

استخدام المحفزات الضوئية في إزالة البقع عن الأقمشة

م. نسرين علي حسن (طالبة دكتوراه في هندسة النسيج ومعالجاته)
قسم هندسة الغزل والنسيج - كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية - جامعة البعث
اشراف الدكتور: حسين بكر

الملخص

تم في هذا البحث مقارنة تأثير معالجة أقمشة قطنية باستخدام محفزات ضوئية (ثنائي أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك) في إزالة بقع القهوة ورب البندورة وأزرق الميثيلين. حيث عولجت عينات قماش قطنية سادة بتركيزات مختلفة من هذه الأكاسيد ومن ثم تطيخ العينات المعالجة وغير المعالجة ببقع من القهوة ورب البندورة وأزرق الميثيلين، ومن ثم تعريض العينات لأشعة الشمس المباشرة خلال فترات زمنية مختلفة وتقييم مدى تغير لون البقع عن طريق الصور والإحداثيات اللونية وعمق اللون. وجدنا أن ثنائي أكسيد التيتانيوم يعطي فاعلية أفضل في إزالة البقع من أكسيد الزنك ولكن الاختلاف طفيف ولا يظهر بالتقييم بالصور وإنما يظهر بشكل أوضح من خلال دراسة الفروقات اللونية وتقييم عمق اللون، ويعود ذلك إلى أن فجوة الطاقة لثنائي أكسيد التيتانيوم (3.2ev) أصغر من فجوة الطاقة لأوكسيد الزنك (3.37ev). هدف البحث الحصول على قماش ينظف ذاته عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية من خلال معالجة القماش باستخدام المحفزات الضوئية وتقييم فاعلية إزالة البقع.

كلمات مفتاحية :

محفزات ضوئية , إزالة البقع الملوثة , PVA , الأشعة فوق البنفسجية UV.

Using photocatalyst in removing stains on fabric

Abstract:

In this research , the effect of treatment cotton fabrics with titanium dioxide was compared zinc oxide to remove coffee, tomato sauce , and methylene blue .Where plain cotton samples were treated with different concentrations of these oxides, and then staining the treated and untreated samples with stains of coffee , tomato sauce and methylene blue, and then exposing the samples to sunlight over different time periods and assess the extent of color change of stains by means of images color differences and color strength We found that titanium dioxide gives better efficacy in removing stains than zinc oxide , but the difference is slight and does not appear in the evaluation with pictures and more clearly through the studying the color differences and evaluating the color due to the fact that the energy gap of the oxide is titanium (2ev.3) is 'strength smaller than the energy gap of zinc oxide (3.37ev).

The goal of research is getting fabric cleaning itself when exposed to UV by treatment the fabric with photocatalyst and evaluation of effectiveness of removing stains.

Keywords:

photocatalyst, color slots removal, PVA , ultraviolet ray UV.

1- مقدمة:

1-1- المبدأ الكيميائي للتنظيف الذاتي:

يشير هذا المبدأ إلى تحلل البقع والملوثات على السطوح الصلبة إلى مواد أخرى ناتجة عن تفكك مكونات البقع أو تحلل البقع السائلة الملامسة والمنتشرة على سطح صلب وعلى تماس لفترة طويلة، وعادة ما يحدث التحلل الكيميائي تحت ضوء الشمس وتحديداً ما يعرف بالأشعة فوق البنفسجية UV المجال الحاوي على أمواج بأطوال تجعل الفوتونات تحمل طاقة محددة تنشط حدوث عملية التحفيز الضوئي بوجود محفزات ضوئية، فتحلل مكونات البقع العضوية واللاعضوية المختلفة [1].

1-2- مبدأ التحفيز الضوئي :

كلمة تحفيز ضوئي photocatalysis هي كلمة مركبة من جزأين هما : الجزء الأول photo وتعني الضوء والجزء الثاني catalysis وتعني التحفيز. تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة من دون أن تتأثر هذه المادة أو أن تستنزف وتعرف هذه المادة باسم ال catalyst أي المحفز. وتقوم بزيادة سرعة التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له. ومن ثم فإن عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل يستعمل فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي من دون أي أثر في التفاعل نفسه [1,2,3]

المحفز الضوئي: هو مادة كيميائية تدخل كوسيط في التفاعلات الكيميائية وتعمل على تسريعها وعلى استرجاعها تماماً بعد انتهاء التفاعل، في عمليات التحفيز النموذجية يتم تنشيط المحفز عادةً في درجات حرارة وضغط مرتفعين [2,4].

لقد وقع الاختيار على أشباه الموصلات semiconductors لتكون محفز ضوئي وذلك لامتلاكها فجوة طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وبالتالي تساعد في حدوث تفاعلات الأكسدة والارجاع بنفس الوقت. ولكي تتم عملية التحفيز الضوئي تمتص المادة شبه الموصلة طاقة من أشعة الشمس مثلاً أو من مصدر أشعة فوق بنفسجية مساوية على الأقل لفجوة الطاقة فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، فيتشكل الكترون في حزمة التوصيل وفجوة موجبة في حزمة التكافؤ. والفجوة الموجبة تعتبر مؤكسداً قوياً يمكنها أكسدة الجزيئات [2, 5]. تعرف أشباه الموصلات بأنها مواد صلبة بلورية أو غير متناسقة الأشكال، وتمتلك صفات وسطية تجمع ما بين المعادن والعوازل ومن الممكن تغير صفاتها من خلال التعديل عليها من حيث الشوائب ، ودرجة الحرارة ، والتشعيع بالضوء وبصورة عامة من أجل معرفة صفات أشباه الموصلات يجب فهم نظرية الفجوة للتوصيل الكهربائي . وفق نظرية الفجوة فإن كل مادة صلبة من الممكن تمييزها من خلال فجوتين هما فجوة التكافؤ VB والتي تمتلك طاقة منخفضة وتكون ممثلة بالإلكترونات ، وفجوة التوصيل CB والتي تمتلك طاقة عالية والتي تكون فارغة من الإلكترونات، وفرق الطاقة تتراوح من 0.7 إلى 3.5 إلكترون فولت وهذا ما يسمى بالفجوة الممنوعة forbidden band أو فجوة الطاقة band gap [3]. والجدول (1) يوضح بعض فجوات الطاقة لأشباه موصلات مختلفة.

الجدول (1) قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد [4].

أشباه الموصلات	Eg(eV)
Si	1.1
Fe ₂ O ₃	2.3
TiO ₂ (Rutile)	3
TiO ₂ (Anatase)	3.2
Zno	3.37
SnO ₂	3.5

1-2-1- آلية عمل التحفيز الضوئي في ثاني أكسيد التيتانيوم:

كما هو واضح من الشكل (1) عندما يمتص ثاني أكسيد التيتانيوم الأشعة فوق البنفسجية من أشعة الشمس أو من أي مصدر ضوئي يعمل في مدى الأشعة فوق البنفسجية فإن طاقة الأشعة فوق البنفسجية كافية لتحرير الكترولون سالب وفجوة موجبة [5,6].

يصبح الكترولون حزمة التكافؤ في ثاني أكسيد التيتانيوم مثاراً عند امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية وينتقل الكترولون e^- إلى حزمة التوصيل تاركاً خلفه فجوة موجبة في حزمة التكافؤ $+h$. ويصبح ثاني أكسيد التيتانيوم في هذه الحالة مثارة. [6,7,8].

الفجوة الموجبة $+h$ في ثاني أكسيد التيتانيوم تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين وهيدروكسيل. ويتفاعل الكترولون e^- مع جزيء الأكسجين ويعطي انيون مؤكسد قوي جداً. تستمر هذه العملية طالما هناك ضوء متوفر [9,10].



الشكل (1) آلية التحفيز الضوئي في ثنائي أكسيد التيتانيوم [5]

1-2-2- آلية التحفيز الضوئي باستخدام أكسيد الزنك :

يوضح الشكل (2) آلية حدوث التحفيز الضوئي لأوكسيد الزنك حيث تسقط حزمة الأشعة UV الحاملة لفوتونات ذات طاقات مختلفة تسبب إثارة للإلكترونات الموجودة في مجال فجوة النطاق، وبمجرد تعرض الطبقة شبه الموصلة للضوء تمتص طاقة مساوية على الأقل لنطاق حزمها مما يؤدي إلى إثارة الإلكترونات على سطح المحفز الضوئي فتنتقل نتيجةً لذلك من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ويتشكل الكترول (e^-) في حزمة التوصيل وفجوة موجبة (n^+) في حزمة التكافؤ. يتحد الكترول (e^-) مع الأوكسجين ويعطي أنيون مؤكسد قوي جداً (O_2^-) في حين أن الفجوة الموجبة (n^+) والماء سوف تولد جذر هيدروكسيل (OH^-) ونظراً لكون الناتجين غير مستقرين كيميائياً عندما يسقط المركب العضوي مثل الأوساخ والملوثات والكائنات الدقيقة على سطح المحفز الضوئي سوف يتحد مع (O_2^-) و (OH^-) ويتحول إلى ثاني أوكسيد الكربون (CO_2) وماء (H_2O) وتستمر هذه العملية طالما أن هناك ضوء مستمر [11,12].



الشكل (2) آلية التحفيز الضوئي لأوكسيد الزنك

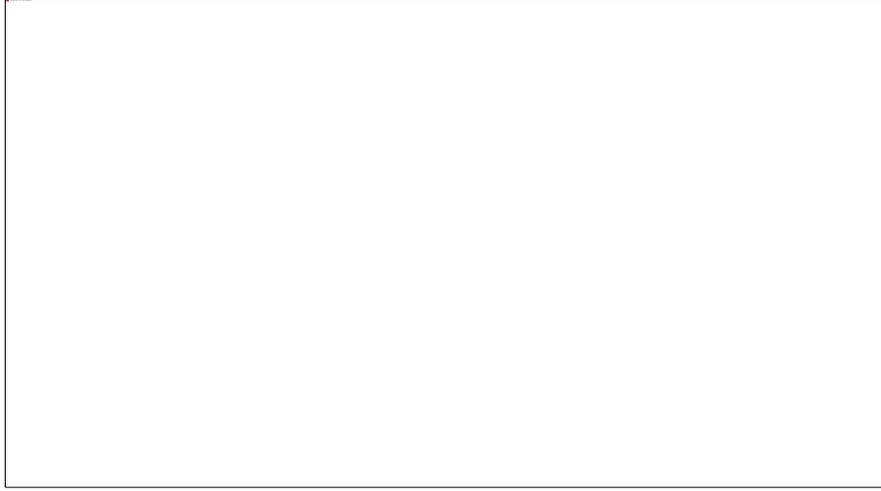
3-1 - مراحل وخطوات التحفيز الضوئي:

يحدث بداية امتزاز وتماس بين الجزيئات والعامل المحفز ووفق لقوة التجاذب والتنافر والمسافة بينهما قد تنشأ قوى فاندرفالس أو روابط كيميائية في حال وجود وسائط [2] وكما هو واضح من الشكل (3) تتلخص مراحل وخطوات التحفيز الضوئي [13] كمايلي:

1. إثارة المحفز ضوئياً.

2. نقل جزيئات الأوساخ إلى سطح الحفاز.

3. تفاعلات التحلل الضوئي.



الشكل (3) مراحل التحفيز الضوئي على النسيج الملوث

2- إشكالية البحث وهدفه:

1-2 - إشكالية البحث:

طرق إزالة بقع الأقمشة التقليدية تسبب تلف الأقمشة إضافة إلى كلفة مواد التنظيف المختلفة والهدر في المياه، لذا تم التفكير في تنظيف البقع باستخدام الأشعة فوق البنفسجية من خلال معالجة القماش بالمحفزات الضوئية.

2-2 هدف البحث:

يهدف هذا البحث معالجة أقمشة قطنية لإكسابها خاصية التنظيف الذاتي من خلال الاستفاد من المحفزات الضوئية المختلفة لتحقيق إزالة بقع الأقمشة. كما يهدف إلى تحديد المحفز الضوئي الأمثل والتركيز الأفضل لمعالجة قماش قطني سادة، ودراسة أثر التحفيز الضوئي على زوال بقع مختلفة.

3- أدوات البحث وطرائقه:

1-3- المواد:

تم استخدام قماش قطني 100% بتركيب نسيجي سادة 1/1 بوزن متر مربع (150 g/m^2) وعدد خيوط السداء 30 خيط/سم، وعدد خيوط الحدف 24 خيط/سم. أما المواد الكيميائية المستخدمة موضحة في الجدول (2).

الجدول (2) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الكيميائية المستخدمة.

الخاصية	PVA	أوكسيد التيتانيوم	أوكسيد الزنك	ماءات الصوديوم	ماء أكسجيني مثبت	الماء الأكسجيني
المظهر	مسحوق أبيض	لامسحوق صلب مسحوق أبيض	أزرق باهت، سائل شفاف، عديم اللون ذو لون أصفر في المحلول محمر			
رائحة له	رائحة له	ابيض، عديم الرائحة				
الصيغة	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$	TiO_2	ZnO	NaOH	H_2O_2	
الكثافة (غ/سم ³)	1.19_1.31	4.23	5.606	2.13	1.4	

(³)

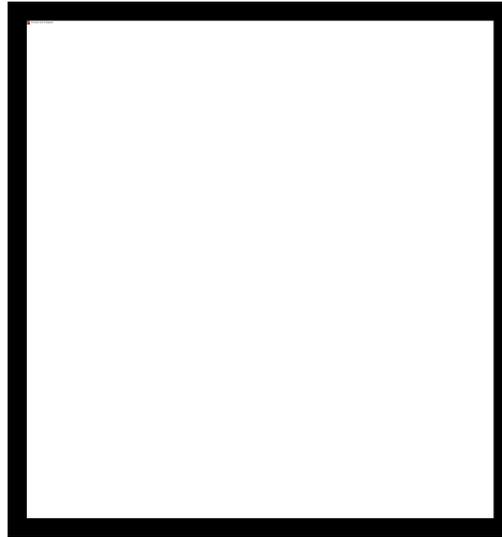
11-	318	1975	1843	200	نقطة الانصهار (م) ⁰
150.2	1388	2360	2972	228	درجة الغليان(م) ⁰
مع الماء	يمتزج الماء	الماء	الحموض المخففة	حمض الكبريت المركز	الماء المذيب

3-2- الأجهزة المستخدمة:

الأجهزة المستخدمة في العمل فهي :

3-2-1- حجرة التجفيف:

هذا الجهاز مقدم من شركة **SDL international** , انظر الشكل (4)

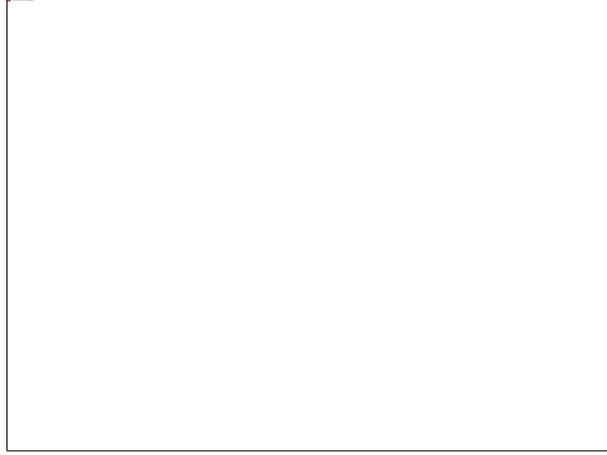


الشكل (4) حجرة التجفيف

يتيح هذا الجهاز إمكانية التحكم بدرجة الحرارة مع ضبط الزمن (ثانية , دقيقة , ساعة) حيث يمكن استخدامه في تجفيف العينات وتعتيقها في درجات حرارة مرتفعة وضمن فترات زمنية مضبوطة, ويمكن استخدام الجهاز لتخزين العينات القماشية .

3-2-2- جهاز السبيكتروفوتوميتر:

تم استخدام جهاز Color i-5 الشكل (5).



الشكل (5) يبين جهاز السبيكتروفوتوميتر

3-2-3- المقياس الرمادي لتقييم تغير اللون:

استخدم المقياس الرمادي (including Grey scale for Assessing Change in Colovr (half-steps) ISO 105-A02:1993

والذي هو عبارة عن مسطرة من وجهين تحوي تسعة أزواج من الرقائق الشكل (6), مدرجة من 1 إلى 5 وكذلك هناك نصف خطوة حيث أن 5 تدل على أنه لا يوجد اختلاف في اللون بينما 1 يدل على اختلاف كبير لذا كلما اتجه تقييم البقع نحو 1 دل على تفكك أكبر للبقع.

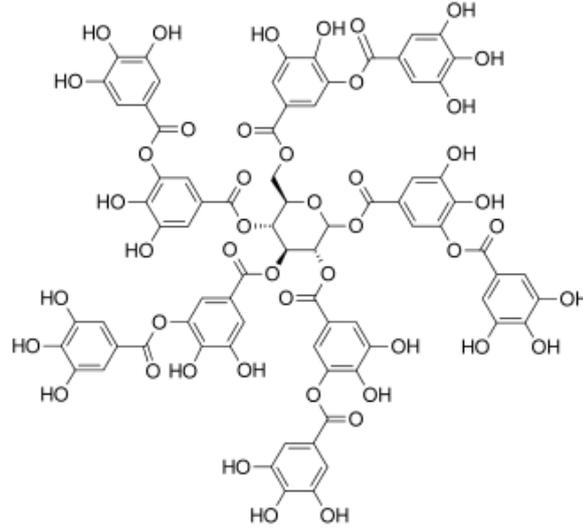


الشكل (6) المقياس الرمادي القياسي

3-3- البقع المستخدمة :

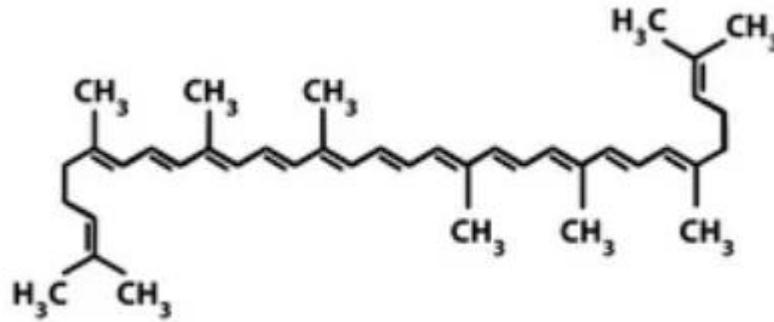
تم اختيار ثلاثة أنواع من البقع والتي تعتبر من المواد الملوثة شائعة الاستخدام من قبل شريحة كبيرة وذات تراكيب مختلفة فيما يخص المادة الملونة وهي : بقع القهوة وبقع رب البنذورة وبقع أزرق الميثيلين.

1. **القهوة** : مادة شائعة الاستخدام كمشروب منبه ويعتبر تركيب القهوة معقداً نوعاً ما إذ تحتوي حبوب البن على 10-13% بروتين و15% مواد سكرية وحوالي 10-13% دكستريانات والمادة الفعالة الكافيين والتانين. ويعود اللون البني لمحلول القهوة لسببين صبغة مادة التانين من جهة الشكل (7) وأكسدة المواد السكرية [14].



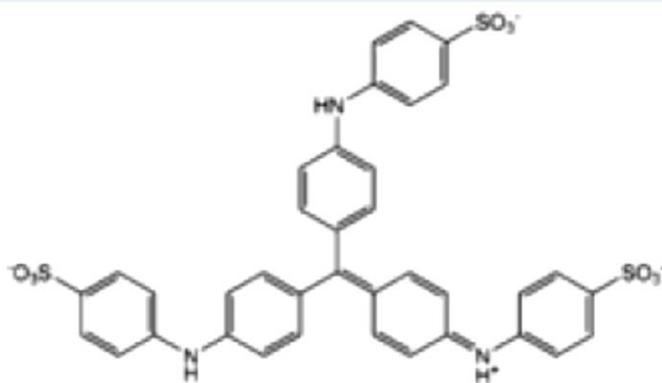
الشكل (7) الصيغة الكيميائية لمادة التانين

2. **رب البندورة** : مادة غذائية ذات قوام شبه سائل ويعود اللون الأحمر لرب البندورة إلى مادة الليكوبين [14] الشكل (8) وهو عبارة عن كاروتين أحمر وصيغته $C_{40}H_{56}$



الشكل (8) الصيغة الكيميائية لمادة الليكوبين

3. **أزرق الميثيلين** : عبارة عن مركب كيميائي شائع الاستخدام كصبغة قياسية يذوب بالماء والايثانول وصيغته: $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$ الشكل (9).



الشكل (9) الصيغة الكيميائية لأزرق الميثيلين

3-4-4 - تنفيذ التجارب :

بداية تم تجهيز أولي لقماش القطن الخام لانتزاع المواد الشمعية والنشوية والتي قد تؤثر في عملية المعالجة المطلوبة كذلك لزيادة ترطيب النسيج وذلك لإجراء قصر وتبييض لإزالة المواد الملونة بالمعالجة بحمام مكون من المواد المذكورة بالجدول (3) ووفق النسب المحددة .

الجدول (3) نسب المواد المستخدمة للتجهيز الأولي للخامة القطنية

نسبة الحوض	مئات الصوديوم (% من وزن العينة)	ماء أوكسيجيني (% من وزن العينة)	مثبت الماء الأوكسيجيني غ/ل
40:1	4	10	3

3-4-4-1: تجارب أكسيد الزنك المطبقة بتقنية الغمر والتجفيف والتعتيق :

في البداية تم تحضير محلول بوليميري 3% من بولي فينيل الكحول PVA وذلك بإضافة 3 غ من المسحوق إلى 97 مل ماء مقطر كمذيب وعند التسخين والتحرك عند الدرجة 60°C . حيث عولجت عينة قطن سادة بمحلول بوليميري فقط من دون إضافة مواد التحفيز الضوئي . وقبل كل تجربة يتم وزن العينة قبل المعالجة وبعد التحميل والعصر كذلك بعد التجفيف .
ونظراً لصعوبة ذوبان الأوكسيد قمنا بإضافته بشكله الصلب مباشرة إلى المحلول البوليميري وبكميات متزايدة تدريجياً في كل مرة (5, 10, 15) غ مع استمرار التحريك والتسخين لضمان تشتيت وانتشار متجانس للأوكسيد ضمن المحلول البوليميري، غمرت عينات القطن كل على حدى بالمحاليل الثلاثة السابقة ولمدة عشر دقائق وبعد الغمر تم تمريرها على عصابات الفولار المخبري، ومن ثم تسجيل الوزن، ثم التجفيف عند الدرجة 100°C، والتعتيق عند الدرجة 120 م° لمدة دقيقتين باستخدام حجرة التجفيف.

حددت نسبة التحميل الرطب للمزيج على العينة وفق المعادلة (1) :

$$p\% = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \cdot 100 \quad (1)$$

و النسبة الوزنية للأوكسيد في بعض العينات وفق المعادلة (2)

$$\% O_2 = \frac{O_1 \cdot P\%}{100} \quad (2)$$

حيث : p% : نسبة التحميل الرطب للعينات بمزيج المحلول

W_2 : وزن عينة القماش بعد الغمر والعصر

W_1 : وزن عينة غير القماش الجافة قبل الغمر

O_1 : نسبة الأوكسيد في المحلول

O_2 : نسبة الأوكسيد المضافة للعينة

الجدول (4) نسب التحميل لعينات القطن مع أوكسيد الزنك بطريقة الغمر

رقم العينة	نسبة ZnO في المحلول %	درجة التجفيف $^{\circ}(م)$	درجة التعتيق %p	%O ₂
14	5	100	322.6	16.13
16	10	100	454	45.4
18	15	100	434	65.1

3-4-2 : المعالجة باستخدام أوكسيد التيتانيوم وبطريقة الغمر والعصر والتجفيف :

اتبعت الخطوات السابقة نفسها بتجهيز عينات القطن ومن ثم تحضير محلول بوليميري من بولي فينيل الكحول وبنفس النسب واستخدمت إضافات متتالية من أوكسيد التيتانيوم كمادة محفزة ضوئياً مباشرة إلى المحلول مع تحريك وتسخين مستمر ومن ثم غمر العينات وعصرها، ثم تجفيف وتعتيق بنفس شروط التجربة السابقة .

الجدول (5) نسب المواد والتحميل لعينات القطن بأوكسيد التيتانيوم بطريقة الغمر

رقم العينة	نسبة TiO ₂ في المحلول %	درجة التجفيف $^{\circ}(م)$	درجة التعتيق %p	%O ₂
4	5	100	98.6	4.93
6	10	100	152	15.2
8	15	100	174	26.1

3-5- طريقة اختبار وتقييم فعالية التنظيف الذاتي للأقمشة :

أجريت عملية التبقيع على وجه واحد للعينة ولكل عينة بقعتين من كل نوع من المواد الملوثة وبنفس الكمية ثم نترك البقعة حتى تجف بجو الغرفة بحيث يتوقف انتشارها وتثبت حوافها وتأخذ شكل نهائي بالتمدد ثم أجريت عملية مسح ضوئي بالماسح الضوئي بدقة 1200 ديسي بكسل لجميع العينات. ثم عرضت العينات للشمس لملاحظة أثر التحفيز بحيث تغطي من كل عينة بقعة واحدة من كل نوع من البقع الثلاث بسطح كتييم أسود يمنع مرور ضوء الشمس وتترك بقعة ثانية معرضة للشمس ولمدة

زمنية محددة ويجري بعدها مسح ضوئي للعينات بالتوالي بعد فترات زمنية متتالية لملاحظة التغيرات للون البقع، وتكرر العملية لكل العينات بنفس ظروف التعرض للضوء وكذلك زمن التعرض وشروط المسح الضوئي .

المتغيرات التي تم دراستها : دراسة تأثير نوع المحفز الضوئي سواء أكسيد الزنك أو التيتانيوم، كذلك تأثير نسبة المحفز بالإضافة لنوع البقع , كما تم دراسة زمن التعرض وتأثيره على لون البقع.

تم استخدام المقياس الرمادي لتقييم تغير اللون لتقييم فعالية التنظيف الذاتي للعينات المعالجة. في هذا الصدد يشير (من 1 إلى 5) إلى الحد الأقصى والحد الأدنى من تحطم البقع على التوالي.

كما تم استخدام برنامج (Image J) لقياس الإحداثيات اللونية للبقع خلال فترات التعرض المتتالية إذ يوجد لكل صورة إحداثيات لونية ثلاثة هي الأحمر والأزرق والأخضر وفق نظام RGB، وبحسب عمق اللون تظهر قيم هذه الإحداثيات بتدرجات تتراوح بين (0-255) حيث يشير الرقم 255 للون الأبيض أي تكون قيم كل من إحداثيات اللون الأحمر والأخضر والأزرق 255، بينما الرقم 0 للون الأسود أي تكون قيم كل من إحداثيات اللون الأحمر والأخضر والأزرق 0، وتتراوح التدرجات اللونية فيما بينهما وبالتالي كلما اقترب الرقم من 255 دلالة على اللون الفاتح بينما الاقتراب من الرقم 0 دلالة على لون غامق للبقعة.

وتم حساب تغير هذه الإحداثيات باستخدام برنامج Excel بالمعادلة (3) :

$$\Delta RGB = [(R_2 - R_1)^2 + (B_2 - B_1)^2 + (G_2 - G_1)^2]^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

حيث:

ΔRGB : الفروقات اللونية في النظام اللوني RGB.

R1, G1, B1 و R2, G2, B2 هي إحداثيات لونية للعينات بعد وقبل الإضاءة الضوئية على

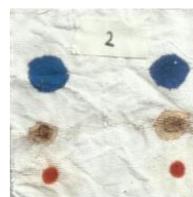
التوالي [15].

4- النتائج والمناقشة :

تمت مقارنة فعالية المواد المستخدمة كمحفزات وعند تراكيز مختلفة والمطبقة على عينة القطن وكانت الطريقة الأولى المعتمدة في تقييم فعالية التنظيف الذاتي من خلال العين البشرية وملاحظتها للتغيرات اللونية للبقع بعد فترات زمنية مختلفة، يمثل العمود اليميني من البقع لجميع العينات بقع معرضة للشمس بينما العمود اليساري بقع غير معرضة للشمس.

الجدول (6) صور العينات المعالجة بثنائي أكسيد التيتانيوم بعد تعريضها للشمس

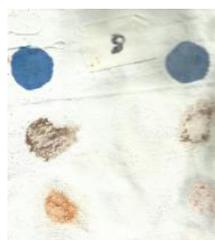
العينة	بعد 4 ساعات	بعد 8 ساعات	بعد 16 ساعة
معرض للشمس	معرض للشمس	معرض للشمس	معرض للشمس
غير معرض للشمس	غير معرض للشمس	غير معرض للشمس	غير معرض للشمس



عينة معالجة
بالمحلول
البوليميري فقط

عينة معالجة
ب 5% TiO_2

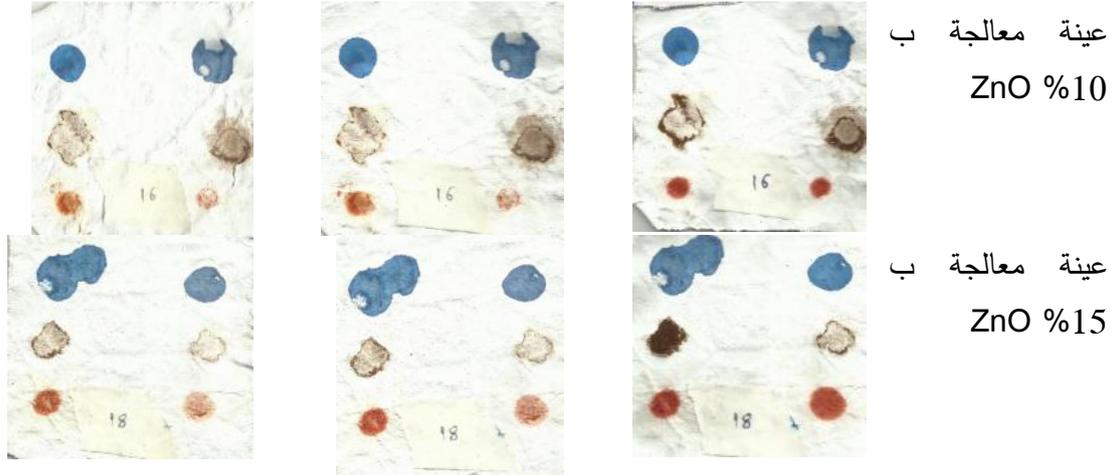
عينة معالجة
ب 10% TiO
2



عينة معالجة
ب 15% TiO
2

الجدول (7) صور العينات المعالجة بأوكسيد الزنك بعد تعريضها للشمس

العينة	بعد 4 ساعات	بعد 8 ساعات	بعد 16 ساعة
عينة معالجة بالمحلول البوليميري فقط	معرض للشمس	غير معرض للشمس	غير معرض للشمس
	غير معرض للشمس	معرض للشمس	معرض للشمس
عينة معالجة ب 5% ZnO	معرض للشمس	غير معرض للشمس	غير معرض للشمس
	غير معرض للشمس	معرض للشمس	معرض للشمس



على الرغم من أن الصور المبينة في الجدولين (6 و 7) توضح اختلافات بسيطة في لون البقع على مختلف العينات القطنية ومن خلال مقارنتها بعد 4 ساعات شمس ثم 8 ساعات شمس وأخيراً 16 ساعة تبدو التغيرات بالعين بسيطة وإن كانت في بعضها مرضية حيث تبدو بعضها قد تراجعت وخاصة بقع الكتشب كذلك القهوة بينما أزرق الميثيلين لا يظهر فارق كبير بتأثير الشمس، كما يظهر التحسن الأفضل لتراجع البقع بعد التعرض الأطول للشمس لمدة 16 ساعة مقارنة بالعينات قبل التعرض أو بعد التعرض لأربع ساعات فقط ، إلا أن تحديد تأثير نوع المحفز وأيهما الأفضل كذلك تأثير تركيز المحفز يصعب تحديده بدقة لذلك لجأنا لطريقة ثانية في التقييم باستخدام المقياس الرمادي.

4-1- تقييم فاعلية إزالة التنظيف الذاتي باستخدام المقياس الرمادي:

يتألف المقياس الرمادي من خمسة أشفاع مرجعية من الشرائح أو الأقمشة الرمادية بحيث يكون هناك فارق مرئي محدد في اللون الرمادي بين كل زوج من الأزواج الخمسة ، ويطابق كل فارق درجة ثابتية محددة، فدرجة الثابتية 5 تتمثل على المقياس بشريحتين متماثلتين لونهما ذات الرمادي أي أن الفارق بين لونهما يساوي الصفر، أما درجات الثابتية (1-4) فيتم تمثيلها بشريحة مرجعية من اللون والنوع المستعمل لدرجة الثابتية 5 مقرونة بشريحة أفتح لوناً ، ويتغير الفارق المرئي في لون هذه الشرائح وفق خطوات متوالية هندسية.

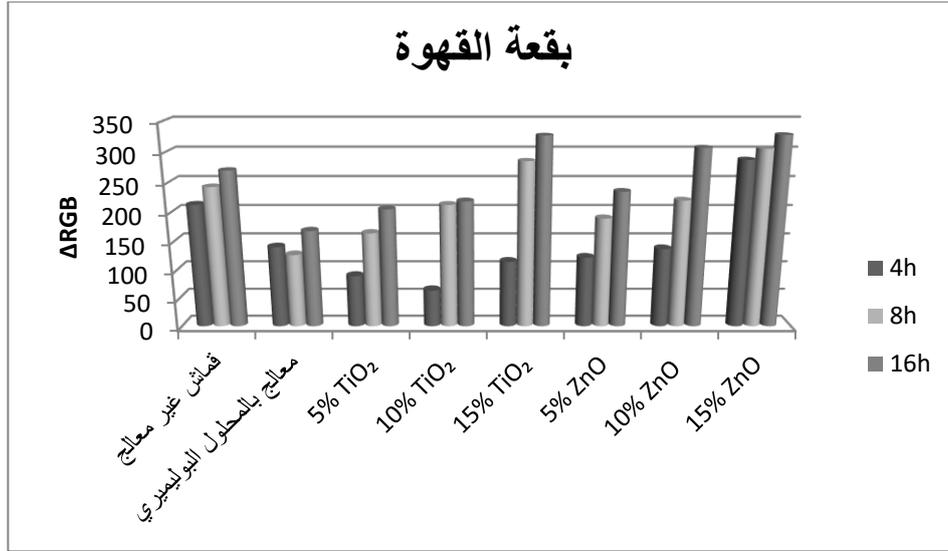
يقارن الفارق المرئي في اللون بين العينتين المختبرة والأصلية بالفارق المعادل في أشفاع الشرائح في المقياس الرمادي، وتعطى درجة التقييم من رقم شفع الشرائح المعادل للفارق اللوني بينهما، فإذا وقع الفارق بين درجتين دون ان يعادل أيًا منهما تعطى للعينة درجة تقييم متوسطة مثل 3-4 أو 4-3 وتكون هاتان الدرجتان متساويتين.

الجدول (8) تقييم إزالة البقع باستخدام المقياس الرمادي للعينات المعرضة ل 16 ساعة شمس

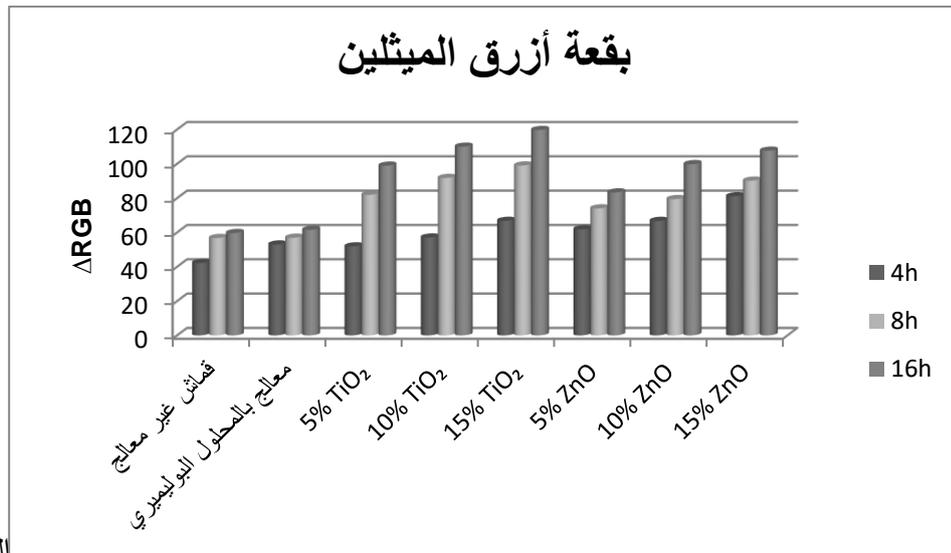
العينة	القهوة	أزرق الميثيلين	رب البندورة
عينة غير معالجة	3	4/3	4/3
عينة معالجة بالمحلول البوليميري فقط	4/3	4	3
عينة معالجة ب 5% من TiO_2	3	3	3/2
عينة معالجة ب 10% من TiO_2	2	2	2
عينة معالجة ب 15% من TiO_2	2/1	2	2/1
عينة معالجة ب 5% من ZnO	4	3	3
عينة معالجة ب 10% من ZnO	3	2/3	2
عينة معالجة ب 15% من ZnO	2	2	2/1

يلاحظ من الجدول السابق زيادة فاعلية تفكك البقع مع زيادة تركيز الأكاسيد مقارنة بالعينات غير المعالجة أو المعالجة بالبوليمير فقط، إضافة إلى أن بقع رب البندورة هي الأفضل إزالة من بقع القهوة وأزرق الميثيلين .

4-2- تقييم فعالية التنظيف الذاتي من خلال تغيرات الإحداثيات اللونية RGB :



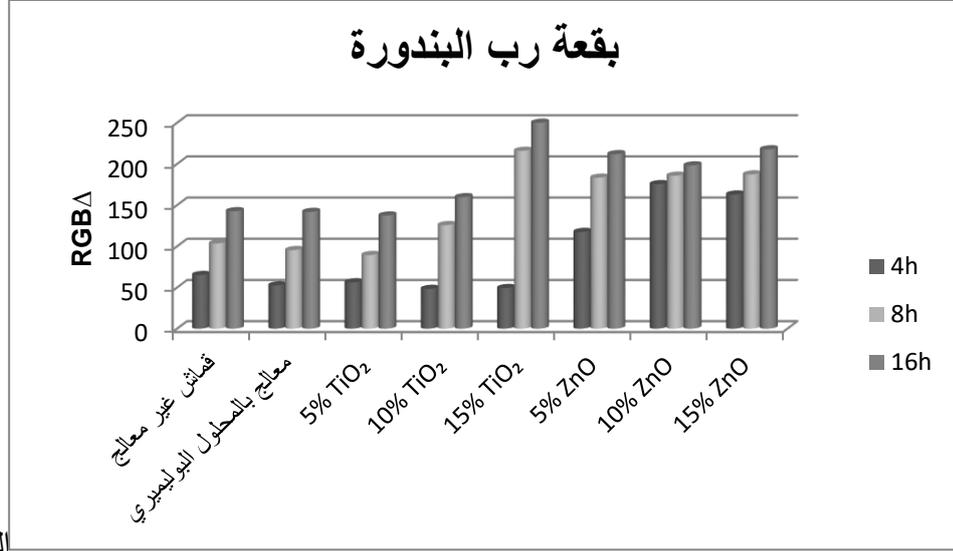
الشكل (10) تغيرات الاحداثيات اللونية لعينات القطن الملوثة بالقهوة بعد تعريضها لفترات مختلفة لوحظ من الشكل (10) بأن هناك زيادة ملحوظة بقيم الفروقات اللونية ΔRGB لبقع القهوة عند المعالجة بأوكسيد الزنك وأوكسيد التيتانيوم على القطن, كما يبدو بأن زيادة تركيز كل من أوكسيد الزنك وأوكسيد التيتانيوم على العينات الملوثة بالقهوة أعطى تراجع ملحوظ للبقعة عند استخدام نسبة 15% , ومن جهة ثانية زيادة ساعات التعرض الأكثر تعطي تحسن أفضل حيث أن ساعات التعرض الأطول تعزز دور عملية التحفيز الضوئي وبدا ذلك بالنسبة لجميع التراكيز ومختلف العينات , كما يبدو بأن القطن المعالج بالبوليمير فقط لم يظهر عليه تغيير ملحوظ مع زيادة ساعات التعرض مما يظهر بأنه لا يوجد دور يذكر للبوليمير في التحفيز الضوئي .



الشكل (11)

تغيرات الاحداثيات اللونية لعينات القطن الملوثة بأزرق الميثيلين بعد تعريضها لفترات مختلفة يبين الشكل (11) بأن هناك فعالية لاستخدام كل من أوكسيد الزنك والتيتانيوم في عملية التحفيز الضوئي على العينات القطنية الملوثة بأزرق الميثيلين وتختلف هذه الفعالية باختلاف التركيز وساعات

التعرض , حيث أن التعرض لأربع ساعات فقط لم يعطي فرقاً ملحوظاً بينما التعرض لمدة 8 ساعات ثم 16 ساعة أدى لتراجع لون البقع وبدا ذلك واضحاً من خلال قيم الفروقات اللونية وخاصة عند التركيز الأكبر للأوكسيد, كذلك لوحظ أن استخدام البولييمير وحده ليس له دور يلحظ في تراجع بقع أزرق الميثيلين .



الشكل (12)

تغيرات الاحداثيات اللونية لعينات القطن الملوثة ببقعة رب البندورة بعد تعريضها لفترات مختلفة إن النتائج الموضحة في الشكل (12) تتوافق مع نتائج الأشكال السابقة من حيث زيادة فعالية كل من أوكسيد التيتانيوم وأوكسيد الزنك على العينات القطنية الملطخة برب البندورة عند زيادة تراكيز الأوكسيد كذلك تزداد الفعالية مع زيادة ساعات التعرض حيث يتيح التعرض الأطول لأشعة الشمس إلى استمرار عملية التحفز الضوئي مما يسبب تراجع لون وعمق البقع ولذلك تبدو الفروقات اللونية بقيم أكبر . ويمكن القول بشكل عام إن هناك تراجع بعمق لون البقع عند استخدام كل من أوكسيد الزنك وأوكسيد التيتانيوم وباختلاف أنواع البقع الثلاث , ولكن تعود درجات الاختلاف عند استخدام الشروط نفسها من التراكيز وساعات التعرض إلى اختلاف طبيعة ارتباط البقع مع الخامات النسيجية من جهة كذلك اختلاف طبيعة الارتباط بين مزيج الأوكسيد والبوليمير وما بين الخامة النسيجية حيث هناك احتماليات عديدة ومتنوعة تفرضها طبيعة الروابط والزرر الوظيفية الموجودة في الخامات النسيجية كذلك المركبات المسؤولة عن لون البقع لكل مركب .ولكن بالعموم هناك تراجع لعمق اللون بكل الحالات ما بين العينة المعرضة للشمس والعينة غير المعرضة لشمس يفسره حدوث تحفيز ضوئي تسببه الأشعة UV التي تحمل طاقة تثير الأوكسيد مسببة تفكيك المركب الأساسي في البقع وانطلاق مركبات ثانوية ناتجة عن التفاعل سواء الماء أو ثاني أوكسيد الكربون مما يسبب تراجع البقعة, والاختلاف ما بين فعالية الأوكسيدين يفسره اختلاف قيم فجوة النطاق لكل منهما وإن كانتا متقاربتين , وقد يكون لزيادة التعرض لمدة أطول من المدة المختبرة دور في زوالها نهائياً كذلك استخدام تراكيز أكبر أو طرق معالجة تحدث ثباتية أكبر للأوكاسيد على النسيج مما يعزز من فعاليتها عند الإثارة الضوئية.

4-3- تقييم فاعلية التنظيف الذاتي باستخدام جهاز السيكتروفوتومتر:

ينقسم الضوء الساقط على الخامات النسيجية من حيث سلوكه إلى ثلاثة أقسام، فهو إما ينعكس عن سطح النسيج، أو يمتص أو ينفذ من خلال النسيج . وباستخدام جهاز السيكتروفوتومتر يمكن قياس كل من الضوء المنعكس (R)، الممتص (abs) ، النفاذ (T) بالإضافة إلى النسبة (K/S) التي تتناسب مع قوة اللون. قيست هذه البارامترات للعينات المختبرة في هذا البحث في المجال المرئي (360-750 nm) لكن تم التركيز على القيم المقاسة عند طول الموجة ($\lambda_{max}=420 \text{ nm}$) وهو طول موجة الامتصاص الأعظمي بالنسبة لمعظم العينات الملوثة بأزرق الميثيلين في هذا البحث .
 علماً أن قيمة (K/S) تعبر عن عمق اللون وتحسب من معادلة كوبلكا مونك [6] :

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

الجدول (9) يوضح قيم عمق اللون K/S للعينات الملوثة بأزرق الميثيلين

رقم العينة	وصف العينة	K/S
1	العينة غير المعالجة	3.420
2	العينة معالجة بالبوليمير فقط	2.115
4	عينة معالجة ب 5% من TiO_2	0.979
6	عينة معالجة ب 10% من TiO_2	0.510
8	عينة معالجة ب 15% من TiO_2	0.493
14	عينة معالجة ب 5% من ZnO	1.092
16	عينة معالجة ب 10% من ZnO	0.661
18	عينة معالجة ب 15% من ZnO	0.648

يلاحظ من الجدول السابق تناقص عمق اللون لبقعة أزرق الميثيلين مع زيادة نسبة تركيز الأوكسيد ولكنها أكبر باستخدام النسبة الأعلى من ثنائي أوكسيد التيتانيوم مقارنة بأوكسيد الزنك.

5 . الاستنتاجات :

يمكن الحصول على أقمشة قطنية ذاتية التنظيف باستخدام خاصية التحفيز الضوئي عند استخدام محفزات ضوئية من أكسيد التيتانيوم أو أكسيد الزنك وبتراكيز مختلفة كما نحصل على فعالية أكبر عند زيادة النسب الوزنية للأكاسيد المستخدمة كما أن فعالية التحفيز الضوئي تزداد مع زيادة مدة التعرض للشمس مما يعطي أثراً ملحوظاً لزوال البقع المختلفة من المواد الملوثة سواء رب البندورة أو القهوة أو أزرق الميثيلين وخاصة بقع رب البندورة أبدت استجابة أكبر.

ويمكن القول بشكل عام إن هناك تراجع بعمق لون البقع عند استخدام كل من أكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم وباختلاف أنواع البقع الثلاث ولكن تعود درجات الاختلاف عند استخدام الشروط نفسها من التراكيز وساعات التعرض إلى اختلاف طبيعة ارتباط البقع مع النسيج من جهة , و باختلاف طبيعة الارتباط بين مزيج الأوكسيد والبوليمير وما بين الخامة النسيجية, حيث توجد احتماليات عديدة ومتنوعة تفرضها طبيعة الروابط والزمرة الوظيفية الموجودة في الخامات النسيجية كذلك الزمر الكرموفورجية المسؤولة عن لون البقع لكل مركب, ولكن بالعموم هناك تراجع لعمق اللون بكل الحالات ما بين العينة المعرضة للشمس والعينة غير المعرضة لشمس يفسره حدوث تحفيز ضوئي تسببه الأشعة UV التي تحمل طاقة تثير الأوكسيد مسببة تفكيك المركب الأساسي للبقع, والاختلاف ما بين فعالية الأكسيدين يفسره اختلاف قيم فجوة النطاق لكل منهما وإن كانتا متقاربتين , وقد يكون لزيادة التعرض لمدة أطول من المدة المختبرة دور في زوالها نهائياً كذلك استخدام تراكيز أكبر أو طرق معالجة تحدث ثباتية أكبر للأكاسيد على النسيج مما يعزز من فعاليتها عند الإثارة الضوئية.

6. المقترحات:

- 1- استخدام الأكاسيد النانوية لزيادة فاعلية عملية التحفز الضوئي
- 2- استخدام طرق معالجة أخرى مثل المعالجة بالبلازما وطريقة السول جل لتطبيق المحفز الضوئي على النسيج
- 3- استخدام مصادر أشعة فوق بنفسجية صناعية.

المراجع العلمية:

1. Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, **95**, 735-758.
- 2- Daoua, W.A.(2013) Self-Cleaning Materials and Surfaces, A nanotechnology Approach. John Wiley & Sons, Ltd
- 3-Peter Forbes . Self-cleaning materials , 2008 Scientific American , INC.
4. Bazine ,A , Ferah ,M.S (2017) . Elaboration par sol-gel et caracterisation d'oxyde metallique aux propres photocatalytiques (Doctoral dissertation , Universite Freres Mentouri Constantne).
- 5.Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A. (2005) TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 8269-8285.
- 6- Prathapan Ragesh,a V. Anand Ganesh,b Shantikumar V. Naira and A. Sreekumaran Nair*a , A review on self-cleaning and multifunctional Materials . Article in Journal of materials chemistry A · AUGUST 2014 .
7. Fujishima, A. and Zhang, X. (2006) Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C.R. Chim.*, **9**, 750-760.
8. Penwisa Pisitsak , Arnon Samootsoot and Nassarin Chokpanich . Investigation of the Self -cleaning properties of cotton fabrics finished with nano- TiO₂ and nano -TiO₂ mixed with fumed silica . *KKU Res.J.*2013; **18**(2):200-211 .<http://resjournal.kku.ac.th>
9. Y.W.H.Wong , C.W.M. Yuen , M.Y.S.Leung , S.K.A.Ku, and H.L.I.Lam . Selected applications of nanotechnology in textiles .*Autex Research Journal* , Vol.6, No 1 , March 2006 AUTEX.
- 10 . D K Maharani , M M S Basukiwardoyo , S T Alawiyah ,Rusmini. The Study of Self-Cleaning Properties of TiO₂ Coated on Cotton Fabrics, *Advances in Computer Science Research*, volume 95, Copyright © 2019, the Authors. Published by Atlantis Press SARL.
- 11 . Anja Verbič, Zinc Oxide for Functional Textile

Coatings:Recent Advances–2019,MDPI journal , Slovenia.

- 12 . Munira Ashraf. (2012). Development of multi self – cleaning PET Fabric by growth of ZnO nanorods. Valemciennes: LILLE 1 University.
13. M. A. Ramadan, W. M. Raslan, E. M. El-Khatib, A. Hebeish (2012) . Rendering of Cellulose Acetate Fabrics Self–Cleaning through Treatment with TiO₂ Nano Particles . *Materials Sciences and Applications*, 2012, 3, 872–879.
14. Golon A, Kuhnert N. Unraveling the chemical composition of caramel. J Agric Food Chem. 2012;60(12): 3266–74.
15. Montazer,M . Harifi , T. (2018) . Nanofinishing of Textile Materials . The Textile Institute and Woodhead Publishing .
16. Montazer,M . Lessan F , and Moghadam M.B (2013). Nano–TiO₂/malei acid/ triethanol amine/ sodium hypophosphite colloid on cotton to produce rosslinking and self–cleaning properties. Journal of Textile Institute.

