

## تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجُملة الأكسيد المختلط $Al_2O_3/CdO$ المُحضّر بالطريقة الهدروحرارية

\* سلمى القاضي ،\*\* د. حسام الدين قواص،\*\* د. عقل رومية.

### الملخص

تم تحضير الأكسيد المختلط  $Al_2O_3/CdO$  بنسبة مولية ( $Al_2O_3/CdO(1:0.25)$  ، وبالطريقة الهدروحرارية عند درجة الحرارة ( $100^\circ C/7hrs$ )، حيث جرى تقييم تأثير إضافة العامل الموجه سينثيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) بثلاث نسب مولية ( $0.1, 0.25, 0.5 mol$ )، وقد أعطيت العينات الرمز  $HC_xAl_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$  حيث يشير X إلى النسبة المولية للعامل الموجه (CTAB). أظهرت النتائج ارتفاع قيمة الحموضة السطحية الكلية من  $0.14$  ( $0.30 mmol/g$ ) عند أعلى نسبة للعامل الموجه في العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$ . ثم حملت هذه العينة بأيونات الكبريتات ( $4, 7, 10 \%wt$ )، وأعطيت العينات الرمز  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}-S(y\%)$  حيث  $y$  تمثل نسبة الكبريتات المحملة. ارتفعت الحموضة إلى ( $0.66 mmol/g$ ) عند النسبة ( $4\%$ ) وبلغت قيمة عظمى ( $0.87 mmol/g$ ) عند النسبة ( $7\%$ ) ، قبل أن تنخفض عند النسبة ( $10\%$ ).

الكلمات المفتاحية: الأكسيد المختلط  $CdO-Al_2O_3$  ، حموضة، TPD ، CTAB.

\*طالبة دكتوراه في كلية العلوم-قسم الكيمياء -جامعة اللاذقية-سورية :

Email: [salmaalqadi7@gmail.com](mailto:salmaalqadi7@gmail.com)

\*\*أ.د. -أستاذ-كلية العلوم- قسم الكيمياء- جامعة اللاذقية - اللاذقية- سورية

## Effect of CTAB Ratio and Sulfate Loading on the Acidic Properties of Hydrothermally Prepared $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ Mixed Oxides

\*Salma AlQadi ,\*\*Dr. Husam Al-dien Kawass,\*\*Dr. Akel Roumie.

### Abstract

Mixed oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$  with a molar ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$  (1:0.25) was prepared by the hydrothermal method at 100 °C for 7 h. The effect of adding the structure-directing agent cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was evaluated at three molar ratios (0.1, 0.25, and 0.5 mol). The samples were denoted as HCX $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ (1:0.25)100, where X represents the CTAB molar ratio. The results revealed an increase in total surface acidity from 0.14 to 0.30 mmol/g at the highest CTAB loading in sample HC0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ (1:0.25)100. This optimized sample was subsequently impregnated with sulfate ions at different loadings (4, 7, and 10 wt%), denoted as HC0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ (1:0.25)100-S(y%), where y represents the sulfate content. The surface acidity increased to (0.66 mmol/g) at (4%), reached a maximum of (0.87 mmol/g) at (7%), and then decreased at (10%) loading.

**Key words:** CdO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  System, Acidity, Tpd, CTAB.

---

\* PhD student at chemical department, faculty of science, Latakia University, Syria

\*\* Professor at chemical department , faculty of science, Latakia University,Syria. Department of Environmental Chemistry - Lattakia University -Syria.

## 1. مقدمة:

تلعب المواد المسامية دوراً حيوياً في التطبيقات الحديثة نظراً لخصائصها الفريدة، حيث تعتمد فعالية هذه المواد على عوامل متعددة تشمل التركيب الكيميائي، درجة حرارة التكليل، زمن التكليل، pH وسط الترسيب، وطريقة التحضير [1-7]. كما تلعب الشوائب والعيوب البلورية دوراً محورياً في تغيير الخصائص الكهربائية والبصرية لهذه المواد، مما يبرز أهمية التحكم الدقيق في عمليات التحضير لضمان الجودة المطلوبة.

شكل اكتشاف مواد مسامية ذات ترتيب منتظم ومساحة سطح نوعي عالية مكونة من مواد السيليكات المسامية اللاعضوية، خطوة محورية في هذا المجال، حيث طورت مواد سيليكاتية مسامية منتظمة ذات مساحة سطحية تصل إلى مئات الأمتار المربعة/غرام، وأبعاد مسامية منتظمة وذلك باستخدام المواد الفعالة سطحياً موجبة الشحنة كعامل موجه، وتمتاز هذه المواد بقدرتها على إدخال وظائف سطحية محددة وتحقيق ضبط دقيق لأبعاد المسام، مما جعلها ذات استخدام واسع في مجالات التحفيز بفضل خصائصها التركيبية المتميزة [8-10].

تستخدم المعادن الطبيعية على نطاق واسع عالمياً في عمليات معالجة المياه الصناعية وتنقية الملوثات العضوية وغير العضوية [11-14]، إلا أن فعاليتها غالباً ما تكون محدودة بسبب احتوائها على شوائب بنسب مرتفعة نتيجة ظروف تكوينها الطبيعي، مما يستلزم معالجتها أو تعديلها لتحسين كفاءتها في التطبيقات المختلفة.

اهتم الباحثون كثيراً بتشكيل جمل متعددة المكون نظراً لأهميتها وفعاليتها الحفزية، وتعتبر الأكاسيد المختلطة من أكثر هذه الجمل اهتماماً، حيث أظهرت حفازات الأكاسيد المختلطة فعالية وانتقائية عاليتين أكثر من الأكاسيد المكونة لها. تحضر الأكاسيد المختلطة بطرائق مختلفة منها المزج الميكانيكي لهلامات الهيدروكسيدات أو الترسيب المشترك أو المعالجة الهيدروحرارية [15-20].

اتجه كثير من الباحثين إلى تحسين الخصائص الفيزيائية والحمضية للمواد باستخدام معالجات مختلفة، أو باستخدام مواد فعالة سطحياً، كما تم استخراج مواد عالية الكفاءة ومسامية من مصادر

طبيعية مثل الطين والزيوليت، أو انطلاقاً من الألومينا والسيليكا، بهدف إنتاج مواد متقدمة ذات أداء محسّن [18, 21].

تؤدي الطريقة الهدروحرارية، خاصةً مع استخدام CTAB أو بولي إيثيلين غليكول كعوامل موجهة، إلى تحضير زيوليتات وأكاسيد مختلطة بنى ميزو مسامية ذات مساحات سطحية فائقة، وتوزع مسامي محسن، وتركيز أعلى من العيوب البلورية والمراكز الفعالة مقارنةً بالطرق التقليدية [22–24].

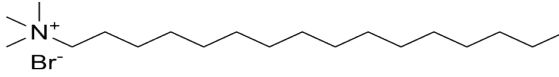
تُستخدم أكاسيد الألمنيوم والكادميوم في تطبيقات واسعة تشمل الحفز الكيميائي، والاختزال الكهروكيميائي لثاني أكسيد الكربون، وتحسين الخصائص البصرية والفيزيائية للمواد الزجاجية. وتتشترك هذه الأكاسيد في امتلاكها بنية بلورية مستقرة، ومساحة سطحية عالية، وإمكانية تعديلها بإضافات أو شوائب لزيادة النشاط التحفيزي وانتقائية التفاعل [25–27]. حيث تم تطوير وتحضير مواد ومحفزات قائمة على أكسيد الألمنيوم وأكسيد الكادميوم، منفردة أو في أنظمة متعددة المكونات، مع تعديلها بعناصر أو أيونات نشطة لتحسين الخصائص البنيوية والبصرية والحفزية. وتتشترك هذه الأكاسيد في امتلاكها بنية مستقرة ومساحة سطحية مناسبة وقابلية عالية للتعديل، مما يسهم في رفع الكفاءة والتحكم في النواتج في مختلف التطبيقات الصناعية والتحفيزية [28, 29].

تشير الدراسات الحديثة إلى أن استخدام عوامل موجهة مثل CTAB في تحضير الأكسيد المختلط  $Al_2O_3/CdO$  بطرائق مختلفة (كالترسيب المشترك أو الطريقة الهدروحرارية) يحسن الخصائص النسيجية مثل مساحة السطح النوعي أو البنية المسامية، كما يعدل الخصائص الحمضية للطور الناتج، مما يجعله واعداً في التطبيقات الحفزية [15–18].

#### سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB):

يُعد مركب سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد، المعروف اختصاراً بـ CTAB، أحد المواد الفعالة سطحياً ذات الشحنة الموجبة، صيغته الجزيئية  $C_{18}H_{37}BrN$ ، ويظهر الشكل 1 الصيغة الهيكلية. يتركب من كاتيون أمونيوم رباعي يحوي سلسلة ألكيلية طويلة مؤلفة من 16 ذرة كربون (السيتيل)، وثلاث مجموعات ميثيل مرتبطة بذرة نتروجين مركزية، إضافة إلى أنيون بروميد كمرافق، تتبع أهميته من فعاليته السطحية العالية، إذ يُعتبر من العوامل الخافضة للتوتر السطحي. هذه الخاصية تجعله قادراً على تنظيم وتوجيه نمو الجسيمات النانوية والتحكم في شكلها وحجمها،

خاصة في تحضير المواد النانوية مثل السيليكا المسامية وهيدروكسي أبانيت النانوي، حيث يلعب دوراً رئيسياً في تحديد البنية النهائية للمواد الناتجة [30–34].



الشكل 1 الصيغة الهيكلية لـ CTAB

## 2. أهمية البحث/ أهدافه وجديده:

تمتلك البنية الميزو مسامية أهمية كبيرة في العديد من المجالات لتمتعها بفعالية وانتقائية عاليتين في الكثير من التفاعلات الكيميائية الصناعية مثل التكسير والتكرير والهدرجة والأكسدة والبلمره... إلخ. لذلك انصب الاهتمام في تحضير جمل عدة من الأكاسيد المعدنية المختلطة عند شروط مختلفة حيث تلعب الحموضة دوراً أساسياً في تحفيز التفاعلات الحفزية السطحية [15].

تكم أهمية البحث في إغناء البنية النسيجية لجملة الأكسيد المختلط  $Al_2O_3/CdO$  التي تم تحضيرها بالطريقة الهدروحرارية في الدراسة [35]، وسيسهم هذا البحث في إلقاء الضوء من الناحية العلمية على دراسة تأثير تغير نسبة العامل الموجه على خصائص الحموضة السطحية عند تحضير جملة الأكسيد المختلط  $Al_2O_3/CdO$  بالطريقة الهدروحرارية عند درجة الحرارة 100 °C، ثم دراسة تأثير التحميل بالكبريتات على البنية المسامية لأهمية تأثير حموضة السطح على التفاعلات الحفزية.

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

### 3. طرائق البحث ومواده:

#### 1.3. الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- فرن تجفيف كهربائي (0 – 250°C) ماركة HERAEUS وبدقة  $\pm 2^\circ C$ .
- مرمدة تكليس (0-1200°C) ماركة (CARBOLITE) دقة تحكمه بدرجة الحرارة  $\pm 2^\circ C$ .
- سخان مع خلط مغناطيسي هولندي الصنع نوع R-LABINCO موديل L-34.
- خلط ميكانيكي انكليزي الصنع نوع GOLLEN KAMP.
- جهاز pH من النوع CYPHER SCAN.
- ميزان إلكتروني عالي الدقة من ماركة Shimadzu بدقة  $\pm 0.001$  غرام.
- أوتوكلاف: مفاعل مصنوع من الكروم مبطن بمادة التفلون سعة 100ml.
- جهاز تحليل حراري تفاضلي ووزني LABSYSTEM – DTA – TG فرنسي الصنع إنتاج شركة SETARM يعمل في المجال  $20-1000^\circ C$  وفي جو من الأرجون وباستخدام جفئات بلاتين Pt سعة 100ml.

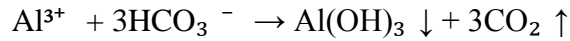
#### 2.3. المواد المستخدمة:

- كبريتات الألمنيوم المائية  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$  إنتاج BDH.
- كبريتات الكاديوم المائية  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  إنتاج MERCK.
- سيتيل ثلاثي ميتيل أمونيوم بروميد (CTAB)  $C_{12}H_{25}BrN$  (Qualikems,  $\geq 99\%$ ).
- بيكربونات الأمونيوم  $NH_4HCO_3$  عالي النقاوة إنتاج (Sigma Aldrich).
- تري إيثيل أمين  $C_6H_{15}N$  (ET<sub>3</sub>N) (Scharlau,  $\geq 99\%$ ).
- كبريتات الأمونيوم  $(NH_4)_2SO_4$  (Qualikems).
- ماء مقطر.

#### 3.3. التحضير:

تم تحضير عينات من جملة الأكسيد المختلط بنسبة مولية ثابتة  $Al_2O_3/CdO(1:0.25)$ ، حيث تم تحضير محاليل مشبعة بكميات مناسبة من كبريتات الألمنيوم وكبريتات الكاديوم وبعد

ترشيح المحلولين ومزجهما تمت إضافة العامل الموجه (CTAB) بنسب مولية مختلفة (0.1, 0.25, 0.5 mol)، بعد حلها بأقل كمية من الماء، ثم تمت إضافة العامل المرسب بيكربونات الأمونيوم بكمية مناسبة من محلول مشبع منه مع التحريك المستمر باستخدام قضيب زجاجي حتى المزج التام، وتشكل هلام من هيدروكسيد الألمنيوم وكربونات الكاديوم نتيجة للتفاعلات التالية:



ثُرك الهلام لمدة 24h ومن ثم وضعت العينات في أوتوكلاف مغلق الإحكام ومن ثم وضعهم في الفرن الكهربائي عند درجات حرارة 100°C لمدة 7 ساعات، ثم غُسل الراسب بكميات مناسبة من الماء المقطر حتى التخلص التام من أيونات  $\text{SO}_4^{2-}$ ، أعطيت العينات الرموز التالية:  $\text{HC}_x\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}(1:0.25)_{100}$  حيث X تشير إلى النسبة المولية للعامل الموجه، أُجريت عملية التكليل النهائي عند 425°C لمدة ساعتين لتحويل المركبات إلى أكاسيد وفق التفاعلات التالية:



#### تحميل أيونات الكبريتات:

أخذت العينة  $\text{HC}_{(0.5)}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}(1:0.25)_{100}$  بعد التكليل وتم تحميلها بأيونات الكبريتات بثلاث نسب مختلفة بطريقة النقع حيث كانت نسب الكبريتات المحملة (4, 7, 10) wt% وذلك بحل الكمية المناسبة من كبريتات الأمونيوم في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر ثم إضافة هذا المحلول إلى كمية معينة من العينة لتحقيق نسبة التحميل المطلوبة مع التحريك المستمر لمدة 24 ساعة ثم جففت بالهواء الطلق لمدة 24 ساعة أخرى ثم كلست عند الدرجة

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

425°C لمدة ساعتين ودعيت هذه العينات بـ  $(S(y\%))_{(0.5M)} Al_2O_3/CdO(1:0.25)$  حيث تشير y إلى نسبة الكبريتات المحملة.

### 4.3. توصيف العينات

أ. أنجز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) Thermal Differential Analysis (DTA) والوزني الحراري (TG) Thermal Gravimetry (TG) للعينات المعدلة بـ CTAB بنسب مختلفة باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA، وذلك في جو من الأرغون في المجال 20-900°C وبمعدل تسخين 10°/min حيث تم تحميل كمية دقيقة من كل عينة (عادةً 10-15 mg) في أوعية من البلاتين لكل تجربة. سجلت منحنيات DTA التحولات الماصة والناشرة للحرارة، بينما سجلت منحنيات TG التغيرات في الوزن المرتبطة بعمليات التحلل الحراري.

ب. حددت الخصائص الحمضية للعينات بطريقة المجر الحراري المبرمج TPD (Temperature Programmed Desorption) وذلك باستخدام ترائي ميثيل أمين TEA كأساس، حيث نعتت العينات بالأساس مدة 24 ساعة مع التحريك المستمر، بعد التشريب حددت المنحنيات التفاضلية الحرارية لعينات TPD وذلك لتحديد كمية المواقع الحمضية المتوسطة والمواقع الحمضية القوية، تم تعيين كمية الفاقد الوزني من خلال منحنيات TG ضمن المجال 50-650°C وبمعدل تسخين 10°/min.

تم تقدير توزع قوة المواقع الحمضية كما يأتي:

المواقع الحمضية المتوسطة: 290-450°C

المواقع الحمضية القوية: 450-610°C

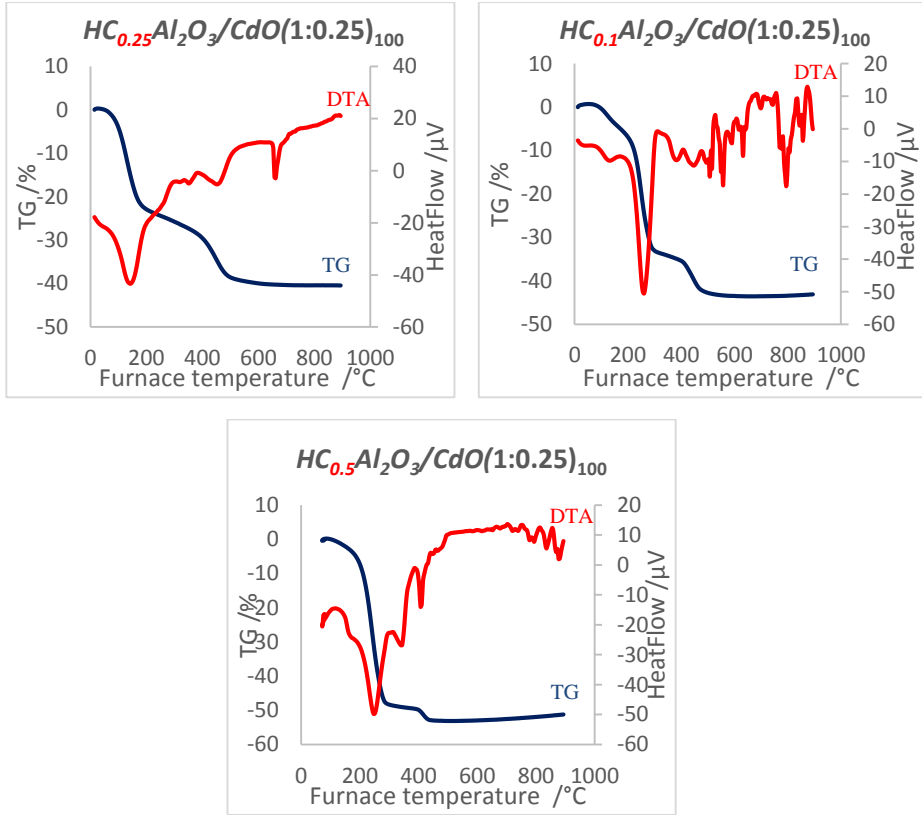
ملاحظة: لم يتم قياس المواقع الحمضية الضعيفة في هذه الدراسة بسبب مساهمتها الضئيلة.

## 4. النتائج والمناقشة:

## 1.4. تأثير CTAB على الاستقرار الحراري والخصائص الفيزيوكيميائية للعينات:

يبين الشكل (2) منحنيات TG-DTA للعينات المدروسة قبل التحميل بالكبريتات وغير

المكلسة:



## الشكل (2) يبين منحنيات TG-DTA للعينات المدروسة غير المكلسة

في الشكل (2)، تُظهر منحنيات DTA للعينات غير المحملة قبل التكليل ثلاث تأثيرات

حرارية رئيسية:

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

---

1.  $50-150^{\circ}C$ : فقدان كتلة طفيف (2.2-17.5%) نتيجة فقد الماء الممتز فيزيائياً.
  2.  $150-350^{\circ}C$ : فقدان كتلة أكبر (9.8-46.95%) نتيجة التحلل الحراري لبقايا بيكرونات الأمونيوم واحتراق CTAB.
  3.  $350-450^{\circ}C$ : فقدان نهائي محدود (4.0-11.3%) نتيجة فقد الماء الممتز كيميائياً وتحول الهيدروكسيدات إلى أكاسيد.
- بلغ إجمالي الفقدان (40.42-51.26%)، ما يوضح تأثير زيادة تركيز CTAB على بنية العينات.
- تُظهر العينات أيضاً تحولات طورية ضمن  $600-850^{\circ}C$ ، مصحوبة بقمم ناشرة للحرارة دون فقد إضافي للوزن، مما يعكس الاستقرار البنيوي والحراري للحفازات.
- في مايتي خصائص البنية النسيجية (تحليل BET) للعينات المحضرة في الدراسة السابقة [35].

## الجدول (1) خصائص البنية النسيجية للعينات المحضرة بالدراسة السابقة [35]:

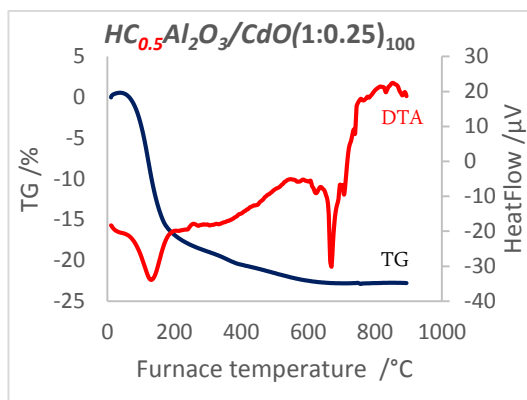
العينة	$S_{BET}$ g/m <sup>2</sup>	$V_o$ ml/g	$V_{meso}$ ml/g	$V_m$ ml/g	$\bar{r}$ (nm)	$E_o$ kJ/mol
1 $HC_{0.1}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$	322	0.091	0.121	0.080	1.9	12
2 $HC_{0.25}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$	288	0.107	0.242	0.104	2.4	13
3 $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$	289	0.105	0.335	0.104	3.1	15

تشير الزيادة التدريجية في كل من نصف قطر المسام (1.9-3.1 nm) ومساحة السطح (223-289 g/m<sup>2</sup>) من العينة 1 إلى 3 إلى دور CTAB في تطوير البنية المسامية، مما يجعل العينة رقم 3 الداعم الأمثل لتحميل الكبريتات.

يوضح الشكل (3) منحنى DTA للعينة المثلى  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$  بعد التكليل:

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجلمة الأكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$



الشكل (3) يبين منحنيات TG-DTA للعينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$

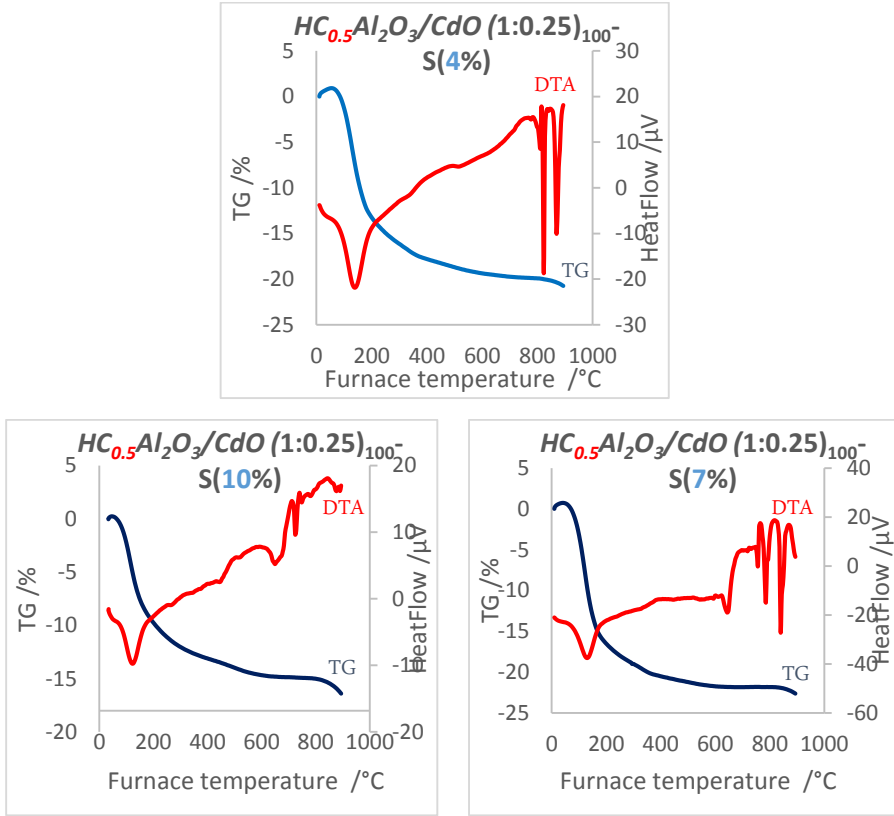
#### المكلسة

يُلاحظ من الشكل (3) اختفاء القمم في المجال ( $150-350^\circ C$ )، مما يؤكد الإزالة الكاملة لبقايا بيكربونات الأمونيوم والعامل الموجه CTAB. كما اختفت القمم الناتجة عن فقد الماء الممتز كيميائياً والتحول المصاحب للهيدروكسيديت المختلطة إلى بنى أكاسيد مختلطة في المجال ( $350-500^\circ C$ )، مما يدل على أن زمن التكليل ودرجة الحرارة ( $425^\circ C$ ) كانا كافيين لإجراء التحول المطلوب.

بينما بقي التحول الطوري المصاحب لثبات الفقد الوزني في المجال ( $600-850^\circ C$ ) ظاهراً في منحنيات TG-DTA للعينات المكلسة، نظراً لأن التكليل تم عند درجة حرارة أقل من درجة هذا التحول.

تتوافق هذه النتائج مع بيانات BET السابقة المبينة بالجدول (1)، حيث أظهرت العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$  أعلى مساحة سطحية وحجم مسام، وهو ما يفسر الاستقرار الحراري الملاحظ بعد إزالة المواد العضوية، ويؤكد تكوين شبكة مسامية منظمة ومستقرة بعد التكليل.

2.4. تأثير التحميل بالكبريتات على العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$  بعد التكلّيس:   
 يبين الشكل (4) منحنيات TG-DTA للعينة المكلسة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}$  المحملة بالكبريتات بنسب مختلفة :



الشكل (4) يبين منحنيات TG-DTA للعينات المحملة بالكبريتات المكلسة

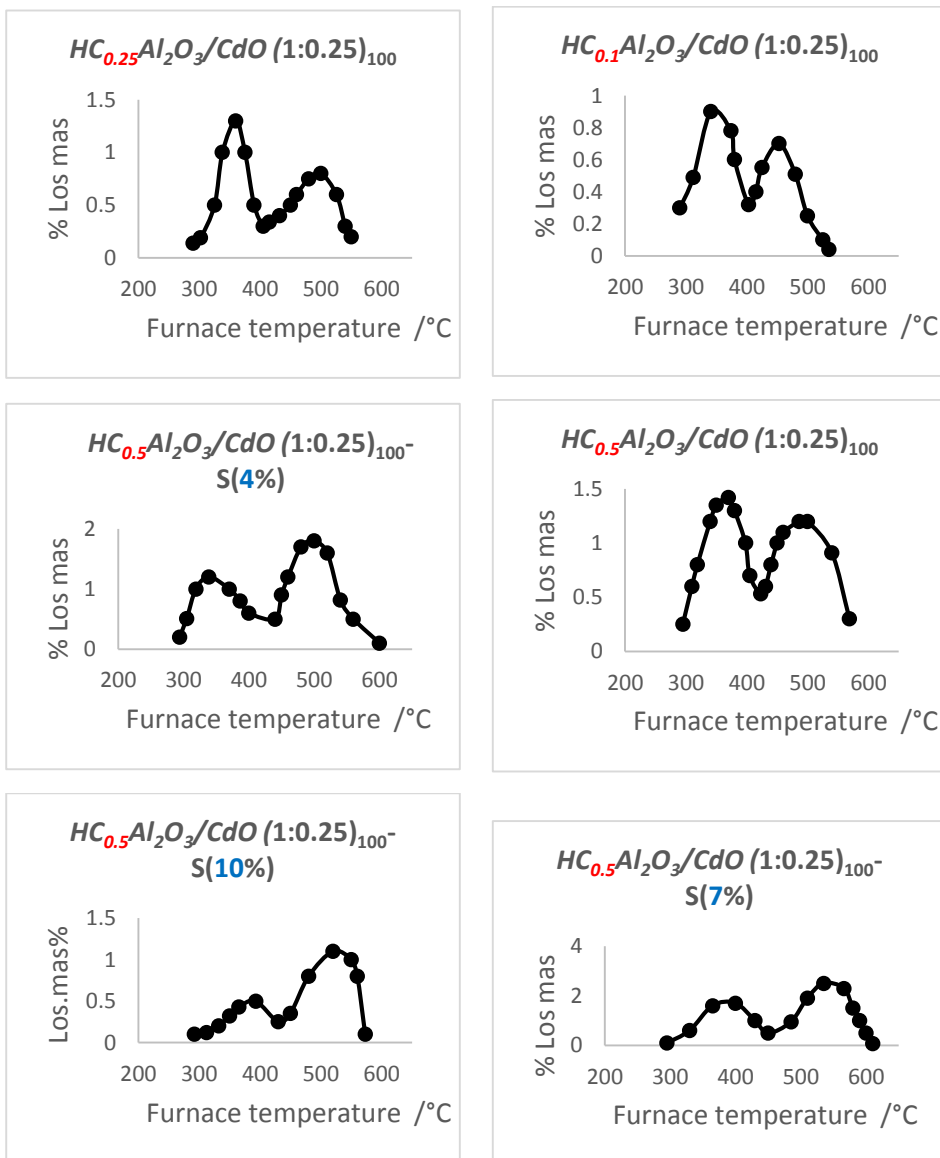
يُظهر الشكل (4) أن البنية المسامية مستقرة، وأن المواد العضوية أُزيلت بالكامل. كما تشير النتائج إلى أن التحولات الحرارية عند درجات الحرارة العالية لا تؤثر على المسامية أو البنية.

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأوكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

### 3.4. الخصائص حمض-أساس السطحية:

يبين الشكل (5) منحنيات TPD للعينات المدروسة باستخدام TEA كأساس:



## الشكل (5) يبين منحنيات الفاقد الوزني للعينات المدروسة

وبإهمال قوى امتزاز TEA الفيزيائية (امتزاز فيزيائي في المجال  $100-200^{\circ}\text{C}$ ) يلاحظ وجود قمتين الأولى في المجال الحراري ( $290-450^{\circ}\text{C}$ ) وهي تمثل امتزاز TEA على المواقع الحمضية المتوسطة وقمة أخرى في المجال ( $450-610^{\circ}\text{C}$ ) يمكن اعتبارها عائدة لامتزاز TEA على المواقع الحمضية القوية.

ومن أجل تحديد مقدار الحموضة السطحية للعينات المدروسة قورنت نتائج تحليل الفاقد الوزني الحراري للعينات المكلسة قبل النقع بـ TEA مع نتائج تحليل الفاقد الوزني الحراري للعينات المكلسة الموافقة بعد التحميل بـ TEA وحسبت من أجل ذلك المقادير الآتية:

W: وزن العينة المدروسة بالميلي غرام.

X: وزن TEA الممتز على المراكز الحمضية المتوسطة بالميلي غرام.

Y: وزن TEA الممتز على المراكز الحمضية القوية بالميلي غرام.

W': وزن الأكسيد الحقيقي بطرح كمية TEA الممتزة عليه  $W' = W - (X + Y)$ .

X': وزن TEA الممتز على المراكز الحمضية المتوسطة بالميلي غرام نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

Y': وزن TEA الممتز على المراكز الحمضية القوية بالميلي غرام نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

n<sub>1</sub>: عدد ميلي مولات TEA الممتزة على المراكز الحمضية المتوسطة نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

n<sub>2</sub>: عدد ميلي مولات TEA الممتزة على المراكز الحمضية القوية نسبةً إلى 1g أكسيد مشترك.

Z<sub>1</sub>%: النسبة المئوية للحموضة السطحية المتوسطة نسبةً للحموضة الكلية.

Z<sub>2</sub>%: النسبة المئوية للحموضة السطحية القوية نسبةً للحموضة الكلية.

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

يبين الجدول (2) تحليل بيانات TPD لتحديد الحموضة السطحية المتوسطة والحموضة السطحية القوية حيث كشف تحليل TPD-TEA أن التحميل بالكبريتات على أكاسيد  $Al_2O_3/CdO$  المعدلة بـ CTAB يؤدي إلى تعديل قوة وتوزيع المواقع الحمضية. حيث بينت النتائج وجود نوعين رئيسيين من المواقع:

مواقع لويس متوسطة القوة مرتبطة بأيونات  $Al^{3+}$

مواقع برونشتد قوية ناتجة عن انتشار مجموعات الكبريتات، والتي تعمل على استقطاب روابط  $OH^-$  السطحية.

أثبتت العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}-S(7\%)$  أنها الأفضل، حيث سجلت أعلى كثافة للمواقع الحمضية القوية ( $0.54 \text{ mmol/g}$ ) أي بزيادة قدرها 5.4 مرة مقارنة بالعينة غير المحملة بالكبريتات. كما أظهرت نسبة مثالية بين مواقع برونشتد/لويس بلغت 1.64، وهو ما يعكس توازنًا جيدًا بين البنية المسامية والاستقرار الحراري وتوزيع الكبريتات.

أما العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}-S(10\%)$  فقد فقدت حوالي (54%)، من حموضتها الكلية نتيجة تجمع الكبريتات داخل المسام [36].

كما لعب CTAB دورًا أساسيًا، فهو لم يوجه فقط تشكيل المسام المنظمة والمستقرة حراريًا، بل ساعد أيضًا على التوزيع المتجانس لمجموعات الكبريتات أثناء التكليس، وهو ما أدى إلى تحسين الأداء الحامضي [37].

وبذلك يمكن اعتبار العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}-S(7\%)$  الأكثر كفاءة، إذ جمعت بين حموضة عالية، مسامية محفوظة، وتوزيع جيد للكبريتات، مما ينعكس إيجابيًا على الأداء التحفيزي في التفاعلات المستقبلية، رغم أن الدراسة الحالية اقتصر على تقييم الحموضة ولم تتضمن قياس النشاط التحفيزي الفعلي.

**الجدول (2) يبين تحليل بيانات TPD لتحديد الحموضة السطحية المتوسطة والقوية:**

العينة	W m.g	X m.g	Y m.g	W' m.g	X' m.g	Y' m.g	n <sub>1</sub> m.mol/g	n <sub>2</sub> m.mol/g	الحموضة الكلية m.mol/g	Z <sub>1</sub> %	Z <sub>2</sub> %
1	48.42	0.43	0.24	47.75	9.01	5.06	0.09	0.05	<b>0.14</b>	64	36
2	51.63	0.9	0.33	50.4	17.86	6.55	0.18	0.06	<b>0.24</b>	75	25
3	80	1.6	0.752	77.65	20.61	9.68	0.2	0.1	<b>0.3</b>	66	33
4	60	1.47	2.25	56.28	26	40	0.26	0.4	<b>0.66</b>	40	60
5	53.19	1.62	2.68	48.89	33.14	54.82	0.33	0.54	<b>0.87</b>	38	62
6	60.19	0.6	1.75	57.84	10.37	30.26	0.1	0.3	<b>0.4</b>	25	75

ملاحظة: لتوضيح أرقام العينات:

1=  $\text{HC}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO} (1:0.25)_{100}$   
 $(1:0.25)_{100}\text{-S}(4\%)$

4=  $\text{HC}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$

2=  $\text{HC}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO} (1:0.25)_{100}$   
 $(1:0.25)_{100}\text{-S}(7\%)$

5=  $\text{HC}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$

3=  $\text{HC}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO} (1:0.25)_{100}$   
 $(1:0.25)_{100}\text{-S}(10\%)$

6=  $\text{HC}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}$

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأكسيد المختلط

المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

#### 5. الاستنتاجات:

- أظهرت العينة ( $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}-S(7\%)$ ) خصائص مميزة، حيث امتلكت كثافة مرتفعة للمواقع البروتونية ( $0.54 \text{ mmol/g}$ ) مع نسبة برونشتد/لويس = 1.64، مما يجعلها مثالية للتحفيز ثنائي الوظيفة. كما حافظت على مساحة سطحية عالية بلغت ( $277 \text{ m}^2/\text{g}$ )، مع مسام منتظمة بقطر ( $2.1 \text{ nm}$ )،
- عند تجاوز تحميل النسبة (7%) وزناً من الكبريتات (العينة  $HC_{0.5}Al_2O_3/CdO(1:0.25)_{100}-S(7\%)$ ) يؤدي إلى انسداد المسام وتناقص كثافة المواقع الحمضية بنسبة (54%) نتيجة فرط التحميل.
- العامل الموجه CTAB يضمن التوزيع المتجانس للكبريتات أثناء التخليص، بالإضافة إلى دوره الأساسي في تشكيل المسام المنتظمة والمستقرة حرارياً.
- أظهر التحليل أن التعاون بين المواقع البروتونية ( $SO_4^{2-}$ ) ومواقع لويس ( $Al^{3+}/Cd^{2+}$ ) يعزز الحموضة السطحية.

#### التوصيات:

- استكمال توصيف الأكاسيد المختلطة المحضرة وذلك بتعيين الصيغة الإجمالية للأكسيد المختلط باستخدام دراسة وتحليل X-Ray.
- تعيين نوع المراكز الحمضية (مراكز برونشتد - لويس) بإجراء تحليل IR لعينات الأكسيد المختلط.
- اختبار الفعالية الحفزية للعينات المختلفة باختبارها على تفاعلات حفزية مرجعية من أجل ضبط شدة وفعالية التفاعل الحفزي.
- إجراء دراسة أكثر تفصيلاً لشروط تحضير جملة الأكسيد المختلط وذلك باختبار عدة شروط أخرى بحثاً عن الشروط التي قد تؤدي إلى تحسين كل من المساحة السطحية النوعية والحموضة السطحية والفعالية الحفزية.

## 6. المراجع:

[1] MANZANO, M; VALLET- REGÍ, M. (2020) Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery, Adv Funct Materials, 30, 1902634.

[2], WECKHUYSEN, BM; YU, J. (2015) Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, Chemical Society Reviews, 44, 7022–7024.

[3], VISCONTI, CG. (2012) Alumina: A Key-Component of Structured Catalysts for Process Intensification, Transactions of the Indian Ceramic Society, 71, 123–136.

[4]. RAHEB, I; ALRAKAD, H; GHANDOUR, A. (2022) Preparation of the mesoporous structure of MCM-41 and the effect of some factors on the properties of the tissue structure, Latakia University Journal - Basic Sciences Series, 44, 103–114.

راهب، إبراهيم؛ الرقاد، حسام؛ غندور، أيهم. (2022) تحضير البنية الميزومسامية لـ MCM-41 وتأثير بعض العوامل في خواص البنية النسيجية، مجلة جامعة اللاذقية- سلسلة العلوم الأساسية، 44(2)، 103–114.

[5]. ROUMIE, A; KAWASS, HA-D; ALQADI, S. (2016) Determination of ideal conditions to preparation of system  $Al_2O_3/CdO$  and study the texture properties, Latakia Univ Res J Basic Sci Ser, 38(1).

رومية، عقل؛ قواص، حسام الدين؛ القاضي، سلمى. (2016) تعيين الشروط المثلى لتحضير الجملة  $Al_2O_3/CdO$  ودراسة خواص البنية النسيجية. مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، مجلد(38)، عدد(1).

[6]. ALAYA, MN; YOUSSEF, AM; ROUMIE, A, et al. (2014) Physico-chemical properties of  $CdO-Al_2O_3$  catalysts. I – Structural characteristics, Arabian Journal of Chemistry, 7, 722–731.

[7]. ALRAKKAD, H. (2023) Preparation and Characterization of high surface area material from natural Syrian zeolite TS-7, Latakia University Journal - Basic Sciences Series, 45, 43–52.

الركاد، حسام. (2023) تحضير وتوصيف السيليكا المسامية ذات سطح نوعي كبير انطلاقاً من الزيوليت الطبيعي السوري TS-7، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية -سلسلة العلوم الأساسية، 45، 43-52.

[8]. NEVEN, KM; MUGE, SY. (2017) Synthesis of functionalized MCM-41 mesoporous silica, In: Proceedings of CBU International Conference on Innovations in Science and Education; 2017 Mar 22-24.

[9]. LAI, JY; NGU, LH; TWAIQ, F. (2018) Template recycling and reuse in MCM-41 synthesis: statistical study, Journal of Applied Science & Process Engineering , 5, 213–226.

[10]. HACHEMAOUI, M; MOLINA, CB; BELVER, C, et al. (2021) Metal-loaded mesoporous MCM-41 for the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of acetaminophen, Catalysts , 11, 219.

[11]. VELARDE, L; NABAVI, MS; ESCALERA, E, et al. (2023) Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review, Chemosphere , 328, 138508.

[12]. TASIĆ, Ž; BOGDANOVIĆ, GD; ANTONIJEVIĆ, MM. (2019) Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review, Journal of Mining and Metallurgy A: Mining , 55, 67–79.

[13]. KAUSAR, A; IQBAL, M; JAVED, A, et al. (2018) Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, Journal of Molecular Liquids , 256, 395–407.

[14]. MULU, E; M'ARIMI, MM; RAMKAT, RC. (2021) A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas, Renewable and Sustainable Energy Reviews , 145, 111081.

[15]. ROUMIE, A; KAWASS, HA; AL-QADI, S. (2021) Determination of the Specific Surface Acidity of  $Al_2O_3 / CdO$  System by TPD Method using Pyridine as a Base, Latakia University Journal - Basic Sciences Series , 39, <https://journal.latakia->

univ.edu.sy/index.php/bassnc/article/view/4010 (accessed 14 September 2025).

رومية، عقل؛ قواص، حسام الدين؛ القاضي، سلمى. (2017) تحديد الحموضة السطحية النوعية للجملة  $Al_2O_3/CdO$  باستخدام طريقة TPD باعتماد البيريدين كأساس، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، مجلد(39)، عدد(5).

[16]. ALQADI, S; ROUMIE, A; KAWASS, HA. (2025) Effect of different preparation methods (dry and wet at  $100^{\circ}C$ , hydrothermal at different temperatures) on the properties of the textile structure of the mixed oxide group  $Al_2O_3 / CdO$ , Latakia University Journal - Basic Sciences Series, 46, 103–114.

رومية، عقل؛ قواص، حسام الدين؛ القاضي، سلمى. (2025) تأثير طرائق التحضير المختلفة (الجافة و الرطبة عند درجة الحرارة  $100^{\circ}C$ ، والهيدروحرارية عند درجات حرارة مختلفة) على خواص البنية النسيجية لجملة الأكسيد المشترك  $Al_2O_3/CdO$ ، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، 46، 103–114.

[17]. ROUMIE, A; KAWASS, H; ALQADI, S. (2025) Study the effect of the guiding agent (CTAB) Cetyl trimethyl ammonium bromide on the structural properties of the  $Al_2 O_3 /CdO$  mixed oxide prepared by hydrothermal treatment at temperatures (70, 100 and 130), Latakia Univ Res J Basic Sci Ser, 47(2).

رومية، عقل؛ قواص، حسام الدين؛ القاضي، سلمى. (2025) تأثير العامل الموجه سينتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) على خواص البنية النسيجية لجملة الأكسيد المشترك  $Al_2O_3/CdO$  المحضر بطريقة المعالجة الهيدروحرارية عند درجات حرارة (70، 100 و 130)، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، المجلد(47)، العدد(2).

[18]. ALAYA, M; ROUMIE, A; GRGE, R. (2006) Some Physico-chemical properties of the mixed oxide  $Al_2 O_3 /CdO$ . 3-The structure

prepared by mechanical mixing, Aleppo Univ Res J Basic Sci Ser, 51, 51–68.

علايا، محمد نصوح؛ رومية، عقل؛ جرجي، ريمون. (2006) بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لجملة الأكسيد المشترك  $Al_2O_3 / CdO$ . 3- المحضر بطريقة المزج الميكانيكي، مجلة جامعة حلب - سلسلة العلوم الأساسية، 51، 51-68.

[19]. RAHEB, I; ALAHMAD, Y; ALJURDAH, M. (2024) Preparation of nano-zinc oxide and the effect of some added factors on its structure in the photodegradation of antibiotics (amoxicillin). Homs University Journal, 46(14).

راهب، إبراهيم؛ الأحمد، يوسف؛ الجرده، ميسم. (2024) تحضير وتوصيف أكسيد الزنك النانوي المعدل وتأثيره في عملية التفكيك الضوئي للصاد الحيوي أموكسيسيلين، مجلة جامعة حمص - سلسلة العلوم الأساسية، 46(14).

[20]. AL-ZOUBI, A; SAAD AL-DIN, N A; MORAD, H. (2025). Preparation of **NiMn2O4** ceramic compound and study of its structural properties. Homs University Journal, 47(10).

الزعبى، عبلة؛ سعد الدين، ناصر؛ مراد، هدى. (2025) تحضير المركب السيراميكي **NiMn2O4** ودراسة خصائصه البنيوية، مجلة جامعة حمص - سلسلة العلوم الأساسية، 47(10).

[21]. YADAV, V; RANI, M; KUMAR, L, et al. (2022) Effect of Surface Modification of Natural Zeolite on Ammonium Ion Removal from Water Using Batch Study: an Overview, Water Air Soil Pollut, 233, 465.

[22]. ALMORSHIDI, R; RAHEB, I; KAWASSE, HA. (2023) Effect of the hydrothermal treatment and amount of structure directing agent on the surface properties for SBA-15 mesostructure, Latakia University Journal - Basic Sciences Series, 45, 143–155.

راهب، إبراهيم؛ قواص، حسام الدين؛ المرشدي، ريم. (2022) تأثير درجة حرارة المعالجة الهيدروحرارية وكمية العامل الموجه في الخواص السطحية للبنية الميزومسامية، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، 45، 143-155.

[23]. SHAHIN, D; KAWASS, HA; SULIMAN, S. (2024) Preparation and study of the common oxide system  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  and the effect of the directing agent (polyethylene glycol) on the properties of the tissue structure, Latakia University Journal - Basic Sciences Series, 46, 93-103.

قواص، حسام الدين؛ سليمان، سميرة؛ شاهين، دعاء. تحضير ودراسة جملة الأكسيد المشترك  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  وتأثير العامل الموجه بولي إيثيلين غليكول على خواص البنية النسيجية، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، 46، 93-103.

[24]. RAHEB, I; ALRAKAD, H; GHANDOUR, A. (2023) The influence of alumina ratio on the properties of the Al-MCM-41 mesoporous structure, Latakia Univ Res J Basic Sci Ser, 45(6).

راهب، إبراهيم؛ الرقاد، حسام؛ غندور، أيهم. (2023) تأثير نسبة الألومينا على خواص البنية الميزومسامية Al-MCM-41، مجلة جامعة اللاذقية للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، 45(6).

[25]. ALY, KA; ABO-MOSALLAM, HA; MAHDY, EA, et al. (2025) Implications of CdO/ $Al_2O_3$  substitution on the structural, optical, and mechanical properties of barium borate glasses for opto-mechanical applications, Ceramics International, (accessed 19 September 2025).

[26]. ZAHHAF, O; D'AMBROGIO, G; LE, M-Q, et al. (2021) Dielectrophoretic alignment of  $Al_2O_3/PDMS$  composites: Enhancement of thermal and dielectric properties through structural sedimentation analysis, Materials & Design, 211, 110134.

- [27]. RAJESHAM, S; CHANDRA SEKHAR, K; SHAREEFUDDIN, MD, et al. (2022) Synthesis, physical, optical and structural studies of B2O3-CdO-Al2O3-PbF2 glasses modified with MoO3 ions, Opt Quant Electron, 54, 470.
- [28]. CHAVDA, S; LIMBASIYA, N; VAMJA, P, et al. (2022) Studies on optical and electrical properties of CdO/Al2O3 composites, J Sol-Gel Sci Technol, 104, 169–177.
- [29]. WANG, X; HE, Z-H; CAO, H-H, et al. (2025) Chlorine tailored CdOxCl<sub>y</sub>/Al2O3 for syngas formation in electrochemical CO2 reduction, Catalysis Science & Technology, 15, 1082–1089.
- [30]. BIELAWSKA, M; CHODZIŃSKA, A; JAŃCZUK, B, et al. (2013) Determination of CTAB CMC in mixed water+ short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 424, 81–88.
- [31]. BHATTARAI, A; SHRIVASTAV, G; ADHIKARI, CN. (2014) Study of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in pure water in presence and absence of magnesium sulphate and sodium sulphate by measuring conductivity meter, Bibechana, 11, 123–127.
- [32]. BHATTARAI, A. (2019) Micellization behavior of cetyltrimethylammonium bromide in the absence and presence of sodium polystyrene sulfonate in water and methanol-water mixture: A conductivity approach, Journal of Molecular Liquids, 292, 111352.
- [33]. HAJIMIRZAEI, S; CHANSAI, S; HARDACRE, C, et al. (2019) Effects of surfactant on morphology, chemical properties and catalytic activity of hydroxyapatite, Journal of Solid State Chemistry, 276, 345–351.
- [34]. JAYAKODI, S; SHANMUGAM, R; PANDIAN, E. (2025) Controlling pore size during the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using CTAB by the sol–gel hydrothermal method and their biological

activities, ResearchGate . Epub ahead of print 9 August 2025. DOI: 10.1515/ntrev-2024-0123.

[35]. ROUMIE, A; KAWASS, H; ALQADI, S. (2025) Effect of CTAB Ratio and Sulfate Loading on the Acidic Properties of Hydrothermally Prepared  $Al_2O_3/CdO$  Mixed Oxides, Tartous University Journal for Research and Scientific Studies-Basic Sciences , 9(2).

رومية، عقل؛ قواص، حسام الدين؛ القاضي، سلمى. (2025) تأثير نسبة العامل الموجه سينيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) وتأثير التحميل بالكبريتات بنسب مختلفة على خواص البنية النسيجية لجملة الأكسيد المشترك  $Al_2O_3/CdO$  المحضر بالطريقة الهيدروحرارية، مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، 9(2).

[36]. LEE, HJ; KANG, D-C; KIM, E-J, et al. (2022) Production of H<sub>2</sub>-free carbon monoxide from formic acid dehydration: the catalytic role of acid sites in sulfated zirconia, Nanomaterials , 12, 3036.

[37]. YUE, MB; XUE, T; JIAO, WQ, et al. (2011) CTAB-directed synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB. Solid State Sciences. 1;13(2):409-16.

تأثير نسبة (CTAB) والتحميل بالكبريتات على الخصائص الحمضية لجملة الأكسيد المختلط  
المُحضر بالطريقة الهدروحرارية  $Al_2O_3/CdO$

---