. (2019). Anodic titanium dioxide nanotubes for magnetically guided therapeutic delivery. *Scientific Reports*, *9*(1), 13439. doi.org/10.1038/s41598-019-49513-2
- [9] S. P. Albu , "Ph. D. Thesis " University of Erlangen-Nuremberg ,Germany,(2012).
- [10] Sivaprakash, V., & Narayanan, R. (2021, February). Surface modification TiO₂ nanotubes on titanium for biomedical application. *Materials science forum* . 1019,. 157-163). Trans Tech Publications Ltd. doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.1019.157](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1019.157)
- [11] Lettieri, S., Pavone, M., Fioravanti, A., Santamaria Amato, L., & Maddalena, P. (2021). Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review. *Materials*, *14*(7), 1645. doi.org/10.3390/ma14071645
- [12] Abood, M. I., & Al-Abdullah, Z. T. (2023). The possibility of using TiO₂ Nanotube Arrays an adsorbent for removing lead ions from aqueous solutions. *Mesopotamian Journal of Marine Sciences*, *38*(1), 21-32. doi: <https://doi.org/10.58629/mjms.v38i1.224>
- [13] Serpone, N., & Emeline, A. V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International journal of photoenergy*, *4*(3), 91-131. doi: <https://doi.org/10.1155/S1110662X02000144>
- [14] Ibrahim, R. K., Hayyan, M., AlSaadi, M. A., Hayyan, A., & Ibrahim, S. (2016). Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environmental Science and Pollution Research*, *23*, 13754-13788. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
- [15] Jamjoum, H. A. A., Umar, K., Adnan, R., Razali, M. R., & Mohamad Ibrahim, M. N. (2021). Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of graphene oxide/metal oxides nanocomposites: A review. *Frontiers in Chemistry*, *9*, 1-24. 752276. doi.org/10.3389/fchem.2021.752276

- [16] Anucha, C. B., Altin, I., Bacaksiz, E., & Stathopoulos, V. N. (2022). Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10(4), 100262. doi: [10.1016/j.cej.2022.100262](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100262)
- [17] Mishra, D., & Srivastava, M. (2020). Low-dimensional nanomaterials for the photocatalytic degradation of organic pollutants. In *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants* (15-38). Elsevier. doi: [10.1016/B978-0-12-818598-8.00002-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818598-8.00002-X)
- [18] Lai, C. W., Juan, J. C., Ko, W. B., & Bee Abd Hamid, S. (2014). An overview: recent development of titanium oxide nanotubes as photocatalyst for dye degradation. *International Journal of Photoenergy*, 2014(1), 524135. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/524135>
- [19] Bavykin, D. V., & Walsh, F. C. (2009). *Titanate and titania nanotubes: synthesis*. Royal Society of Chemistry.
- [20] S. Q. Ibrahim " **M.Sc. thesis** ", University of Basrah -Iraq , (2020).
- [21] Neupane, M. P., Park, I. S., Bae, T. S., Yi, H. K., Watari, F., & Lee, M. H. (2011). Synthesis and morphology of TiO₂ nanotubes by anodic oxidation using surfactant based fluorinated electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(8), C242. doi: [10.1149/1.3598164](https://doi.org/10.1149/1.3598164)
- [22] Adam, R. E., Pozina, G., Willander, M., & Nur, O. (2018). Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 32, 11-18. doi: [10.1016/j.photonics.2018.08.005](https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005)
- [23] Hussein F. H. ,(2012). Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. *Asian Journal of Chemistry* , 24(12) 5427-5434.7
- [24] Alkaykh, S., Mbarek, A., & Ali-Shattle, E. E. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. *Heliyon*, 6(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03663>
- [25] Ahmad, W., Khan, A., Ali, N., Khan, S., Uddin, S., Malik, S., ... & Bilal, M. (2021). Photocatalytic degradation of crystal violet dye under sunlight by chitosan-encapsulated ternary metal selenide microspheres. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 8074-8087. doi: [10.1007/s11356-020-10898-7](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10898-7)
- [26] Sanakousar, M. F., Vidyasagar, C. C., Jiménez-Pérez, V. M., & Jayanna, B. K. (2021). Mounesh; Shridhar, AH; Prakash, K. Efficient photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical performance of modified MWCNTs/Cd-ZnO nanoparticles with quantum chemical calculations. *J. Hazard. Mater. Adv*, 2, 100004. doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100004
- [27] Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7, 1569-1578. doi:10.1007/s13201-015-0367-y

- [28] Putri, R. A., Safni, S., Jamarun, N., Septiani, U., Kim, M. K., & Zoh, K. D. (2020). Degradation and mineralization of violet-3B dye using CN-codoped TiO₂ photocatalyst. *Environmental Engineering Research*, 25(4), 529-535. doi: [10.4491/eer.2019.196](https://doi.org/10.4491/eer.2019.196)
- [29] Ad, C., Benalia, M., Djedid, M., Elmsellem, H., Ben Saffedine, F., Messaoudi, A., ... & Hammouti, B. (2016). A new lignocellulosic material based on *Luffa Cylindrica* for Nickel (II) adsorption in aqueous solution. *Mor. J. Chem.*, 4(4), 1096-1105.
- [30] Effiong, J. F., Nyong, A. E., & Obadimu, C. U. G. (2023). Photocatalytic degradation and kinetics of dyes in textile effluent using uv-tio₂-w system. *J. Mater. Environ. Sci.*, 14 (8), 935, 946. <http://www.jmaterenvirosci.com>
- [31] Ali, M. H., Abdelkarim, M. S., & Al-Afify, A. D. (2024). Characterization and photodegradation of methylene blue dye using bio-synthesized cerium oxide nanoparticles with *Spirulina platensis* extract. *Discover Applied Sciences*, 6(3), 94. <https://doi.org/10.1007/s42452-024-05736-1>

Using titanium nanotubes as photocatalysts in the photodegradation process of crystal violet dye

Methaq I. Abood1 *and iD Zainab T. Y. Al-Abdullah2

1-Department of Marine chemistry, Marine Science Centre, University of Basrah, Iraq

2-Department of Chemistry, College of Education for pure science University of Basrah, Iraq

Article Information

Received: 23/08/2024

Revised: 20/09/2024

Accepted: 25/10/2024

Published: 30/06/2025

Keywords:

Titanium dioxide,
photodegradation, crystal
violet, photocatalysis,
reaction kinetics

Corresponding Author

E-mail:

alshrhanm@yahoo.com

Abstract

In this study, titanium dioxide nanotubes were prepared using the electrochemical method (anodization), using an electrochemical cell in which both electrodes (cathode and anode) were made of titanium plates and an electrolyte solution consisting of (ethylene glycol + ammonium fluoride + ionic water) and using a voltage of 65 V ((The nanostructure of the prepared titanium tubes was determined using a scanning electron microscope (SEM). The average diameter of the prepared titanium tubes was 88.25 nanometers. The prepared nanotubes were also applied in the process of photodegradation of crystal violet dye, where the factors affecting the photodegradation process were studied, such as the intensity of the light source, pH, and the initial concentration of organic dyes. The titanium dioxide tubes used showed a great ability to remove dyes from water, as the percentage of photodegradation of the dye reached Crystal violet 78.9%. The study of the effect of the acid function showed that the percentage of photodegradation increases with an increase in the acid function. The results of the study of the difference in the initial concentration of the dye on the percentage of photodegradation showed that the percentage of photodegradation decreases with the increase of the initial concentration of the dye. It is clear from the study that the kinetics of photodegradation For crystal violet dye using titanium dioxide tubes as a catalyst, the pseudo-first order equation follows.