

تحضير أكسيد الجرافين النانوي واختزاله بمستخلص طبيعي لاستخدامه حافراً ضوئياً في تنقية المياه الملوثة بصبغة الملشيت الخضراء

Preparation of nano-graphene oxide and its reduction via a natural extract for its application as a photocatalyst in purifying water contaminated by malachite green dye

د. مرواقسم الجنيد^{1*}، د. وليد عبدالرب^{1*}، د. محمد علي ضيف الله²، د. أحمد الخلق³، د. فارس العستوت⁴، أ. وليد الغابري¹، أ. عائشة

الميثالي¹، أ. نجوى الخضر¹، أ. شيماء قطران¹

Murad Q.A AL-Gunaid^{1*}, Waled A. Ahmed^{1*}, Mohammed A. H. Dhaif-Allah², Ahmed. A. Qaid³, Fares H. Al-Ostoot⁴, Waleed A. Al-Ghaberi¹, Aisha Al-Mithali¹, Najwa Al-Khidr¹, Shaima Qutran¹.

¹ قسم الكيمياء - كيمياء صناعية - كلية التربية - جامعة ذمار - اليمن ² قسم الزراعي - علوم بيئة تربة ومياه - كلية الزراعة - جامعة ذمار - اليمن ³ قسم الكيمياء - عضوية فلزية - كلية العلوم التطبيقية - جامعة ذمار - اليمن ⁴ قسم الكيمياء - عضوية حيوية - كلية التربية والعلوم - رداع - جامعة البيضاء - اليمن

waled.abdulrab@tu.edu.ye

muradal-gunaid@tu.edu.ye

تاريخ النشر: 2025/06/30

تاريخ القبول: 2025/05/10

تاريخ الاستلام: 2025/04/18

Abstract

Nanoscale graphene oxide (GO) was synthesized from waste materials, specifically pencils, utilizing a modified Hummer chemical method. In this process, phosphoric acid was used as a substitute for sodium nitrate. The resulting GO was then reduced using separate solutions of hibiscus extract and black tea extract, both of which served as natural reducing agents to convert GO into black reduced graphene (RGO). Both extracts demonstrated high activity, with the tea extract showing superior performance in reducing graphene oxide to reduced graphene in just 20 minutes. Both graphene oxide and reduced graphene were doped onto a water-insoluble polymer (PMMA) to fabricate solid polymeric nanocomposite films. These films were then evaluated for their effectiveness as photocatalysts under sunlight in degrading malachite green dye as a pollutant found in agricultural water and soil. The results showed that the polymer-incorporated graphene oxide film is highly efficient in removing dye from water when exposed to sunlight, completing the process in just 60 minutes. In contrast, polymer-incorporated reduced graphene oxide took 120 minutes to achieve similar results. Additionally, the polymer-incorporated graphene oxide film can be reused effectively to degrade a new dye solution, maintaining its high efficiency.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene, polymethyl methacrylate, photocatalyst, malachite green.

ملخص

تم تحضير أكسيد الجرافين النانوي (GO) من مادة مستهلكة (أقلام الرصاص) باستخدام طريقة هيومر الكيميائية المعدلة، حيث تم استخدام حمض الفوسفوريك بديلاً لنترات الصوديوم، وأكسيد الجرافين النانوي المحضر، وتم اختزاله لاحقاً باستخدام محلولين منفصلين لكل من مستخلص نبات الكركدية، ومستخلص الشاي الأسود كمستخلصين طبيعيين لتحويل أكسيد الجرافين النانوي إلى الجرافين المختزل الأسود (RGO). وقد أظهر كلا المستخلصين فاعلية عالية مع أفضلية لمستخلص الشاي باختزال أكسيد الجرافين إلى الجرافين المختزل وبزمن قصير يقدر بـ 20 دقيقة. وتم تطعيم كلا من أكسيد الجرافين والمختزل في مادة بوليمرية (بولي ميثيل ميثاكريليت (PMMA) عديمة الذوبان في الماء لتحضير أفلام غشائية بوليمرية نانوية صلبة لتقييم فاعليتها في العمل كمحفزات ضوئية تحت أشعة الشمس لتحليل صبغة الملشيت الخضراء التي تعد أحد ملوثات المياه والتربة الزراعية. فأظهرت النتائج فاعلية عالية لفيلم أكسيد الجرافين المدمج في البوليمر في تحليل الصبغة وإزالتها من الماء تحت تأثير أشعة الشمس وبزمن يقدر بـ 60 دقيقة، في حين أن أكسيد الجرافين المختزل المدمج في البوليمر حلل الصبغة بزمن يقدر بـ 120 دقيقة. فأظهرت النتائج إمكانية إعادة استخدام الفيلم نفسه لأكسيد الجرافين المدمج في البوليمر للمرة الثانية في تحليل محلول جديد للصبغة وبكفاءة عالية نسبياً.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الجرافين، الجرافين المختزل، بولي ميثيل ميثاكريليت، المحفز الضوئي، الملشيت الخضراء.

الجنيد م. ق. &، عبدالرب و. (2025). تحضير أكسيد الجرافين النانوي واختزاله بمستخلص طبيعي لاستخدامه حافراً ضوئياً في تنقية المياه الملوثة بصبغة الملشيت الخضراء. *المجلة العلمية لكلية التربية جامعة ذمار*، 14 (1) 9 – 29.

مقدمة:

الجرافيت هو أحد أشكال الكربون المتبلور شبه المعدنية ذات الشكل البلوري سداسي الأوجه، وهو أكثر استقراراً من بين أشكال الكربون في الظروف القياسية، وله كثافة منخفضة، ورخيص الثمن، ويستخدم في تصنيع أقلام الرصاص. ويعد الجرافيت مادة متعددة الطبقات، وله تركيب مستوي وذراته متأصرة تسهم بثلاثة إلكترونات تكافؤية في حين يبقى الإلكترون الرابع حُرّاً؛ وهو ما يفسر التوصيلية الكهربائية العالية له، فيكون التأزر بين طبقات الجرافيت من نوع قوي، فأندر فلز الضعيفة التي تجعل من السهل فصلاً بين طبقاته (Abbas L. et.al 2024). ويمتاز الجرافيت بخصائص ميكانيكية وكهربائية وحرارية وهيكلية جيدة (Skoda M., et.al 2014)؛ ولذلك يستخدم الجرافيت بكثرة في الصناعات المعتمدة على تكنولوجيا النانو، حيث يستخدم لإنتاج أكسيد الجرافين النانوي (Graphene Oxide GO) وأكسيد الجرافين المختزل (Reduced Graphene Oxide RGO). ويعد الجرافين النانوي أحد أصناف النانو كربون ثنائية الأبعاد بشكل هيدروكربون متعدد الحلقات، وله شفافية وصلادة، وتوصيلية كهربائية عالية، حيث تكون توصيلته أفضل من النحاس، وكما أنه ذو مساحة سطحية كبيرة، وخصائص ميكانيكية وحرارية جيدة، ويعد أقوى من الحديد المقاوم للصدأ بـ 100 مرة تقريباً، مما يجعله من أقوى المواد المكتشفة (Novoselov K.S., et.al 2012). وبسبب شفافيته العالية تم استخدامه في صناعة شاشات اللمس، وأجهزة الاستشعار، وتخزين الطاقة وتحويلها (Chen K., et.al 2015) و (Chen K., et.al 2016).

وقد تم إنتاج الجرافين لأول مره عام 2004 م من خلال عملية التقشير الكيميائي لإنتاج طبقة واحدة، أو عدداً أقل من طبقات الجرافين (Hidayah N. S., et.al 2017). وللجرافين ميزة مهمة تتمثل في عدم وجود المعادن السامة في تركيبته. فتم التوسع مؤخراً في استخدامات الجرافين النانوي بشكل كبير وبخاصة في أقطاب البطاريات، أو مواد في التطبيقات التي تعتمد على خاصية التألق الضوئي، أو مواد مازة للملوثات، أو مواد للتصوير الطبي الحيوي، أو متراكبات حاملة للأدوية وغيرها (Hidayah N. S., et.al 2017) و (Shan C., et.al 2009). ويعد أكسيد الجرافين النانوي GO الصورة المؤكسدة للجرافين، وهو مركب كيميائي نانوي كربوني يحتوي على عدد كبير من التراكيب الأكسجينية المتعددة مثل: الإيبوكسيدات، ومجاميع الهيدروكسيل والكربونيل والكربوكسيل المترابطة على سطح طبقات الهيكل الكربوني حيث يكون عدد الطبقات الكربونية في أكسيد الجرافين أقل مما في الجرافين، ويتم الحصول على أكسيد الجرافين النانوي (GO) من الجرافيت الاعتيادي بطريقة هيومر الكيميائية المعدلة وعدد من الطرق الأخرى (Avouris P., et.al 2012) و (Kim J., et.al 2012) و (Zhu Y., et.al 2010).

وتعتمد طريقة هيومر الكيميائية المعدلة لإنتاج أكسيد الجرافين على معاملة الجرافيت الاعتيادي بمحلول حامض الكبريتيك وحامض الفوسفوريك بنسب محددة، وإضافة نترات الصوديوم وبرمنغنات البوتاسيوم وجميع هذه المواد هي مواد مؤكسدة قوية يجب التعامل معها بحذر شديد، وتتم العملية عند

درجات حرارية منخفضة مع التحريك المستمر وترك الخليط لمدة 3 أيام لتحقيق درجة عالية من الأكسدة. يمكننا تحويل أكسيد الجرافين النانوي إلى الشكل المختزل (RGO) باستخدام عدد من المواد الكيميائية مثل: حمض الإسكوريك (Velasco-Soto M. A., et.al 2015). ويتكون أكسيد الجرافين المختزل من طبقة رقيقة من أكسيد الجرافين فتقل، أو تختزل فيه عدد المجاميع الأكسجينية، وله موصلية معتدلة كما أنه جيد الاستخدام في عدد من التطبيقات الإلكترونية (Ahmed A. et al 2023). حالياً.

كما يتم اختزال أكسيد الجرافين للحصول على أكسيد الجرافين المختزل (RGO) بمجموعة واسعة من المواد الطبيعية النباتية كالأوراق والسيقان والجذور والبذور باعتبارها مواد صديقة للبيئة ولا تستخدم فيها المواد الكيميائية السامة، ومن أمثلتها أوراق وقشور البرتقال المحتوية على حامض الإسكوريك، وبذور الحلبة، وقشور الموز، ونبات الكركدية، والشاي الأخضر وغيرها (Prasad N. S., et.al 2023). وقد تم مؤخراً استخدام الجرافين النانوي ومشتقاته محفزات ضوئية صناعية لمعالجة وتنقية المياه والهواء من التلوث، حيث إن المحفز الصناعي هو مركب مؤكسد قوي جداً يعمل على كسر روابط المواد العضوية السامة (مثل الأصباغ) والبكتيريا عند تعرضه لضوء الشمس، أو الضوء العادي، ويحول الأصباغ أو الملوثات إلى ثاني أكسيد الكربون وماء (Rana K., et.al 2024) و (Stephen, et.al 2022).

وقد أوضح (Liao R., et.al 2011) بأن استخدام بولي فينول الشاي لاختزال أكسيد الجرافين يعطي كفاءة عالية لعملية الاختزال. كما أكد (Vatandost E., et.al 2020)، بانخفاض أو نقصان واضح وكبير في عدد المجموعات الوظيفية الأكسجينية من سطح أكسيد الجرافين عند معاملته بمستخلص الشاي وإن عملية الاختزال تمت بكفاءة عالية.

في حين أفادت (Shashikala B. S, et.al 2021)، بأن استخدام مادة نانوية هجينة بأكسيدي الزموت مع الصوديوم NaBiO_2NPs وتطعيمها، أو دمجها في بوليمر البولي كربونات الكاره للماء تعمل كحافز ضوئي فاعل تحت تأثير أشعة الشمس، وفي عدة أطوال موجية تغطي المنطقة المرئية وفوق البنفسجية؛ إذ أظهر الحافز كفاءة عالية في تنقية الماء من مادة عضوية ملوثة مثل: صبغة الملشيت الخضراء بحدود 96%. وإن إيجاد بدائل من مواد مستهلكة ورخيصة ومتوافرة لتحضير مواد نانوية متقدمة ذات استخدامات متعددة، تعد أحد أهم التحديات التي تواجه الباحثين في المراكز البحثية والصناعية التي يجب تجاوزها بشكل مستمر لإيجاد تطبيقات صناعية جديدة مثل معالجة تلوث المياه بالأصباغ العضوية التي تعد مشكلة إضافية تم التركيز عليها ضمن هذا البحث.

ومن خلال هذا البحث تم التركيز على تحضير أكسيد الجرافين النانوي من أكسدة جرافيت الأقاليم الرصاص كمادة مستهلكة عبر تحوير طريقة هيومر الكيميائية باستخدام مواد بديلة متاحة بالإضافة إلى استخدام المستخلص المائي للشاي الأسود أو الكركدية كمواد خضراء صديقة للبيئة وغير سامة لاختزال أكسيد الجرافين النانوي للحصول على أكسيد الجرافين المختزل. وإضافة إلى ذلك، تم تحضير حافزاً ضوئياً

صلب من (النانو كربون المطعم في بوليمر PMMA) واختبار مدى فاعليته في تنقية الماء من صبغة الملشيت الخضراء العضوية الملوثة تحت تأثير أشعة الشمس.

الجزء العملي:

المواد الكيميائية المستخدمة:

أقلام رصاص نوع (HB) مصدر للجرافيت (محلي)، حمض الكبريتيك المركز 97%، حمض الفوسفوريك المركز 85%، حمض الهيدروكلوريك المركز 37%، داي كلورو ميثان، صبغة الملشيت الخضراء (شركة ميرك الألمانية). برمنجنات البوتاسيوم (هاي ميديا الهندية)، بيروكسيد الهيدروجين 32% (بي دي إتش الألمانية)، بولي ميثيل ميثاأكريليت (وزن جزيئي 360 ألف، الدرتش الألمانية). ماء مقطر (الوليد للمستلزمات - محلي). مسحوق الشاي الأسود (شاي تجاري - الكبوس - محلي)، أوراق نبات الكركدية المجفف (محلي).

الأجهزة المستخدمة:

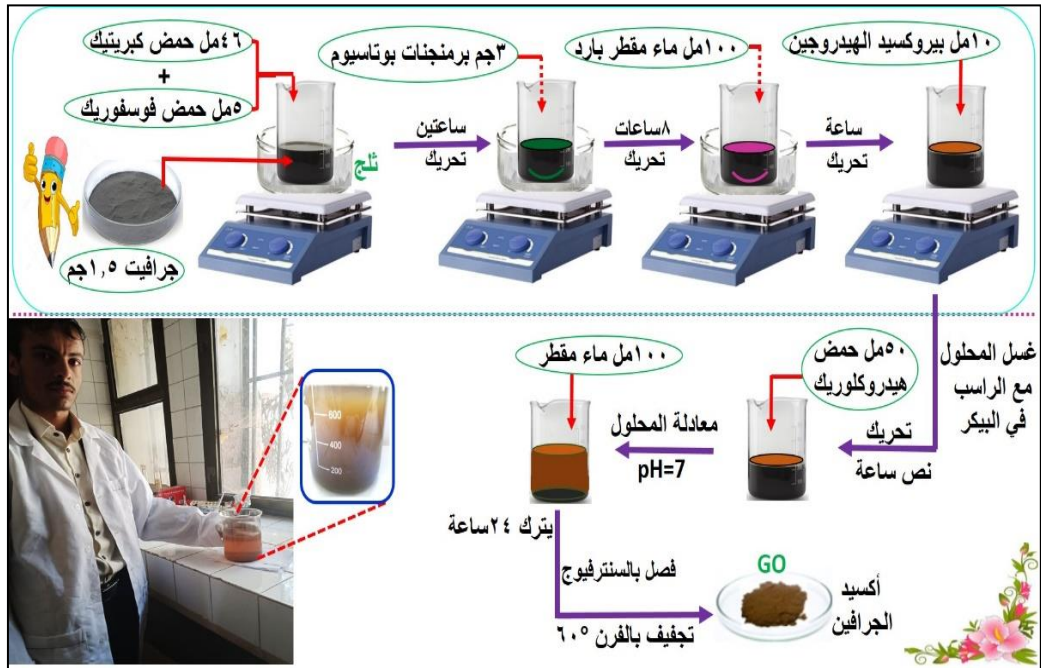
مسخن ومقلب مغناطيسي (وايز ستر- إم إس إتش 20 أ - ألماني)، فرن تجفيف (ميمرت - ألماني)، جهاز الطرد المركزي (إس-8-بيكو- ألماني)، جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (جنوى-6705 - بريطاني)، وجميع هذه الأجهزة تم استخدامها في معمل قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة ذمار (اليمن). جهازي المسح الإلكتروني الدقيق إس إي أم (جي أول - أي تي 300 إل في - ياباني) وجهاز تشتيت أشعة إكس (بروتو - إكس آر دي بنش توب - ياباني) تم قياس العينات في مركز القياسات (أي أو إي سنتر - ميسور- الهند).

تحضير أكسيد الجرافين النانوي من جرافيت الأقلام الرصاص:

تم تحضير أكسيد الجرافين من مادة جرافيت الأقلام الرصاص المستهلكة والمطحونة جيدا باستخدام طريقة هيومر الكيميائية المعدلة (Sontara K. B., et.al 2012). ويتم إضافة 46 مل من حامض الكبريتيك المركز و5 مل من حامض الفوسفوريك إلى بيكر زجاجي سعة 1000 مل، ثم يوضع البيكر في وعاء مملوء بالثلج ويوضع الوعاء مع البيكر على جهاز المقلب المغناطيسي للتحريك والمزج. ويستمر المزج لمدة نصف ساعة ثم يتم إضافة 1.5 غم من مسحوق الجرافيت الناعم المتحصل عليه (من الأقلام الرصاص) مع التحريك المستمر. بعد ساعتين يتم إضافة 3 جم برمنجنات البوتاسيوم تدريجياً؛ فنلاحظ تحول سطح المحلول إلى اللون الأخضر الداكن ويستمر التحريك الهادئ باستخدام محرك مغناطيسي من 8-24 ساعة على الأقل لإتمام عملية الأكسدة لسطح الجرافين.

وبعد ذلك يتم إضافة 50 مل ماء مقطر بارد بالتدرج ويهدوء وبحذر على دفعات صغيرة مع التحريك المستمر لمدة نصف ساعة، ثم يتم إضافة 50 مل أخرى ماء مقطر على دفعتين للمحلول، ويستمر التحريك لمدة نصف ساعة أخرى. فنلاحظ تغير لون سطح المحلول إلى لون بنفسجي غامق فيما بقية المحلول يميل إلى

اللون الأسود الداكن. ثم يتم إضافة 10 مل بيروكسيد الهيدروجين بشكل بطيء وتحريك لمدة نصف ساعة فيتغير لون سطح المحلول إلى البني الداكن ويترك الراسب ذو اللون البني الغامق ليركد كما هو موضح في الشكل (1). فيدل تكون الراسب ذو اللون البني الغامق على تكوين أكسيد الجرافين. ثم يغسل راسب أكسيد الجرافين داخل البيكر بإضافة 50 مل حمض الهيدروكلوريك والتحريك لمدة نصف ساعة ويليها إضافة 100 مل ماء مقطر لاستمرار الغسل وتخفيف الحمض أو معادلة الوسط؛ فنلاحظ تغير لون المحلول إلى اللون الأخضر الداكن المائل للون البني. ويترك المحلول لليوم التالي ليركد راسب أكسيد الجرافين ذو اللون البني الداكن مرة أخرى فيما يتحول لون المحلول إلى ما بين الأصفر والبني كما موضح في الشكل (1).



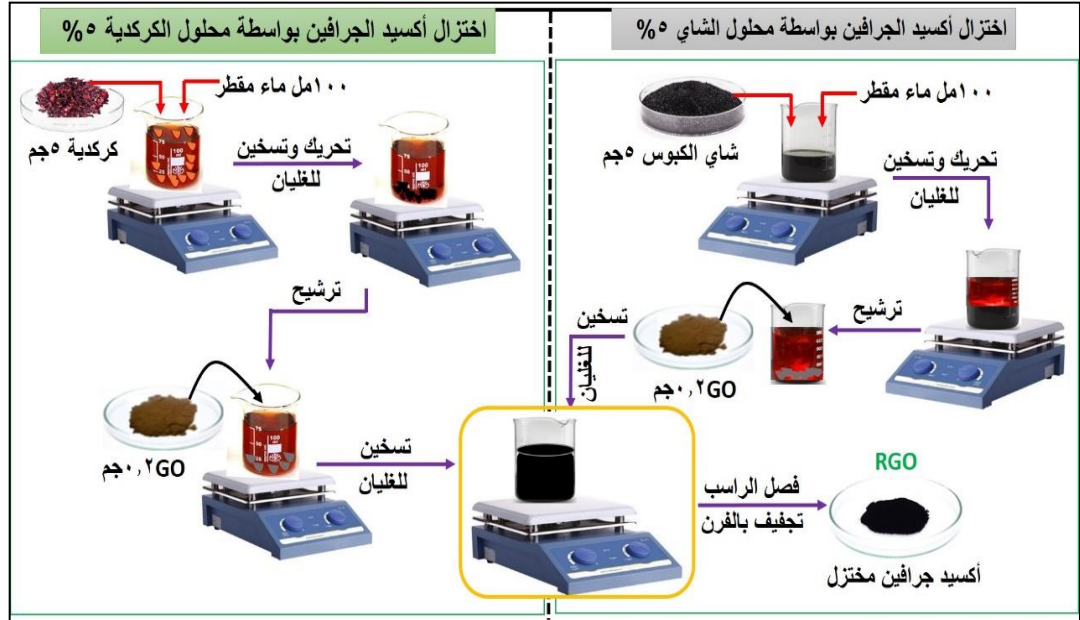
الشكل (1) خطوات تحضير أكسيد الجرافين النانوي بطريقة هيومر الكيميائية المعدلة

وأخيراً يتم الترشيح وغسل الراسب على ورقة الترشيح بالماء المقطر عدة مرات، ويفصل أكسيد الجرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي عند 6000 دورة بالدقيقة لعدة مرات، ومن ثم يغسل بالإيثانول ويوضع في طبق بطري زجاج ويغطى بغطاء زجاجي، ويجفف تحت أشعة الشمس لمدة 4-6 ساعات. ثم يجمع الراسب الجاف ويوضع بالفرن لمدة بين 4-6 ساعات في الفرن عند درجة حرارة لا تتجاوز 60 م. ثم يحفظ الراسب ذو اللون الداكن داخل أنبوبة لحفظ العينات لحين استخدامه في خطوات لاحقة.

تحضير مستخلصي الشاي الأسود والكركدية:

يتم تحضير مستخلصي الشاي الأسود والكركدية بالخطوات السابقة نفسها، كلٌّ منهما على حدة مع

إجراء بعض التحوير (Ahmed A. M., et.al 2017).



الشكل (2) تحضير مستخلصي الشاي والكركدية وتحضير أكسيد الجرافين المختزل الأسود تتلخص العملية بوزن 5 جم من مسحوق الشاي الأسود (شاي تجاري - الكبوس) ويضاف له 100 مل من الماء المقطر، ثم يسخن لمدة نصف ساعة إلى حين وصوله إلى درجة الغليان. وبعد الانتهاء من عملية التسخين يترك ليبرد ثم يتم الترشيح بورق الترشيح، ويتم أخذ الراشح الأحمر للشاي، ويتم إكمال الحجم إلى 100 مل ماء مقطر ويحفظ في علبه بلاستيكية لحفظ العينات مغلقة بإحكام، ويُعتمد محلولاً بتركيز 5% لغرض استخدامه في اختزال أكسيد الجرافين. وتتم إعادة الخطوات السابقة نفسها، ولكن باستخدام أوراق الكركدية بدلا عن الشاي وبالمقادير نفسها. والشكل (2) يوضح خطوات تحضير مستخلصي الشاي والكركدية وخطوات اختزال أكسيد الجرافين للحصول على أكسيد الجرافين المختزل ذي اللون الأسود.

تحضير أكسيد الجرافين المختزل ذو اللون الأسود:

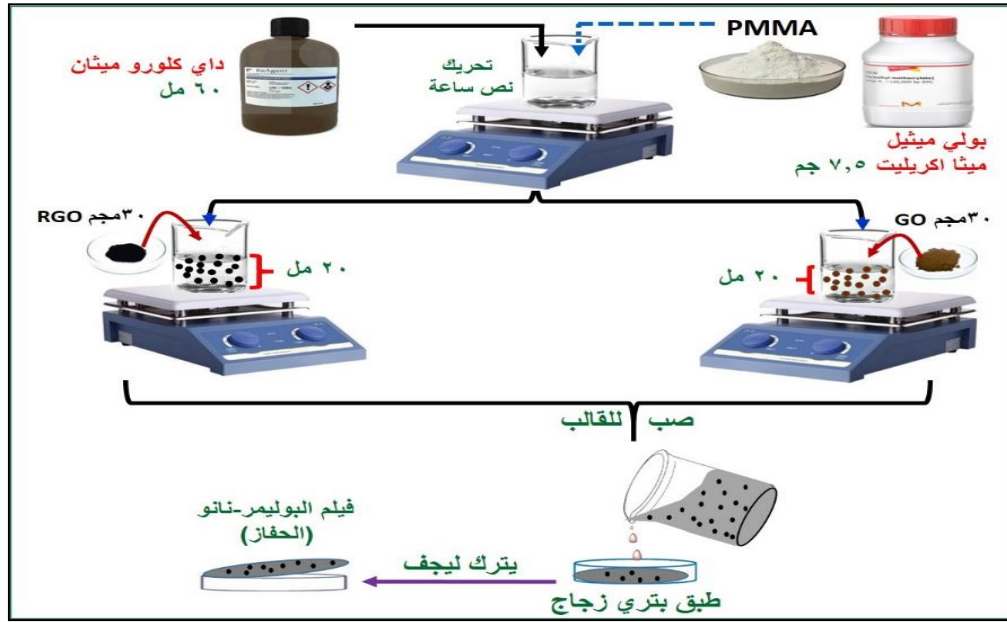
تم تحضير أكسيد الجرافين المختزل الأسود باختزال أكسيد الجرافين البني الداكن (المحضر سابقا) بواسطة مستخلصي (راشحي) الشاي والكركدية، كلٌّ منهما على حدة (Ahmed A. M., et.al 2017) و (Yan

(et al. 2011W,)، وبحسب الشكل (2). وتتلخص عملية الاختزال بوضع 0.2 جم من أكسيد الجرافين في البيكر ويضاف إليه 50 مل من الراشح الأحمر للشاي بتركيز 5% ثم يتم تسخينه إلى درجة الغليان فيتحول لون المحلول ولون أكسيد الجرافين البني الداكن إلى اللون الأسود القاتم خلال 20 دقيقة. وهذا يدل على تكوين أكسيد الجرافين المختزل RGO ثم يتم الترشيح وغسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات، يليه فصل الراسب بالطرد المركزي وتجفيفه (كما تم ذكره سابقاً في تجفيف أكسيد الجرافين). ويتم تكرار العملية نفسها بالاختزال السابق، ولكن باستخدام محلول الكركدية (Chu H., et.al 2014)، حيث يتحول لون المحلول ولون أكسيد الجرافين البني الداكن إلى اللون الأسود القاتم وبزمن أكبر يقدر بـ 30 دقيقة. وبمقارنة لون راسب أكسيد الجرافين المختزل الناتج بكلا الحالتين، فوجدنا أن لون الراسب أسود في كلا الحالتين مما يدل على أن الاختزال تم بكفاءة عالية، وأدى إلى النتيجة نفسها مع اختلاف نسبي في زمن الاختزال، ووجود أفضلية نسبية لمستخلص الشاي في الاختزال بشكل أسرع. والناتج متوافق مع ما تم نشره سابقاً في الأدبيات (Ahmed A. M., et.al 2017) و (et.al Yan W. 2011) و (Chu H., et.al 2014)؛ ولذلك تم خلط الراسب الناتج لأكسيد الجرافين المختزل الأسود في كلا الحالتين بعد التجفيف وطحنه طحنًا ناعمًا، وتجميعه وحفظه لاستخدامه لاحقًا.

تحضير فيلم الحافز الضوئي (بوليمر-نانو كربون) بطريقة الصب:

يتم تحضير أفلام الحافز الضوئي الصلب المتكون من البوليمر المطعم بشكل منفصل بكل من جسيمات النانو بطريقة الصب (Abdullah M.A., et.al 2018) و (Gayitri H. M., et.al 2020) و (Shashikala B.S., et.al 2021) و (Murad Q.A., et.al 2023a). فيتم أخذ 20 مل من مذيب داي كلورو ميثان ووضعه في بيكر زجاجي ويتم إضافة 2.5 جم من بوليمر بولي ميثيل ميثاأكريليت (عديم الذوبان في الماء) تدريجياً للمذيب مع تغطية رأس البيكر بورق القصدير لمنع تبخر المذيب. ويتم التحريك المستمر على المحرك المغناطيسي لمدة 30-60 دقيقة حتى الذوبان الكامل للبوليمر؛ فيصبح محلول البوليمر شفافاً بالكامل. ويتم إضافة 30 مجم من أكسيد الجرافين (المحضر سابقاً) لمحلول البوليمر مع التحريك لمدة 5 دقائق، ثم يتم صب الخليط في قالب (طبق بتري زجاج) ويترك الخليط ليحفظ بدرجة حرارة الغرفة ونحصل على فيلم الحافز الصلب. وتكرر العملية السابقة نفسها كاملة لتحضير فيلم حافز البوليمر بولي ميثيل ميثاأكريليت مع أكسيد الجرافين المختزل الأسود.

الشكل (3) يوضح خطوات تحضير الحافز الضوئي (بوليمر- نانو كربون) بطريقة الصب.



الشكل (3) خطوات تحضير الحافز الضوئي (بوليمر- نانو كربون) باستخدام طريقة الصب

تحضير محلول صبغة الملشيت الخضراء:

يتم تحضير محلول الصبغة بحسب الخطوات الموضحة بالشكل (4)، حيث تم أخذ 0.9 ملغم من صبغة الملشيت الخضراء ووضعها في دورق حجمه سعة 100 مل مزود بغطاء، ويتم إذابة الصبغة تدريجياً بالماء المقطر مع التحريك والرج المستمر لضمان الذوبان الكامل للصبغة، ثم يتم إكمال الحجم بالماء المقطر إلى 100 مل (Shashikala B.S., et.al 2022) و (Alkanad K., et.al 2021). فنلاحظ تحول لون محلول صبغة الملشيت للون الأزرق الفاتح بعد إذابتها في الماء عند التركيز المحدد أعلاه.

خطوات التحلل الضوئي للصبغة بالحافز:

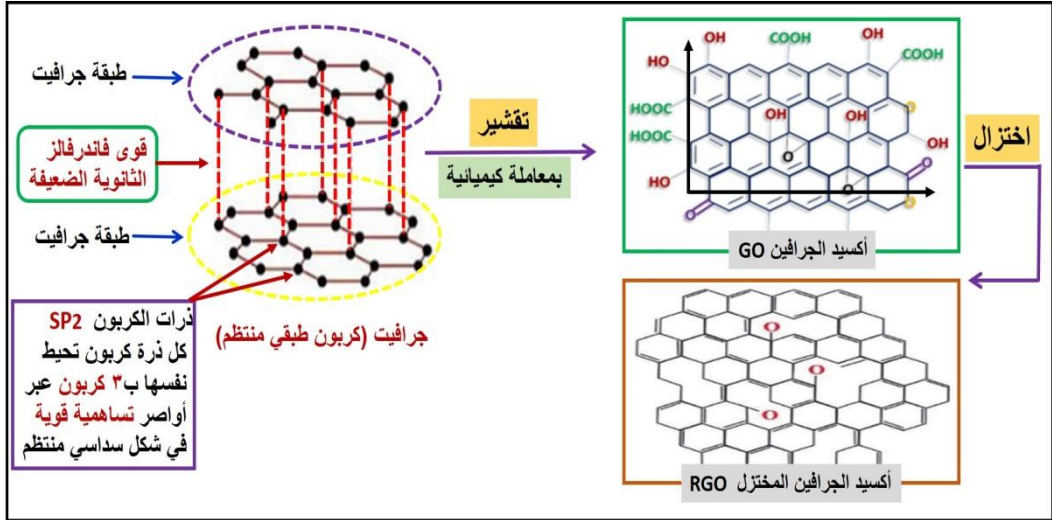
يوضح الشكل (5) خطوات التحلل الضوئي للصبغة باستخدام الحافز الضوئي (بوليمر- نانوكربون) في الظلام (داخل المعمل بعيداً عن أشعة الشمس)، وتحت أشعة الشمس تم أخذ قطعة صغيرة من فيلم حافز (البوليمر-أكسيد الجرافين) بمقياس (1×1 سم) وإضافته إلى بيكر زجاجي صغير سعة 50 مل يحتوي على 30 مل من محلول صبغة الملشيت الخضراء (المحضرة سابقاً). ويتم استخدام المحرك المغناطيسي لتحريك محلول الصبغة مع قطعة الحافز في المعمل بعيداً عن أشعة الشمس (بالظلام) لمدة 15-30 دقيقة (حتى تصل جزيئات الصبغة في المحلول لحالة اتزان ديناميكي مع الحافز، حيث يحدث امتصاص لعدد من جزيئات الصبغة على سطح الحافز).



الشكل (5) تحضير المحلول الأزرق لصبغة الملشيت الخضراء وطريقة عمل التحلل الضوئي باستخدام الحافز الضوئي (بوليمر- نانو كربون)

يتم أخذ عينة من المحلول وتُقاس الامتصاصية بعد 15 دقيقة من التحريك، ثم عند اكتمال 30 دقيقة من التحريك للصبغة مع الحافز بالظلام. ينقل جهاز التحريك بعد ذلك مع البيكر المحتوي على محلول الصبغة مع الحافز إلى خارج المعمل تحت أشعة الشمس المباشرة (ويجب أن تصل أشعة الشمس بشكل مباشر للبيكر الزجاجي وللمحلول). ويستمر التحريك المستمر تحت أشعة الشمس إلى أن يصل إلى 45 دقيقة، ثم نأخذ عينة من المحلول وتُقاس الامتصاصية. ويتم الاستمرار بالتحريك للمحلول على الجهاز تحت أشعة الشمس إلى أن يختفي لون محلول الصبغة الأزرق ويتحول إلى اللون الشفاف فيدل على تحلل الصبغة بالحافز بتأثير أشعة الشمس. ويسجل الزمن الذي تم عنده انتهاء تحلل الصبغة، وتؤخذ عينة من المحلول وتُقاس الامتصاصية لها. ويتم استخراج فيلم الحافز من داخل المحلول، ويغسل بالماء المقطر لإزالة أي آثار للصبغة ويترك ليجف ثم يعاد استخدامه مرة أخرى لتحليل محلول جديد للصبغة، وبالخطوات السابقة نفسها، وتسجل الامتصاصية وزمن انتهاء التحلل لتقييم مدى كفاءته بتحليل محلول جديد للصبغة.

وتكرر العملية السابقة نفسها، ولكن باستخدام حافز (البوليمر- أكسيد الجرافين المختزل الأسود) وتسجل الامتصاصية عند زمن 15 و30 و45 دقيقة وعند انتهاء تحليل الصبغة. يوضح الشكل (6) مخطط توضيحي للاختلاف التركيبي بين كل من الجرافيت الاعتيادي وأكسيد الجرافين النانوي وأكسيد الجرافين المختزل.

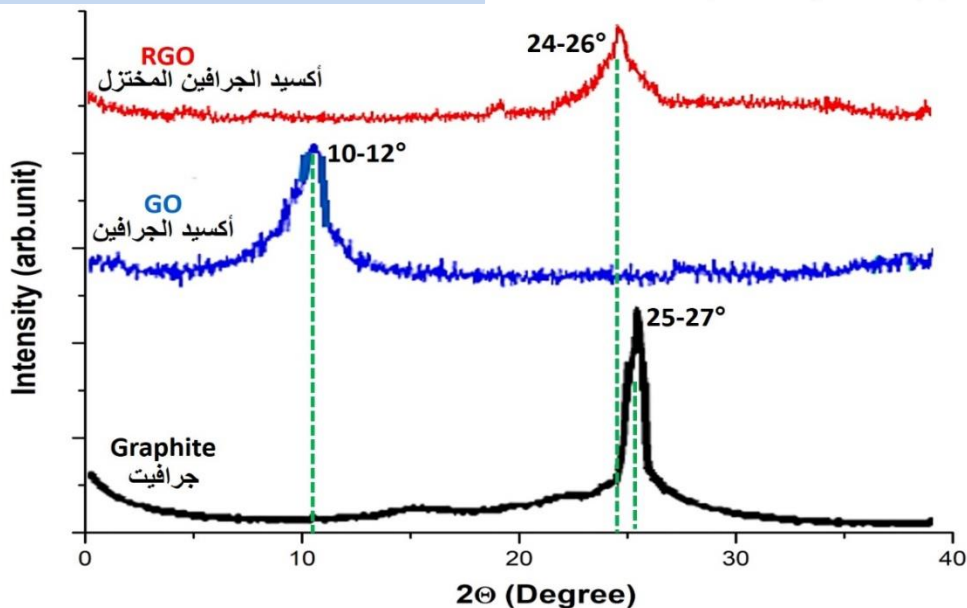


الشكل (6) مخطط توضيحي للاختلاف التركيبي بين كل من الجرافيت الاعتيادي وأكسيد الجرافين النانوي وأكسيد الجرافين المختزل.

النتائج والمناقشة:

البنية التركيبية والتحليل للعينات:

يوضح الشكل (7) طيف حيود الأشعة السينية XRD لكل من الجرافيت وأكسيد الجرافين النانوي، وأكسيد الجرافين المختزل الأسود. ومن الشكل (7)، يظهر للجرافيت قمة حادة مميزة له عند $2\theta = 25^\circ$ وتعزى هذه القمة إلى المسافات البينية بين طبقات الكربون المترتبة والمكونة للجرافيت. في حين أن هذه القمة تتزاح نحو درجة أقل بين $(2\theta = 10-12^\circ)$ في أكسيد الجرافين النانوي، كما تعزى للتركيبة الأكسجينية على سطح طبقات الكربون، وتسبب تجاذبات أكبر بين الطبقات الكربونية فتقل المسافات البينية بينها، وهذا ما يفسر إزاحة القمة نحو قيمة أقل. في حين تظهر هذه القمة عند درجة أعلى في أكسيد الجرافين المختزل $(2\theta = 24-26^\circ)$ حيث يقل عدد التراكمات الأكسجينية المرتبطة بسطحه الكربوني، ويصبح تركيب أكسيد الجرافين المختزل مشابه إلى حد ما للسطح الكربوني للجرافيت (Majumder P., et.al 2022). وتظهر القمة المميزة لأكسيد الجرافين المختزل بالقرب من المنطقة المميزة للجرافيت الاعتيادي، وتتوافق هذه النتائج مع ما تم نشره في أبحاث أخرى (Fatema T.J., et.al 2014).



الشكل (7) التركيب البلوري من قياس أشعة XRD للجرافيت وأكسيد الجرافين وأكسيد الجرافين المختزل.

من جهة أخرى، تم استخدام معادلة ديبي شيرر Sherrer-Debye لحساب الحجم البلوري لجسيمات كل من أكسيد الجرافين وأكسيد الجرافين المختزل حسب الآتي:

$$D = \frac{K \times a}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

حيث إن: D حجم الحبيبة البلوري، a الطول الموجي للأشعة السينية، وتكون قيمته 1.5408 أنجستروم، K ثابت ويمثل عامل الشكل عديم الوحدات، ويعتمد على شكل البلورة وغالبا ما تكون قيمته 0.9، B عرض الحزمة عند متوسط الارتفاع الأعظم (FWHM)، θ زاوية براغ للانحراف لأعلى حزمة.

والجدول (1) يوضح معدل الحجم المحسوب لجسيمات المواد النانوية حسب ما يلي:

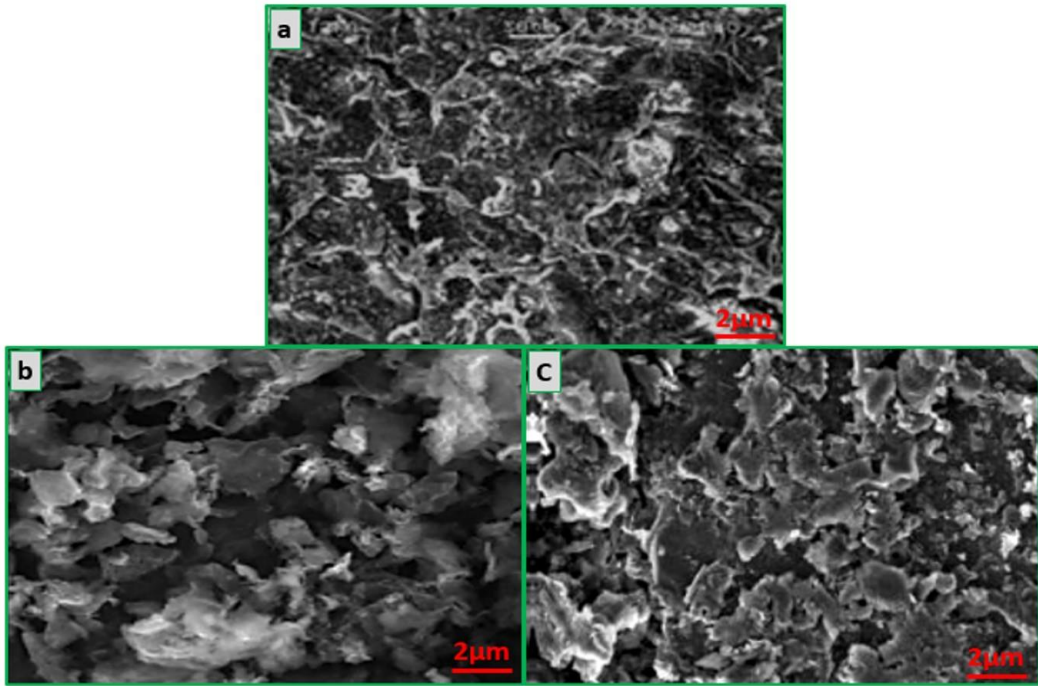
جدول (1) يوضح معدل حجم الجسيمات النانوية المحسوبة.

D (nm)	حجم الحبيبات	الزاوية $2\theta^\circ$	المادة
11.55		10.37	أكسيد الجرافين
36.35		25.16	أكسيد الجرافين المختزل

يتضح من الجدول أن الحجم البلوري لأكسيد الجرافين يقع ضمن المقياس النانوي، وبحجم أقل من الحجم البلوري لأكسيد الجرافين المختزل، ويعود السبب إلى وجود التراكيب الأكسجينية بشكل أعلى في

أكسيد الجرافين حيث تكون محشورة بين الصفائح الكربونية، مما يؤدي إلى ربط الصفائح بتداخلات ثنائية القطب والأواصر الهيدروجينية، وهذا يقلل المسافة البينية الفاصلة بين الطبقات، وبالنتيجة يؤدي إلى تناقص حجمها البلوري، وعند اختزال الأكسيد تتناقص المجموعات الوظيفية الحاوية على الأكسجين مما يؤدي إلى تباعد وانتشار الجسيمات البلورية للجرافين المختزل، وبالنتيجة يزداد حجمها البلوري.

يظهر من الشكل (8) صور التركيب الدقيق بجهاز الماسح الإلكتروني SEM لكل من الجرافيت وأكسيد الجرافين النانوي، وأكسيد الجرافين المختزل الأسود. ومن الشكل (8(a))، تظهر صورة التركيب الدقيق للجرافيت الاعتيادي بأنه يتكون من طبقات سميكة وممتدة، والمسافة بين الطبقات متباعدة بشكل واسع حيث تمتد في ثلاثي الأبعاد وبمواقع متباعدة. بينما في الشكل (8(b))، نلاحظ وجود الطبقات بشكل قشور والمسافات البينية متقاربة بينها حيث تبدو متلاصقة في بعض الطبقات، وتتجمع مع بعضها بسبب زيادة المساحة السطحية والفعالية العالية لسطح طبقات النانو مقارنة بالجرافيت الاعتيادي ذي الحجم الكبير.

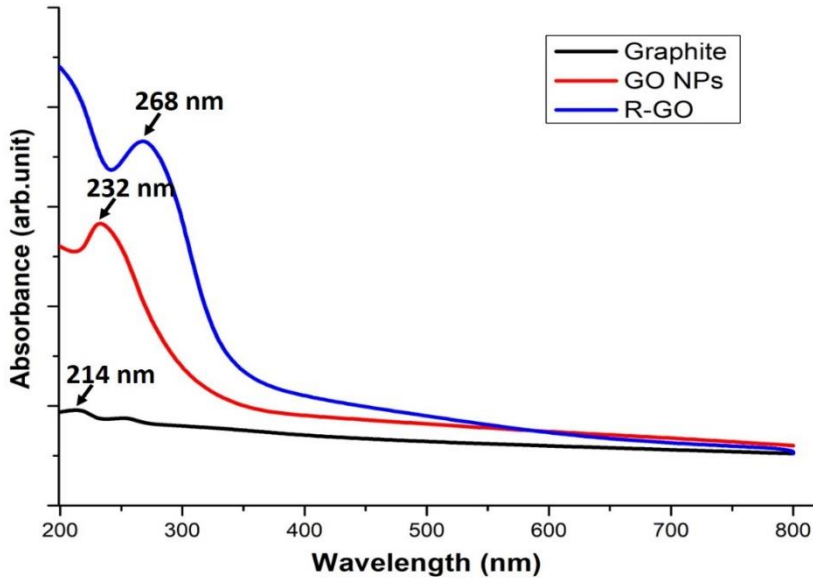


الشكل (8) صور التركيب الدقيق SEM لكل من (a) الجرافيت، (b) أكسيد الجرافين النانوي و (c) أكسيد الجرافين المختزل الأسود.

إن وجود الطبقات بشكل قشور في تركيب أكسيد الجرافين النانوي يدل على نجاح عملية التحضير بطريقة هيومر الكيميائية المعدلة في تقشير طبقات جرافيت الأقطام الرصاص للحصول على أكسيد الجرافين النانوي ذي الحجم الصغير، وهو ما يتفق مع حسابات الحجم في قياسات أشعة XRD. وفي الشكل (C)8، تظهر طبقات أكسيد الجرافين المختزل المستوية بشكل قشور، ولكنها أقل تجمعاً مع بعضها حيث تتباعد وتمتد بشكل أوسع من أكسيد الجرافين النانوي، وهذا بسبب التناقص الكبير في عدد التراكيب الأكسجينية من سطحها (نتيجة اختزالها بمستخلص الشاي والكركية) مما يجعلها تتباعد نوعاً ما عن المسافات البينية بين طبقات أكسيد الجرافين المختزل. وتتطابق هذه النتائج مع ما تم نشره في الأدبيات البحثية (Sibirian R., et.al 2018) و (jiřřcková A., et.al 2022).

السلوك الضوئي وفعالية المحفزات الضوئية بتحليل صبغة الملشيت:

يوضح الشكل (9) طيف الامتصاص للأشعة المرئية، وفوق البنفسجية (UV-Vis) لكل من أكسيد الجرافين النانوي، وأكسيد الجرافين المختزل الأسود؛ إذ تختلف حساسية الامتصاص للطيف الضوئي من قبل ذرات الكربون بحسب نوع تهجينها SP^2 أو SP^3 . ويظهر من الشكل (9) إن الجرافيت الاعتيادي له قمة امتصاص منخفضة الشدة عند طول موجي بحدود 214 نانومتر، حيث يكون له تهجين SP^2 وتتكون الأصرة الرابعة من نوع قوي فأندر فلز الثانوية؛ إذ تسبب تكديس طبقات الهيكل الكربوني وتترايط فيما بينها، وقد يعزى ذلك إلى انخفاض قمة الامتصاص للجرافيت الاعتيادي.

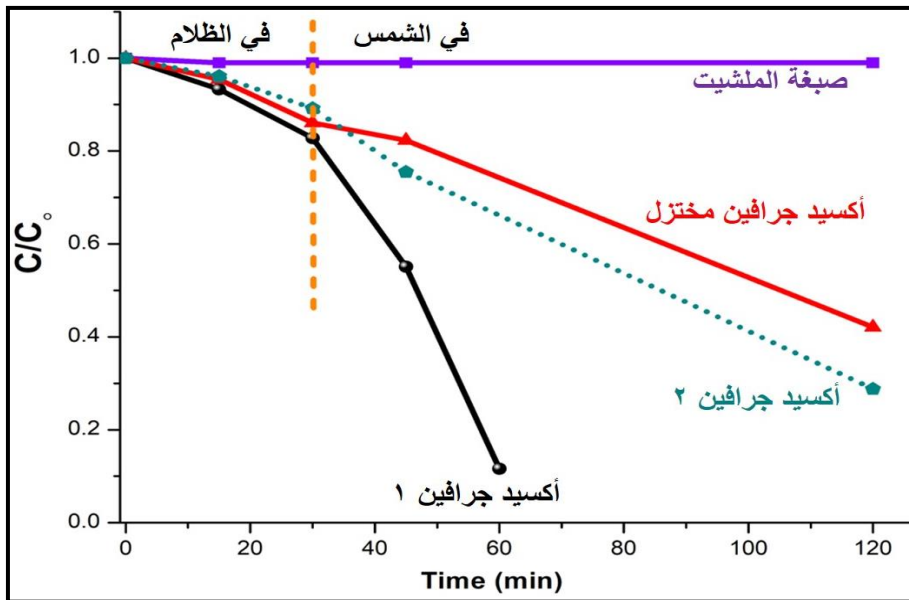


الشكل (9) طيف الامتصاص الضوئي لكل من الجرافيت، وأكسيد الجرافين النانوي، وأكسيد الجرافين المختزل الأسود.

في حين إن قمة طيف الامتصاص المميزة لأكسيد الجرافين النانوي تظهر عند طول موجي أعلى من الجرافيت الاعتيادي بحدود 232 نانومتر، وتعزى زيادة التهجين SP^2 إلى التراكيب الأكسجينية وللأواصر المزدوجة في الهيكل الكربوني لأكسيد الجرافين النانوي، وهو متوافق مع قمة طيف الامتصاص لأكسيد الجرافين الذي تم نشره في الأدبيات البحثية (Hidayah N. S., et.al 2017) و (Li D., et.al 2008).

كما تزاوح هذه القمة إزاحة حمراء بعد الاختزال نحو طول موجي أعلى عند 268 نانومتر لأكسيد الجرافين المختزل التي تعزى إلى كثافة الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ للأواصر بين ذرات الكربون ذات التهجين SP^2 ولانتظام الطبقات الكربونية للهيكل الكربوني في أكسيد الجرافين المختزل (Russo C., et.al 2012). وهذه الإزاحة الحمراء لقمة الامتصاص متوافقة مع قمة طيف الامتصاص لأكسيد الجرافين المختزل الذي تم نشره (Soltani T., et.al 2016).

ويمثل الشكل (10) فاعلية المحفزات المحضرة والمطعمة في حاضن بوليمري بتحليل محلول صبغة الملشيت الخضراء في الظلام وتحت تأثير أشعة الشمس، حيث تم تسجيل قيم الامتصاصية مباشرة للعينات المأخوذة عند الطول الموجي للصبغة النقية 614 نانومتر. كما تم أخذ النسبة بين امتصاصية العينات (محلول الصبغة المعرضة للحافز) وامتصاصية الصبغة النقية الملشيت الخضراء (محلول الصبغة بدون حافز) بعد كل فترة زمنية بحسب الموضح في الشكل (10) والجدول (2).



الشكل (10) تناقص الامتصاصية وتركيز الصبغة مع الزمن بعد تعرضها للحافز في الظلام وتحت أشعة الشمس.

من نتائج البيانات في الشكل (10) والجدول (2) نلاحظ أن التناقص في امتصاصية، أو تركيز الصبغة عند تعرضها للحافز في الظلام يكون بطيئاً؛ إذ مازال قيم التركيز للصبغة بعد 15، 30 دقيقة عالية نسبياً ونسبة التناقص لا تتجاوز 20%. في حين أن التعرض لأشعة الشمس يتناقص في تركيز الصبغة بشكل أكبر مما يدل على أن فاعلية الحافز تحت أشعة الشمس تكون عالية؛ إذ يتم إثارة الحافز وتسريع عملية التحلل لمحلول الصبغة، وبالتالي تنخفض الامتصاصية والتركيز في المحلول بصورة أكبر ويصل التحلل إلى حوالي 88% في زمن قصير بلغ 60 دقيقة عند استخدام الحافز المكون من أكسيد الجرافين-1 المطعم في بوليمر PMMA في حين إن الحافز المحتوي على أكسيد الجرافين المختزل المطعم في بوليمر PMMA استغرق وقتاً أطول نسبياً بلغ 120 دقيقة، وهو الزمن نفسه الذي استغرقه الفيلم المعاد استخدامه لأكسيد الجرافين-2 المطعم في بوليمر PMMA لتحليل محلولاً جديداً من صبغة الملشيت.

جدول (2) يوضح النسبة بين امتصاصية العينات (الصبغة المعرضة للحافز) إلى امتصاصية الصبغة النقية (بدون حافز)

امتصاصية (المادة/الصبغة) = تركيز (المادة/الصبغة)					
$A/A_0 = C/C_0$					
رقم	اسم المادة	الامتصاصية (في الظلام)		الامتصاصية (في الشمس)	
		بعد 15د	بعد 30د	بعد 45د	بعد انتهاء التحلل (دقيقة)
1	صبغة الملشيت	1	1	1	1
2	أكسيد الجرافين+1 PMMA	0.933	0.828	0.551	0.116
3	أكسيد الجرافين المختزل + PMMA	0.954	0.861	0.823	0.421
(إعادة استخدام فيلم أكسيد الجرافين للمرة الثانية لتحليل محلول جديد للصبغة)					
4	أكسيد الجرافين+2 PMMA	0.961	0.892	0.755	0.288

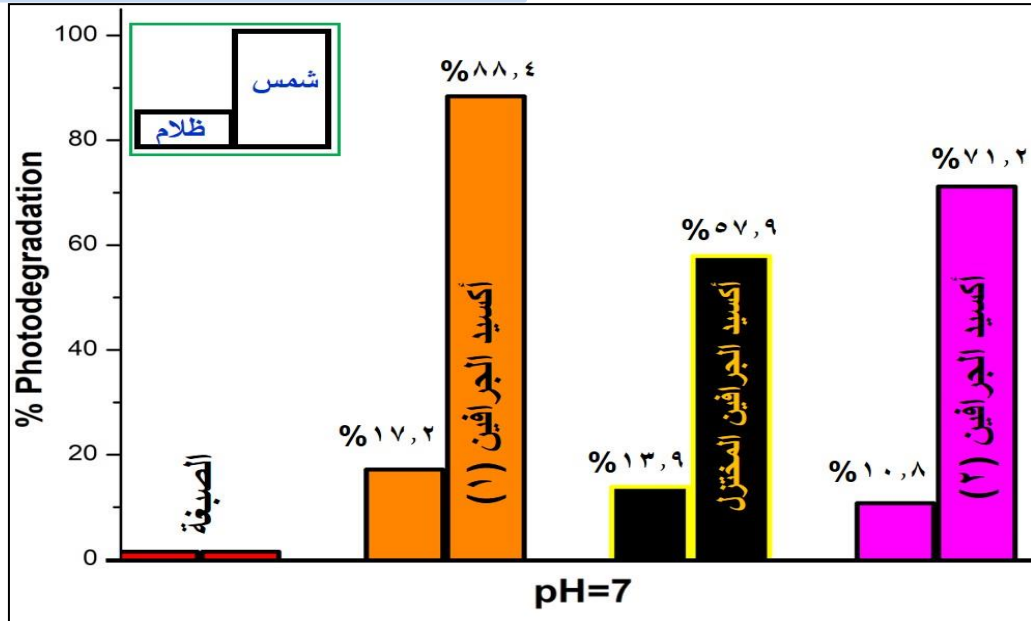
أكسيد الجرافين (1) هو فيلم الحافز الضوئي (بوليمر مع أكسيد الجرافين) المستخدم لأول مره لتحليل محلول الصبغة.

أكسيد الجرافين (2) هو فيلم الحافز الضوئي (بوليمر مع أكسيد الجرافين) المعاد استخدامه للمرة الثانية لتحليل محلولاً جديداً للصبغة.

وبالإضافة إلى ذلك، تم حساب النسبة المئوية لتحلل الصبغة بفعل الحافز في الظلام (امتصاص) وتحت أشعة الشمس (تحلل ضوئي) في وسط متعادل، وجمعت البيانات في الجدول (3) كما تم تمثيله بالشكل (11). من البيانات في الجدول (3) وكذلك الشكل (11) فنلاحظ أن نسبة التحلل للصبغة بعد تعرضها لحافز أكسيد الجرافين-1 المطعم في بوليمر PMMA المستخدم لأول مرة يكون عاليًا وذا كفاءة في تحليل الصبغة بصورة أسرع ونسبة أعلى مقارنة بكل من حافز أكسيد الجرافين المختزل المطعم في بوليمر PMMA أو عند إعادة استخدام حافز أكسيد الجرافين للمرة الثانية لتحليل محلولًا جديدًا للصبغة. وهذا يعود إلى أن حافز أكسيد الجرافين يحتوي على مجاميع أكسجينية تحمل أزواجًا إلكترونية حرة يسهل إثارتها بأشعة الشمس فتولد إلكترونات تنتقل للمستوى المثار، وتقوم بتحويل الأكسجين المذاب في الماء إلى الأكسجين الذري النشط جدًا الذي يقوم بمهاجمة جزيئات الصبغة وتكسيرها وتحويلها إلى ثاني أكسيد الكربون وماء. وبالمقابل، فإن الإلكترون المثار يترك خلفه فجوة موجبة تقوم بتحويل الأكسجين في مستوى التكافؤ إلى جذر الهيدروكسيد النشط جدًا الذي بدوره يقوم بتكسير الصبغة وتحويلها إلى ثاني أكسيد الكربون وماء. وإن اختزال أكسيد الجرافين وتحويله لأكسيد الجرافين المختزل يخفض المجاميع الأكسجينية على سطح الكربون النانوي، وهذا يقلل من الفاعلية الضوئية لأكسيد الجرافين المختزل تحت ضوء الشمس ويبقى فقط عامل الامتصاص لسطح الكربون (Khan F., et.al 2020) و (Sha M. S., et.al 2024) و (Murad Q.A., et.al 2023b).

جدول (3) النسبة المئوية لتحلل الصبغة بالحافز الضوئي في وسط متعادل

النسبة المئوية لتحلل الصبغة بالحافز				
$= 100 - (A/A_0 \times 100) \%$				
رقم	اسم المادة	النسبة المئوية للتحلل % (في الظلام)	النسبة المئوية للتحلل % (في الشمس)	عند انتهاء التحلل
1	صبغة الملشيت	بعد	بعد	صفر
		15د	30د	45د
2	أكسيد الجرافين +1	6.7	17.2	44.9
	PMMA			88.4
3	أكسيد الجرافين المختزل + PMMA	4.6	13.9	17.7
	(إعادة استخدام فيلم أكسيد الجرافين الحافز للمرة الثانية لتحليل محلول جديد للصبغة)			
4	أكسيد الجرافين +2	3.9	10.8	24.5
	PMMA			71.2



الشكل (11) النسبة المئوية لتحلل الصبغة بعد تعرضها للحافز في الظلام وتحت أشعة الشمس في وسط متعادل.

الاستنتاجات:

نلاحظ أن أكسيد الجرافين النانوي المنتج من أقلام الرصاص بطريقة هيومر الكيميائية المعدلة أعطى محلولاً وراسباً بني اللون وفقاً لما هو منشور في الأبحاث العالمية. وإن استخدام حمض الفوسفوريك بديل لنترات الصوديوم كعامل مساعد لإتمام عملية التأكسد أظهر نجاحاً في الحصول على أكسيد الجرافين النانوي.

كما أظهر أكسيد الجرافين الناتج صعوبة في التجفيف حيث يبقى رطباً وممسكاً بجزيئات ماء بسبب وجود مجاميع أكسجينية على سطحه حتى بعد فصلة بالاستنترفيوج وتجفيفه بالفرن لمدة 6 ساعات بدرجة حرارة 60°م؛ لذا تم غسل الناتج بالحمض عدة مرات بماء مقطر وإيثانول وتعريضه لأشعة الشمس المباشرة في طبق زجاجي مغطى لمدة 4-6 ساعات للحصول على الناتج بشكل بودر جاف داكن اللون.

تم اختزال أكسيد الجرافين إلى اللون الأسود (لون الحبر الأسود) بمستخلص طبيعي للشاي والكركدية وهو دلالة إضافية على أن تحضير أكسيد الجرافين قد تم بشكل صحيح، وكذلك عملية اختزاله تمت بطريقة مبسطة ومتاحة وبدون مواد كيميائية إضافية. وإن تطعيم النانو في البوليمر لتكوين أفلام صلبة وغير قابلة للذوبان في الماء يعطي فائدة إضافية حيث يمكن إزالة فيلم الحافز بسهولة من الماء بعد

إتمام عملية التحلل الضوئي مقارنة بمسحوق النانو الذي ينتشر في المحلول ويحتاج معاملات إضافية لاحقة لفصل المسحوق عن الماء.

أظهر أكسيد الجرافين النانوي كفاءة وسرعة عالية في العمل كحافز ضوئي مقارنة بالأكسيد المختزل ويعزى ذلك إلى المجاميع الأكسجينية الفاعلة على سطحه التي تتداخل بكفاءة مع صبغة الملشيت الخضراء ذات الطبيعة الكاتيونية في حين تقل هذه المجاميع في الأكسيد المختزل. كما يمكن إعادة استخدام الحافز عدة مرات مع انخفاض كفاءته تدريجيًا.

المراجع References

- [1] Abbas L., Bih L., Yamni K., Elyahyaouy A., El Attaoui A., Ramzi Z., Graphite Carbone Structure, Crystal Structure Theory and Applications, 12 (2024) 1-10.
- [2] Skoda M., Dudek I., Jarosz A., Szukiewicz D., Graphene: one material, many possibilities application difficulties in biological system, Journal of Nanomaterials, 2014(2014)1-3.
- [3] Novoselov K.S., Falko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K., A roadmap for graphene, Nature, 490 (2012) 192-200.
- [4] Chen K., Li G., Xue D., Architecture engineering of supercapacitor electrode materials, Funct. Mater. Lett., 09 (2016) 1640001.
- [5] Chen K., Song S., Liu F., Xue D., Structural design of graphene for use in electrochemical energy storage devices, Chem. Soc. Rev., 44 (2015) 6230-6257.
- [6] Hidayah N. M. S., Liu W. W., Chin-Wei L., Noriman N. Z., Cheng S. K., Hashim U., H. Cheun L., Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization, AIP Conference Proceedings, 1892 (2017) 150002.
- [7] Shan C., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A., Niu L., Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene, Analytical Chemistry, 81 (2009) 2378-2382.
- [8] Avouris P., Dimitrakopoulos C., Graphene: synthesis and applications, Mater. Today, 15 (2012) 86-97.
- [9] Kim J., Cote L.J., Huang J., Two Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide, Acc. Chem. Res., 45 (2012) 1356-1364.
- [10] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, Adv. Mater., 22 (2010) 3906-3924.
- [11] Velasco-Soto M. A., Pérez-García S. A., Alvarez-Quintana J., Cao Y., Nyborg L., Licea-Jiménez L., Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents, Carbon, 93(2015) 967-973.
- [12] Ahmed A. et al., Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 165 (2023) 107373.

- [13] Prasad N. S., Swarnkar N., Kiran K. J., Eco-friendly synthesis of reduced graphene oxide as sustainable catalyst for photodegradation of methylene blue, *Inorganic Chemistry Communications*, 159 (2023) 111792.
- [14] Rana K., Kaur H., Singh N., Sithole T., Siwal S. S., Graphene-based materials: Unravelling its impact in wastewater treatment for sustainable environments, *Next Materials*, 3 (2024) 100107.
- [15] Stephen, Dayana, Sivasubramanian, Manikandan, Ramakrishnan, Govarthanan. Graphene oxide-based nanomaterials for the treatment of pollutants in the aquatic environment: Recent trends and perspectives – A review, *Environmental Pollution*, 306 (2022) 119377.
- [16] Liao R., Tang Z., Lie Y., Poly phenol-reduced graphene oxide: mechanism and derivatives, *J. Physical Chemistry*, 115(2011) 20740-20746.
- [17] Vatandost E., Saraei A. G., Antioxidant, antibacterial and anticancer performance of reduced graphene oxide prepared via green tea extract assisted biosynthesis, 5 (2020)10401-10406.
- [18] Shashikala B.S, Murad Q.A. Al-Gunaid, T. E. Somesh, Anasuya S.J, Siddaramaiah, Core–shell synergistic effect of (PANI-NaBiO₂) incorporated polycarbonate films to photodegradation of MG dye and photovoltaic activity, *Polymer Bulletin*, 79 (2021) 7531-7554.
- [19] Sontara K. B., Prabin K. B., Bipul B., Okhil K. M., Synthesis of graphene oxide nanosheets from pencil lead and in-situ synthesis of gold nanoparticles on graphene oxide nanosheets, *Inte. J. Innov. Rese. & Dev.*,1(2012)146-154.
- [20] Ahmed A. M., Jaafar N. J., Green reduction of graphene oxide using tea leaves extract with applications to lead ions removal from water, *Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2017) 38-47.
- [21] Yan W., ZiXing S., Jie Y., Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3(2011) 1127–1133.
- [22] Chu H., Lee C., Tai N. Green reduction of graphene oxide by Hibiscus sabdariffa L. to fabricate flexible graphene electrode, *Carbon*, 80 (2014) 725-733.
- [23] Abdullah M.A. Al-Hussam, Murad Q.A. AL-Gunaid, Salem M. Aqeel, "Thermal and electrical behaviors of PMMA/PEG/LiClO₄/MWNTs blend polymer electrolyte nanocomposites", *Intl. J. Sci. Eng. & Tech. Res. (IJSETR)*,7(12) (2018)796-804.
- [24] Abdullah M.A. Al-Hussam, Murad Q.A. AL-Gunaid, Salem M. Aqeel, Characterization and solution properties of poly (methyl methacrylate) – poly(ethylene glycol) blends, *Tamar University Journal of Natural & Applied Sciences*, A(4)(2011) 67-75.
- [25] Gayitri H. M., Murad Q.A Al-Gunaid, Siddaramaiah, A. P. G. Prakash, Optical, structural and thermal properties of hybrid PVA/CaAl₂ZrO₆ nanocomposite films, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 27 (2020) 320-332.

- [26] Shashikala B.S, Murad Q.A. Al-Gunaid, Anupama B.H, Anasuya S.J, Siddaramaiah, Tailoring structural, opto-electrical and electrochemical properties of PC impregnated core-shell (PANI-NaBiO₂) nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 60 (2021)1656-1671.
- [27] Murad Q.A. Al-Gunaid, Waleed Abdo, Mohammed A.H. Dhaif-Allah, Fares H. AL-Ostoot., Photo-Electrical tandem of modulated polyvinyl alcohol based plasticized solid polymer electrolyte nanocomposite films: Effect of propylene carbonate contents, *Tamar University Journal of Natural and Applied Sciences*, 8 (2023)39-55.
- [28] Shashikala B.S, Murad. Q.A. AL-Gunaid, Fares Hezam Al-Ostoot, Nabil Al-Zaqri, Ahmed Boshala, Siddaramaiah, Anasuya S.J, Probing optical efficiency and electrochemical behaviors of polycarbonate incorporating conducting PANI and halloysite nanotubes (HNTs) as core-shell nanofillers, *Polymer Bulletin, (Springer)*, 79(2022)10333–10355.
- [29] Alkanad K, Hezam A, Sujay S., Drmosh Q. A, Amrutha K, Murad. Q. A.AL-Gunaid, Lokanath, N. K, Magnetic recyclable α -Fe₂O₃-Fe₃O₄/Co₃O₄-CoO nanocomposite with dual Z-scheme charge transfer pathway for quick photo-fenton degradation of organic pollutants, *Catalysis Science & Technology*, 11 (2021) 3084-3097.
- [30] Majumder P., Gangopadhyay R., Evolution of graphene oxide (GO)-based nanohybrid materials with diverse compositions: An overview, *RSC Adv.*, 12 (2022) 5686–5719.
- [31] Fatema T.J., Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering, Chemistry*, 20 (2014)2883–2887.
- [32] Sibirian R., Sihotang H., Raja S. L., Supeno M., Simanjuntak C., New route to synthesise of graphene nano sheets, *Orient. J. Chem.*, 34(2018)182-187.
- [33] Jiříčková A., Jankovský O., Sofer Z., Sedmidubský D., Synthesis and applications of graphene oxide, *Materials*, 15(2022) 920.
- [34] Li D., M. Muller B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nano*, 3 (2008) 101-105.
- [35] Russo C., Stanzione F., Alfè M., Tregrossi A., Spectral Analysis in the uv-visible range for revealing the molecular form of combustion-generated carbonaceous species, *Combust. Sci. Technol.*, 184 (2012) 1219-1231.
- [36] Soltani T., Kyu B. L., A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 486 (2016) 337-343.
- [37] Khan F., Khan M. S., Kamal S., Arshad M., Ahmad S. I., Nami S. A. A., Recent advances in graphene oxide and reduced graphene oxide based nanocomposites for the photodegradation of dyes, *J. Mater. Chem. C*, 8(2020) 15940-15955.

- [38] Sha M. S., Anwar H., Musthafa F. N., Photocatalytic degradation of organic dyes using reduced graphene oxide (rGO), Scientific Reports, 14 (2024) 3608 (1-14).
- [39] Murad Q.A. Al-Gunaid, Gayitri H. M., Shashikala B.S, Waleed Abdo, Mohammed A.H. Dhaif-Allah, Fares H. AL-Ostoot. Metal oxide nanofillers induced changes in material properties and related applications of polymer composites (Review), European Journal of Chemistry, 14(2023)1-14.

