



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية التكنولوجيا



قسم: هندسة طرائق والبتروكيمياء
تخصص: هندسة كيميائية
مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة الماستر
بـعنوان:

تحضير مركب هيدروكسالات/ثنائي اكسيد التيتانيوم المفحم
(TiO_2/HT) ودراسة خصائصه في مجال التحفيز الضوئي تجاه
الملونات

تحت إشراف:

من إعداد الطالبات:

- د. نور الدين رواحنة

- أسماء التجاني

- فاطمة الزهراء غربي

لجنة المناقشة:

الاسم واللقب	الجامعة	الصفة
د. عمار بن مية	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	رئيس اللجنة
د. محمد يزيد بالغيث	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	المناقش
د. نور الدين رواحنة	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	المشرف

السنة الجامعية: 2026/2025

شكر وعرفان

يقول تعالى في محكم كتابه ﴿لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ﴾
فالحمد لله الذي يقل مع جلاله حمد الحامدين، والشكر له على ما
تفضل وأنعم والصلاة والسلام على خير المرسلين، نبي الله الأكرم.
ونتقدم بالشكر إلى من رسم لنا طريق النجاح ورعى هذه الثمرة منذ أن
كانت فكرة في الأذهان إلى غاية اخراجها في هذه الصورة.

إلى الأستاذ المشرف: "د. نورالدين رواحنة"

كما نتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى لجنة المناقشة لتفضلهم بقراءة
هذه المذكرة ومناقشتها وما سيقدمونه من ملاحظات واقتراحات قيمة
تساهم في تحسين هذا العمل.

نعبر عن بالغ امتناننا إلى وحدة البحث تطوير الطاقات المتجددة في
المناطق القاحلة على احتضانها لهذا العمل وتوفيرها الظروف
والامكانيات اللازمة العملية لإنجاز الجانب التطبيقي من الدراسة.
ولا يفوتنا ان نتقدم بالشكر غلى مخبر الجامعة على توفيره للإمكانيات
العملية والتقنية.

وفي الاخير نتقدم بالشكر إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في انجاز
هذه المذكرة ومد يد العون أو كلمة تشجيع أو نصيحة لنا.
نسأل الله تعالى أن يجازي الجميع خير الجزاء وأن يوفقهم لما فيه
الخير والنجاح وأن يجعل هذا العمل خالصا لوجهه الكريم ونافع
للعمل والطلاب.

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلى الذين لم يتركوا يدي حين تعثرت ولم يملوا الدعاء لي حين غبت....

إلى والدي الغالي السند الذي لا يميل والمنانة التي أضأت لي عتست الدروب أهديك هذا النجاح يا من علستني أن الطوح لا سقف له. وأن الجهد والاجتهاد هما مفتاح كل باب مغلق. لقد كنت ومازلت مثلي الأعلى، وشكري لك لا تكفيه الكلمات بل أرجو أن يكون هذا الإنجاز أول الغيث في رد جميلك العظيم.

إلى جنتي في الأرض ومصدر الطأينة في قلبي... أمي الحبيبة إليك يا من سهرت لأرتاح ودعوات لأفصح وجملت هي قبل هك. هذا اليوم هو يومك قبل أن يكون يومي. وفرحتي اليوم هي انعكاس لدموع الفرح في عينيك. شكرا لأنك كنت السند لا ينضب، والكضن الذي أجا إليه كلما أرهقني المسير.

إلى إخواني وأخوتي يا رفاق الدرب وشركاء العمر إليكم يا من كنتم لي خير عون تقاسمتم معي تعب الأيام وشجعتوني في كحظات اليأس. شكرا لوجودكم الذي يمنح الحياة لونا. ولضحكاتكم التي كانت تخفف عني ضغوط الدراسة. أنتم السند الذي أعتز به، وفرحتي اليوم لا تكتل إلا برؤية الفخر في أعينكم.

إلى عائلتي وعزوتي، شكرا لكم جميعا على كلمات التشجيع، وعلى وقوفكم بجانبني في كل مراحل هذه الرحلة. أنتم الوقود الذي دفعني لأمام ومشاركاتكم لي هذا الإنجاز هي ما يعطيه القيمة والمعنى. اليوم أقف ويدي شهادتي وقلبي وجوهكم التي كانت دافعي الأول أهديكم ثمرة سهرنا وتعبنا جميعا، أعدكم أن يكون هذا التخرج مجرد بداية لنجاحات تليق بكم ومحبة الذي لا ينتهي.

فاطمة الزهراء...

إهداء

{وأخـر دعوهم أن احمـد الله رب العالمين}

من قال أنا لها " نالها"

وأنا لها إن أبت رغما عنها أتيت بها.

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوا بالتسهيلات
لكنني فعلتها ونلتها.

إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل...

من علّمني أن الدنيا كفاح وسلاحه العلم والمعرفة دعسي الأول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي بعد
الله.....

إلى فضري واعتزازي

.....أبي.....

إلى من جعل الله أبحته تحت أقدامها واحتضني قلبها قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى
القلب الحنون والشعة التي كانت لي في الليالي المظلمات.

إلى سر قوتي ونجاحي

.... أمي.....

إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي إلى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع ارتوي منها إلى خيرة
أيامي وصوفتها إلى قرة عيني.

..... اخواتي واخوتي.....

إلى من كانوا عوناً وسنداً في هذا الطريق..... لأصحاب الشدائد والأزمات.

إلى من أفاضني بمشاعره ونصائحه المخلصة.

اهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لكلماتي تمنيتها.

ها أنا اليوم أكملت وأتممت أول ثمراته بفضل سبحانه وتعالى فاحمد الله على ما وهبني.

أسماء...

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير مركب هجين يجمع بين هيدروتالسيت/أكسيد التيتانيوم المغم (LDH/TiO₂)، واستكشاف فعاليته في إزالة الملونات العضوية من المياه الملوثة. تم تحضير المركب باستخدام طريقة الترسيب المشترك ثم معالجته حرارياً مع توصيفه بواسطة عدة تقنيات تحليلية لدراسة بنيته وخصائصه السطحية.

أظهرت النتائج أن المركب يتمتع بقدرة عالية على امتزاز الملوثات وتحفيز تفككها ضوئياً بفضل التكامل بين الهيدروتالسيت وثنائي أكسيد التيتانيوم والكربون. كما ساهم الكربون المغم في تحسين كفاءة التحفيز الضوئي وتقليل إعادة اتحاد الشحنات، مما عزز من إزالة الملونات وتحويلها إلى مركبات أقل ضرراً. وتشير النتائج إلى إمكانية استخدام هذا المركب كخيار واعد وصديق للبيئة لمعالجة المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: هيدروتالسيت ،التيتانيوم المغم ،التحفيز الضوئي، الملونات

العضوية ، المياه الملوثة.

Abstract:

This study aimed to prepare a hybrid compound combining hydrotalcite, titanium dioxide(LDH TIO₂) and explore its effectiveness in removing organic colorants from polluted water. The compound was prepared using the co-precipitation method and then thermally treated, with characterization using several analytical techniques to study its structure and surface properties.

The results showed that the compound has a high capacity for adsorption of pollutants and catalyzes their photocatalytic decomposition, thanks to the complementarity between hydrotalcite efficiency and reducing charge recombination, which enhanced the removal of colorants and their conversion into less harmful compounds.

The results indicate the potential use of this compound as a promising and environmentally friendly option for treating polluted water.

Keywords: Hydrotalcite, Carbonized Titanium, Photocatalysis, Organic Dyes, Polluted Water.

الفهرس

الصفحة	العنوان
	شكر وعرافان
	إهداء
	الملخص
I	الفهرس
V	قائمة الأشكال
VI	قائمة الجداول
VII	قائمة المختصرات
2	مقدمة
الجانب النظري	
الفصل الأول: دراسة بيبيولوجرافية حول إزالة الملونات بطريقة التحفيز الضوئي	
6	1- عموميات حول التلوث
6	1-1- تعريف التلوث
6	1-2- أنواع التلوث
6	1-2-1- مصادر طبيعية
7	1-2-2- مصادر زراعية
7	1-2-3- مياه الصرف الصحي
7	1-2-4- مجاري المدينة
8	1-2-5- مصادر أخرى
8	1-3- طرق الإزالة
8	1-3-1- طرق الفيزيائية: physical methods
9	1-3-2- طرق كيميائية: Chemical method
11	1-4- التلوث بالملونات
11	1-4-1- تعريف أزرق المثل
12	1-5- مبدأ التحفيز الضوئي
12	1-5-1- تعريف التحفيز الضوئي: photocatalyst
13	1-5-2- تعريف مبدأ آلية التحفيز الضوئي: photocatalysis

14	1-6- التطبيقات الرئيسية للتحفيز الضوئي
16	1-7- خطوات آلية التحفيز الضوئي
16	1-7-1- امتصاص الضوء
16	1-7-2- توليد الشحنات الكهربائية
16	1-7-3- انتقال الشحنات إلى سطح الحفز
16	1-7-4- تكوين الجذور الحرة والأنواع النشطة
16	1-7-5- مهاجمة الملوثات العضوية
17	1-7-6- التحلل الكامل للملوثات
18	خلاصة الفصل
الفصل الثاني: عموميات حول هيدروتالسيت وثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم	
20	تمهيد
20	1- عموميات حول الهيدروتالسيت
20	1-1- تعريف الهيدروتالسيت
21	1-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية
22	1-2-1- الخصائص الفيزيائية
23	1-2-2- الخصائص الكيميائية
26	1-3- طرق وتقنيات تحضير الهيدروكسيدات الطبقة المزدوجة LDH
27	1-3-2- النهج الحراري المائي
27	1-3-3- تقنية سول-جل
28	1-4- مجالات تطبيق الهيدروتالسيت: HDL
29	1-5- مزايا وعيوب الهيدروتالسيت
30	2- عموميات حول أكسيد التيتانيوم المفحم
30	2-1- تعريف أكسيد التيتانيوم: TiO_2
31	2-2- الخصائص البنيوية والفيزيائية لثنائي أكسيد التيتانيوم
33	2-3- آلية عمل ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم TiO_2
33	2-3-1- البنية الإلكترونية لـ TiO_2
33	2-3-2- امتصاص الضوء وتنشيط إلكترونات
34	2-3-3- تكوين جذور نشطة
34	2-3-4- تحلل الملوثات العضوية

الفهرس

35	2-4- أهمية ثنائي أكسيد التيتانيوم في التطبيقات البيئية والصناعية الحديثة
35	2-5- المزايا والعيوب التيتانيوم المفحم: TiO_2
35	2-5-1- مزايا التيتانيوم
36	2-5-2- عيوب التيتانيوم
38	الخلاصة الفصل
الجانب التطبيقي	
الفصل الثالث: الجانب العملي	
41	1- طريقة التحضير
41	1-1- المواد المستعملة: ((Materials
41	1-2- الأجهزة المستعملة ((Equipment
41	1-3- طريقة التحضير الهيدروثالسيت: ((Synthesis of LDH
42	1-4- تحضير العينة
42	1-5- المعالجة الحرارية والغسل
43	2- تحضير المادة المركبة ثنائي أكسيد التيتانيوم-هيدروثالسيت: ((HT-TiO ₂
43	3- تحليل العينات
44	3-1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء: ((IRTF
45	3-2- النتائج والمناقشة
45	3-3- حيود الأشعة السينية: ((DRX
45	3-4- مبدأ العمل
47	4- نتائج ومناقشة
48	5- مطفية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية: uv-visible
49	6- تحضير محلول أزرق الميثيل
49	6-1- تجربة التحفيز الضوئي
51	6-2- تحليل ومناقشة
54	خلاصة الفصل
56	الخاتمة العامة
58	قائمة المراجع

قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل
11	الشكل (1): أزرق المثلث
16	شكل (2): مخطط توضيحي لعملية التحفيز الضوئي
20	الشكل (3): تمثيل بنية الهيدروتالسيت
24	الشكل (4): البنية الطباقية للهيدروتالسيت [26]. (LDH)
30	الشكل (5): توضيح بنية التيتانيوم ثلاثية أبعاد
31	الشكل (6): يوضح الأطوار البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم. (TiO_2)
33	الشكل (7): خطوات عمل ثنائي أكسيد التيتانيوم [31]. (TiO_2)
40	الشكل (8): طرق تحضير الهيدروتالسيت
42	الشكل (9): منحنى طيف حيود الأشعة تحت الحمراء (IR) للهيدروتالسيت MG-ALCO ₃
44	الشكل (10): منحنى طيف حيود الأشعة السينية لهيدروتالسيت-التيتانيوم المكلسن.
47	الشكل (11): منحنى الامتصاص بمختلف التراكيز.
49	الشكل (12): الإمتصاصية في وجود وغياب الضوء.

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
10	الجدول (1): مقارنة بين طرق معالجة الملوثات
24	الجدول (2): خصائص التبادل الأنيوني للهيدروكسيدات ((LDH)).
31	الجدول (3): مقارنة بين أطوار الثلاث أكثر فعالية
36	الجدول (4): يمثل الخصائص عامة لأكسيد التيتانيوم المفحم
45	الجدول (5): المسافات البينية الصفائحية dhkl أطوار Mg-Al-CO ₃
48	الجدول (05): الامتصاصية في غياب الضوء
48	الجدول (06): الامتصاصية في وجود الضوء.

قائمة المختصرات

قائمة المختصرات

الرمز	المدلول
O ₃	جزئ الأوزون
Cl ₁₂	غاز الكلور
ZnO	أكسيد الزنك
h ⁺	الفجوة الإلكترونية
CO ₃ ²⁻	شاردة أيون الكربون
Mg ²⁺	شاردة المغنيسيوم
Al	شاردة الألمنيوم
NO ₃ ⁻	شاردة النترات
Cl ⁻	شاردة الكلور
CEA	سعة التبادل الأنيوني
Bv	حزمة التكافؤ
Bc	حزمة التوصيل
Hv	طاقة الفوتون (الضوء)
OH•	جذر الهيدروكسيل الحر
Ev	إلكترون فولط
-N=N-	رابطة الأزو (مجموعة الأزو)
Ph	الاس الهيدروجيني (درجة الحموضة)
Mg (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	نترات المغنيسيوم سداسية الماء
Al (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	نترات الألمنيوم تساعية الماء
Na ₂ CO ₃	كربونات الصوديوم
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء

قائمة المختصرات

حيود الأشعة السينية	XRD
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية	UV-Visible
أنثالبية التشكل القياسية (طاقة التشكيل) عند درجة 298 كلفن	$\Delta_f H_{298}$
الأنتروبيا القياسية عند درجة 298 كلفن	S°_{298}
زاوية الحيود والطول الموجي	Θ, λ
معامل الإنكسار	nD
الامتصاصية	A
معامل الامتصاص المولي	ϵ
طول المسار	B
التركيز	C

مقدمة

مقدمة

يعد الماء أساس الحياة وأحد أهم الموارد الطبيعية الضرورية لاستمرار الأنشطة البشرية والاقتصادية والبيئية، ومع التوسع الصناعي والتطور التكنولوجي المتسارع أصبحت الموارد المائية تواجه تحديات متزايدة نتيجة طرح كميات كبيرة من الملوثات المختلفة في أوساط المائية، مما أدى إلى تدهور نوعية المياه وظهور مشكلات بيئية وصحية خطيرة. ومن بين الملوثات الأكثر انتشارا في المياه نجد الملوثات العضوية الناتجة عن العديد من الصناعات خاصة صناعات النسيج وصناعة الورق ومستحضرات التجميل والصناعات الغذائية، وتتميز هذه المركبات باستقرارها الكيميائي ومقاومتها العالية لتحلل الطبيعي، الأمر الذي يجعلها تبقى لفترات طويلة في البيئة المائية كما أن وجودها في المياه حتى بتركيزات منخفضة يؤدي إلى اختلال توازن البيئي إضافة إلى ما قد تسببه بعض هذه المركبات من آثار سامة على كائنات الحية ولتقليل من مخاطر هذه الملوثات تم تطوير العديد من التقنيات لمعالجة المياه من بينها الطرق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، غير أن هذه الطرق قد تعاني من محدودية الكفاءة أو ارتفاع التكلفة أو إنتاج ملوثات ثانوية. لذلك اتجهت الأبحاث الحديثة نحو اعتماد تقنيات أكثر فعالية واستدامة [1]. من أهمها تقنية التحفيز الضوئي التي تعتمد على استغلال الطاقة الضوئية لتحليل المركبات العضوية وتحويلها إلى مواد أقل ضررا على البيئة.

ويعتبر ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) من أهم المواد المستخدمة في التحفيز الضوئي بفضل استقراره الكيميائي وقدرته العالية على تفكيك الملوثات العضوية، إلا أن فعاليته تبقى محدودة بسبب بعض العوائق المرتبطة بسرعة إعادة اتحاد الأزواج الإلكترونية [2]. من أجل تحسين أدائه تم اقتراح دمج مع مواد أخرى تمتلك خصائص بنوية وسطحية مميزة وفي هذا الإطار حظيت الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات ($LDHs$) باهتمام بحثي كبير نظرا لتطبيقاتها المتعددة وبفضل مساحتها السطحية العالية وقدرتها على الامتزاز والتبادل الأيوني،

كما أن إضافة المواد الكربونية الى هذه أنظمة المركبة يساهم في تحسين انتقال الشحنات الكهربائية وزيادة كفاءة الضوء مما ينعكس إيجابا على النشاط التحفيزي للمادة.

بناءً على ذلك يهدف هذا العمل إلى تحضير مركب هيدروتالسيت/ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم وتوصيفه باستعمال تقنيات فيزيائية وكيميائية مختلفة، ثم دراسة خصائصه في مجال التحفيز الضوئي اتجاه إزالة الملونات العضوية من المحاليل المائية وتقييم مدى فعاليته في معالجة المياه الملوثة.[3]

ولتحقيق هذا الهدف تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاث فصول رئيسية حيث يتناول الفصل الأول دراسة بيليوغرافية حول التلوث المياه وطرق الإزالة والتحفيز الضوئي. أما الفصل الثاني خصص لدراسة مركبات الهيدروتالسيت والتيتانيوم في حين يركز الفصل الثالث على دراسة جانب التطبيقي وتحليل النتائج المتحصل عليها.

المراجع:

- [1]-Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review V.K.Gupta, Suhas.Journal of Environmental Management, volume 90,2009,page2313-2342.
- [2]-Meng Nan chong, Bo Jin Christopher W.K. chow, Chris Sait water Research, volume44,2010, page2997-3033.
- [3]-Khalifaoui,A.Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels:application aux peaux d'orange et de banane-thèse doctorat-université Mentouri de Constantine-2012-P04.

ايجانب النظرى

الفصل الأول

دراسة بيبليوغرافية حول إزالة الملونات

بطريقة التحفيز الضوئي

1- عموميات حول التلوث:

1-1- تعريف التلوث:

هو أي تغير غير مرغوب به يؤثر فيزيائيا وكيميائيا في حالة البيئة، يؤثر سلبا على الكائنات البشرية والحيوانية، أو يجعل البيئة غير صالحة لاستخدامات المطلوبة.

وتعرف الملوثات بحسب برنامج الأمم المتحدة للبيئة بأنها أي مادة فيزيائية أو كيميائية أو عضوية أو اشعاعية موجودة في البيئة أو التربة أو المياه تعمل على تدني نوعيتها وتشكل خطورة تمنع الاستفادة من أي منتج ومما يؤدي تدهور في صحة الإنسان أيضا، ويمكن تصنيف التغيرات البيئية إلى تغيرات فيزيائية وكيميائية وبيولوجية تبعا لطبيعة التأثير الحاصل في البيئة [4]

وأهم أنواع التغيرات البيئية تلخص فيما يلي:

- **التغير الفيزيائي:** وهو التغير الذي يطرأ على الخصائص الفيزيائية للبيئة (مثل الحجم، الكثافة، درجة الحرارة، أو مستويات الضوضاء) دون إحداث أي تغيير في تركيبها الكيميائي.
- **التغير الكيميائي:** وهو التغير الذي يحدث في التركيب الكيميائي لمكونات البيئة (مثل زيادة نسبة الغازات السامة أو تغير حموضة التربة والمياه).
- **التغير البيولوجي:** ويتمثل في طبيعة وتعداد البكتيريا والطفيليات والفطريات والفيروسات التي يمكن أن تتواجد فيها. [5]

1-2- أنواع التلوث:

1-2-1- مصادر طبيعية:

وهو تلوث الذي ينتج عن ظواهر بيئية ومصادر طبيعية لا دخل للإنسان في حدوثها ولكن تؤدي الى تدهور جودة الماء أو الهواء أو التربة وتتمثل في (الثورات البركانية كانبعاث الغازات السامة وأكسيد الكبريت في الهواء، العواصف الرملية حيث تنقل الغبار والأتربة مما يلوث الهواء بشكل كبير، حرائق الغابات الطبيعية والتحلل العضوي مثل غاز الميثان أو تحلل المواد العضوية في التربة). [6] [7]

1-2-2- مصادر زراعية:

هو تلوث الناتج عن الأنشطة والممارسات الزراعية المختلفة وتربية الحيوانات، والتي تؤدي إلى إطلاق مواد كيميائية وعضوية ضارة تلوث التربة والمياه السطحية والجوفية والهواء أيضا وتتمثل في (الأسمدة الكيميائية مثل تسرب مركبات النيتروجين والفوسفور إلى المياه الجوفية والمسطحات المائية مما يؤدي إلى نمو المفرط لطحالب وخنق الحياة البحرية، المبيدات الحشرية والفطرية تلوث الهواء أثناء الرش، النفايات الحيوانية التي تلوث مصادر المياه القريبة). [6] [7]

1-2-3- مياه الصرف الصحي:

وهو تلوث الناتج عن تصريف المياه العادمة والمستعملة من المنازل والمباني التجارية والمؤسسات (وتشمل مياه المراحيض، المطابخ، والغسيل) دون معالجة كافية مما يسبب كارثة بيئية وصحية للمسطحات المائية والتربة ومن أبرز مخاطرها الممرضات البيولوجية التي تحتوي على ملايين البكتيريا والفيروسات تنقل أمراض خطيرة للإنسان والحيوان، المواد العضوية قابلة لتحلل عند تصريفها في الأنهار والبحيرات، المنظفات والمواد الكيميائية المنزلية التي تحتوي على مركبات الفوسفات والمواد الكيميائية التي تسبب ظاهرة الأسروج (النمو المفرط لطحالب) وتسمم الأحياء المائية. [6] [7]

1-2-4- مجاري المدينة:

هو تلوث الناتج عن تصريف مياه الأمطار والمياه السطحية التي تجري في شوارع المدن والمناطق الحضرية والتي تصب غالبا في المجاري المائية القريبة دون تنقية وتتمثل في مخلفات وسائل النقل (بقايا الوقود المتسربة زيوت المحركات)، المعادن الثقيلة (مثل جزئيات النحاس والزنك الناتجة من تآكل إطارات السيارات) والنفايات الصلبة (مثل الأكياس العبوات الفارغة تلوث الشواطئ وضفاف الأنهار).

1-2-5- مصادر أخرى:

كما هناك مصادر رئيسية إضافية لا غنى عنها مثل المصادر الصناعية (مخلفات المصانع)، النفايات المشعة (الناجمة عن محطات الطاقة النووية والمستشفيات ومراكز البحوث فهي شديدة الخطورة. [7]

1-3- طرق الإزالة:

تتم إزالة التلوث باستخدام عدة طرق رئيسية تختلف حسب نوع الملوث والوسط الطبيعي:

1-3-1- طرق الفيزيائية (physical methods):

هي طرق المعالجة التي تعتمد على القوى الطبيعية والفيزيائية، أهمها عمليات الفصل والتصفية، الترسيب، الترشيح، التخثير والتليد. [7]

أ- الترشيح الدقيق جدا (Nanofiltration):

تقنية الترشيح النانوي (NF) عبارة عن عملية فصل غشائي تعتمد أساسا على الضغط، تفصل الجسيمات في نطاق 0.0005-0.001 ميكرومتر وهو فعال في إزالة الصلابة والأملاح القابلة للذوبان وإزالة المواد العضوية واللون والرائحة والطعم والكميات المتبقية من المطهرات ومبيدات الأعشاب من السوائل (الماء أو مياه الصرف الصحي أو مياه العمليات الصناعية). [7]

ب- الترسيب (precipitation):

الغرض من هذه العملية هو الترسيب أكبر نسبة ممكنة من المواد العالقة عن طريق تركها تترسب تحت تأثير وزنها. وقد تكون إما طبيعية أي أنها تحت تأثير وزن المواد العالقة بدون إضافة أي مواد، أو تكون إضافة مواد مساعدة أو كيماويات تساعد على تجميع المواد الخفيفة والتي ليس لها القدرة على الترسيب بمفردها. [7]

ج- التخثير والتليد (Coagulation_floculation):

التخثر والتليد هي عملية فيزيوكيماوية، يمكن تعريف التخثر على أنه اختزال قوى التنافر الكهربائي على سطح الجسيمات من خلال إضافة المخثر الكيماوي مثل الشبة

وكلوريد الألومنيوم، أي أن الهدف الرئيسي من التثخر هو زعزعة استقرار الجسيمات الدقيقة العالقة وبالتالي تسهيل تكتلها في حين أن التلبد هو مرحلة خلط لطيف تزيد من حجم الجسيمات من ندف دقيقة تحت مجهرية إلى جسيمات عالقة مرئية واضحة حيث يتم خلالها تجمع الجسيمات التي تم زعزعت استقرارها بالفعل، عن طريق اصطدامها ضد بعضها البعض مما يؤدي إلى زيادة حجم التكتل وانخفاض عدد الجزيئات في المحلول. [7]

د - الامتزاز (Adsorption):

الامتزاز هو عملية فيزي وكيميائية يعتمد على قوة الجذب بين الأجسام للتخلص من مركبات معينة من خلال التصاقها بسطح المواد الصلبة يعد ذو فعالية كبيرة في إزالة الملوثات وهناك العديد من السطوح المستخدمة كمادة مازة مثل المخلفات الزراعية. [7]

1-3-2 - طرق كيميائية (Chemical method):

تشمل طرق المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي على إضافة كيماويات، وتعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية من أجل التخلص من أو تحويل الملوثات إلى مواد يسهل فصلها. توجد عمليات متنوعة للقيام بالمعالجة الكيميائية منها: الترسيب الكيميائي، الأكسدة الكيميائية، والتحليل الكهربائي وكذا إضافة الكلور للمياه الملوثة. [8]

أ - الترسيب الكيميائي (Chemical precipitation):

الترسيب الكيميائي هو عملية تستخدم لإزالة الملوثات من المياه من خلال إضافة مواد كيميائية تتفاعل مع الملوثات الذائبة وتحولها إلى مركبات غير ذائبة، مما يؤدي إلى تكون راسب يمكن فصله بسهولة عن طريق الترسيب أو الترشيح ويستعمل هذا الأسلوب بشكل واسع لإزالة المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم من المياه. [8]

ب - التحليل الكهربائي: (Electrolysis)

التحليل الكهربائي هو التحلل الكيميائي أو تفكك المواد العضوية وغير العضوية بواسطة تيار كهربائي. يعد التحليل الكهربائي من أقدم عمليات معالجة مياه الصرف الصحي

حيث تم توجيهه نحو توليد C_{12} أو O_3 لإزالة الروائح الكريهة وتطهير مياه الصرف الصحي. [8]

ج- الأكسدة الكيميائية (Chemical Oxidation) :

الأكسدة الكيميائية هي عملية تنطوي على نقل الإلكترونات من كاشف مؤكسد إلى الأنواع الكيميائية المؤكسدة، أي استخدام كواشف الأكسدة مثل بيروكسيد الهيدروجين، وثنائي أكسيد الكلور، والأوزون للحد من المركبات غير القابلة لتحلل ولتقليل أثر المركبات العضوية في هندسة المياه والصرف الصحي تستخدم الأكسدة الكيميائية بشكل كبير في إزالة الملوثات شديدة السمية من مياه الصرف الصحي الصناعي وإزالة مخلفات المحاليل الملحية وحماة مياه الصرف الصحي.

الجدول (1): مقارنة بين طرق معالجة الملوثات. [7]

أمثلة	العيوب	المزايا	المبدأ	الطريقة
الترشيح، الترسيب، الامتزاز.	لا تقضي نهائيا على الملوثات.	سهلة التطبيق، تكلفة منخفضة.	فصل الملوثات دون تغيير تركيبها.	فيزيائية
الأكسدة، الاختزال، الترسيب الكيميائي.	قد تنتج مواد ثانوية ضارة.	فعالة وسريعة.	تحويل الملوثات إلى مواد أقل ضررا.	كيميائية
المعالجة البيولوجية للمياه.	بطيئة وتتطلب شروطا خاصة.	صديقة للبيئة، منخفضة التكلفة.	تحلل الملوثات بواسطة كائنات حية دقيقة.	بيولوجية

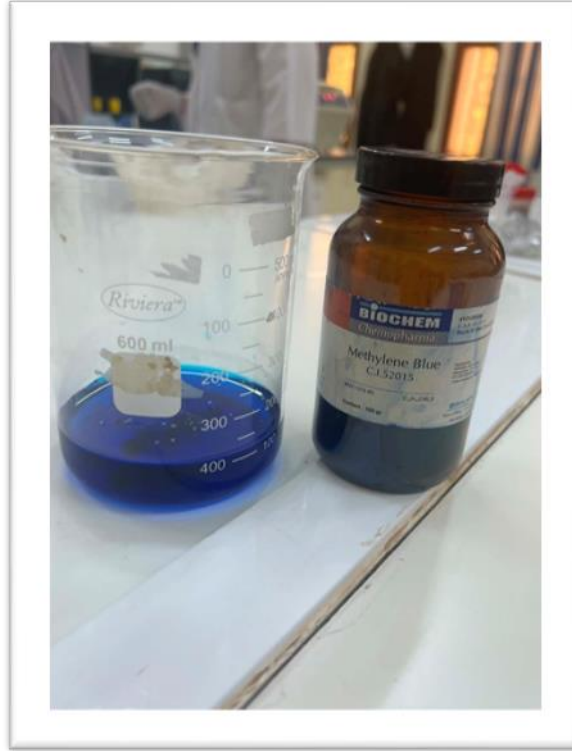
التحفيز الضوئي (TiO ₂)	تكلفة مرتفعة نسبيا.	كفاءة عالية، تزيل الملوثات المعقدة.	دمج تقنيات متطورة لإزالة الملوثات	تقنيات حديثة
---------------------------------------	------------------------	---	---	--------------

1-4- التلوث بالملونات:

الملونات الصناعية تعتبر من أبرز الملوثات العضوية التي تشكل خطرا كبيرا على بيئة المائية وهذا راجع لصعوبة التحلل، وسام وبعضها مسرطن وتعطي لون قوي حتى بتركيز ضعيف، ونظرا لتركيبها الكيميائي المعقد واحتوائها على حلقات عطرية وظيفية مثل (-N= N-) مقاومة لتحلل البيولوجي ويقدر الإنتاج العالمي للأصباغ بما يفوق 1 مليون طن سنويا، حيث يستخدم الجزء الأكبر منها في صناعة النسيج وتعد من أكثر الصناعات الملوثة للمياه. ومن خلال عملية الصباغة يتم فقدان النسبة بين 10% و 25% من الأصباغ ويؤدي إلى تصريفها في المياه العادمة دون معالجة كافية وهو السبب في تلوث البصري وكيميائي الخطير يؤثر سلبا على الكائنات الحية والأنظمة البيئية. كما تؤثر الملونات بشكل كبير على البيئة المائية اذ تعيق نفاذ الضوء إلى أعماق المياه مما يحد من عملية التمثيل الضوئي للكائنات الحية مثل الطحالب ويؤدي أيضا إلى اضطراب التوازن البيئي، كما أن بعض هذه المركبات سامة أو مسرطنة قد تتحلل إلى مركبات أكثر خطورة مثل الأمينات العطرية، ونظرا للمخاطر البيئية الكبيرة لهذه الملونات فقد تم اختيار صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue) في هذه الدراسة كنموذج للملوثات العضوية. [8]

1-4-1- تعريف أزرق الميثيل:

أزرق الميثيل (Methylene Blue) هو صبغة عضوية كاتيونية تستعمل على نطاق واسع في الصناعات النسيجية والطبية والكيميائية، كما يتميز بلون الأزرق الداكن وقابليته العالية للذوبان في الماء، وصيغته الكيميائية هي: $C_{12}H_{18}ClN_3S$



الشكل (1): أزرق المثل.

ويعتبر من أكثر الملوثات العضوية انتشارا في المياه الصناعية بسبب صعوبة تحلله الطبيعي وثباته الكيميائي مما يجعله خطرا على البيئة والكائنات الحية عند طرحه في المياه دون معالجة يؤدي إلى تلوث بيئي خطير بسبب ثباته وصعوبة تحلله الطبيعي، لذلك اهتمت العديد من الدراسات بتطوير تقنيات فعالة لإزالته من المياه الملوثة ومن بين هذه التقنيات تقنية التحفيز الضوئي.[8]

1-5-1- مبدأ التحفيز الضوئي:

1-5-1- تعريف التحفيز الضوئي (photocatalyst):

التحفيز الضوئي وتفاعل كيميائي متسارع يحدث عندما تمتص مادة محفزة، وتعتمد هذه عملية على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة من دون أن تتأثر هذه المادة أو تستنزف، وتعرف هذه المادة باسم catalyst أي (المحفز) وتقوم بزيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له، ومن ثم فإن عملية التحفيز يستعمل فيه الضوء

كمنشط المادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي من دون أثر في التفاعل نفسه. [9]

كما يستخدم التحفيز الضوئي لتخلص من العديد من الملوثات مثل (الألكان، الالكينات، الفينولات، العطريات، المبيدات) والتمعدن الكامل للمادة العضوية وبدأ البحث في التحفيز الضوئي أوائل 1970 وتم دراسة سطحية المحفزات الضوئية مثل TiO_2 و ZnO ويتم تلخيص إزالة الملونات بالتحفيز الضوئي كما يلي:

- امتصاص الضوء بواسطة تيتانيوم ونقل الإلكترونات.

- تفكيك جذور هيدروكسيل OH .

- هجوم الجذور على جزئيات الصبغة وتفككها تدريجيا إلى مواد غير سامة.

كما أثبتت الدراسات أن التحفيز الضوئي يمكن أن يصل نسبه إزالة تقارب 100% خلال زمن قصير حيث من مميزات التحفيز الضوئي يعد صديق للبيئة ولا ينتج مواد ثانوية خطيرة وفعال في إزالة الملوثات الصعبة وأيضا يمكن استخدام ضوء الشمس لذلك يعتبر من أهم تقنيات المعالجة الحديثة كما تمر على إزالة الملوثات بالمراحل التالية:

1-5-2- تعريف مبدأ آلية التحفيز الضوئي (photocatalysis):

يقوم مبدأ التحفيز الضوئي على امتصاص المحفز للطاقة الضوئية. مما يؤدي إلى اثاره الإلكترونات وانتقالها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، مع توليد فجوات موجبة (h^+). وتساهم هذه الشحنات في تكوين أنواع مؤكسدة نشطة وقوية مثل جذور هيدروكسيل، القادرة على تحلل الملوثات العضوية الموجودة في الوسط المائي. [10]

ولفهم الية مبدأ التحفيز الضوئي يمكن استعراض أهم مميزاته والمراحل الأساسية التي يمر بها أثناء عملية إزالة الملوثات. وهي كالتالي:

أ- التفاعل الضوئي (Photochemical Réaction):

يعرف بأنه تفاعل كيميائي يتم تحفيزه وتنشيطه بواسطة امتصاص الإشعاع الضوئي. يركز أساس على امتصاص المادة للطاقة الضوئية (الفوتونات) التي تتوافق مع فجوة الحزمة

الخاصة بها. يؤدي هذا الامتصاص إلى تنشيط الجزيئات وإثارة الإلكترونات، مما يساهم في انتقالها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وتوليد الفجوات الموجبة (h^+). [11]

ب- التفكيك (Degradation):

يقصد بالتفكيك العلمي للملوثات أنه عملية كيميائية حيوية تهدف إلى تكسير المركبات المعقدة وتحويلها إلى مواد أبسط تركيباً وأقل خطورة على بيئة. يحدث نتيجة تأثير عوامل مثل الضوء أو الحرارة أو التفاعلات الكيميائية. يستخدم في إزالة الملوثات العضوية من البيئة. يؤدي إلى تحويل المواد الضارة إلى مركبات أقل خطورة. من أنواعه: التفكيك الضوئي والتفكيك الحراري. [11]

1-6- التطبيقات الرئيسية للتحفيز الضوئي:

أ- تنقية المياه والهواء:

تحلل الملوثات العضوية والميكروبات عن طريق تفكيك المركبات الضارة إلى مواد غير سامة مثل H_2O و CO_2 . [12]

ب- الأسطح ذاتية التنظيف:

تعتمد هذه خاصية على استخدام أغشية رقيقة من TiO_2 على زجاج أو السيراميك، مما يسمح بتفكيك الأوساخ العضوية تحت تأثير الضوء، إضافة إلى خاصية محبة للماء التي سهلت إزالة الشوائب.

ج- إنتاج الهيدروجين:

تحلل الماء ضوئياً، ويستعمل التيتانيوم في عمليات تحليل الماء ضوئياً لإنتاج الهيدروجين كوقود نظيف، وهي من التطبيقات المهمة في مجال الطاقة المتجددة.

6- إزالة الملوثات بتقنيات المعالجة الحديثة:

أ- الامتزاز (Adsorption):

- عملية إزالة الملوثات بتراكمها على سطح مادة صلبة (الممتز).

- تستخدم في تنقية الماء والهواء

- فعالة في إزالة المواد العضوية والأصباغ.
- سهولة التطبيق لكنها تحتاج إلى تجديد المادة الممتازة. [13]
- ب- التفاعل الضوئي (Photocatalysis)
 - هو تفاعل كيميائي يحدث بوجود الضوء.
 - يعتمد على امتصاص المادة للطاقة الضوئية.
 - يؤدي إلى تنشيط الجزيئات أو إثارة الإلكترونات.
 - يستخدم في تفكيك الملوثات العضوية.
 - أساس تقنية التحفيز الضوئي مثل (TiO₂).
 - ينتج عنه مواد أبسط مثل الماء وثنائي أكسيد الكربون. [13]

ج- التفكيك: (Degradation)

- هو عملية تكسير المركبات المعقدة إلى مواد أبسط.
- يحدث نتيجة تأثير عوامل مثل الضوء أو الحرارة أو التفاعلات الكيميائية.
- يستخدم في إزالة الملوثات العضوية من البيئة.
- يؤدي إلى تحويل المواد الضارة إلى مركبات أقل خطورة.
- من أنواعه: التفكيك الضوئي والتفكيك الحراري. [13]

1-7-7- خطوات آلية التحفيز الضوئي:

تعتمد تقنية التحفيز الضوئي في إزالة الملوثات على استعمال الضوء ومحفز لتوليد أنواع أنشطة القادرة على تفكيك الملوثات العضوية وتحويلها إلى مواد أقل ضرراً، وتتم هذه العملية عبر مراحل أساسية تتمثل فيما يلي: [14]

1-7-1- امتصاص الضوء:

عند تعريض المحفز الضوئي للضوء المناسب تمتص المادة المحفزة الطاقة الضوئية، مما يؤدي إلى تنشيط سطحها وبدء التفاعلات الضوئية.

1-7-2- توليد الشحنات الكهربائية:

تؤدي الطاقة الممتصة إلى تكوين إلكترونات سالبة e^- وفجوات موجبة h^+ .
وتعتبر هذه الشحنات مسؤولة عن بدء تفاعلات الأكسدة والاختزال على سطح المحفز.

1-7-3- انتقال الشحنات إلى سطح الحفز:

تتحرك الإلكترونات نحو سطح المحفز للتفاعل مع الأكسجين، كما تتحرك الفجوات الموجبة للتفاعل مع الماء أو أيونات الهيدروكسيد. ويجب أن يتم هذا الانتقال بسرعة لتجنب إعادة اتحاد الإلكترونات والفجوات.

1-7-4- تكوين الجذور الحرة والأنواع النشطة:

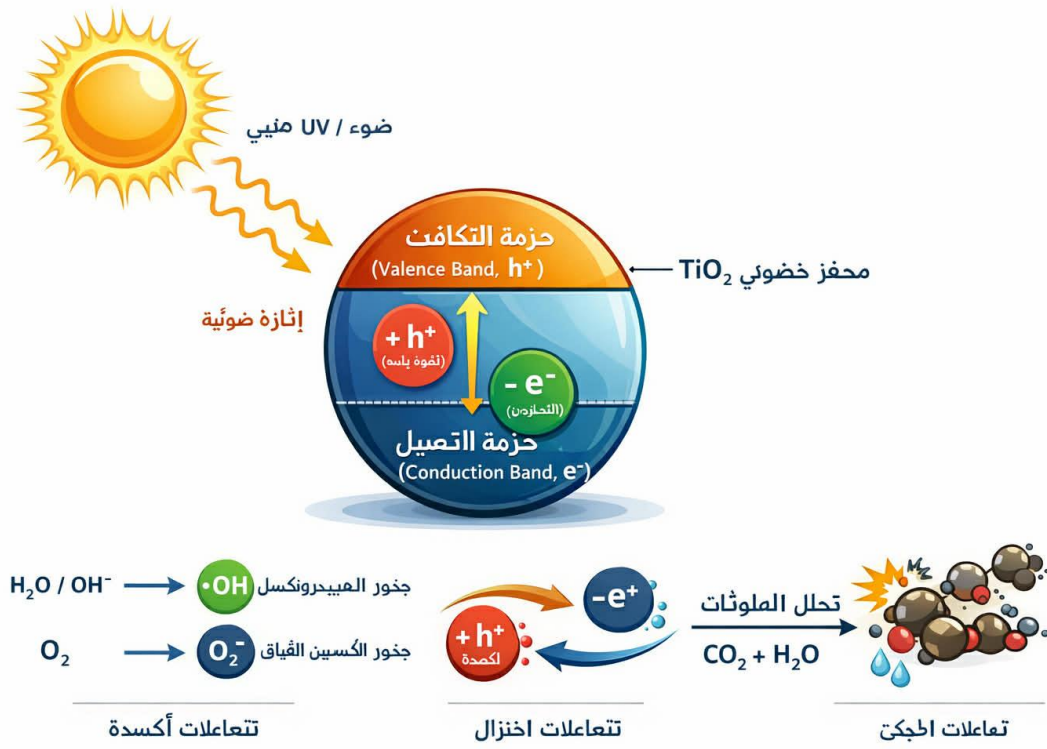
تتفاعل الفجوات الموجبة مع الماء لتكوين جذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ وهي من أقوى المؤكسدات القادرة على مهاجمة الملوثات. كما تتفاعل الإلكترونات مع الأكسجين لتكوين جذور فوق الأكسيد.

1-7-5- مهاجمة الملوثات العضوية:

تهاجم الجذور الحرة والأنواع النشطة الملوثات العضوية الموجودة في الوسط فتعمل على تكسير الروابط الكيميائية وتحويل المركبات المعقدة إلى مركبات أبسط.

1-7-6- التحلل الكامل للملوثات:

تستمر تفاعلات الأكسدة إلى غاية تحول الملوثات إلى مواد غير ضارة مثل الماء H_2O وثاني أكسيد الكربون CO_2 .
وتعرف هذه المرحلة بالتمعدن الكامل.



شكل (2): مخطط توضيحي لعملية التحفيز الضوئي.

خلاصة الفصل:

تمثل هذه الدراسة النظرية خطوة أساسية لتحقيق الهدف الرئيسي للمذكرة، حيث تم في هذا مختلف الطرق المعتمدة في إزالة الملوثات وفهم الخواص الفيزيو-كيميائية للإزالة. كما إنصب تركيزنا على تلوث المياه بالملونات العضوية وخاصة أزرق الميثيل، لما يسببه من أثار بيئية سلبية. إضافة إلى دراسة آلية التحفيز الضوئي كأحد الأساليب الحديثة والفعالة لمعالجة هذا النوع من الملوثات، وهو ما يبرز الاهتمام المتزايد بدراسته وتطوير مواد المحفزة أكثر فعالية.

الفصل الثاني

عموميات حول هيدروكسيدات وثنائي

أكسيد التيتانيوم المفعم

تمهيد:

تعتبر المواد الطبقية النانوية من الركائز الأساسية في الكيمياء الحديثة وعلوم المواد، ويبرز من بينها الهيدروتالسيت كأحد أهم المركبات التي تجمع بين البساطة الهيكلية والتعقيد الوظيفي. يُعرف هذا المركب بقدرته الفريدة على استضافة الأيونات والجزيئات العضوية بين طبقاته، مما يجعله "مختبراً نانوية" متنقلاً. ومنذ اكتشافه كمعدن طبيعي في السويد عام 1842، انتقل الهيدروتالسيت من مجرد فضول جيولوجي إلى مادة صناعية استراتيجية تدخل في مجالات حيوية تبدأ من صناعة البلاستيك وصولاً إلى الهندسة الوراثية وعلاجات السرطان. تكمن أهمية هذا البحث في تسليط الضوء على هذه المادة التي توصف بأنها "صديقة للبيئة" نظراً لتعدد استخداماتها في حماية الكوكب ومعالجة مشكلاته البيئية والطبية.

1- عموميات حول الهيدروتالسيت

1-1- تعريف الهيدروتالسيت:

الهيدروتالسيت هو معدن طبيعي يتكون كيميائياً من هيدروكسيد المغنيسيوم والألومنيوم، وصيغته الكيميائية العامة هي $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_2 \cdot 4H_2O$ ينتمي هذا المركب إلى فئة الطين الأنوني، وهو يتميز ببنية بلورية فريدة تشبه بنية "البروسية (Brucite)"، حيث يتم استبدال بعض كاتيونات المغنيسيوم ثنائية التكافؤ بكاتيونات ألومنيوم ثلاثية التكافؤ. هذا الاستبدال يؤدي إلى ظهور شحنة موجبة على الطبقات، يتم تعويضها بوجود أيونات (مثل الكربونات) وجزيئات ماء في الفراغات البينية. (Interlayer) يطلق عليه أحياناً "شبه الطين" لأن الطين الطبيعي غالباً ما يكون كاتيونات (مشحوناً بسالب)، بينما الهيدروتالسيت مشحون بموجب، مما يجعله قادراً على تبادل الأيونات بكفاءة عالية [15].

المساحة السطحية النوعية والخاصية المسامية للهيدروتالسيت HDL:

تعتمد المساحة السطحية النوعية للهيدروكسيدات المزوجة الطبقية اعتماداً كبيراً على ظروف التخليق المستخدم. فعلى سبيل المثال تتراوح مساحات سطحية نوعية للأطوار المصنعة من نوع هيدروكسيت بين 20 و 285 m²·g⁻¹ وذلك تبعاً للمعايير المتخلىق المستخدم ويؤدي استخدام المعالجة الحرارية المائية لتحسين بلورية الأطوار إلى انخفاض ملحوظ في المساحة السطحية (12-14 m²·g⁻¹) وبناءً على تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء البحت والتطبيقية (IUPAC) يدرج منحنيات الامتزاز الخاصة بهذه المواد ضمن النوع الثاني أو الرابع ونظراً لعدم قياس أي مسامية دقيقة تظهر العينات في مقام الأول مسامية متوسطة بين الجزئيات (مسام يتراوح قطرها بين 2 و 50 nm) كما تتسم هذه المنحنيات بوجود حلقة تخلف واضحة وهي دلالة مباشرة على حدوث التكثيف الشعري الذي يحدث عند أعلى الضغوط. [16]



الشكل (3): تمثل بنية الهيدروكسيت.

1-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

تتمتع مركبات الهيدروكسيت بخصائص فريدة تجعلها مادة "ذكية" في المختبرات:

- البنية الطبقية: تتكون من طبقات معدنية رقيقة جداً تفصل بينها مسافات نانوية تحتوي على الماء والأيونات.

- **خاصية الذاكرة (Memory Effect) :** تعد هذه من أهم الخصائص الكيميائية؛ فعند تسخين الهيدروتالسيت لدرجات حرارة متوسطة (حوالي 450°C)، يتحول إلى أكسيد مختلط، ولكنه يستطيع العودة إلى بنيته الطباقية الأصلية عند وضعه في محلول مائي يحتوي على أيونات.

- **التبادل الأيوني:** لديه قدرة فائقة على استبدال الأيونات الموجودة بين طبقاته بأيونات أخرى من الوسط المحيط، مما يجعله "إسفنجة" للملوثات أو مخزناً للأدوية.

- **القاعدية السطحية:** يتميز بسطح ذو خصائص قاعدية قوية، مما يجعله محفزاً (Catalyst) ممتازاً في التفاعلات الكيميائية العضوية.

- **الثبات الحراري:** يظهر سلوكاً حرارياً متعدد المراحل، حيث يفقد ماء التبلور أولاً، ثم تتبعها عملية إزالة مجموعات الهيدروكسيل والكربونات [17].

1-2-1- الخصائص الفيزيائية:

أ- **البنية البلورية (Crystal Structure):** الهيدروتالسيت ينتمي إلى عائلة المركبات الطباقية (Layered Double Hydroxides)، ويتميز ببنية بلورية صفائحية تشبه بنية معدن البروسيت $\text{Mg}(\text{OH})_2$. تتكون هذه البنية من طبقات موجبة الشحنة تحتوي على كاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ محاطة بأيونات الهيدروكسيل (OH^-)، بينما توجد الأنيونات وجزئيات الماء في الفراغات البينية بين الطبقات ويساهم هذا التنظيم البنيوي في منح الهيدروتالسيت خصائص مميزة مثل التبادل الأيوني وسهولة إدراج أنواع مختلفة من الأنيونات داخل بنيته [18].

ب- **المساحة السطحية (Specific Surface Area):** يتميز الهيدروتالسيت بمساحة سطحية نوعية مرتفعة تتراوح عاد بين 50 و $300\text{ م}^2/\text{غ}$ ، وقد تختلف هذه القيم تبعاً لطريقة التحضير والتركيب الكيميائي والمعالجة الحرارية، وتوفر هذه المساحة عدداً كبيراً من المواقع النشطة على السطح مما يزيد من قدرة المادة على امتزاز الملوثات والتفاعل مع الجزئيات

المختلفة. لذلك يعد الهيدروتالسيت من المواد الواعد في تطبيقات الامتزاز والتحفيز وإزالة الملوثات من المياه. [19]

ج- المسامية (Porosity): تمتلك مادة الهيدروتالسيت بنية مسامية ناتجة عن الترتيب الطبقي للجسيمات وتراكمها وتسمح هذه المسامات بانتقال الجزيئات والأيونات داخل المادة بسهولة، مما يحسن من كفاءة عمليات الامتزاز والتبادل الأيوني حيث يتميز خاصية المسامية ببنية نانوية مسامية ناتجة عن الترتيب الطبقي، مما يسمح بانتقال الأيونات والجزيئات داخل الفراغات البينية. [20]

د- الثبات الحراري (Thermal Stability): يتميز الهيدروتالسيت بثبات حراري نسبيا حيث يحافظ على بنيته الطبقيّة عند درجات الحرارة المنخفضة والمتوسطة وعند التسخين بين 200 و 500 °C، يفقد الهيدروتالسيت الماء البيني ويتحول إلى أكاسيد معدنية مختلطة وتعد مرحلة مهمة في التحفيز غير المتجانس وتتميز هذه الأكاسيد بنشاط مرتفع يجعلها مناسبة للاستخدام في العديد من التطبيقات التحفيزية. [21]

هـ- تأثير الذاكرة (Memory Effect): يعرف بالهدروتالسيت بخاصية فريدة تسمى بتأثير الذاكرة حيث يستطيع الأكاسيد المختلطة الناتجة عن تكليسها لاستعادة بنيتها الطبقيّة الأصلية عند ملامستها للماء ومحاليل الأنيونات المناسبة. وتعد هذه الخاصية من أهم أسباب الاهتمام بالهدروتالسيت في مجالات الامتزاز والمعالجة البيئية. [22]

و- الكثافة (Density): تعد الكثافة من الخصائص الفيزيائية المهمة للهيدروتالسيت، إذ تعتمد على تركيبه الكيميائي ونسبة الكاتيونات الداخلة في بنيته وتؤثر الكثافة في سلوك المادة أثناء عمليات التحضير والفصل والترشيح، كما تلعب دورا مهما في التطبيقات الصناعية والبيئية. [22]

1-2-2- الخصائص الكيميائية:

- أ- التبادل الأيوني (Anion Exchange Capacity): يعرف بالهيدروتالسيت بخاصية فريدة تسمى بتأثير الذاكرة حيث تمتلك قدرة عالية على التبادل الأيونات بين الطبقات مثل استبدال (CO_3^{2-}) ب (Cl^-) أو (NO_3^-) مما يجعله فعالا في معالجة المياه وامتزاز الملوثات. [23]
- ب- القاعدية (Basicity): تتميز بوجود مواقع قاعدية قوية على سطحه، مما يجعله محفزا فعالا في العديد من التفاعلات العضوية مثل الأكلات والتكاثف.
- ج- الاستقرار الكيميائي: الهيدروتالسيت غير ذائب في الماء ومستقر في الأوساط القاعدية هذا ما يعزز استخدامه في البيئات الصناعية.
- د- الإدخال البيني (Intercalation): يمكن إدخال أنيونات أو جزيئات عضوية أو بوليمرات بين الطبقات، مما يجعله مادة مهمة في النانو كيمياء ونقل الأدوية.
- هـ- النشاط التحفيزي (Catalytic Activity): يدخل النشاط التحفيزي في التحفيز غير المتجانس وخاصة بعد التكليل حيث تتحول البنية إلى أكاسيد معدنية نشطة في تفاعلات الأكسدة والاختزال وتحويل (CO_2) . [24]

الجدول (2): خصائص التبادل الأنيوني للهيدروتالسيت (LDH). [25]

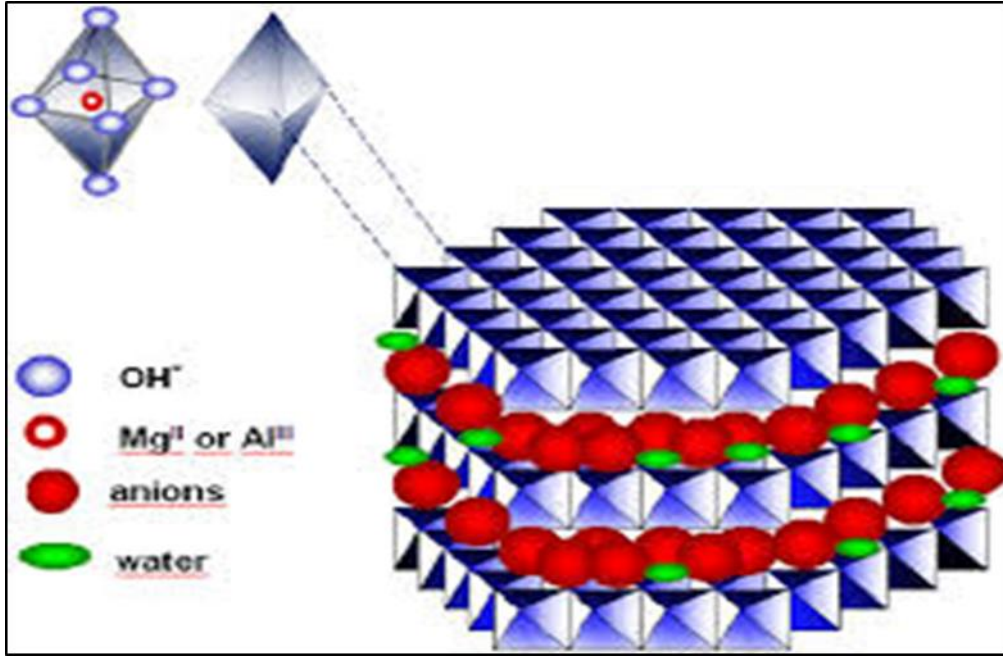
M-M	X	CEA (Cmol/kg)	a (nm)	Densité de charge (Charge/nm ²)	Surface libre (nm ² /charge)
(Mg-Al-cl)	0.20	256.7	0.3060	2.47	0.405
	0.25	313.2	0.3054	3.09	0.323
	0.33	398.2	0.3042	4.24	0.236
(Zn-Al-cl)	0.20	180.5	0.309	2.49	0.401
	0.25	225.9	0.308	3.13	0.319

	0.33	298.9	0.307	4.16	0.240
(Mg-Al- CO3)	0.33	407.0	0.3042	4.24	0.236
(Mg-Al- NO3)	0.33	360.1	0.3042	4.24	0.236

تظهر النتائج أن قيم السعة التبادلية الأنيونية (CEA) تتراوح بين 200 و 400 و $meq/100g$.

وبالمقارنة مع الطينيات الكاتيونية مثل البنتونيت الصوديوم حوالي $80 meq/100g$ فإن مركبات الهيدروتالسيت LDH تمتلك ساعات تبادل أنيوني أكبر بكثير مما يمنحها قدرة أعلى عل إدخال الأيونات بين الطبقات.

ومنه يمكن استنتاج أن أنظمة الهيدروتالسيت المعتمدة على Mg-Al تمتلك خصائص تبادل أنيوني أفضل مقارنة بأنظمة Zn-Al وذلك بسبب ارتفاع السعة التبادلية وكثافة الشحنة، لذلك تعد مركبات Mg-Al من أفضل المواد المرشحة لتطبيقات البيئية والتحفيز الضوئي وإزالة الملوثات.



الشكل (4): البنية الطبقيّة للهيدروتالسيت (LDH). [26]

- الطبقات الزرقاء/البيضاء: تمثل صفائح الهيدروكسيد المعدنية المكونة من أيونات: (المغنيسيوم) Mg^{2+} ، (الألومنيوم) Al^{3+}
 - الدوائر الحمراء (anions): تمثل الأيونات الموجودة بين الطبقات مثل: NO_3^- Cl^- CO_3^{2-}
 - الدوائر الخضراء (water): تمثل جزيئات الماء الموجودة بين الطبقات.
 - OH: تمثل مجموعات الهيدروكسيل المرتبطة بالبنية.
- تظهر الصورة بأن الهيدروتالسيت يمتلك بنية طبقية فراغات بين الطبقات تحتوي على ماء وأيونات قابلة للتبادل وهذا ما يجعله جيدا في الامتزاز ومهما في التحفيز الضوئي وإزالة الملوثات.

3-1- طرق وتقنيات تحضير الهيدروكسيدات الطبقيّة المزدوجة (LDH):

تستخدم تقنيات مختلفة لإنتاج هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات. وتنتج كل تقنية منتجا مميزا بخصائص معينة، لا سيما من حيث مساحة السطح والشكل والتبلور والخصائص

الفيزيائية والكيميائية، وتعد تقنية الترسيب المشترك والطريقة الحرارية المائية وتقنية سول-جل من أكثر التقنيات شيوعاً لإنتاج الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات.

1-3-1- طريقة الترسيب المشترك:

تعد تقنية الترسيب المشترك من أكثر التقنيات شيوعاً لإنتاج الهيدروكسيدات المزدوجة وتتضمن هذه التقنية تدوير محاليل مخففة من أملاح الكاتيونات المعدنية بقوة عند درجات حرارة تتراوح بين 50 و 90 درجة مئوية وباستخدام هيدروكسيدات الصوديوم (NaOH) أو هيدروكسيدات الألمنيوم (NH_4OH) بتركيز مناسب من ملح الكربونات على شكل كربونات الصوديوم (CO_3/Na_2)، يتغير الرقم الهيدروجيني للوسط إلى قلوي، مما يؤدي إلى ترسيب أكاسيد المعادن الناتجة ويؤثر كل من زمن التفاعل وقلوية الوسط تأثيراً بالغاً على تكوين الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة عند رقم هيدروجيني يتراوح بين 9 و 12 ، ولمدة 24 ساعة مع التحريك والمعايرة قطرة بقطرة، يتحسن شكل الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة الناتجة ومساحة سطحها وبلوريتها $\text{sub}^{>13}$ مع ذلك تؤدي هذه الطريقة إلى اتحاد أيونات الهيدروكسيد المضاد على الطبقات الخارجية للهيدروكسيد المزدوج الطبقي. كما توفر طريقة الترسيب المشترك العديد من المزايا، بما في ذلك المردود العالي والتخليق في خطوة واحدة وبلورات هيدروكسيد الطبقات المزدوجة والنقاء العالي. [29]

1-3-2- النهج الحراري المائي:

تحضر الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة باستخدام تقنية المعالجة الحرارية المائية عند درجات حرارة تصل إلى 180 درجة مئوية وتحت ضغط، وتلعب ظروف الإنتاج مثل درجة حرارة ومدة المعالجة المائية مناسبة بشكل خاص عند الحاجة إلى دمج الأيونات العضوية الغريبة ذات الألفة المنخفضة في الطبقات البينية للهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة المحضرة. وتتميز هذه التقنية بعدة مزايا ومنها التحكم في أبعاد الجسيمات وشكلها ووجود أنيونات الهيدروكسيدات فقط في الشبكات البلورية ويمكن استخدام هذه الطريقة للمواد المتفاعلة الأولية أو بعد مزج الكاتيونات المعدنية وتتميز الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة

الناتجة عن استخدام المعالجة الحرارية المائية عند درجات حرارة عالية ببلورات حادة ومساحة سطح كبيرة. [29]

1-3-3- تقنية سول-جل:

تتضمن طريقة سول-جل استخدام الأسيتات وأستيل وأسيثونات أحيانا كأيونات. تنشر الاملاح الأيونات في مذيب عضوي ويجري تحلل الألكوكسيدات للحصول على صفوف يسول وبعد ذلك يؤدي خلط الوسط إلى تكوين هيدروكسيد الطبقات المزدوجة المطلوب، والذي ينتج عن هلام الطور الغوراني المتكون نتيجة للترابط الداخلي. غالبا ما تحسن خصائص هيدروكسيد الطبقات المزدوجة الناتج عن طريق تعديل معدل التكثيف ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة ونوع المذيب والطينة المعدنية أثناء التحلل المائي وتتميز هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة المنتجة بطريقة سول-جل بنقاوة عالية، ومساحة سطح كبير وحجم مسام دقيق.

بالمقارنة بين الطرق المختلفة تعد طرق الترسيب المشترك، والمعالجة الحرارية المائية وطريقة سول-جل من أشهر الطرق المستخدمة في تحضير هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة (LDHs) وقد سجلت العديد من المزايا والعيوب للمنتجات المحصلة باستخدام هذه الطرق. تتضمن طريقة الترسيب المشترك مراحل ومعدات بسيطة وتتميز بإنتاجية اقتصادية وسريعة وقابلة للتوسع من هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة ومع ذلك تفتقر هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة المحصلة إلى تحكم فعال في التبلور وترتيب الشبكة البلورية. تستخدم طريقة المعالجة الحرارية المائية لإنتاج هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة على نطاق واسع مع تحكم فعال في التبلور والشكل ولكنها تتطلب وقت تفاعل أطول وطاقة أعلى وتسمح طريقة سول-جل بتحضير بنية نانوية تتميز بدرجة تبلور عالية وشكل منتظم بعد وقت تفاعل طويل، بينما تتميز هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة المسحوقة بدرجة تبلور منخفضة عند وقت تفاعل قصير. [29]

1-4- مجالات تطبيق الهيدروتالسيت HDL:

تجد مركبات LDHs، سواء استعملت كما هي أو بعد التحلل الحراري مكانة واسعة في العديد من التطبيقات الصناعية منها:

أ- **المجال الطبي:** يُستخدم الهيدروتالسيت كمضاد للحموضة (Antacid) لقدرته العالية على معادلة حمض المعدة بسرعة واستمرارية، كما يُستخدم كحامل للأدوية (Drug Delivery) لحماية المواد الفعالة وإطلاقها ببطء داخل الجسم.

ب- **المجال البيئي:** يعمل كمعالج فعال للمياه العادمة، حيث يقوم بامتصاص المعادن الثقيلة والأصباغ الضارة والفوسفات من المياه الملوثة بفضل قدرته على التبادل الأيوني.

ج- **الصناعة الكيميائية:** يستخدم كعامل محفز في إنتاج الوقود الحيوي، وتفاعلات البلمرة، وكواقي من الأشعة فوق البنفسجية في صناعة البلاستيك والمطاط (مثبتات حرارية ل PVC).

د- **المجال الزراعي:** يدخل في صناعة الأسمدة ذات التحلل البطيء، حيث يتم دمج المغذيات داخل الطبقات لضمان وصولها لتربة على فترات زمنية طويلة. [28]

1-5- مزايا وعيوب الهيدروتالسيت:

أ- **المزايا:** يتميز الهيدروتالسيت بعدة خصائص جعلته محل اهتمام في العديد من التطبيقات العلمية والصناعية من أهم هذه المزايا:

- **التكلفة المنخفضة:** سهولة تحضيره في المختبرات باستخدام مواد كيميائية رخيصة ومتوفرة.

- **الصدقة البيئية:** مادة غير سامة ومتوافقة حيويًا، مما يسمح باستخدامها في التطبيقات الطبية والغذائية.

- **تعدد الوظائف:** يمكن تعديل تركيبه الكيميائي بسهولة (تغيير نوع المعادن أو الأيونات) ليناسب تطبيقًا معينًا.

- قابلية التجديد: بفضل "خاصية الذاكرة"، يمكن إعادة استخدامه عدة مرات في عمليات الامتزاز.
- ب- العيوب: رغم المزايا العديدة للهيدروتالسيت إلا أن استعماله يواجه بعض القيود:
 - الحساسية للأحماض: يذوب الهيدروتالسيت بسهولة في الأوساط الحامضية القوية، مما يحد من استخدامه في بعض البيئات الكيميائية القاسية.
 - مساحة السطح: في بعض طرق التحضير التقليدية، قد تكون مساحة السطح غير كافية، مما يتطلب تقنيات نانوية متقدمة لزيادة كفاءته.
 - صعوبة الفصل: عند استخدامه بشكل مسحوق ناعم في معالجة المياه، قد يصعب فصله عن المحلول بعد انتهاء العملية (ما لم يتم دعمه بمواد مغناطيسية). [28]

2- عموميات حول أكسيد التيتانيوم المفحم:

كسيد التيتانيوم (وبشكل أكثر تحديداً ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2) ، والمعروف أيضاً باسم "تيتانيا" أو الأبيض التيتانيوم، هو مركب كيميائي غير عضوي أبيض اللون، يعتبر واحداً من أهم المواد الصبغية والمحفزة ضوئياً في الصناعات الحديثة. يتميز بخائص فريدة تجعله متعدد الاستخدامات.

تم اكتشاف هذا المركب في أواخر القرن الثامن عشر، حيث قام العالم البريطاني William Gregor سنة 1791 باكتشاف عنصر التيتانيوم أثناء دراسته لمعادن الرمال. وفي عام 1795 قام الكيميائي الألماني Martin Heinrich Klaproth بتسمية هذا العنصر بـ "التيتانيوم".

ومع بداية القرن العشرين بدأ استخدام ثنائي أكسيد التيتانيوم على نطاق واسع كصبغة بيضاء بديلة لمركبات الرصاص السامة نظراً لقدرته العالية على عكس الضوء وثباته، ومع

تطور البحث العلمي برز دوره في مجال التحفيز الضوئي بعد اكتشاف قدرته على تحليل الماء والملوثات تحت تأثير الضوء.

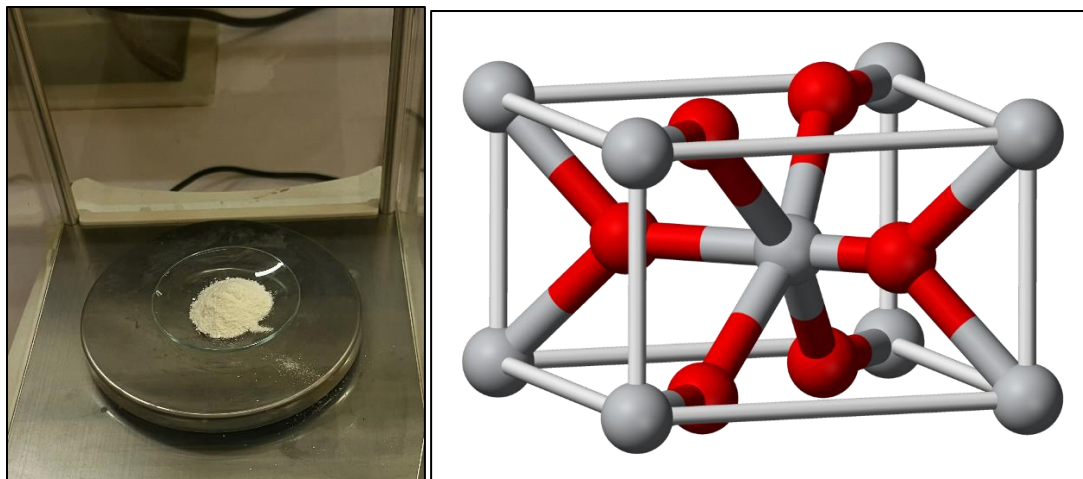
ومن هنا تنطلق رحلة البحث والمعرفة حول مركب ثنائي أكسيد التيتانيوم وخصائصه في المجال العلمي.

2-1- تعريف أكسيد التيتانيوم (TiO_2):

يعد ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) مركبا كيميائيا غير عضوي يتكون من اتحاد عنصر التيتانيوم مع الأكسجين، ويصنف ضمن المواد التي يمكنها نقل الكهرباء عند تنشيطها بالطاقة، ذات الخصائص الفيزيائية والبصرية المميزة ويتواجد هذا المركب في الطبيعة على شكل ثلاثة أطوار بلورية رئيسية Anatase، Rutile، Brookite حيث يعتبر طور الأناتاز الأكثر نشاطا في التطبيقات المتعلقة بالتحفيز الضوئي.

كما يتميز TiO_2 بثبات كيميائي وحراري عالي ومقاومة للتآكل، إضافة إلى كونه مادة غير سامة نسبيا مما يجعله مناسباً للاستخدام في العديد من المجالات الصناعية والبيئية. ويمتلك أيضا فجوة طاقة (Band Gap) تسمح له بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية، يمنحه خصائص فوتو كيميائية مهمة. [30]

- الوصف: مسحوق أبيض ناعم ومشرق، وهو أكسيد طبيعي للتيتانيوم.
- الاسم التجاري: يشار إليه غالباً بـ "الأبيض التيتانيوم" عند استخدامه كخضاب أو صبغة.
- التركيب الكيميائي: صيغته الكيميائية (TiO_2).
- الهياكل البلورية: وجد بشكل رئيسي في ثلاثة أشكال بلورية طبيعية: الروتيل (Rutile)، الأناتاز (Anatase)، والبروكايت (Brookite).



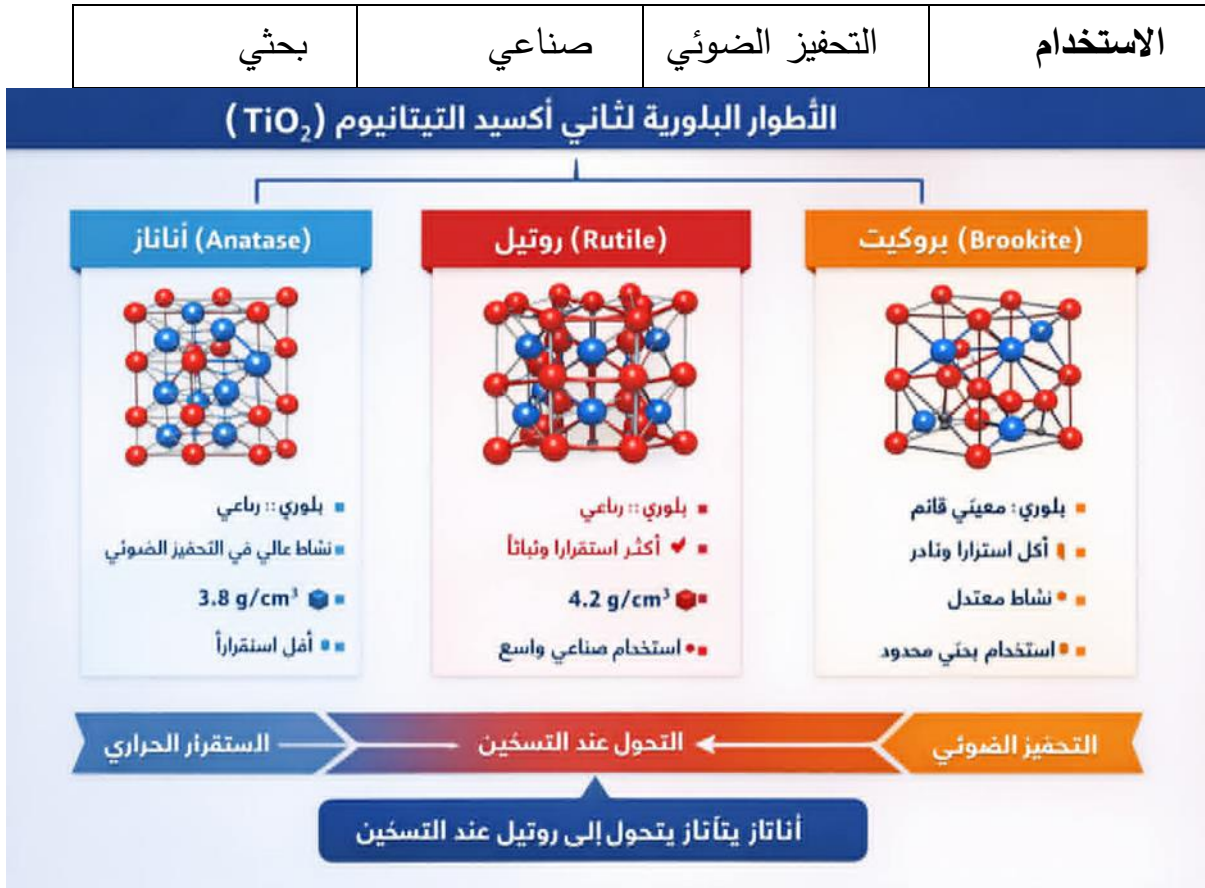
الشكل (5): توضيح بنية التيتانيوم ثلاثية أبعاد.

2-2- الخصائص البنيوية والفيزيائية لثنائي أكسيد التيتانيوم:

- الحالة الفيزيائية: صلب بلوري (مسحوق أبيض ناعم).
- اللون: أبيض ناصع (يستخدم كصبغة بيضاء في الدهانات).
- الكثافة: تتراوح بين $3.8-4.2 \text{ g/cm}^3$ حسب الطور البلوري (أناتاز أو روتيل).
- درجة الانصهار: حوالي 1843°C .
- درجة الغليان: حوالي 2972°C .
- الذوبانية: يوجد بثلاثة أطوار رئيسية:
 - * أناتاز (Anatase).
 - * روتيل (Rutile).
 - * بروكيت (Brookite).

الجدول (3): مقارنة بين أطوار الثلاث أكثر فعالية. [30]

الخاصية	أناتاز	روتيل	بروكيت
الاستقرار	متوسط	عالي	ضعيف
النشاط الضوئي	عالي جدا	متوسط	متوسط
الكثافة	منخفضة	مرتفعة	متوسط



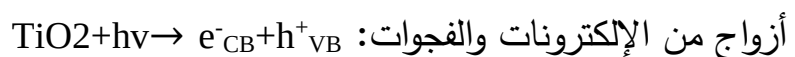
الشكل (6): يوضح الأطوار البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂).

- معامل الانكسار: مرتفع جداً (حوالي 2.5-2.9) وهذا راجع الاستخدام في الأصباغ.
- الصلابة: صلب نسبياً (حوالي 5.5 - 6 على مقياس موهس).
- المساحة السطحية: عالية خاصة في الشكل النانوي ومهمة في تحفيز الضوئي.
- الخواص الضوئية: يمتص الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)، وهذا ما يجعله فعالاً في مجال التحفيز الضوئي.

2-3- آلية عمل ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم (TiO₂):

يعتبر TiO₂ من أهم أشباه الموصلات المستعملة في عمليات التحفيز الضوئي غير المتجانس لتمييزه بفجوة طاقة مناسبة وثبات كيميائي مرتفع.

عند تعرض سطح TiO₂ لإشعاع ضوئي ذي طاقة تساوي أو تفوق قيمة فجوة الطاقة، مما يؤدي إلى انتقال إلكترون من نطاق التكافؤ (Bv) إلى نطاق التوصيل (Bc) فتتكون



حيث:

- إلكترون حرة في نطاق التوصيل: e^-
- فجوات موجبة في نطاق التكافؤ: h^+
- طاقة الضوء الساقط: $h\nu$

2-3-1- البنية الإلكترونية لـ TiO_2 :

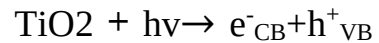
يتكون ثنائي أكسيد التيتانيوم من:

- نطاق التكافؤ (Bv) الممتلئ بالإلكترونات.
- نطاق التوصيل (Bc) الفارغ.
- فجوة طاقة (Band Gap) تفصل بينهما.

في طور الأناز تكون فجوة الطاقة تقريبا $E_g=3.2\text{Ev}$ وهذا يعني أن التيتانيوم يحتاج أغلب إلى أشعة فوق بنفسجية لتنشيطه.

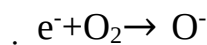
2-3-2- امتصاص الضوء وتنشيط إلكترونات:

عند تعريض TiO_2 لأشعة فوق البنفسجية ذات طاقة مناسبة، تمتص المادة الفوتونات الضوئية مما يؤدي إلى انتقال إلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل وتكوين فجوات موجبة فينتج الإلكترونات حرة في نطاق التوصيل وفجوات موجبة في نطاق التكافؤ.



2-3-3- تكوين جذور نشطة:

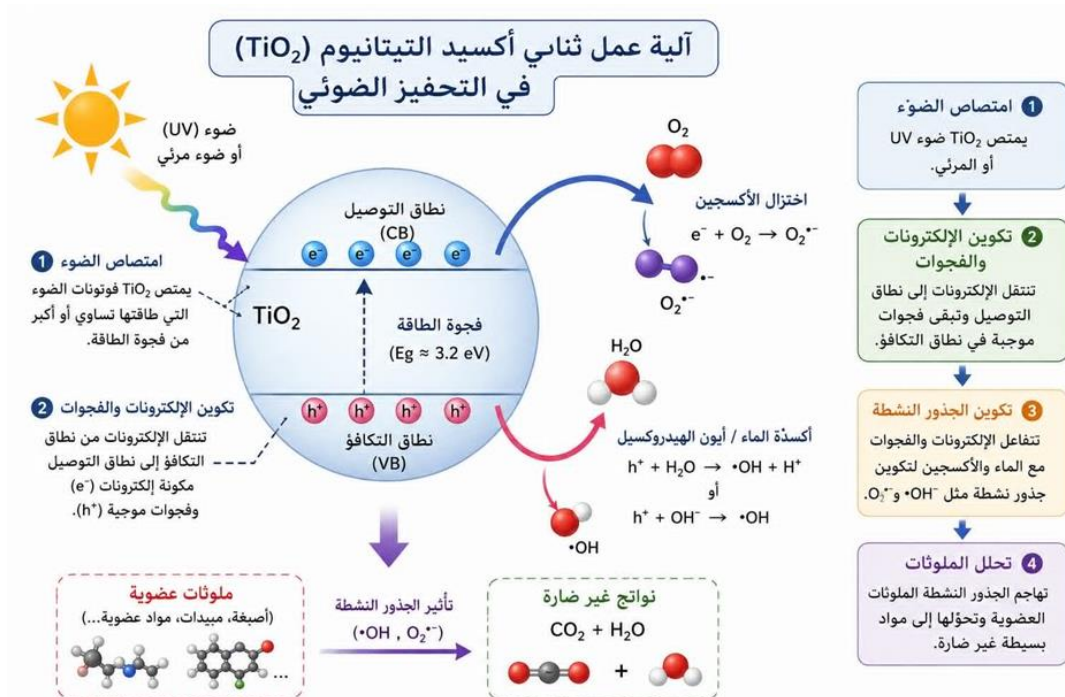
تتفاعل الفجوات والإلكترونات مع الماء والأكسجين لتكوين جذور شديدة النشاط مثل جذور



2-3-4- تحليل الملوثات العضوية:

حيث تهاجم الجذور الحرة مثل $\cdot\text{OH}$ و O_2^- جزيئات الملوثات العضوية وتحولها تدريجيا الى مواد بسيطة غير سامة مثل:

- الماء H_2O .
- ثاني أكسيد الكربون CO_2 .



الشكل (7): خطوات عمل ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2). [31]

2-4- أهمية ثنائي أكسيد التيتانيوم في التطبيقات البيئية والصناعية الحديثة:

أ- المجال البيئي: يعتبر TiO_2 من أهم المواد المستخدمة في تقنيات معالجة التلوث حيث يستخدم في إزالة الملوثات العضوية مثل الأصباغ، ويساهم أيضا في تنقية المياه والهواء من المركبات السامة والغازات الضارة كما يعمل كمحفز ضوئي يحول الملوثات إلى مواد غير ضارة مثل CO_2 و H_2O .

ب- المجال الصناعي: يستخدم TiO_2 بشكل واسع في عدة صناعات من أهمها:

- الدهانات: وهي صبغة بيضاء عالية الجودة.

- مستحضرات التجميل: أهمها واقي الشمس.

- الصناعات الغذائية: كمادة ملونة.

- البلاستيك والورق: لتحسين اللون والمتانة.

د- المجال التكنولوجي: ويتمثل في:

- الخلايا الشمية.

- المواد النانوية

- المستشعرات.

- الطلاء ذاتية التنظيف.

ومنه فإن ثنائي أكسيد التيتانيوم مادة متعددة الوظائف تجمع بين الخصائص الفيزيائية والنشاط الكيميائي العالي، مما يجعله عنصرا أساسيا في التطبيقات الصناعية والبيئية الحديثة خاصة في مجال التحفيز الضوئي ومعالجة التلوث.[32]

2-5- المزايا والعيوب التيتانيوم المفحم TiO_2 :

2-5-1- مزايا التيتانيوم:

أ- نشاط تحفيزي ضوئي عالي:

- استطاعته على تفكيك الملوثات العضوية مثل الأصباغ تحت الأشعة فوق البنفسجية.

- يستخدم بكفاءة في معالجة المياه والهواء.

ب- ثبات كيميائي وحراري ممتاز:

- لا يتفكك بسهولة حتى في الظروف القاسية (حرارة، pH متغير).

ج- غير سام وصديق للبيئة:

- أمن نسبيا مقارنة بمحفزات أخرى لذلك يستخدم حتى في مستحضرات التجميل والمواد الغذائية.

د- تكلفة منخفضة وتوفر واسع:

- متوفر بكثرة في الطبيعة (مثل معدن الأناتاز والروتيل).

هـ - مقاومة للتآكل:

- لا يتأثر بسهولة بالعوامل الكيميائية أو البيئية.

2-5-2- عيوب التيتانيوم:

- يعمل فقط تحت الأشعة فوق البنفسجية (uv-visible) : فجوة الطاقة (ev3.2 الأناتاز)

تجعله غير فعال تحت الضوء المرئي، وهذا أكبر عائق في التطبيقات العلمية.

- إعادة اتحاد الإلكترون والفجوة (recombination): يقلل من كفاءة التحفيز الضوئي لأن الشحنات تفقد طاقتها بسرعة.

- صعوبة الفصل بعد الاستخدام: عندما يكون في شكل مسحوق نانوي يصعب استرجاعه من الماء بعد المعالجة.

- كفاءة محدودة: يحتاج إلى تحسين (مثل التقعيم، التطعيم بالمعادن، أو الدمج مع مواد أخرى مثل الهيدروتالسيت).

- امتصاص ضعيف للضوء المرئي: لا يستفيد من أغلب طيف الشمس، مما يقلل من فعاليتها البيئية. [32]

الجدول (4): يمثل الخصائص عامة لأكسيد التيتانيوم المفحم. [31]

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	TiO ₂
الكتلة المولية	79.866 غ/مول
المظهر	صلب أبيض
الرائحة	عديم الرائحة
الكثافة	4.23 غ/سم ³ (روتيل) / 3.78 غ/سم ³ (أناتاز)
نقطة الانصهار	1843 س / 2116 ك / 3349 ف
نقطة الغليان	2972 س / 3245 ك / 5382 ف
الذوبانية في الماء	غير قابل للاندخال
فجوة الطاقة	روتيل 3.05 eV
القابلية المغناطيسية	سم ³ /مول 5.9 × 10 ⁻⁶ سم ³ /مول
معامل الانكسار (nD)	(2.488 أناتاز) (2.583 بروكيت) (2.609 روتيل)
الحرارة القياسية للتكوين Δ _f H° ₂₉₈	945 كيلوجول·مول
انتروبيا مولية قياسية S° ₂₉₈	50 جول·مول ⁻¹ ·كلفن

الخلاصة الفصل:

تطرقنا في هذا الفصل إلى أهم المفاهيم النظرية المتعلقة بالهيدروتالسيت وثنائي أكسيد التيتانيوم، من حيث التركيب والبنية والخصائص الفيزيائية والكيميائية، بالإضافة إلى أهم طرق التحضير والتطبيقات البيئية لهذين المادتين. كما تم التطرق إلى دورهما في عمليات إزالة الملوثات وتحسين كفاءة المعالجة البيئية. وتمثل هذه المعطيات أساسا نظريا لفهم وتحليل النتائج التجريبية التي سيتم عرضها ومناقشتها في الفصل اللاحق.

ايجانب التطبيقي

الفصل الثالث

الجانِب العِلمي

1- طريقة التحضير:

1-1- المواد المستعملة (Materials):

تم استعمال المواد الكيميائية التالية:

- نترات المغنيزيوم $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

- نترات الألمنيوم $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

- كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

- هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$.

- ماء مقطر (Distilled water): تم استخدامه في جميع مراحل التحضير.

2-1- الأجهزة المستعملة (Equipment):

- مقياس pH.

- جهاز الطرد المركزي (Centrifuge).

- فرن التجفيف.

- ميزان إلكتروني.

- بيشر، مخبر مدرج، قمع فصل، حوض زجاجي، طارحة، ورق حتمي عياري، زجاج الساعة.

3-1- طريقة التحضير الهيدروتاليسيت (Synthesis of LDH):

يتم تحضير مركب الهيدروتاليسيت LDH بطريقة الترسيب المشترك كما يلي:

يتم وزن 17.09g من نترات المغنيسيوم و 12.40g نترات الألمنيوم توضع الكمية

الموزونة في بيشر، ثم يضاف إليه 100ml من الماء المقطر.

كما يتم وزن 10.6g من كربونات الصوديوم 8g من هيدروكسيد الصوديوم ثم

يضاف 100 ml من الماء المقطر. ويتم تحريك كل محلول بواسطة خلاط مغناطيسي

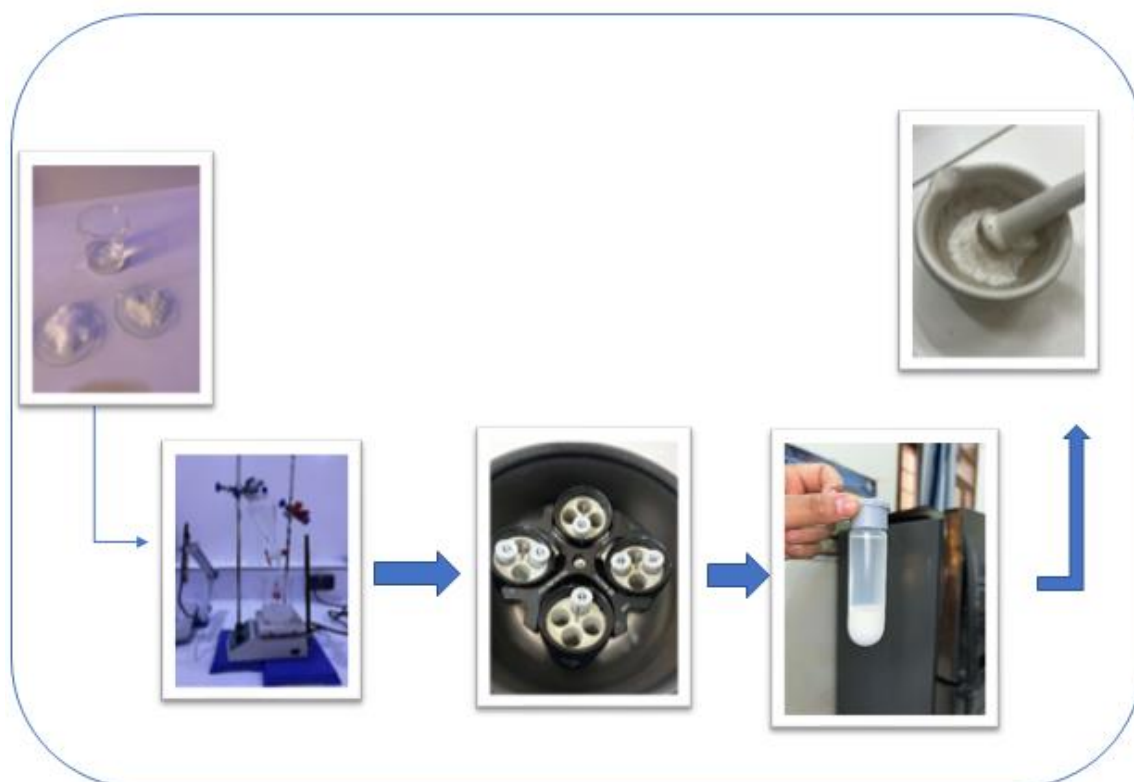
لمدة 10 دقائق.

1-4- تحضير العينة:

- يوضع المحلول (Mg+Al) تحت تحريك مغناطيسي.
- يضاف المحلول الثاني (NaOH+Na₂CO₃) قطرة بقطرة بواسطة قمع فصل مع المحافظة على pH ثابت 10 بإضافة NaOH عند الحاجة.
- يتكون راسب أبيض (LDH).

1-5- المعالجة الحرارية والغسل:

- يتم تسخين المزيج عند درجة الحرارة 70°C لمدة 24 ساعة مع التحريك.
- يغسل الراسب عدة مرات بالماء المقطر.
- يجفف في فرن عند 100°C لمدة 24 ساعة.
- يتم طحن الناتج للحصول على مسحوق أبيض LDH.



الشكل (8): طرق تحضير الهيدروكسيدات

2- تحضير المادة المركبة ثنائي أكسيد التيتانيوم-هيدروكسيدات (HT-TiO₂):

يتم تحضير المادة المركبة القائمة على الهيدروكسيدات وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، وذلك وفق البروتوكول التالي:

- يتم وزن 3g من الهيدروكسيدات و0,5g من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، توضع الكمية الموزونة في 60ml من الماء المقطر وبعد ذلك يخضع المزيج لعملية تحريك بواسطة جهاز الهز (shaker) لمدة 20 دقيقة بهدف تحسين تجانس المعلق وضمان توزيع جسيمات TiO₂ على سطح الهيدروكسيدات.

- عقب ذلك، يتم فصل الطور الصلب على السائل باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifugation) لمدة 15 دقيقة. ثم يتم تجفيف الراسب المتحصل عليه في الفرن عند درجة حرارة 80°C.

- بعد التجفيف، يتم طحن العينة لحصول على مسحوق ناعم ومتجانس.

- تخضع العينة لعملية التكليل (calcination) في فرن عند درجة حرارة 500°C لمدة 3 ساعات، مما يؤدي إلى تحول الهيدروكسيدات إلى أكاسيد معدنية مختلطة (Mg-Al oxides) مع تثبيت جسيمات TiO₂ على سطحها، وبالتالي الحصول على المادة المركبة النهائية

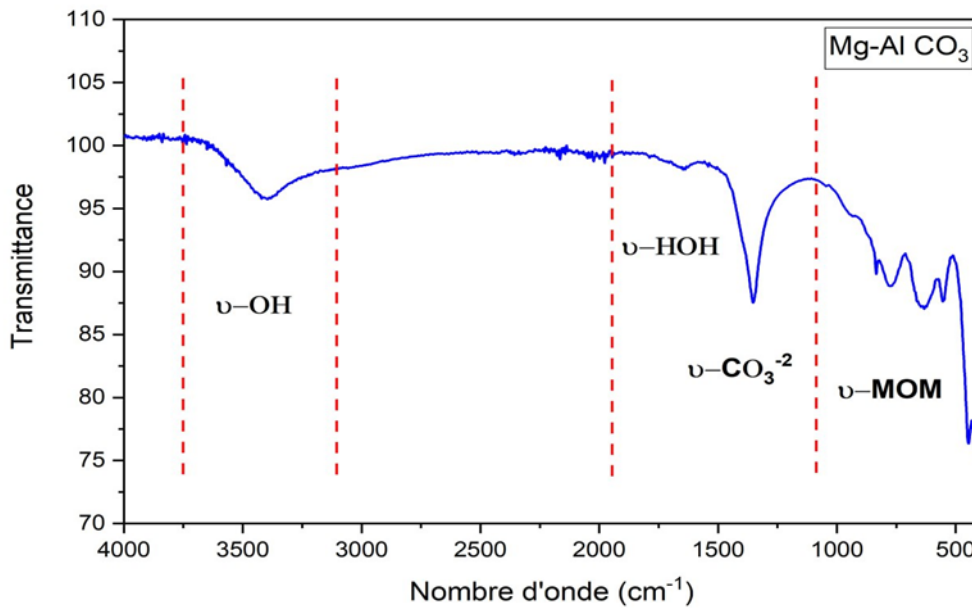
3- تحليل العينات:

تطرقنا في هذا الجزء الى دراسة خصائص الفيزيائية والكيميائية للهيدروكسيدات-التيتانيوم باستخدام تقنيات الأشعة السينية DRX والأشعة تحت الحمراء IR وفوق البنفسجية-UV Visible بهدف تحديد الخصائص التركيبية والبنوية والطيفية للعينات.

3-1- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF):

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تقنية واسعة الاستخدام لتوصيف وتحديد معظم الجزيئات الموجودة كما يعتبر أداة متعددة الاستعمالات تسمح بالتحليل النوعي والكمي بالعديد بأنواع الجزيئية.

امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة جزيئي ينتج عن تفاعل كمون كهربائي للموجات كهرومغناطيسية الساقطة مع الأقطاب الكهربائية للروابط غير متماثلة. هذا يتطلب أن تأثر حركة الاهتزاز ودوران للجزيئي على عزم القطبية خاصة به، وفي هذه الدراسة أجريت تحليل الأشعة تحت الحمراء في نطاق المتوسط (400-4000 سم⁻¹) وهو الأكثر استخداماً لأن معظم الترددات المميزة للمجموعات الوظيفية تقع فيه. له أهمية كبيرة في دراسة بنية الهيدروكسالات. [33]



الشكل (9): منحنى طيف حيود الأشعة تحت الحمراء (IR) لهيدروكسالات Mg-AlCO₃

3-2- النتائج والمناقشة:

يظهر الشكل 1 طيف IRTF لـ Mg-Al بحيث يكون التفسير كما يلي:

1- المجال (2700-3700): يظهر طيف طور $Mg-AlCO_3$ حزمة عريضة وكثيفة حول 3404 سم⁻¹ والتي تدل على وجود مجموعة الهيدروكسيل OH^- .

2- المجال (1200-1800): في هذا المجال نلاحظ ذروة عند حوالي 1639cm⁻¹ والتي تتوافق مع نمط اهتزاز جزيئات الماء (H_2O) الموجودة في الفراغات بين الطبقات ويشير الامتصاص عند طول موجي 1348cm⁻¹ إلى وجود أيونات الكربونات (CO_3^{2-}) في الفراغ بين الطبقات.

3- المجال (500-1100): يمثل هذا المجال الهيكل المعدني (الصفائح الطبقيّة) للمادة، حيث نلاحظ قمم امتصاص عند 629 و 551cm⁻¹ التي تتوافق مع أنماط اهتزاز M-O و (M-O-M).

3-3- حيود الأشعة السينية (DRX):

يعد حيود الأشعة السينية طريقة مستخدمة عالمياً لتحديد طبيعة بنية المركبات المتبلورة (الصخور، البلورات، المعادن، الأصباغ، الطين....) التي تظهر خصائص الحالة البلورية أي ترتيب الذرات المكونة بشكل دوري ومنتظم وفي مستويات شبكية ثلاثية أبعاد. [34]

3-4- مبدأ العمل:

يتم قذف المادة بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون والمتوازية ذات طول موجي معروف ناتجة عن مهبط مضاد من النحاس (طاقة الإشعاع 8047 إلكترون فولط، الطول الموجي $(K\alpha_1): 1.5405 \text{ \AA}$). يتم تحديد الإشعاع المنبعث بواسطة نظام من الشقوق الموجودة قبل العينة وبعدها. [35]

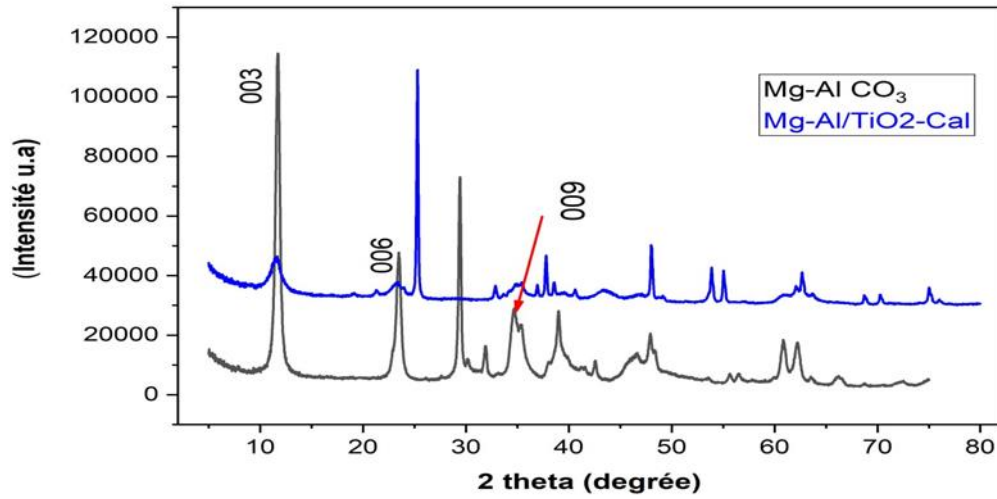
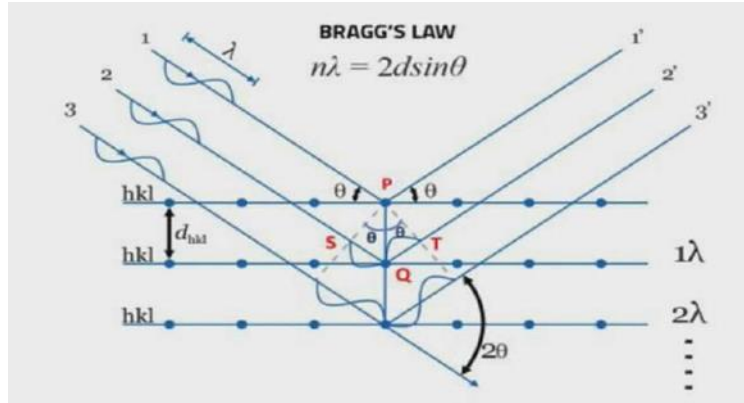
تحتسب مسافة التكرار بين مستويات الحيود بتطبيق قانون Bregg:

$$2 d_{Begg} \sin(\vartheta) = n \cdot \lambda.$$

λ : الطول الموجي لشعاع الساقط (1.5406).

d : المسافة بين المستويات الحيودية (المسافة الفاصلة بين مستويين ذريين متتاليين في البلورة).

θ : الزاوية بين الشعاع الساقط ومستويات الحيود يتراوح نطاق الزاوية 2θ بين 2 و 80° .



الشكل (10): منحنى طيف حيود الأشعة السينية هيذروتالسيت-التيتانيوم المكلسن.

4- نتائج ومناقشة:

الجدول (5): المسافات البينية الصفائحية d_{hkl} أطوار $Mg-Al-CO_3$

HKL	$2\theta (^\circ)$	$d_{hkl}(A^\circ)$	$d_{hkl}(A^\circ)_{bib}[8.9]$
003	11.79	7.50	7.57
006	23.47	3.79	3.79
009	34.78	2.58	2.53
015	39.02	2.31	2.29
018	48.04	1.89	1.93

110	60.81	1.52	1.52
113	62.19	1.49	1.49
116	66.24	1.41	1.41
206	72.58	1.30	1.30

يتبلور مركب الهيدروكسيلات في شبكة بلورية ذات وحدة خلية سداسية. تم تحديد فهرس خلية الوحدة باستخدام العلاقة التالية: $d_{hkl} = a / [(4/3) (h^2 + k^2 + l^2) (a^2/c^2)]^{1/2}$ التي تعطي المسافة D_{hkl} ومعاملات الوحدة الخلية السداسية: تشير هذه القيمة المتوافقة الى أن أنيونات الكربونات تقع في مستوى موازي لصفحة.

غالبا ما يتم استخدام المسافة بين الصفائح المقابلة للخط (110) والتي تمثل نصف المسافة بين المعدن والمعدن داخل الصفحة لحساب المعاملات المختلفة للخلية الأساسية:

$$a=2d_{110}; c = 1/3(3d_{003}+6d_{006}+9d_{009})$$

-تحليل منحنى $Mg-Al CO_3$:

نلاحظ من خلال النتائج للمركب المحظر قيمة واضحة وحادة ذات شدة مرتفعة مما يدل على تحسن ملحوظ في درجة التبلور وانتظام البنية البلورية للمادة ومن خلال تحليل مخطط الحيود للعينة لوحظ وجود نوعين من انعكاسات بلورية مرتبطة بمستويات hkl تمثلت انعكاسات الأولى في قمم متناظرة ظهرت عند مستويات (003)، (006)، (110) في حين ظهرت انعكاسات أخرى غير متناظرة عند زوايا حيود مرتفعة منسوبة الى المستويات (012)، (015)، (018).

نلاحظ أيضا في مخططات حيود الأشعة السينية شدة عالية جدا لي خط (003) وهي القمة المميزة البينية الفاصلة بين الطبقات ولم يلاحظ ظهور أي قمم إضافية تعود إلى أطوار ثانوية أو شوائب مما يشير الى نقاوة الطور المتشكل ويشير الى أن المسافة بين الطبقات تشغلها أيونات الكربونات فقط، والتي تشغل مواقع محددة بدقة وهو ما يساهم في تعزيز انتظام وترتيب البنية الطبعية للمركب.

تبلغ المسافة بين الطبقات غير مكلسة (7.50) وهو ما يتوافق مع القيمة المذكور في المراجع لطور $Mg-Al-CO_3$ والتي تبلغ حوالي ($7.57^\circ A$) تحدد هذه المسافة بين الطبقات عموماً بمجموع سمك طبقة بروسيت وحجم انيون الموجود بين الطبقات.

-تحليل منحنى $Mg-Al/TiO_2$ -cal:

انخفاض شدة القمم هيدروتالسيت (003)، (006)، (009) وظهور قمم جديدة في المجال 25° و 35° وفي زوايا أعلى واتساع بعض القمم وانخفاض حدتها وهذا يدل على تحميل أو دمج TiO_2 داخل المادة.

حدوث تغير في بنية الطبقة للهيدروتالسيت بعد التكليل انخفاض درجة التبلور نتيجة المعالجة الحرارية تشكل أكاسيد مختلطة $Mg-Al-O$. [36] [37]

5- مطيئة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية uv-visible:

جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية هو أداء مخبرية شائعة الاستخدام لتحليل مركبات في نطاق الأشعة فوق بنفسجية والمرئية من الطيف كهرومغناطيسي المرئي حيث يدرس الانتقالات الإلكترونية مما يسمح بتحديد الطول الموجي وأقصى امتصاص، وانطلاقاً من المعلومات الامتصاصية وباستخدام علاقة قانون $A = \epsilon bc$ (BEER). [38]

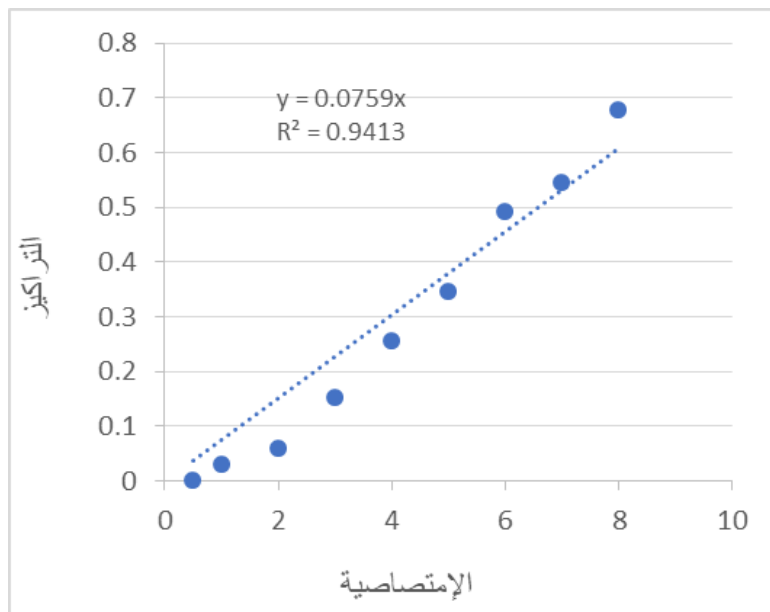
A: الامتصاصية.

ϵ : معامل الامتصاص المولي.

b: طول المسار.

c: التركيز.

C mg/l	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Abs	0.028	0.057	0.151	0.255	0.344	0.491	0.545	0.676	0.703	1.317



الشكل (11): المنحى المعياري بمختلف التراكيز.

6- تحضير محلول أزرق الميثيل:

يتم تحضير محلول أزرق الميثيل بتركيز 10 mg/l ثم يأخذ حجم 20 ml منه ويضاف في مجموعة من مباشر زجاجية يضاف اليها 20 mg من محفز هيدروكسيد/ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم، يتم تحريك المزيج باستمرار بواسطة محرك مغناطيسي.

6-1- تجربة التحفيز الضوئي:

تهدف هذه تجربة التحفيز الضوئي إلى تقييم الكفاءة النشاطية للمحفز المحضر (هيدروكسيد/ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم) في تفكيك الملوثات العضوية (الأصبغة) تحت تأثير الإشعاع الضوئي. وتعتمد هذه الدراسة المخبرية على تتبع التغير في تركيز الصبغة عبر فترات زمنية منتظمة، وذلك من خلال تتبع التغير في تراكيز الصبغة ومقارنة سلوكها بين حالتها (وجود الضوء وغياب الضوء).

في بداية توضع في الظلام لمدة 30 دقيقة بهدف الوصول إلى حالة الاتزان بين جزيئات الصبغة وسطح المحفز، بعد نصف ساعة يتم تقسيم العمل إلى مجموعتين مجموعة تبقى في الظلام طوال مدة التجربة أما المجموعة الثانية فيتم تعريضها إلى مصدر ضوئي.

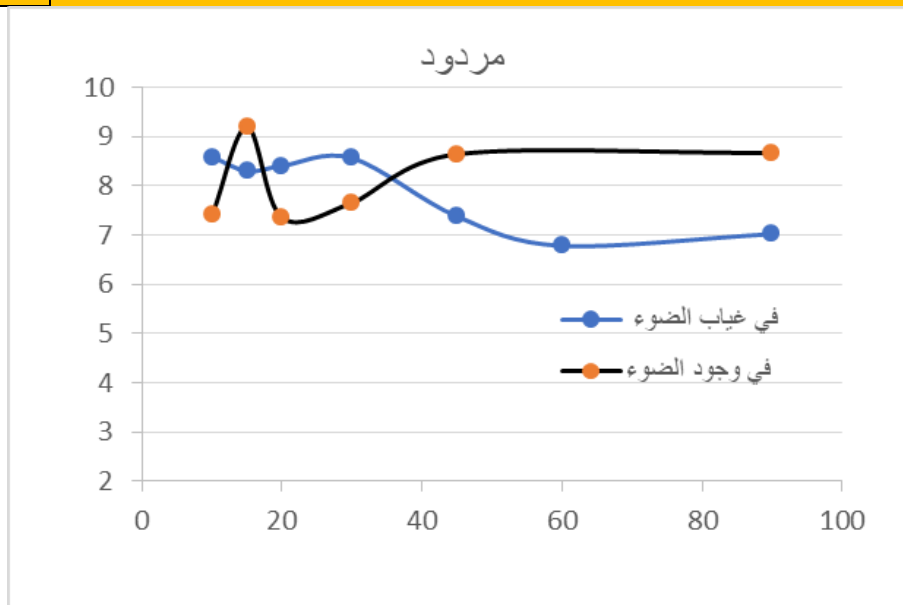
يتم سحب العينات في أزمنة مختلفة ثم توضع في جهاز الطرد المركزي بهدف فصل جسيمات المحفز عن المحلول، ثم يتم قياس الامتصاص باستخدام جهاز UV-Vis لمتابعة تغير تراكيز الصبغة مع الزمن سجلت قيمة الامتصاصية في وجود الضوء وغيابه كما هو موضح في الجداول التالية:

الجدول (05): الامتصاصية في غياب الضوء.

t(min)	10	15	20	30	45	60	90
Ab	0.652	0.63	0.638	0.65	0.56	0.515	0.533
con (mg/l)	8.59025	8.300395	8.405797	8.5639	7.378129	6.785244	7.022398
Rendemet%	14.0975	16.99605	15.94203	14.361	26.21871	32.14756	29.77602

الجدول (06): الامتصاصية في وجود الضوء.

t(min)	10	15	20	30	45	90
Ab	0.562	0.698	0.558	0.581	0.656	0.658
con (mg/l)	7.40448	9.196311	7.351779	7.654809	8.642951	8.669302
Rendemet%	25.9552	8.036891	26.48221	23.45191	13.57049	13.30698



الشكل (12): الإمتصاصية في وجود وغياب الضوء.

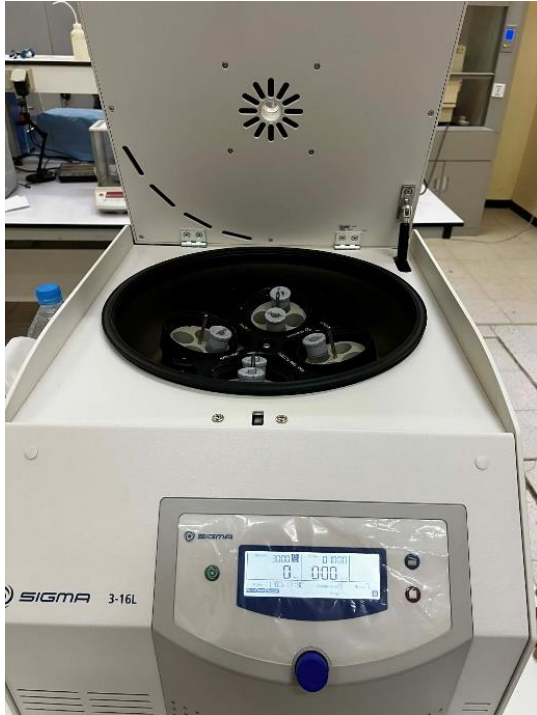
2-6- تحليل ومناقشة:

من خلال نتائج الموضحة في الجدولين 1 و2 وكذلك المنحنى البياني يتضح أن المركب يمتلك قدرة على إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحلول المائي وقد تم تقسيم هذه القدرة إلى حالتين في وجود الضوء وفي غيابه.

في بداية أظهرت نتائج في غياب الضوء أن نسبة إزالة شهدت تذبذب خلال الدقائق أولى من التجربة حيث ارتفعت وانخفضت بشكل غير منتظم ويمكن تفسير ذلك بوجود تنافس بين جزئيات الصبغة على المواقع النشطة الموجودة على سطح المادة، إضافة إلى وجود عمليتي الامتزاز (Adsorption) وتحرر من السطح في الوقت نفسه، ومع مرور الزمن بدأ القيم تستقر تدريجياً إلى أن وصلت إلى حالة شبه ثابتة بعد حوالي 45 دقيقة ويشير ذلك إلى أن أغلب المواقع الفعالة على سطح أصبحت مشغولة وأن نظام وصل إلى حالة التوازن. في وجود الضوء لوحظ تحسن واضح في أداء المادة مقارنة بحالة غياب الضوء فبعد مرحلة أولى من التفاعل بدأت نسبة الإزالة بارتفاع تدريجياً لتصل إلى أعلى قيمة لها عند دقيقة 60 بنسبة 32.14%. وهذا يدل على أن الضوء ساهم في تنشيط المادة وزيادة قدرتها على إزالة الصبغة من الوسط المائي، ويرجع هذا التحسن إلى التعاون بين مكونات المركب المختلفة.

فالهيدروكسيل والمادة كربونية يوفران مساحة سطحية مناسبة تساعد على احتجاز جزئيات الصبغة بالقرب من المواقع الفعالة أما ثنائي أكسيد التيتانيوم فيمثل الجزء النشط ضوئياً حيث يؤدي تعرضه لضوء إلى تكوين جذور حرة قوية قادرة على تفكيك جزئيات الصبغة وتحويلها إلى مركبات أبسط وأقل ضرر.

وبناء على هذه النتائج يمكن القول إن المركب المحضر لا يعتمد فقط على امتزاز (Adsorption) الملوثات على سطحه بل يساهم في تفكيكها ضوئياً بواسطة التحفيز الضوئي (photocatalyse) وهو ما يساعد على الحد من التشبع السطح وتحسين من كفاءة المعالجة. لذلك يمكن اعتبار هذه المادة من المواد الواعدة في مجال معالجة المياه الملوثة بالأصبغ العضوية.



خلاصة الفصل:

من خلال هذه الدراسة التطبيقية تم تقييم كفاءة مركب الهيدروتالسيت/ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم حيث شملت التجربة تحضير العينة، وتحليلها، ثم اختبار اداءها حيث أظهرت النتائج بأن المركب يتمتع بكفاءة جيدة في إزالة الملونات من المحاليل المائية، حيث ساهم التآزر بين مكوناته المختلفة في تحسين خصائصه الامتزازية والتحفيزية الضوئية. كما بينت المقارنة بين التجارب المنجزة في وجود الضوء وفي غيابه أن عملية إزالة الملون كانت أكثر فعالية في وجود الضوء، مما يؤكد الدور الأساسي للتحفيز الضوئي في تفكيك جزيئات الملون، في حين ساهم الامتزاز في إزالة جزء منها في غياب الضوء. وتبرز هذه النتائج إمكانيات هذا المركب كمادة واعدة وصديقة للبيئة لمعالجة المياه الملوثة، مع إمكانية تحسين أدائه مستقبلاً من خلال تطوير تركيبه أو تحسين الظروف التجريبية في دراسات مستقبلية.

اختتمت العامه

الخاتمة العامة

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة مشكلة تلوث المياه بالملوثات العضوية، باعتبارها من الملوثات الصعبة التي تشكل خطراً على البيئة المائية بسبب ثباتها الكيميائي وصعوبة تحليلها بالطرق التقليدية. ومن هذا المنطلق، تم التركيز على تقنية التحفيز الضوئي بوصفها من التقنيات الحديثة والواعدة في معالجة المياه الملوثة، نظراً لقدرتها على تفكيك المركبات العضوية وتحويلها إلى نواتج أقل ضرراً، مع إمكانية اعتمادها كحل صديق للبيئة مقارنة ببعض طرق المعالجة الكلاسيكية.

وقد انطلق هذا العمل من جانب نظري تناول مفاهيم التلوث المائي، ومصادره، وآثاره البيئية، إضافة إلى أهم الطرق المستعملة في إزالة الملوثات من المياه. كما تم التطرق إلى الملوثات العضوية، وخاصة أزرق الميثيل، باعتباره نموذجاً للملوثات الصبغية المنتشرة في المياه الصناعية. ومن جهة أخرى، تم عرض مبدأ التحفيز الضوئي وآليته، من خلال امتصاص الضوء، وتوليد الأزواج إلكترون/فجوة، ثم تكوين الجذور النشطة القادرة على مهاجمة جزيئات الملون وتفكيكها تدريجياً.

كما سمح الجانب النظري بالتعرف على الخصائص الأساسية لكل من الهيدروكسيلات وثنائي أكسيد التيتانيوم، حيث يتميز الهيدروكسيلات ببنية الطبقة وقدرته على الامتزاز والتبادل الأيوني، بينما يعرف ثنائي أكسيد التيتانيوم باستقراره الكيميائي ونشاطه التحفيزي الضوئي. غير أن استعمال ثنائي أكسيد التيتانيوم وحده قد يكون محدوداً بسبب إعادة اتحاد الشحنات المتولدة أثناء التعرض للضوء، لذلك فإن دمجها مع الهيدروكسيلات يمثل طريقة مناسبة لتحسين الخصائص السطحية والتحفيزية للمركب.

أما في الجانب التطبيقي، فقد تم تحضير مركب هيدروكسيلات/ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم، ثم توصيفه باستعمال تقنيات تحليلية مختلفة مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء IR وحيود الأشعة السينية، DRX بهدف التأكد من خصائصه البنيوية والوظيفية. وقد أظهرت

النتائج المتحصل عليها نجاح عملية التحضير ووجود الخصائص المميزة للمادة المحضرة، مما يؤكد إمكانية استعمالها كمحفز ضوئي في إزالة الملونات من المحاليل المائية. ومن خلال تجربة التحفيز الضوئي على محلول أزرق الميثيل، تبين أن المركب المحضر يمتلك قدرة جيدة على إزالة الملون، وذلك بفضل الجمع بين آليتين أساسيتين: الامتزاز على سطح المادة من جهة، والتحلل الضوئي لجزيئات الملون من جهة أخرى. كما أظهرت المقارنة بين التجارب المنجزة في وجود الضوء وغيابه أن فعالية الإزالة تكون أكبر عند التعرض للضوء، وهو ما يؤكد الدور المهم للتحفيز الضوئي في تحسين كفاءة المركب وتفكيك الملوثات العضوية.

وبناء على ذلك، يمكن القول إن مركب هيدروتالسيت/ثنائي أكسيد التيتانيوم المفحم يمثل مادة واعدة في مجال معالجة المياه الملوثة بالملونات العضوية، نظرا لما يجمعه من خصائص امتزازية وتحفيزية وضوئية. كما تبرز أهمية هذا العمل في فتح المجال أمام تطوير مواد مركبة أكثر كفاءة، يمكن استخدامها مستقبلا في تطبيقات بيئية أوسع، خاصة في معالجة المياه الصناعية قبل طرحها في الوسط الطبيعي.

وفي الأخير، تبقى هذه الدراسة خطوة أولية قابلة للتطوير، إذ يمكن تحسين النتائج مستقبلا من خلال دراسة تأثير عدة عوامل مثل كمية المحفز، تركيز الملون، زمن التعرض للضوء، درجة الحموضة، ونوع مصدر الإشعاع. كما يمكن اختبار فعالية المركب تجاه ملونات أو ملوثات عضوية أخرى، ودراسة إمكانية إعادة استعماله لعدة دورات، من أجل تقييم استقراره وكفاءته على المدى الطويل. وبذلك يمكن تعزيز فرص استعمال هذا النوع من المواد المركبة كحل فعال ومستدام لمعالجة المياه الملوثة.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

* المراجع الأجنبية:

- [4] -LAGEVIN, J, Lefevre. R, Toutant ; C.1997.Histoires d'eaux tout ce qu'il faut savoir sur l'eau et l'hygiène publique. Edition berger, Montréal. ISBN 2-9214116-13-1, pp157- 159.
- [6]-Forgacs, E, Csérhati, T; Oros, G (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*,30(7),953-971.
- [12]Taha,M.A.(2019).Using photocatalysis technology by titanium dioxide to degrade organic pollutants in water(University thesis/Reserch paper).King Saud university, Saudi Arabia.
- [13] Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes de matrices hydroxydes double lamellairesNova Science Publishers. Rives, V. 2001. Layered Double Hydroxides : présent and future.
- [14] - **Géraud.E** Doctorat- université blaise pascal-2006-P97.
- [15]-<https://www.labmat.ca/index.php/fr/.../telechargemet-fichier?...pdf-SECTION> 03-CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES...lorsque chauffé jusqu'à décomposition,l'orange de méthyle dégage des...2014/01/13.
- [16]-Arabito, G, Bonasera,A, prestopino ,G, Orsini,A, Mattoccia, A, Martinelli,E and paci, B, Layered Double Hydroxides A toolbox chemistry and Biolgy; Crystals, vol.9, no.p361,2019.
- [17] Evans, D. G. Slade, R. C. 2006. Structural aspects of layered double hydroxides. *Structure and Bonding*.
- [18] Kameliya, M, A., shah, N.A., Alshahrani, A; and Alotaibi, M.N.,layeredDuble Hydroxides:Synthesis, properties, and Environmental Application; inorganics, vol.11,no.8, p.327.2023.
- [19] Mishra, G., Dash, B, and pandey,S,Layered Double Hydroxides: A Brief Review from Fundamentals to Application as Evolving Biomaterials, *Applied clay Science*, vol.153,pp.172-186,2018.
- [20] Rives, V. (Ed), Layered Double Hydroxides: present and future. New York: Nova Science publishers, 2006.
- [21] Cavani, F., Trifiro, F and vaccari, A, Hydrotalcite-Type Anionic Clays: prepatation, properties and Application, *Catalysis Today*, Vol.11, no.2,pp173-301.
- [22] **Hydrotalcite**-type anionic clays preparation, properties and application catalysis Today) 301-173 (المجلد 11، العدد 2، الصفحات 301-173)

[22]

[24] **Vial,S.**immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires.réalisation de biocapteur pur la détection de polluants organiques-thèse de doctorat-université blaise pascal 2005-P45.46.

[25] **Bouzidi,F.**Elaboration et caractérisation de formulation a base de polypropylène et de silicates lamellaires-mémoire magister-université Farhat Abbas-Sétif-2011-P06.

[26] **Decarreau,A.**matériaux argileux: structure,propriétés et application.

[27]Piatkowski,A .et al 2021 C,N and S-Doped Tio2 photocatalysts A Review catalysts.

[28] Hoffmann, M.R, Martin, S.T, Choi, W,Bahnmann, D.W(1995). Environmental application of semiconductor photocatalysis chemical Reviews,95(1),69-96.

[30] Fujishima, A, Honda, k. 1972 Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode Nature, 238,37-38.

[31] CRC Handbook of Chemistry and physics Rumble, J,R(Ed) 2023 CRC Handbook of Chemistry and physics CRC Press.

[32]-Michael R,Hoffmann, Stephanie T.Martin,Wonyong choi, Detlef w.Bahnmann chemical Reviews, Volume95, 1995, page69-96.

[33]-BENDAIKHA,M. Sythèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition:les analogues de bleu de prusse université med khider de biskra mémoire de magister.2013.p16.

[34]-KEIRSSE,J.spectroscpie ifrarouge déprotée:mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métablique et la sécurité microbiologique, thèse doctrat, uiversité de rennes 1, 2003,p19.

[35]Samer,H,H,A.AL-QUBAISI,M.Mohd,Z.H.MAZAH,I.Zulkarnain,Z.and NAZARUL,H.M.comarative study of Mg/Al-and Zn/Al-layered double hydroxide-perindopril erbumine nanocomposites for inhibition of angiotensin-converting enzyme,Int J Nanomedicine PMCID:PMC3418079.2012;7:4251-4262.

[36]PRINITTO,F.GHIOTTI,G.GRAFFIN,P.&TICHIT,D.sythesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides with co-precipitation samples. Miroprous and Mesoporous Materials.39,2000,P(229-247).

[37]-DUPIN, J,P. MARTINEZ.H. GUIMON. G.DUMITRIU, E.& FECHETE,L. Intercalation compounds of Mg-Al layered hydroxides with dichlophenac:Different methods of preparation and physico-chemical characterization.appl.clay sci.27,2004.P(95-106)

[38] RIVES V.et ULIBARRI,M.A.Layer double hydroxide(LDH) intercallated with métal coordination compound chemistry Reviews,181,61-120,1999.

* المراجع العربية:

[5] مذكرة التخرج لنيل شهادة الماستر تحت عنوان تقييم نسبة الملوثات في المياه المستعملة في المصب الرئيسي لسبخة سيفون واقتراح حلول 2018.

[7] مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر أكاديمي في الكيمياء تحت عنوان تقييم نسبة الملوثات في المياه المستعملة في مصب الرئيسي لسبخة سيفون واقتراح الحلول جامعة قاصدي مرباح ورقلة. صفحة 9-10-11.

[8] هاني عبد القادر عمارة 2011، كتاب الماء بين العلم والإيمان، الطبعة الأولى دار زهران لنشر والتوزيع ص306-307-308.

[6] مذكرة تخرج ماستر تحت عنوان دراسة إد مصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف) جامعة الوادي 2018 صفحة [10-15].

[9] مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر تحت عنوان دراسة تفكيك الملوثات العضوية عن طريق التحفيز الضوئي جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي هندسة كيميائية.

[10] مقال علمي في جامعة بغداد تحت عنوان تطبيقات التحفيز الضوئي المحضر بالطرق Tio₂-CQDs للمركبات النانوية البيولوجية.

[11] Akira Fushimi وKenkichi Honda (1972) أصحاب الاكتشاف الشهير للتحليل الضوئي للماء باستعمال TIO₂.

[12] - مذكرة التخرج لنيل شهادة الماستر تحت عنوان التحلل الضوئي بواسطة أكاسيد المعادن جامعة الوادي 2024 صفحات 20-35.

[27] مشروع تخرج لنيل شهادة البكالوريوس جامعة السودان للعلوم التكنولوجيا قسم المختبرات العلمية_ فيزياء دراسة الخواص التركيبية لثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (Tio₂) 2016.

[30] بلخير، ع. مذكرة ماستر كلية الرياضيات وعلوم جامعة قاصدي مرباح ورقلة المادة تحت عنوان دراسة الخصائص البنوية والبصرية لأغشية أكسيد التيتانيوم TiO_2 الرقيقة، سنة 2018 صفحة 19-20.