الجمهورية الجزائرية الديمقراطية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنلوجيا

تحضير مركب الطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم ودراسة خصائصه في مجال التحفيز الضوئي تجاه الفينول

مذكرة تخرج ماستر أكاديمي.

ميدان: العلوم و التكنلوجيا.

شعبة: هندسة طرائق.

تخصص: هندسة كيميائية.

إعداد الطلبة

1 بختة عبد الرحمان

2 سبع أيمن

نوقشت علنا أمام اللجنة المكونة من:

الاسم واللقب	المؤسسة الجامعية	الصفة
عبد العزيز بوهريرة	جامعة الوادي	رئيسا
د. رواحنة نور الدين.	جامعة الوادي	مشرفا
ناصر شعيبية	جامعة الوادي	عضوا مناقشا

السنة الجامعية:2025/2026

الملخص

يتناول هذا العمل دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين الطبيعي و ثاني أكسيد التيتانيوم، مع التركيز على كفاءتهما في إزالة الملوثات العضوية، خاصة الفينول، باستخدام تقنية التحفيز الضوئي.

اهتمت هذه الدراسة على تحليل خصائص الطين الطبيعي و ثاني أكسيد التيتانيوم و توضيح آلية التحفيز الضوئي و العوامل المؤثرة فيه مثل كمية و تركيز المحفز الضوئي والتركيز الإبتدائي للملوث و درجة الحرارة و أيضا زمن و شدة الإشعاع.

تم إستخدام الطين من منطقة مشونش (بسكرة)، و معالجته مخبريا و تم القيام بتحليل مكوناته بتقنيتي (FTIR) و(DRX) و بعد ذلك أجريت تجارب لمعرفة كفاء الطين و ثاني أكسيد التيتانيوم في إزالة الفينول من الماء.

أظهرت النتائج أن مركب الطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم يمتلك قدرة جيدة على تفكيك روابط الملوث و التخلص من تواجده في المياه و هذا بسبب خاصية الإمتزاز للطين و التيتانيوم كمحفز ضوئي ممتاز ذو فعالية عالية تحت الإضاءة فوق البنفسجية، مما يعزز إمكانية إستخدام المركب كمادة فعالة ضد تلوث المياه بالفينول.

و توصي الدراسة باستغلال الموارد المحلية في معالجة تلوث المياه و تعميم إستخدام الطين و ثاني أكسيد التيتانيوم في تطبيقات بيئية مشابهة

الكلمات المفتاحية: الطين الطبيعي، ثاني أكسيد التيتانيوم، التحفيز الضوئي، الفينول، تلوث المياه.

Abstract

This study examines the physical and chemical properties of natural clay and titanium dioxide, focusing on their efficiency in removing organic pollutants, particularly phenol, using photocatalysis.

This study focused on analyzing the properties of natural clay and titanium dioxide and elucidating the mechanism of photocatalysis and the factors affecting it, such as the amount and concentration of the photocatalyst, the initial concentration of the contaminant, temperature, as well as the duration and intensity of irradiation.

Clay from the Mashounch area (Biskra) was used and treated in the laboratory; its components were analyzed using FTIR and XRD techniques. Experiments were then conducted to determine the efficiency of the clay and titanium dioxide in removing phenol from water.

The results showed that the natural clay/ titanium dioxide composite possesses a good ability to break down pollutant bonds and eliminate its presence in water. This is due to the adsorption properties of the clay and titanium dioxide as an excellent photocatalyst with high efficiency under ultraviolet light, which enhances the potential for using the composite as an effective material against phenol water pollution.

The study recommends utilizing local resources in water pollution treatment and promoting the use of clay and titanium dioxide in similar environmental applications.

Keywords: natural clay, titanium dioxide, photocatalysis, phenol, water pollution.

الاهداء

بسم الله و الحمد لله التي بنعمته تتم الصالحات و الصلاة و السلام على معلم البشرية الخير

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها ومن كان دعاؤها لي في جوف الليل سراجا ينير العتمة أمي الغالية

إلى من علمني أن العلم رفعة و أن الصبر مفتاح الفرج ومن أسند لي نصحا معلمي القران عمر بن زينة

إلى من تقاسمت معهم الدرب و جعلوا من مشقة الدراسة ذكريات لا تنسى و إلى جميع الأصدقاء الأوفياء

محمد علي معمرين الصادق عياشي أيمن مصباحي حسين نصيرة

إلى كل أساتذتي الكرام اللذين كانوا لي نعم السند و العون

عمار بن مية. بن عمارة سلمى. الطيب لوصيف خالد. رواحنة نور الدين. الياس بابا عربي. الهادية همامي. عبد القادر وقواق.

بفيض من الامتنان، أتقدم بالشكر الجميل لكن من كان سببا في تيسير هذا العمل، أخص بالشكر إلى (عبد المنعم زنو) و(عماري عبد المالك) و(ليندة عزيزي) أسأل الله العظيم أن يبارك في أعماركم و ارزاقكم.

إلى شموع المستقبل التي تضيء لي دروب التعلم على تلاميذي أهديكم هذا العمل المتواضع لتعلموا أن العلم رحلة لا تنتهي، و أن الإرادة تصنع المستحيل بتوفيق الله، جعلكم الله فخرا لوالديكم و لجميع الأمة الإسلامية.

إلى تلك النسخة مني التي بدأت المرحلة بشجاعة و انهتها بفخر اهدي العمل لتلك العزيمة التي كانت تنمو خلف الكواليس و هذا من توفيق الله.

الاهداء

الحمد لله والصلاة والسلام على أشرف الخلق محمد صلى الله عليه وسلم

اهدي عملي هذا بعد تيسير من الله سبحانه وتعالى:

(رْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

لم تكن الرحلة قصيرة ولا الطريق محفوفاً بالتسهيلات لكنني

فعلتها، فالحمد لله الذي يسر البدايات وبلغنا النهايات بفضله و كرمه

اهدي هذا النجاح لنفسي اولاً ثم الي كل من سعى

معي لإتمام هذه المسيرة، دمتم لي سندا لا عمر له.

الى النور الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره والذي

بذل جهد السنين من اجل ان اعتلي سلالم النجاح الى من احمل

اسمه بكل فخر والى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق

العلم لطالما عاهدته بهذا النجاح ها انا اتممت وعدي واهديته اليك يا حبيبي

أطال الله لي في عمرك ان شاء الله

"أبي الغالي"

الى من علمتني الاخلاق قبل الحروف إلى الجسر الصاعد

الى الجنة الى اليد الخفية التي أزالت عن طريقي الاشواك، ومن

تحملت كل لحظة ألم مررت بها وساندتني عند ضعفي

أطال الله لي عمرك ان شاء الله

"والدتي العزيزة"

إلي أخوتي وكل أفراد عائلتي لكل باسمه ومقامه

والى رفاق وأصدقاء السنين القريين منهم والبعيدين ولكل من كان عوناً وسنداً

في هذا الطريق ممتن لكم جميعاً ما كنت لأصل لولا فضلكم من بعد الله .

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي هداني على سبيل الرشاد، وألهمني من العلم والعمل ما يشد أزرنا في هذه الحياة، الحمد الذي وفقني وهيأ لي من الظروف ما به ومكنني من إنجاز هذا البحث.

تتوجه بشكري الجزيل والاحترام والتقدير إلى الأستاذ الفاضل:

نور الدين رواحنة على تأطيره وتشجيعه الدائم لنا، وأيضا على مجهوداته الجبارة وكذا إرشاداته التي أنارت لي الدرب لإتمام هذا العمل.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى السيد رئيس اللجنة الأستاذ..... :

رئاسة لجنة المناقشة ولا سيما في تصويب وتدقيق هذا العمل. كما أتوجه بالشكر الجزيل للأستاذ: ..... على قبوله المشاركة في مناقشة وتصويب و إثراء هذا العمل.

شكري موصول إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إتمام هذا المذكرة، وأشكر جميع زملائي الأعزاء وأساتذتي الأفاضل على كل حرف أناروا به درب العلم جعله الله في ميزان حسناتهم، كما أتقدم بأثمن عبارات الشكر والعرفان إلى كل القائمين على قسم هندسة الطرائق وكل الطلبة.

فهرس المحتويات

الموضوع	الصفحة
إهداء	
شكر وعرفان.....	
فهرس المحتويات.....	
فهرس الجداول.....	
فهرس الأشكال	
قائمة الرموز والمختصرات.....	
مقدمة عامة	**1**
الجانب النظري.	**4**
الفصل الأول: I عموميات حول الطين	**5**
التمهيد.	**6**
I -1 تعريف الطين.	**6**
I -2 مصدر الطين.	**7**
I -3 أنواع الطين.	**7**
I -4 هيكلة الطين.	**8**
I -5 تصنيف الأطيان.	**10**
I -6 خصائص الطين.	**12**
I -7 مجالات استعمال الطين.	**16**

خاتمة	**18**
مراجع الفصل الأول.	**19**
الفصل الثاني: . II عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم.	**21**
. II –1 تعريف ثاني أكسيد التيتانيوم(TiO_2).	**22**
. II –2 تاريخ واكتشاف ثاني أكسيد التيتانيوم.	**23**
. II –3 الخصائص العامة لـ(TiO_2) .	**25**
. II –4 البنية البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم وأنواعه.	**27**
. II –5 الفرق بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية بين الأطوار الثلاث لـ (TiO_2)	**30**
. II –6 تصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم.	**31**
. II –7استعمالات ثاني أكسيد التيتانيوم.	**31**
. II –8 آلية عمل ثاني أكسيد التيتانيوم.	**38**
. الخاتمة	**40**
مراجع الفصل الثاني.	**40**
الفصل الثالث: III التحفيز الضوئي و آليته و الفينول كملوث عضوي و طرق معالجته.	**45**
III –1 التحفيز الضوئي.	**48**
III –1–1 مفهوم الضوء.	**48**
III –1–2 تعريف التحفيز الضوئي.	**50**

III-1-3 مبدأ عمل التحفيز الضوئي.	**51**
III-1-4 العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي.	**52**
III-1-5 مجالات استخدام التحفيز الضوئي.	**53**
III-2 تلوث المياه.	**53**
III-2-1 تعريف تلوث المياه.	**54**
III-2-2 معايير تلوث المياه.	**54**
III-2-3 الملوثات العضوية	**55**
1.الفينولات.	**56**
2.تعريف الفينول.	**57**
3.تاريخ الفينول واكتشافه.	**57**
4.خصائص الفينول.	**58**
5.الأضرار الناجمة عن استعمال الفينول.	**59**
6.طرق معالجة المياه الملوثة بالفينول.	**60**
الخاتمة	**62**
مراجع الفصل الثالث.	**63**
الجانب التطبيقي	**66**
الفصل الرابع: IV تحضير العينات.	**66**
IV-1 طريقة تحضير الطين الطبيعي.	**69**
IV-2 التحضيرات الأولية للطين الطبيعي.	**69**

IV-3 المواد المستعملة.	**70**
IV-4 الخطوات العملية لتحضير المحلول.	**72**
IV-5 تحضير عينة الطين.	**71**
IV-6 تحضير مركب الطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم والفينول وتجربة التحفيز الضوئي.	**74**
Vالفصل الخامس تحليل و مناقشة العينات.	**77**
V-1 حيود الأشعة السينية.(DRX)	**78**
V-2 طيف الأشعة السينية (DRX) للمركب (للطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم).	**80**
V-3 التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) .	**83**
V-4 جهاز .UV-Visible Spectroscopy	**86**
V_5 تجربة التحفيز الضوئي.	**88**
V-6 التحليل ومقارنة النتائج.	**93**
. الخاتمة.	**95**
مراجع الفصل الخامس.	**96**
الخاتمة العامة	**98**

فهرس الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
I -1	طبقة ثماني وجوه تتكون من Al^{3+}	**9**
I -2	طبقة رباعي وجوه تتكون من SI^{4+} تحيط به أربعة أنيون O_2 في القمم.	**9**
I -3	الصيغة الكيميائية لهيكل الكاؤولين.	**10**
I -4	التمثيل التخطيطي للهيكل الطين من النوع الأول.	**10**
I -5	التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T–O–T.	**11**
I -6	التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T–O–T–O.	**12**
I -7	صورة توضح آلية الامتزاز.	**16**
II-1	الصيغة الكيميائية لثاني أكسيد التيتانيوم.	**23**
II-2	صورة توضح بودرة ثاني أكسيد التيتانيوم.	**23**
II-3	الهياكل البلورية الثلاث لثاني أكسيد التيتانيوم: الأناتاز (a) رباعي زوايا الروتيل رباعي الزوايا (b)والبروكيت (c) معيني قائم.	**27**
II-4	الشكل البلوري للروتيل.	**28**
II-5	البنية البلورية للروتيل	**28**
II-6	البنية البلورية لطور البروكيت.	**29**
II-7	الشكل البلوري للأناتاز.	**29**
II-8	آلية التحفيز الضوئي على سطح نصف الناقل ثاني أكسيد التيتانيوم.	**37**

1-Ⅲ	الأمواج الكهرومغناطيسية.	**49**
2-Ⅲ	صورة توضح آلية التحفيز الضوئي في تقسيم الماء.	**50**
3-Ⅲ	رسم تخطيطي يصف عملية التحفيز الضوئي.	**51**
4-Ⅲ	الفينول.	**55**
5-Ⅲ	صورة توضح خصائص القاعدة و الحمض للفينول.	**57**
6-Ⅲ	صورة توضح عملية أكسدة الفينول.	**58**
7-Ⅲ	الهياكل الإحدا عشر للمركبات الفينولية: الملوثات ذات الأولوية من قبل وكالة حماية البيئة الامريكي.	**59**
1-V	قانون براغ لحيود الأشعة السينية.	**78**
2-V	جهاز حيود الأشعة السينية DRX.	**79**
3-V	تحليل حيود لمركبي الطين الطبيعي و (الطين الطبيعي + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.)	**80**
4-V	تحليل حيود لمركب الطين الطبيعي و ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.	**80**
5-V	صورة جهاز FTIRالمستعمل في التجربة.	**83**
6-V	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب الطين الطبيعي+ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم بعد التحفيز الضوئي.	**84**
7-V	جهاز UV VISIBLE SPECTROSCOPIE	**87**
8-V	منحنى معايرة الفينول بالتراكيز المخففة.	**88**

9- V	المنحنى البياني الذي يعبر عن حركية تفاعل التحفيز الضوئي لمحلول الفينول بدلالة الزمن.	**89**
10- V	المنحنى البياني الذي يعبر عن مردود التفاعل بدلالة الزمن في وجود الاشعة فوق البنفسجية.	**90**
11- V	المنحنى البياني الذي يعبر عن تناقص تراكيز الفينول بتقدم الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.	**91**
12- V	المنحنى البياني الذي يعبر عن مردود التفاعل بمرور الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.	**93**
13- V	رسم بياني يوضح الفرق بين التجربتين في وجود التحفيز الضوئي و في غيابه.	**95**

فهرس الجداول

رقم الشكل	عنوان الجدول	رقم الصفحة
1- I	جدول يوضح الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي للطين.	**15**
1- II	جدول الخصائص الفيزيائية لثاني أكسيد التيتانيوم	**25**
2- II	جدول الخصائص الكيميائية لثاني أكسيد التيتانيوم.	**25**
1-III	جدول الطيف الكهرومغناطيسي.	**48**
1-V	جدول تحليل حيود لمركبات الطين الطبيعي و (الطين الطبيعي + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم).	**81**

V-2	جدول يمثل تحديد المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح المزيج (طين + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم+ الفينول).	85
V-3	جدول معايرة الفينول بالتراكيز المخففة	87
V-4	جدول يعبر عن تناقص التركيز بدلالة الزمن للفينول في وجود الإضاءة فوق البنفسجية.	89
V-5	الجدول الذي يعبر عن مردود التفاعل بدلالة الزمن في وجود الاشعة فوق البنفسجية.	90
V-6	الجدول الذي يعبر عن تناقص التركيز بمرور الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.	91
V-7	الجدول الذي يعبر عن مردود التفاعل بتقدم الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.	92

قائمة الاختصارات والرموز

ترجمة الرمز باللغة العربية	شرح الرمز باللغة الأجنبية	الرمز باللغة الأجنبية
الالمنيوم	AIUMINIUM	Al
السيليكون	SILICON	Si
الأكسيجين	OXI	O
الهيدروجين	HYDROGENE	H
أكسيد الألمنيوم	AIUMINIUM OXIDE	Al2O3
ثنائي أكسيد السيليكون (سيليكا)	SILICON DIOXIDE(SILICA)	SiO2
رباعي سطوح السيليكا	SILICATE TETRAHEDRON	SiO_4^{4-}
أيون الألمنيوم الثلاثي	AIUMINIUM ION	AI^{3+}
أيون السيليكون الرباعي	SILICON ION	SI^{4+}
أيون الأكسجين الثنائي السالب	OXIDE ION	O^{2-}
طبقة رباعية السطوح	TETRAHEDRAI LAIER	T
طبقة ثمانية السطوح	OCTAHEDRAI LAIER	O
بنية طينية1:1	CLAY STRUCTURE 1:1	T-O
بنية طينية1:2	CLAY STRUCTURE 1:2	T-O-T
بنية الكلوريت	CHLORITE STRUCTURE	T-O-T-O
أنغشتروم	ANGSTOM	A°
ميكروميتر	MICROMETER	µm
كيلو جول لكل مول	\	Kj\mol

CEC	Cationic Exchange Capacity	السعة التبادلية
TiO_2	Titanium Dioxide	ثاني أكسيد التيتانيوم
C-TiO_2	Carbonized Titanium Dioxide	ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم
Clay	Natural Clay	الطين الطبيعي
UV	Ultraviolet	الأشعة فوق البنفسجية
Vis	Light Visible	الضوء المرئي
pH	Potential of Hydrogen	الأس الهيدروجيني
XRD	X-Ray Diffraction	حيود الأشعة السينية
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
SEM	Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
BET	Brunauer–Emmett–Teller Method	طريقة بروناور–إيميت–تيلر
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis	تحليل تشتت الطاقة للأشعة السينية
TEM	Transmission Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني النافذ
λmax	Maximum Wavelength	الطول الموجي الأعظمي
C_0	Initial Concentration	التركيز الابتدائي
Ct	Concentration at Time t	التركيز عند زمن t
t	Time	الزمن
R%	Remove Efficiency	نسبة الإزالة

k	Reaction Rate Constant	ثابت سرعة التفاعل
Ads	Adsorption	الامتزاز
Deg	Degradation	التحلل
hv	Photon Energy	طاقة الفوتون
e^-	Electron	إلكترون
h^+	Positive Hole	فجوة موجبة
-OH	Hydroxyl Radica	جذور الهيدروكسيل الحرة
O_2^-	Superoxide Radica	جذور فوق الأكسيد
Phenol	Phenol	الفينول
ppm	Parts Per Million	جزء في المليون
rpm	Revolutions Per Minute	دورة في الدقيقة
°C	Degree Celsius	درجة مئوية
min	Minute	دقيقة
g	Gram	غرام
mL	Milliliter	مليلتر
nm	Nanometer	نانومتر
wt%	Weight Percentage	النسبة الوزنية
Log CFU/cm	plate count method	قياس مستوى البكتيريا الحية في السطح
DPAA	Diphenylarsinic acid	حمض ثاني فينيل أرسينيك
NIR	Near-Infrared	الأشعة تحت الحمراء القريبة.
PDT	Photodynamic therapy	العلاج الديناميكي الضوئي.

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

تعد مشكلة تلوث المياه بالمركبات العضوية السامة إحدى أعقد التحديات التي تواجه العالم حاليا، نظرا للنمو الصناعي المتسارع وما يرافقه من تدفق مستمر للمخلفات الصناعية الخطيرة إلى الأوساط المائية، و من بين هذه الملوثات تبرز المركبات الفينولية كعناصر شديدة السمية [1]، حيث تصنفها المنظمات الدولية ضمن الملوثات الخطيرة، نظرا لآثارها المسرطنة و تراكمها في الأوساط الزراعية ومنه إلى الأغذية و إلى الكائنات الحية.

و في مواجهة القصور المشهود في طرق المعالجة التقليدية من حيث التكلفة و الفعالية و التسبب في تلوث ثانوي، توجه الباحثين في مجال الكيمياء الصناعية نحو الأكسدة المتقدمة، مثل التحفيز الضوئي، حيث تعتمد هذه التقنية الواعدة على تسليط الإشعاع فوق البنفسجي على مواد أشباه موصلات، مثل عنصر ثاني أكسيد التيتانيوم الذي تم الإعتماد عليه في تجربتنا، حيث يتم توجيه الضوء فوق البنفسجي لتوليد جذور الهيدروكسيل الحرة ذات القدرة العالية على هدم التام للملوثات و تحويلها لمركبات آمنة كثاني أكسيد الكربون و الماء، و مع ذلك تواجه هذه عقبات تقنية منها صعوبة استرجاع مسحوق المحفز بعد المعالجة، مما يقلل من مساحته السطحية الفعالة، ولحل هذه المشكلة، يبرز الطين الطبيعي كدعامة بيئية بامتياز، بفضل تركيبته البنيوية الفريدة القائمة على طبقات السيليكات رباعية و ثمانية الأوجه، و مساحته السطحية النوعية الكبيرة[2]، دون ان ننسى سعته العالية للتبادل الكاتيوني، فإن دمج الطين الطبيعي مع ثاني أكسيد التيتانيوم لا يساعد فقط في تسهيل الفصل، بل يخلق تعاونا متكاملا يجمع بين كفاءة الإمتزاز الفيزيائي للطين و النشاط الضوئي للتيتانيوم، مما يعطي إشارة واضحة على كفاءة و تميز تجربتنا.

تتحدد الإشكالية الرئيسية لهذا البحث في سؤال: إلى أي مدى يمكن تطوير طريقة آمنة من مركبات متوفرة مثل الطين الطبيعي و ثاني أكسيد التيتانيوم، لتحقيق مركب له كفاءة عالية في إزالة الفينول من المحاليل المائية تحت ظروف تجريبية مثالية.

و للإجابة على هذا التساؤل سعينا من خلال هذه التجربة، تحقيق الأهداف التالية:

- تنقية الطين الطبيعي المستخرج من منطقة مشونش و تحديد فعاليته.
- تحضير مركب هجين متناسق من الطين وثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.
- دراسة حركية التحفيز الضوئي للفينول وتقييم المردود بوجود وغياب الإضاءة فوق البنفسجية لتحقيق أعلى نسبة إزالة ممكنة.

و تحقيقا لهذه الأهداف، تم تقسيم المذكرة لخمسة فصول أساسية وفق التسلسل التالي:

حيث يتناول الفصل الأول، عموميات حول الطين و تصنيفه البلوري و خصائصه الفيزيائية و الكيميائية و استعمالاته، و قمنا في الفصل الثاني بدراسة ثاني أكسيد التيتانيوم وأطواره البلورية و مميزاته كمحفز ضوئي و استعمالاته في بعض المجالات، وحيث خصصنا الفصل الثالث للنظر في تقنية التحفيز الضوئي و آليته و دراسة الفينول كملوث عضوي وذكرنا بعض من طرق معالجته المتوفرة، وفي الفصل الرابع تم استعراض خطوات العمل المخبري بالتفصيل بدءا من جمع العينات، تنقية الطين، و تحضير المركب (طين/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم) و تحضير تراكيز الفينول، في الفصل الخامس قمنا بمناقشة و تحليل نتائج التجربة و التعريف بالأجهزة المستخدمة، و تقييم كفاءة الإزالة.

و تم إنهاء المذكرة بالخاتمة العامة لما توصلنا له والتوصيات والآفاق المستقبلية.

مراجع المقدمة:

.[1] **Magister:** Douadi, A., *Contribution à l'anAiyse quAiitative et quantitative de quelques polluants organiques dans les eaux usées de la région de Ouargla*. 2002, Ouargla, UniverSité Kasdi Merbah. Faculté des Sciences et Sciences de l.…

.[2] **Magister:** Harrat, M., *Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur Site: unité Maghreb céramique de Touggourt*. 2007, UniverSité de Ouargla-Kasdi Merbah.

الجانب النظري

الفصل الأول:

عموميات حول الطين

الفصل الأول: I عموميات حول الطين.

التمهيد.

I -1 تعريف الطين.

I -2 مصدر الطين.

I -3 أنواع الطين.

I -4 هيكلة الطين.

I -5 تصنيف الأطيان.

I -6 خصائص الطين.

I -7 مجالات استعمال الطين.

التمهيد:

الطين هو أحد الركائز الرئيسية التي استعملها الانسان منذ الزمن القديم، فاستغل خصائصه الفريدة و جعل منه مادة مناسبة للبناء، فمن الجهة الجيولوجية، يعد الطين حصيلة تحولات عميقة في الصخور السيليكاتية على إمتداد العصور، مما أكسبه تركيبا جزيئيا دقيقا يشمل المرونة و اللدونة في الحالة المشبعة بالماء و التماسك العالي في حالة الجفاف.

و مع التقدم العلمي المدهش في دراسة الأطيان ، خاصة بعد إستخدام أجهزة مثل الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني، فأصبح الطين من مجرد مادة أولية بسيطة ليكون عنصرا مهما ضمن ميادين الطب و الزراعة و الصناعات البترولية و الكيميائية أيضا، و تتضح أهميته اليوم بشكل بارز في الجوانب البيئية، حيث أثبت كفاءة و قدرة مرتفعة و تكلفة أقل كوسط طبيعي لمعالجة المياه والمحاليل المخبرية من الملوثات الكيميائية، مما يجعله مادة جوهرية، تستحق منا البحث و الإهتمام لدوره المحوري في البحث العلمي و الحفاظ على التوازن الطبيعي لكوكب الأرض.

I -1 تعريف الطين:

الطين هي كلمة يونانية الأصل والتي تعني أرجيلوز، (argillos) حيث يعرف بأنه مادة ترابية بالغة الدقة، تصبح شديدة اللزوجة عند خلطها بالماء، وعند النظر لدراسات علوم الجيولوجيا و التربة، غالبا ما يساوي قطر الجسيمة الواحدة من الطين حوالي 2 ميكرو متر، [1] بالإضافة إلى ذلك يتميز الطين ببعض الخصائص الفريدة مثل الفيلوسيليكات المائية التي توجد في جزء من الطين، [2] ومواد عديدة مثل الكوارتز و أكاسيد

الحديد، [3] من أهم الخصائص الأساسية للطين هي الشحنة الكهربائية الخاصة بجزيئية الوحدة وهي المسؤولة عن الامتزاز الكاتيوني أو الأنيوني. [4]

I -2 مصدر الطين:

يتشكل الطين الطبيعي بفعل التجوية الكيميائية المطولة للصخور الغنية بالسيليكات، حيث يتفاعل الماء مع ثاني أكسيد الكربون (CO_2) فيتشكل حمض الكربونيك المذاب في مياه الأمطار، وهذا الحمض يسبب التحلل المائي لمعادن السيليكات المتواجدة في الطين، وهذا يؤدي لتحرير الألومنيوم والسيليكا واعادة ترتيبها في صورة معادن طينية مثل الكاولينيت والمونتموريلونيت، أيضا من المصادر الرئيسية للطين من يمكن إيجاده في الصخور السيليكاتية المعرضة للفساد، و خاصة الصخور النارية الحمضية الفاقدة للمركبات الحديدية، ويمكن للمواد الطينية الناتجة للفساد أن تنتقل لتتوضع في أماكن بعيدة عن موقعها، فتتراكم وتسمى عندئذ بتوضعات متبقية. [8-5]

I -3 أنواع الطين: تصنف أنواع الأطيان لنوعين ألا وهما:

أولا: الأطيان المتبقية:

أ) **الكاؤولين:** طين إبتدائي ذو حبيبات طينية كبيرة، ولهذا فهو مميز بقلة لدونته ويعتبر خالي من المعادن غير الطينية نسبيا وهو ذو لون أبيض، ودرجة حرارة إنصهاره عالية من 1800 درجة منوية أو أكثر.

ب) **الطين الصيني:** يعتبر الشكل الثاني لطين الكاؤولين حيث يمتاز بلدونة ونقاوة جيدة نجده أبيض اللون كونه طين إبتدائي ومتبقي.

ثانيا: الأطيان الرسوبية (ثانوية)

أ) **الأطيان الكروية:** سميت بالأطيان الكروية لأنه عند إكتشافها لأول مرة تم ايجادها بشكل كرات في إحدى المناجم الإنجليزية وانفردت بخواص حيث يتميز هذا الطين بصغر حجم حبيباته، وارتفاع مستوى المواد العضوية فيه، ولهذا فهو ذو لدونة ولزوجة عالية، وذا درجة إنكماش عالية أثناء التجفيف والحرق، ودرجة حرارة حرقه ما بين (1300– 1260 درجة مئوية) و هي نوع من الأطيان الرسوبية.

ب) **الأطيان النارية** هي أطيان رسوبية مقاومة للانصهار بالإضافة إلى تحملها درجات حرارة جد عالية بحدود (1500 درجة مئوية) دون أن يحدث تشوهات أو انصهار وتتكون هذه الأطيان من الفلسبار ومعدنها الأساسي الكاولينت، وتكون قليلة اللزوجة ويستعمل لصنع الأفران ويمزج مع الأطيان الأخرى لزيادة درجة حرارة نضجها.

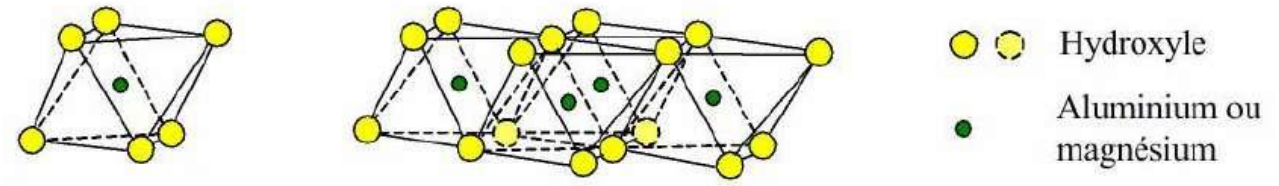
ج) **الأطيان الترابية:** طين الفخار الترابي من أكثر أنواع الأطيان انتشارا في الطبيعة وتتواجد على عمق قليل من السطح.[9]

I –4 هيكلة الطين:

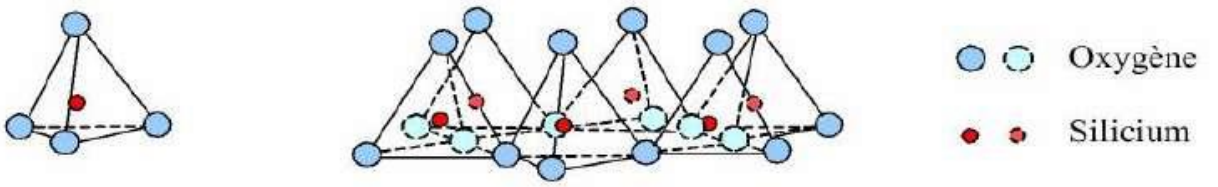
تتميز المعادن الطينية ببنية مجهرية صفائحية، حيث تتكون حبيبات الطين من تراكب عدد من الطبقات الرقيقة، وتنشأ هذه البنية نتيجة ترابط بين وحدتين هيكليتين أساسيتين ألا و هما السيليكا $[SiO_4]^{-4}$ و الطبقة ثمانية السطوح الألومينا، حيث ترتبط هذه الطبقات بترتيبات مختلفة مثل

(1:1 أو 1:2) مكونة وحدات بنيوية تحدد خصائص الطين الفيزيائية و الكيميائية مثل القابلية للدونة و اللزوجة والامتزاز، كما تتشكل هذه الطبقات من خلال تنظيم الأيونات داخل شبكة بلورية في أشكال هندسية منتظمة، و قد يحدث فيها تعويض أيوني يؤدي الى ظهور شحنات سطحية تؤثر بشكل كبير في تفاعلات الطين مع المواد المحيطة به، وهو ما يجعل فهم هذه

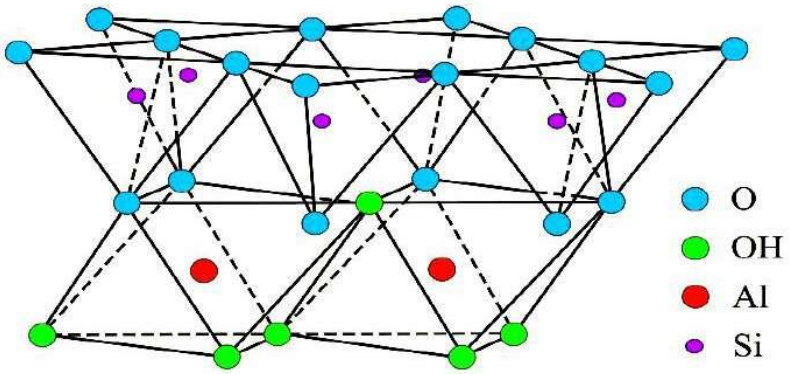
الشكل 1 : طبقة ثماني وجوه تتكون من Al^{3+} **[22]**



الشكل 2: طبقة رباعي وجوه تتكون من SI^{4+} تحيط به أربعة أنيون 02 في القمم. **[23]**



الشكل3 : الصيغة الكيميائية لهيكل الكاؤولين. **[24]**

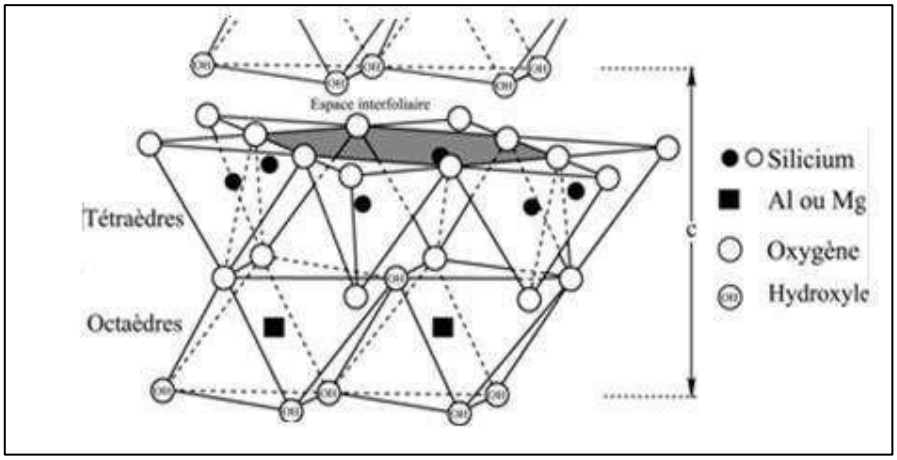


I -5 تصنيف الأطيان:

1-النوع الأول (T-O):

الصيغة الأساسية ($2SiO_2$ $2H_2O$ octaedrique OH T-O .Ai2O3 1:1)

تمتلك طبقة أوكتاهيدرا تعني ثماني الأسطح و طبقة تيتراهيدرا أي رباعي الأسطح. حيث تبلغ درجة الاتزان المثالية حوالي (7,1 Å) مساحة واجهة هذه الفئة من المعادن الطينية الفارغة، و بالتالي يتم ضمان تماسك الطبقات الأولية باستخدام قوى فاندرفالس و روابط الهيدروجين.

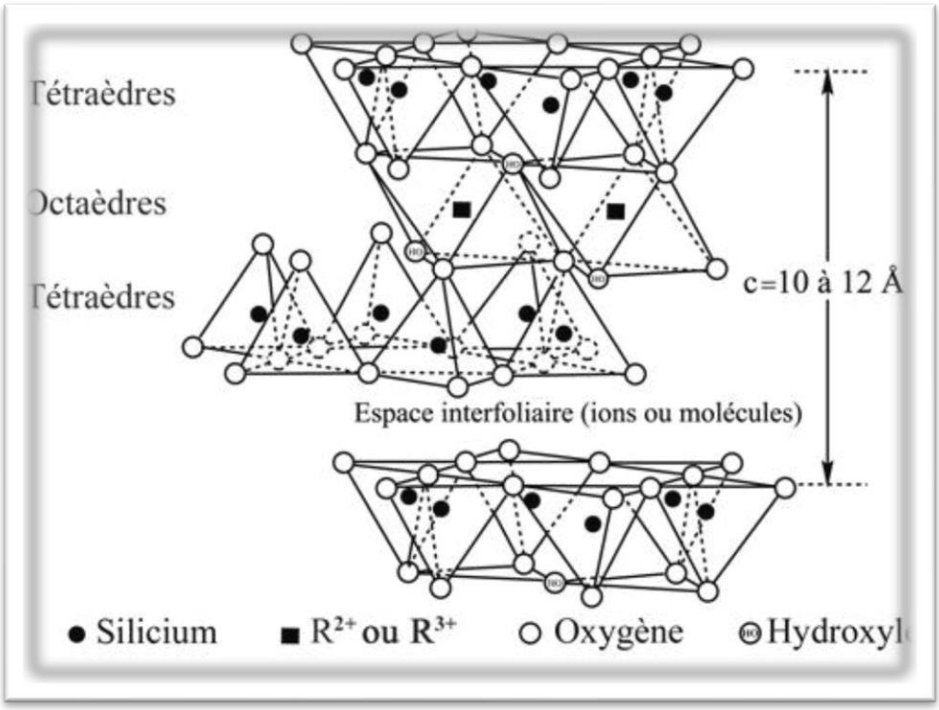


الشكل 4: التمثيل التخطيطي للهيكل الطين من النوع الأول [25]

2-النوع الثاني (T-O-T):

و هو أغنى أنواع السيليكا من الكالونيت (Montmorillonite O_4SiO_2 Ai_2 O_3 $2H_2$) [8]

فهو ينتمي إلى مجموعة Smectites و تتكون بنيته من ثلاث طبقات متتالية طبقتان رباعيتا السطوح تحيطان بطبقة ثمانية السطوح في المنتصف، وهو ما يعرف بنسبة (2:1)، و تبلغ سماكة هذه البنية حوالي 10 Å مع وجود تبادلات تعويضية ايونية داخل الطبقة ثمانية السطوح، حيث يستبدل الألمنيوم بالمغنيزيوم مما يؤدي إلى تولد شحنة سالبة داخل البنية، و بالتالي جذب الكاتيونات للفراغات البينية بين الطبقات.[8]

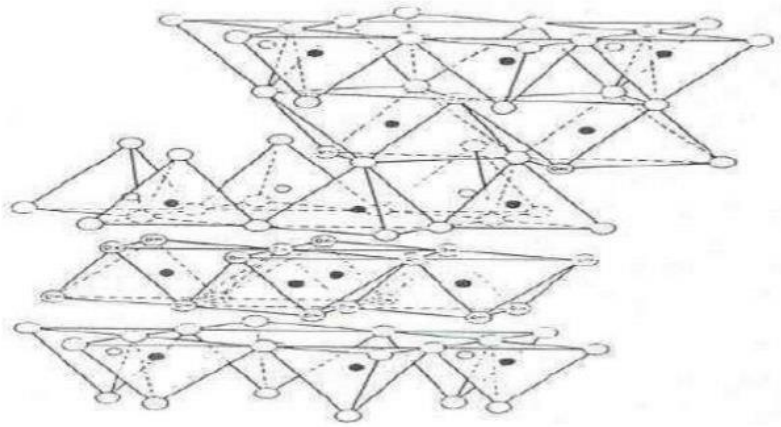


الشكل 5: التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T-O-T [26]

3-النوع الثالث (T-O-T-O):

لهذا الصنف طبقة من النوع 1:1:2 و تتكون من طبقات T-O-Tوطبقة الأوكتاهيدرا البينية حيث تساوي المسافة حوالي 14 Å، تنتمي على عائلة الكلوريت لهذا الصنف من المعادن، و تنقسم الكلوريت لطبقتين:

طبقة T-O-T يتم تعويض العجز في شحن الصفائح باستخدام الكاتيونات التي يتم وضعها في تجاويف سداسية تحت طبقة الهيدروكسيد، مما يؤدي لتغلغل جزيئات الماء بين هذين النوعين من الطبقات و بالتالي زيادة التكافؤ الأساسي. [8]



الشكل 6: التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T-O-T-O. **[27]**

I -6 خصائص الطين:

من خواص المعادن الطينية العديدة:

1- المساحة السطحية.

2- القدرة على التبادل الأيوني.

3- القدرة على امتصاص الماء أو الانتفاخ.[11]

4-الإمتزاز.

1) مساحة السطح النوعية: الخصائص التي يمتاز بها الطين، ويحتاجها الباحثون لفهم و قياس مختلف التفاعلات التي تحدث بين الأطوار، مساحة السطح النوعية تلعب أدوارا مهمة مثل إمتزاز الملوثات، و أيضا تفاعلات التبادل الأيوني، و تشرب المحاليل، إضافة إلى نقل الحرارة، و يعود ذلك أساسا بسبب صغر حجم هذه المعادن و إنتشارها الواسع، مما يجعلها تستحوذ على النصيب الأكبر من المساحة الكلية للسطح.[12]

يعبر عن المساحة النوعية للسطح بوحدة المساحة لكل وحدة كتلة من المادة الصلبة، أي بالمتر مربع لكل كيلوغرام، وهي تمثل المساحة الكلية للسطح في المعادن الثقيلة، وهي تنقسم لقسمين، المساحة السطحية الخارجية، التي تعكس الوجه الظاهر من الطين، و المساحة السطحية الداخلية، التي تقابل سطوح الطبقات البينية البلورية. [13]

2) سعة التبادل الأيوني:

تعود البدايات الأولى لإكتشاف ظاهرة التبادل الأيوني إلى عام1950، حين لفت العالم الإنجليزي طومسون الاهتمام إلى هذه الظاهرة لأول مرة فقد لاحظ أثناء تجاربه أنه عند صب محلول كبريتات الألمنيوم في عمود مملوء بالتربة، يخرج الراشح من الجهة الأخرى خاليا تماما من كبريتات الألمنيوم، و يحمل عوضا عنها كبريتات الكالسيوم، وهي ملاحظة أشارت إلى أن هناك مفاهيما عميقة لطبيعة التفاعلات السطحية في التربة.

و تحدث ظاهرة التبادل الأيوني بشكل عام على أسطح المواد التي تحمل شحنات كهربائية، إذ تعمل هذه الأسطح المشحونة على جذب أيونات ذات شحنة معاكسة لها و مكافئة لها في المقدار، فتستقر هذه الأيونات

على السطح و تعرف بالأيونات القابلة للتبادل، و يمكن لهذه الأيونات المعادلة لشحنة الجسم ان تستبدل بأيونات أخرى تشبهها في نوع الشحنة و مقدارها، وفق آلية تبادلية أيونية.[14]

3) القدرة على الامتصاص و الانتفاخ:

يسهم قوام الطين بدور مهم في تحديد قابليته للامتصاص، إذ تتأثر هذه الخاصية في الطين بشكل مباشر بموقع أخذ العينات الأمر الذي يكسب كل نوع من أنواع الطين بصمة خاصة به و تنبع من تركيبه المعدني و الظروف الطبيعية التي تشكل فيها بمرور الزمن.

و تتميز المعادن المنتفخة ببنية أساسية يبلغ بعدها 10Å، غير أن هذه المسافة غير ثابتة و تتغير بتغير كميات المياه الموجودة بين الطبقات.

تتمتع جميع الطينات بالقدرة على الاحتفاظ بجزيئات الماء في الفضاء البيني Smectites و الفيرميكوليت و المعادن الفاصلة هي من الطين التي تتميز بقدرة امتصاص المياه بين طبقات بنيتها و التي تتسبب في تغير حجمها و انتفاخها. [15]

4) الإمتزاز:

وفقا لمبادئ العالم روثفين، يعرف الإمتزاز بأنه ظاهرة سطحية تتراكم فيها جزيئات مادة غازية أو سائلة على سطح مادة صلبة عبر قوى كيميائية و فيزيائية، يختلف الإمتزاز عن الامتصاص حيث يكمن الفارق أن الإمتزاز يكون على سطح المادة الصلبة، و الامتصاص يكون ممتدا ليتغلغل الحجم الكلي للمادة، وظاهرة الإمتزاز من أبرز خصائص الطين و يوجد نوعين للإمتزاز. [16]

أ) الإمتزاز الكيميائي:

الإمتزاز الكيميائي و الأساس حيث لا رجوع فيه للحالة الأولى للمادة بعد حدوثه و يكون بطيئا و محددا للغاية و يصاحبه تباين كبير في طاقة التنشيط، يحصل الإمتزاز من هذا النوع عن تغير عميق في توزيع الشحنات الإلكترونية في الجزيء الممتز إن قوى الترابط هي من نفس نوع تلك المشاركة في تشكيل الروابط الكيميائية.

قد تبلغ طاقة الامتزاز 80kj/mol .[17].

ب) الإمتزاز الفيزيائي:

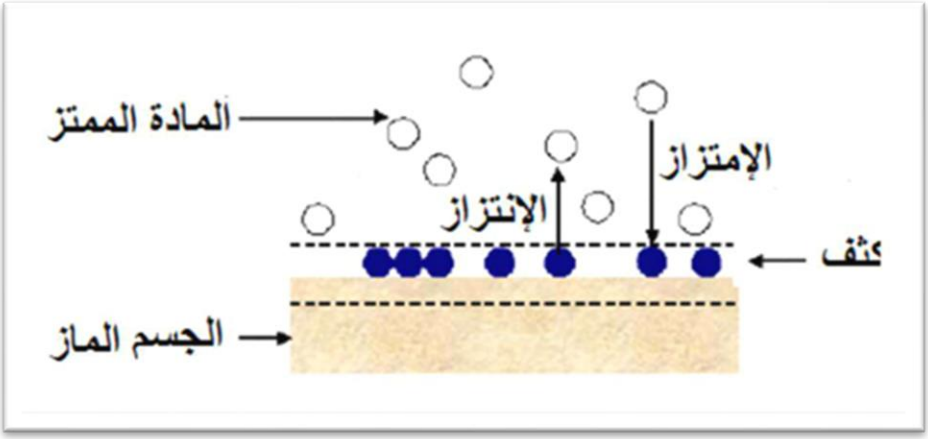
في هذه الحالة من الإمتزاز يتم تثبيت الجزيئات الممتزة على سطح الممتز بشكل أساسي بواسطة قوى فاندرفالس و القوى الأخرى التي قد تنتج بسبب الإستقطاب الكهروستاتيكي، و التفاعلات ثنائية القطب و الرباعية للإمتزازمع هيكل أيوني، يحدث الإمتزاز الفيزيائي دون تغيير في شكل و الهيكل الجزيئي للمادة، و يمكن العودة للحالة الأولى مرة أخرى و عكس التجربة، عن طريق زيادة الضغط أو رفع في درجة الحرارة بواسطة التسخين. [18]

يمكننا التميز بين النوعين بإستخدام العديد من المعايير و هذا ما يوضحه الجدول الآتي:

جدول 1:جدول يوضح الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي للطين.

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندرفالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة مقارنة بدرجة حرارة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة

طاقة التنشيط	لا يحتاج لتنشيط	يحتاج لتنشيط
الحركية	سريع و لا يحتاج حرارة	بطيء
إنفرادية الجزيئات	إنفرادية الجزيئات المحفوظة	تدمير إنفرادية الجزيئات
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة
نوع التكوين	تكوين أحادي و متعدد الطبقة	أحادي الطبقة فقط



الشكل 7: صورة توضح آلية الامتزاز. [28]

I -7 مجالات إستعمال الطين:

يستخرج الطين من مكامنه الطبيعية على هيئة كتل كبيرة بعد ذلك يلجا المختصون لعملية طحن الطين، تليها مراحل متعددة من التنقية بهدف التخلص من الشوائب و المواد غير المرغوب فيها و العالقة به، و يعد الطين من أعرق المواد الفلزية التي عرفها الإنسان و استثمرها في صناعة أدواته اليومية مما يجعله ثاني أقدم صناعة بشرية بعد الزراعة.

- يستخدم الطين كمادة خامة أساسية في صنع الطوب و الآجر و في البناء، حيث يتكون الطوب من مواد أرضية تصل إلى نسبة 100٪ تقريبا، وتشمل هذه المواد الطمي و الصلصال و التربة الانتقائية ذات الحبيبات الدقيقة، حيث تدعم المعادن المتواجدة فيه تكوين الصخور مثل Al2O3 و SiO_2, إضافة إلى المعادن القاعدية كالحديد. و تعتمد جودة المواد الطينية المستخدمة في البناء على نوعية هذه المعادن، كمعدن الكاولينيت الذي يعد من أجود الأنواع و أكثرها ملائمة لتصنيع (الإسمنت البورتلاندي الأبيض)، و هو من أحسن المواد تفضيلا في ميدان البناء نظرا لخصائصه الفيزيائية.[19]
- لقد تم إستخدام الطين و الكاولين، لعدة سنوات حيث تم إستعماله من طرف القدامى كمرطب للشعر، و في الأزمنة الأخيرة بعد إكتشاف خصائصه مثل النعومة، التبلور، الإستحلاب، الإمتزاز، و استخدم أيضا في العلاجات التقليدية و في المواد الصيدلانية فاستخدم مثلا في الأدوية الممتزة في الأمعاء و غير ذلك من الطرق المفيدة للعلاج. يدخل الطين مثل مونتموريلنيت و الكاولينيت و غيره في تحضير المعاجين، مثل المراهم و مرطبات الجسم و مستحضرات التجميل [20]، فقديما كان الرومان يقومون بغسل ملابسهم و الأقمشة بمياه طينية. وقد إستخدمها العرب و المصريون خاصة و من بين الأمور الأخرى كان يستخدم للعلاج و طقوس التحنيط، و كل هذا وارد في كتب التداوي المصرية القديمة.[21] [19]
- يستخدم الطين أيضا كطبقة في الورق لزيادة لمعان و نعومة و تبييض الورق مع منع تلطيخ الحبر.
- و يستخدم أيضا كحشوة تقوية في تخليق المطاط الطبيعي، و بعض المطاط الإصطناعي، و بعض المواد البلاستيكية الحرارية، و بسبب مميزاته كاللدونة و اللون و القوة، يتم الإستفادة منه في صنع الخزف.
- كما أن هناك العديد من الإستعمالات لهذا الأخير نذكر بإختصار بعضا منها كإزالة الأصباغ و المواد العضوية، و المعادن الثقيلة و يمكننا الإستفادة منه في صنع الأسمدة و المبيدات الحشرية و المنظفات و تلميع الجلود.[20]

خاتمة:

وفي نهاية الفصل، يتضح أن الفهم الدقيق للبنية البلورية للمعادن الطينية، و التركيب الهندسي للطبقات رباعية و ثمانية الأوجه، هو المفتاح الأهم لمعرفة سلوكها الكيميائي، حيث أن الشحنات السطحية الناتجة عن الاستبدالات المتماثلة داخل الشبكة البلورية تمنح الطين قدرة فائقة على جذب و تثبيت المركبات المختلفة في مجاله البيني، و تؤكد هذه الدراسة أن إختيار الطين كدعامة لم يكن عشوائيا، بل اعتمدنا على مقوماته البنيوية التي تؤهله ليأخذ دورا هاما في تآزره مع ثاني أكسيد التيتانيوم النشط ضوئيا، وهوما يمهد لنا الطريق في الفصل الموالي لدراسة الطرف الثاني في هذا المركب و المتمثل في ثاني أكسيد التيتانيوم.

مراجع الفصل الأول:

المراجع العربية:

المراجع الأجنبية:

.[1] Mabrok, S., *Utilisation d'une argile locAie de la région de Touggourt dans l'épuration des eaux usées. Performances épuratoires et conditions optimAies, UniverSité Kasdi Merbah Ouargla*. 2020, Thèse de Doctorat.

[2] Jackson, R.B., et Ai., *Water in a changing world.* EcologicAi applications, 2001. **11**(4): p. 1027-1045.

.[3] Seow, T.W., et Ai., *Review on wastewater treatment technologies.* Int. J. Appl. Environ. Sci, 2016. **11**(1): p. 111-126.

.[4] Rashed, M.N., *Adsorption technique for the removAi of organic pollutants from water and wastewater*, in *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*. 2013, IntechOpen.

.[5] Wilson, M., *Weathering of the primary rock-forming minerAis: processes, products and rates.* Clay minerAis, 2004. **39**(3): p. 233-266.

.[6] Aitschuler ,Z., E. Dwornik, and H. Kramer, *Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering.* Science, 1963. **141**(3576): p. 148-152.

.[7] Eberl, D., *Clay minerAi formation and transformation in rocks and soils.* PhilosophicAi Transactions of the RoyAi Society of London. Series A, MathematicAi and PhySicAi Sciences, 1984. **311**(1517): p. 241-257.

.[8] Velde, B.B. and A. Meunier, *The origin of clay minerAis in soils and weathered rocks*. 2008: Springer Science & BuSiness Media.

.[9] Rhodes, D., *Clay and Glazes for the Potter*. 2015: Ravenio Books.

.[10] Mavros, P., et Ai., *Colour removAi from aqueous solutions. Part I. Flotation.* EnvironmentAi technology, 1994. **15**(7): p. 601-616.

.[11] Harrat, M., *Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur Site: unité Maghreb céramique de Touggourt*. 2007, UniverSité de Ouargla-Kasdi Merbah.

[12] Macht, F., et Ai., *Specific surface area of clay minerAis: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N2) and-liquid (EGME) adsorption methods.* Applied Clay Science, 2011. **53**(1): p. 20-26.

[13] Pennell, K., *2.5 Specific surface area.* Methods of Soil AnAiySis: Part 4 PhySicAi Methods, 2002. **5**: p. 295-315.

.[15] Bergaya, F. and M. Vayer, *CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex.* Applied clay science, 1997. **12**(3): p. 275-280.

.[15] Daoud, T., *Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus».* Ecole nationAie polytechnique-ENP-10 avenue hassanbadi, elharrach-Aiger.2007 ,

.[16] Krishnan, K.A. and A. Haridas, *RemovAi of phosphate from aqueous solutions and sewage uSing naturAi and surface modified coir pith.* JournAi of Hazardous MateriAis, 2008. **152**(2): p. 527-535.

.[17] Chouchane, T., *Synthese caracterisation et application de materiaux catAiytiques.* 2009.

.[18] Mebarki, B., *Etude des transferts de chAieur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire.* Doctorat en Sciences en Génie Climatique, Option: Génie Climatique, UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE, 2017. **1**: p. 51.

.[19] Aitundoğan, H.S. and F. Tümen, *RemovAi of phosphates from aqueous solutions by uSing bauxite II: the activation study.* JournAi of ChemicAi Technology & Biotechnology: InternationAi Research in Process, EnvironmentAi & Clean Technology, 2003. **78**(7): p. 824-833.

.[20] Meroufel, B., *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de CAiotropis procera et Noyaux de dattes*. 2015.

.[21] Hernot, F., *L'argile, son utilisation à l'officine* .Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, univerSité Angers, 2016.

[22] Velde, B. (1992). Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance. Chapman & Hall.

[23] Grim, R. E. (1968). Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York.

[24] Van Olphen, H. (1977). An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Wiley, New York

[25] Soil Mineralogy with Environmental Applications

Dixon, J. B., & Schulze, D. G. Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, 2002.

[26] An Introduction to Clay Colloid Chemistry

van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Wiley, 1977.

[27] Handbook of Clay Science

Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (Eds.). Handbook of Clay Science. Elsevier.

[28] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications (2nd ed.). Academic Press.

الفصل الثاني

عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم

الفصل الثاني: . II عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم.

. II – 1 تعريف ثاني أكسيد التيتانيوم(TiO_2).

. II – 2 تاريخ واكتشاف ثاني أكسيد التيتانيوم.

. II – 3 الخصائص العامة لـ(TiO_2) .

. II – 4 البنية البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم وأنواعه.

. II – 5 الفرق بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية بين الأطوار الثلاث لـ(TiO_2)

. II – 6 تصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم.

. II – 7 استعمالات ثاني أكسيد التيتانيوم.

. II – 8 آلية عمل ثاني أكسيد التيتانيوم.

. الخاتمة

II . عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم:

تمهيد : نظرا لكثرة التجارب المعقدة و ارتفاع تكلفتها، أصبح من الضروري البحث عن تقنيات و طرق جديدة تتسم بالبساطة والفعالية و أقل تكلفة، فمن هذا المنطق زاد الاهتمام بشكل لافت في تطوير المحفزات الضوئية المستجيبة للضوء المرئي لما لها من دور مهم في عمليات تنقية و معالجة بعض المحاليل الكيميائية أو المياه، كونها تدخل في الجانب الصناعي لتقنيات المعالجة، حيث تعرف المحفزات الضوئية على أنها مواد كيميائية تدخل كوسائط في التفاعلات الكيميائية و تسرعها، فالمحفزات الضوئية مواد أشباه موصلات و غالبيتها من أكاسيد لعناصر انتقالية تمتص فوتونات الضوء من المصدر إلى المركبات العضوية في المحلول لتوليد أزواج الإلكترونات والثقوب [5]، ويعرف بأنه مادة قادرة على تحفيز تفاعل كيميائي أو تغيير نشاطه دون إخلال ببنية المركبات الأخرى من خلال إمتصاص فوتونات الضوء [6]، فمن بين العديد من المحفزات الضوئية، فقد وجهنا الاهتمام للمحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم نظرا لمميزاته التجريبية و فعاليته ضد الملوثات العضوية.

II – 1. تعريف ثاني أكسيد التيتانيوم Tio2:

ثاني أكسيد التيتانيوم هو فلز رفيع جدا [7]،وهو عبارة عن مسحوق أبيض ناصع وغير عضوي، و هو من أصلب المعادن و يتواجد على الطبيعة بشكل خام[5]، من خصائصه أنه خفيف، قابل للسحب وغير سام و مستقر كيميائيا [5] ونشط ضوئيا، وعديم الرائحة[8]، ومقاوم للتآكل[1] وأيضا غير قابل للإشتعال، ومن الصعب أن يذوب في الماء شديد النقاوة، وله معامل إنكسار مرتفع[5]، و يعتبر المحفز الضوئي الأكثر شهرة و دراسة على نطاق واسع في المجالات الطبية والرياضية والكيميائية، بسبب فعاليته و بسبب تكلفته و يعرف بأنه المحفز

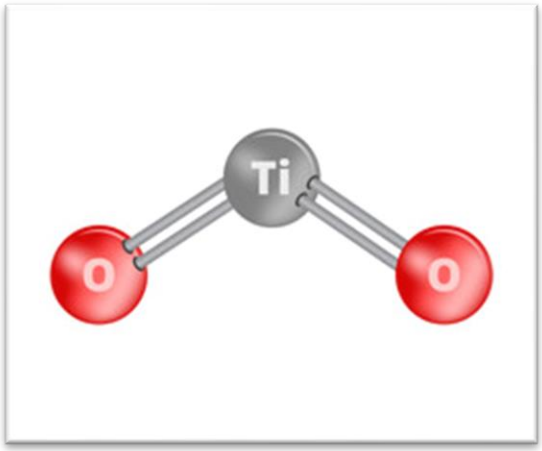
الأفضل في مجال الاشعة الفوق بنفسجية [9]، و شهد إهتماما كثيرا من طرق الباحثين نظرا لتميزه بخصائص كيميائية و فيزيائية متميزة. [10]

II -2. تاريخ و إكتشاف ثاني أكسيد التيتانيوم:

تم اكتشاف التيتانيوم في عام 1791 بواسطة البريطاني ويليام جورجيو بعد فحص المعادن التي وجدت في تربة الطمي.

يعتبر التيتانيوم فلز أبيض لامع، خفيف وقابل للطرق والسحب، ويحتل المرتبة التاسعة من بين العناصر من حيث كثرة تواجده على سطح الكرة الأرضية، ويمتاز ثاني التيتانيوم بمتانة كبيرة و هذا راجع لمقاومته المرتفعة.[1]

الشكل 2: صورة توضح بودرة ثاني أكسيد التيتانيوم.



الشكل 1: الصيغة الكيميائية لثاني أكسيد التيتانيوم.

أظهر البروفيسور فوجيشيما في عام 1972، تمكنه من إيجاد خصائص التحفيز الضوئي، التي يمتاز بها ثاني أكسيد التيتانيوم(Tio2) ، حيث أثبت قدرته على توليد جذور الهيدروكسيل عند تعريضه لإشعاع صادر عن الأشعة الفوق بنفسجية. و تكتسب هذه الجدور أهمية شديدة بفضل الدور الهام التي تؤديه في عملية تمعدن الملوثات، و بعد فترة قصيرة في عام 1795 تمكن الباحث الكيميائي الألماني مارتن هاينريش كلابروث من عزل ثاني أكسيد التيتانيوم من معدن الروتيل و أطلق عليه اسم التيتانيوم نسبة إلى Titans في الأساطير

اليونانية، حيث اختار العالم كلابروث هذا الإسم لأنه لم يمتلك في ذلك الفترة إمكانيات تمكنه من تحديد خصائص جديدة للمادة، لكنه رأى أن الإسم يعكس القوة والعظمة التي أعتقد أنها تميز هذا العنصر عن بقية العناصر الأخرى، و يعد التيتانيوم العنصر الوحيد الذي اكتشفه كلابروث فعليا، وبعد حوالي ثلاثين عاما في عام 1825 ، تم التعرف على عنصر التيتانيوم بشكل أدق وتأكيد خصائصه الكيميائية والفيزيائية.

ويعد يونس ياكوب بيرزيليوس من أبرز الكيميائين الذين ساهموا في تطوير الكيمياء الحديثة، اشتهر بأنه من اوائل من استطاع عزل التيتانيوم، وقد أدى هذا الانجاز إلى تطوير أول صباغ من هذا العنصر بشكل الأناتاز عن طريق معالجة معدن المينينت $FeTiO_3$ بحمض الكبريت، ثم اجراء عملية التحلل المائي بإضافة كربونات الكالسيوم أو الباريوم.

في سنة 1916 شرعت شركة Titanium pigment في شلالات نياجارا–نيويورك، الى جانب شركة Titan CO. AS في النرويج الانتاج التجاري لأصباغ التيتانيوم، في البداية جرى التوصل إلى الحصول على هذه الأصباغ بشكل الروتيل باستعمال حمض الكبريتيك، ثم لاحقا تم اكتشاف طريقة أكثر تقدما عبر عملية الكلوريد التي تمكنت شركة (Dupont) من تطويرها.

ومع بداية حلول خمسينات القرن العشرين، شهد صباغ التيتانيوم انتشارا واسعا بشكل ملحوظ بفضل عملية كرول، وكان السبب الرئيسي لهذا التطور هو تلبية الحاجيات المتزايدة لصناعة الطائرات، التيتانيوم أدى إلى توفير مواد متطورة وعالية تتميز بين القوة، المتانة وخفة الوزن. [11]

II -3. الخصائص العامة لـ (Tio2): يعد ثاني أكسيد التيتانيوم من أهم المركبات الكيميائية غير العضوية، التي تحظى باهتمام كبير بين الباحثين، وذلك بفعل ميزاته وخصائصه الفيزيائية والكيميائية، ونظرا لقدرته العالية على عكس الضوء وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية.

أ) الخصائص الفيزيائية:

جدول 2: الخصائص الفيزيائية لثاني أكسيد التيتانيوم

الحالة	**مسحوق**
المظهر	**أبيض صلب**
الكثافة g/cm^3	**4.23 (g/cm^3)**
درجة الإنصهار	**1870 (درجة مئوية)**
درجة الغليان	**2972 (درجة مئوية)**

ب) الخصائص الكيميائية:

جدول 3 الخصائص الكيميائية لثاني أكسيد التيتانيوم.

الإسم النظامي	**ثاني أكسيد التيتانيوم**
الصيغة الكيميائية	**Tio2**
الكتلة الجزيئية	**78.87 (g/mol)**

الحرارة النوعية	**298.13 (J/mol·°C)**
فجوة الطاقة	**3.2 (Ev)**
الطول الموجي	**388 (nm)**

و مع هذا الفصل بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعنصر، يصبح العرض أكثر وضوحا وتنظيما، مما يسهم في فهم طبيعة المركب واستخداماته.[12, 13]

أيضا تمتاز جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية ببعض الخصائص الأخرى نذكر منها:

أ) الخاصية البصرية:

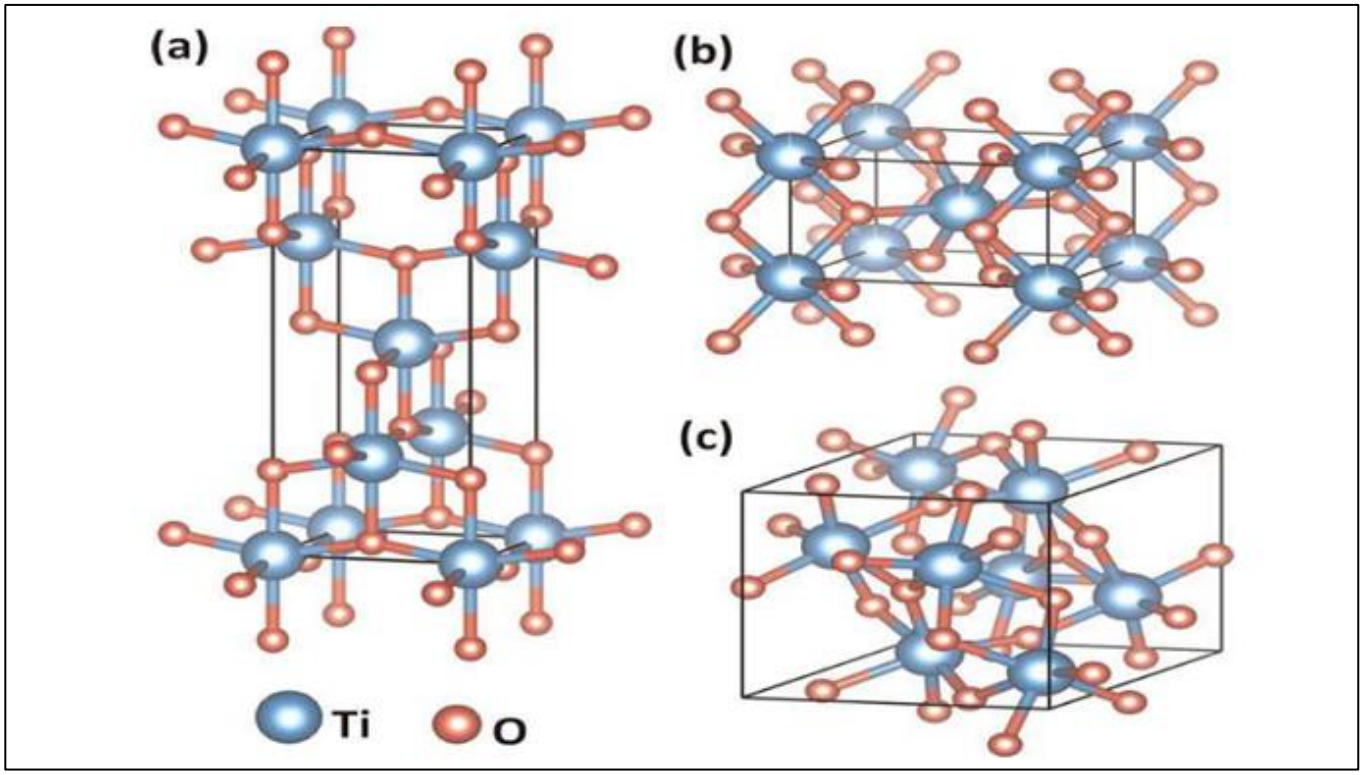
تتسم جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية بمميزات بصرية تجعلها خيارًا مثاليًا للتطبيقات في الأجهزة الضوئية، إذ تعرف بإمتيازاتها في مجال الكيمياء نذكر منها القوة الميكانيكية العالية والشفافية الممتازة في المجال المرئي، كما أنها تمتاز باستقرارها الكيميائي في الأوساط المائية، إضافة إلى ذلك تتميز بالشكل والحجم والمساحة السطحية المناسبة، مما يؤثر بشكل مباشر على أدائها البصري، إذ يؤدي تقليص حجمها إلى نحو 200 نانومتر أو أقل إلى تعزيز هذه الخصائص، مما يجعل المادة شفافة في المنطقة المرئية مع قدرة كبيرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، إضافة إلى ذلك، تُظهر هذه الجسيمات نشاطًا تحفيزيًا فعالًا وحركة إلكترونية مميزة أثناء مراحل التحفيز الضوئي، مما يضفي عليها قيمة عالية في التطبيقات الكهروضوئية والكروموفونية، ويعتمد النشاط الضوئي على انخفاض قدرة امتصاص الأكسجين وزيادة درجة الهيدروكسيل وارتفاع مستوى فيرمي، وهي عوامل تساعد في تعزيز فعالية التحفيز الضوئي. ويُظهر طور الروتيل على وجه الخصوص معامل انكسار مرتفعًا وإمتصاصًا بصريًا قويًا، وهي مميزات أساسية تمكننا من

استخدامه في أجهزة الاتصالات الضوئية مثل المقرّات واستخدامه في المفاتيح والعوازل، مما يحسن من جودة الأداء البصري لهذه التطبيقات. [14] [15]

و يوجد العديد من الخصائص التي انفرد بها التيتانيوم عن غيره من المركبات.

II -4. البنية البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم و أنواعه:

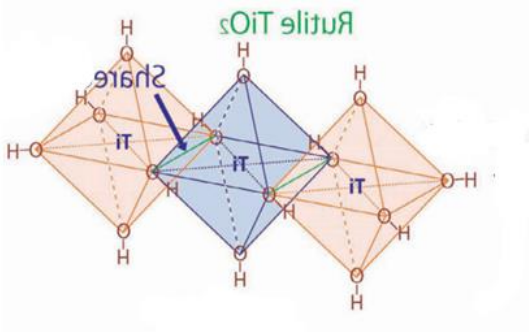
يمكن أن يتبلور ثاني أكسيد التيتانيوم في ثلاث أشكال مختلفة، وهي مرتبة حسب توقيت إكتشافها حيث أكتشف الأناتاز في1801، ثم تم إكتشاف الروتيل في عام 1807، و تم إكتشاف البروكيت في عام 1825، وهذ تحت ظروف ملائمة، كما يمكننا وصف الهياكل البلورية لكل من الروتيل والأناتاز والبروكيت على بالنظر لتباعد ذرات الأكسجين كما هو متواجد في الشكل3:



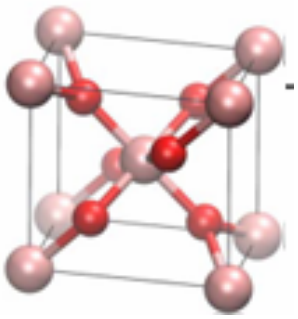
الشكل 3: الهياكل البلورية الثلاث لثاني أكسيد التيتانيوم: الأناتاز (a) رباعي زوايا الروتيل رباعي الزوايا (b) والبروكيت (c) معيني قائم. [18]

أ) الروتيل:

يعد من الأطوار الأكثر إستقرارا لثاني أكسيد التيتانيوم [19]، و هذا بفضل ثباته الكبير من الناحيتين الكيميائية والميكانيكية، مما يجعله الطور الأكثر إستقرارا من ناحية الديناميكية الحرارية [1, 20]. كما يمكن أن يوجد هذا الطور عند مختلف درجات الحرارة التي تقل عن درجة إنصهار ثاني أكسيد التيتانيوم ألا وهي 1870 درجة مئوية [21]، و يمتاز الروتيل ببنية بلورية رباعية الزوايا [4]، حيث تكون ذرات الأكسجين مرتبة في تعبئة سداسية متقاربة، بينما ذرات التيتانيوم تحتل نصف الفراغات الموجودة بينها[20]، كما هو موضح في الصور الآتية.



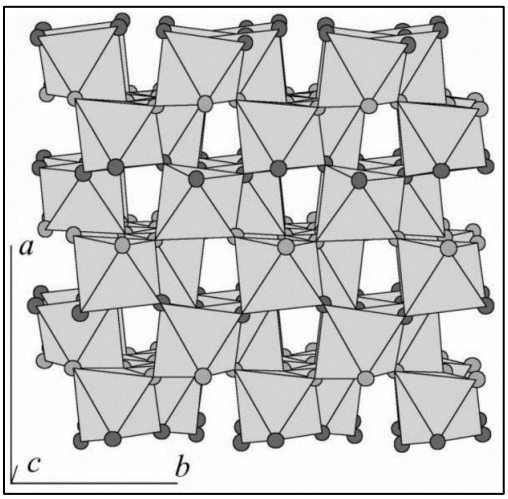
الشكل 5: البنية البلورية للروتيل [3]



الشكل 4: الشكل البلوري للروتيل

ب) البروكيت:

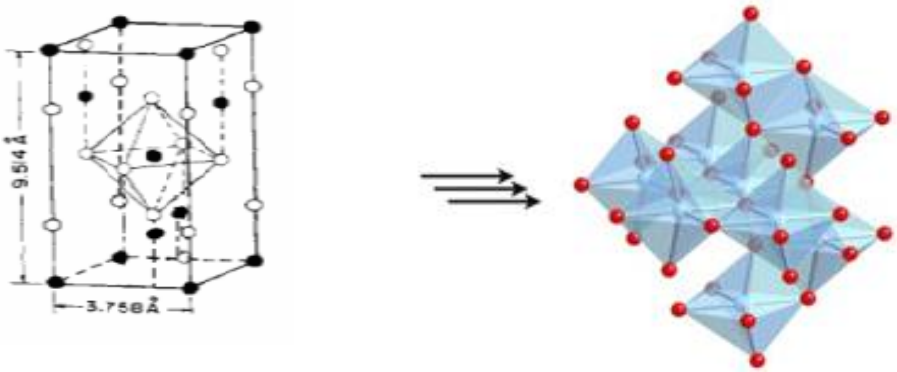
البروكيت يعد أحد الأطوار البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم، و هو طور يتميز بخصائص مختلفة و مغايرة عن الأطوار الأخرى[1]، يمتاز البروكيت بضخامته و بحجمه الأكبر و كثافته الأقل مقارنه بالروتيل[22]، كما أنه يعتبر هشا لأنه غير مستقر، يعتبر الحصول على البروكيت أمرا صعبا لأنه يتطلب شروطا خاصة، أهمها ان يكون الوسط التجريبي حمضيا بقيمة (pH = 4–2) [21]، و هذه الظروف تؤثر بشكل مباشر على إستقرار الطور و تكونه، و بنيته البلورية تكون على شكل معين مستقيم، حيث تتخذ الخلايا البلورية هيئة معينة قائمة، كما هو موضح في الشكل التالي[2].



الشكل 6: البنية البلورية لطور البروكيت [2]

ج) الأناتاز:

هي المرحلة الأكثر نشاطا[23]، فيما يتعلق بنشاط التحفيز الضوئي [19]، و تكنولوجيا الخلايا الشمسية[1]، حيث يمتلك هذا الطور تعبئة مكعبة قريبة من ذرات الأكسجين[20]، يحتوي الأناتاز على هيكل رباعي السطوح ممدود مع الأكسجين و يتميز بفجوة طاقة كبيرة مقارنة بالروتيل [7] و هي تعادل الطول الموجي 388 nm. لكن نجد أن الأناتاز أقل نشاطا و كثافة من الروتيل [2]، و عند زيادة درجة الحرارة لما يفوق 4000 درجة مئوية سيختفي هيكل الأناتاز، وهو يملك القدرة على إمتصاص الضوء القريب من نطاق الأشعة فوق البنفسجية فالشكل التالي يوضح هذا الطرح.



الشكل 7: الشكل البلوري للأناتاز [1] [4]

II -5. الفرق بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية بين الأطوار الثلاث لـ(Tio2):

أ) الخصائص الفيزيائية:

يوجد ثاني أكسيد التيتانيوم في ثلاثة أطوار بلورية رئيسية: الأناتاز والروتيل والبروكيت، يتميز الأناتاز ببنية رباعية الزوايا بأبعاد ($a=b=3.784\ A^{\circ}, c=9.514\ A^{\circ}$ و كثافة 3.39-3.8 g/cm^3).

بينما الروتيل يمتلك أبعاد($a=b=4.549\ A^{\circ}$ $c=2.959\ A^{\circ}$ وكثافة أعلى تبلغ 4.3-4.2 g/cm^3)، أما البروكيت فيأخذ بنية بأبعاد ($a=9.184\ A^{\circ}$ $b=5.44\ A^{\circ}$ $C=5.14A^{\circ}$ وكثافة بين 4.1-3.9 g/cm^3)، و فجوة الطاقة تختلف بين الأطوار حيث تبلغ 3.23 إلكترون فولت للأناتاز، و 3.02 إلكترون فولت للروتيل، و 3.4 إلكترون فولت للبروكيت، كما يختلف الطول الموجي المرتبط بامتصاص الضوء إذ يبلغ 388 نانومتر للأناتاز و للروتيل 411 نانومتر.[1, 20, 24, 25]

II -6. تصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم:

توفر أنواع مختلفة من الأساليب لتصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، وهي الاحتراق بالمحلول، والطاقة الحرارية المائية، والمذيبات الحرارية، بمساعدة الميكروويف، والترسيب المشترك، ترسيب البخار الكيميائي والتوليف الأخضر. [26]

II -7 . إستعمالات ثاني أكسيد التيتانيوم:

يتميز ثاني أكسيد التيتانيوم بعديد من الإستعمالات التي تجعله مادة ذات أهمية كبيرة في المجال البحثي و في مختلف القطاعات[27]، فهو يحظى بمكانة عالية في المجال الصناعي نظرا لخصائصه الكثيرة، إذ يدخل في

تركيب مادة شهيرة تعرف بالتيتانيوم الأبيض، فيستعمل كخصاب ذي قدرة عالية على إكساب المنتجات لونا أبيضا.[7]

و يستعمل أيضا ككاشف للغازات و ذلك بفضل حساسيته العالية، و يعد أيضا من المواد الهامة في مجال الطاقة، فيتم إستغلال ميزاته كمحفز ضوئي في الخلايا الشمسية المنتجة للكهرباء، والأمر الآخر قد يستخدم في تشكيل طبقات حماية واقية ضد التآكل.[28]

ولا تقتصر فائدته على هذا فقط بل تمتد إستعمالاته إلى الصناعات الحساسة، كالصيدلانية والغذائية، إذ يوضع فيها كمادة ملونة غير سامة، فهو يحتل مكانة جد بارزة في تبييض الجلود والسيراميك، حيث يضيف عليها مظهرا لامعا مميزا.[4]

و في المجال الطبي، يساهم في تصنيع صمامات القلب الإصطناعية، نظرا لتوافقه الحيوي مع أنسجة و خلايا الجسم.[7]

1.-التطبيقات جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (Tio2NPs) في المجال الحيوي:

أظهر عدد كبير من الجسيمات النانوية أنشطة بيولوجية مشجعة في السنوات الأخيرة، خاصة في مجال العلاج البكتيري، من بين هذه الجسيمات النانوية، نال النانو Tio2-الاهتمام بناءً على خصائصه في التحلل المائي والأكسدة، وقد لوحظ أيضًا أن عمل المبيد الحيوي للنانو Tio2-هو جزئيًا نتيجة لتعديل حامل الشحنة ثقب الإلكترون في الوسط الخارجي لسطح البيني للجسيمات النانوية، مما يؤدي إلى قدرات ملحوظة مضادة للميكروبات من خلال تحسين جودة الاتصال البيني غير العضوي وتشتت الطور غير العضوي. [29] [30] [31]

و مع ذلك تم تطوير النانو Tio2-ليتفوق على الأنظمة القائمة على المعادن والعديد من المواد الكيميائية مثل. H2O ، NO2، ومثلها الكثير من الجزيئات الصغيرة بسبب الملاءمة البيئية الجوهرية والعمل المضاد للميكروبات غير الملامس لمركبات – Tio2- النانوية و مع هذا لا يحدث أي خروج للجسيمات النانوية المضرة إلى الوسائط المحيطة لأجل الحصول على كفاءات التطهير العالية. [32] [33] [34]

تم استعمال Nano-Tio2 أيضًا في هذا المجال قصد تطهير طيف واسع من الكائنات الحية الدقيقة، ولكن حتى الآن، لا تزال الآلية التي تقضي بها هذه الجسيمات النانوية على الميكروبات غير مفهومة جيدًا، وبدلاً من ذلك، ركزت معظم الأبحاث على تغيير أنشطة الإنزيم التي تعتمد على الإنزيم المساعد وتلف الحمض النووي الناتج عن جذور الهيدروكسيل والهجوم التأكسدي الشائع بواسطة النانو Tio2–على أغشية الخلايا الداخلية والخارجية للكائنات الحية الدقيقة. [35] [36] [30]

و أيضا في بعض الأبحاث التي تتعلق بالطلاء المضاد للبكتيريا، فقد أكتشف أن الكثافة العالية لـ nano-Tio2- على السطح تعمل على مضاعفة توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)مع زيادة ناتجة في الفعالية المضادة للبكتيريا وعلى الرغم من ذلك، تم توثيق العديد من التطبيقات الأخرى المضادة للميكروبات المعتمدة على توليد أنواع الأكسجين التفاعلية كآلية للعمل وتشمل هذه المطهرات أو المبيدات الحيوية مثل برمنغنات البوتاسيوم، والأوزون، وبيروكسيد الهيدروجين، والحمض، وما إلى ذلك.[37] [38] [39]

2–جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (Tio2NPs) في المجال الطبي:

من خلال إستغلال الخصائص البصرية لجسيمات Tio2 النانوية، طبق بعض الباحثين نفس الشيء على سرطان PTT في المختبر وفي الجسم الحي[40] [41]، أظهر بحث استراتيجي حديث استخدام جسيمات Tio2 النانوية المهدرجة في سرطانPTT، حيث تُؤدي القدرة الحرارية الضوئية للجسيمات النانوية إلى إعادة

التركيب غير الإشعاعي المحسنة بشكل كبير، فقد استخدموا جسيمات Tio2 النانوية السوداء في عملية PTT للخلايا السرطانية نظرًا للقيود المفروضة على جسيمات Tio2 النانوية البيضاء فيما يتعلق بالطفرات والاختراق للضوء فوق البنفسجي، وتم طلاء جسيمات Tio2 النانوية المهدرجة (بالبولي إيثيلين جلايكول) PEG ولوحظ أنها تمتلك توافقًا حيويًا وفعالية جيدة وسمية منخفضة و تكلفة منخفضة واستراتيجية تحضير بسيطة، وتأثير ممتاز (للأشعة تحت الحمراء القريبة) NIR، وقد لوحظ أن هناك قدرة أفضل على السرطان PTT الناجمة عن NIR للجسيمات النانوية Tio2 المهدرجة مقابل (العلاج الديناميكي الضوئي) PDT للجسيمات النانوية Tio2- المستحثة بالأشعة فوق البنفسجية. [42] [43]

3- مستحضرات التجميل والصناعات الغذائية:

تعد جسيمات ثاني أكسيد النانوية من المكونات الأساسية المستخدمة على نطاق واسع كممتصات غير عضوية للأشعة الفوق بنفسجية، و ذلك في منتجات الوقاية من أشعة الشمس، و يتيح هذا الإستخدام تطبيق طبقة شفافة بصريا وآمنة على جلد الإنسان، مما يوفر حماية دون ترك بقايا بيضاء. [14] [46] [47]

و قد أشارت بعض الدراسات إلى أن إضافة جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية في منتجات واقي الشمس قد يساهم في منع تهيج الجلد، و إضطراب الغدد الصماء، و قد قام العديد من الباحثين بتقدير كميات الجسيمات النانوية التي تضاف في منتجات وقاية الجلد من الشمس. [46] [47] [48]

وفي هذا السياق تم تحديد التركيبة العنصرية والشكل والأبعاد والمساحة السطحية والمرحلة البلورية، لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، وقد لاحظ الباحثين في هذا المجال أن منتجات الوقاية من أشعة الشمس تحتوي بشكل أساسي على بلورات نانوية من الروتيل ذات أشكال شبه كروية وإبرية، بمتوسط حجم حوالي 25 نانو

متر، وتم رصد جسيمات من الأناتاز في عينات أخرى من واقيات الشمس وكريمات الحلاقة و مزيلات العرق والشامبو أيضا و بلغت حوالي 0.1 ميكرو غرام/ملغ من هذه الجسيمات. [47]

ومن جهة أخرى تم البحث عن تطبيق جسيمات التيتانيوم النانوية في تغليف المواد الغذائية، حيث استخدمت المادة نفسها في تطهير أسطح التعبئة الملوثة بالأغشية الحيوية، وقد أظهرت النتائج إنخفاضا ملحوظا في تكوين الأغشية الحيوية بمقدار:

$3\ \log\ CFU/cm^2$ بعد تعريضها للأشعة الفوق بنفسجية لمدة 90 دقيقة. [49]

حديثا، قام باحثون بدمج جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية ضمن غشاء قابل للتحلل الحيوي من أسيتات السيليلوز، وتم تشعيع هذا الغشاء بضوء فوق بنفسجي بشدة $1.3\ mW/cm^2$ لمدة 120 دقيقة، وقد أسفر عن ذلك إنخفاض في نمو البكتيريا بمقدار $1.69\log\ CFU/ml$ مما يؤكد الإمكانية الواعدة لهذا الغشاء كمادة تغليف غذائي ذات خصائص مضادة للبكتيريا. [47]

وقد استخدمت كمضافات غذائية منذ فترة طويلة كمحسن للنكحة و ملون غذائي، في مجموعة واسعة من المنتجات، بما في ذلك منتجات الألبان الحلويات، البذور، المشروبات، معجون الأسنان، و بعض المستحضرات الصيدلانية. [50] [51] [52]

4-معالجة التربة:

يُصنَّف استخدام جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية في المجال الزراعي ضمن التطبيقات الحديثة نسبيًا، الأمر الذي يستدعي مزيدًا من الدراسات في ضوء النتائج الإيجابية المحققة من توظيف هذه الجسيمات النانوية في تفكيك المبيدات الحشرية، والكشف عن مخلفاتها، وحماية النباتات. [53]

وتشير العديد من الدراسات إلى فعالية النانو Tio2 في معالجة التربة الملوثة، خاصة فيما يتعلق بتفكك

الملوثات العضوية داخل التربة تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية. ومن الجدير بالذكر أن عمليات التجوية البيئية، مثل التحلل الحيوي والذوبان والتطاير، تسهم عادةً في تقليل التوافر البيولوجي للهيدروكربونات الأخف، بينما تبقى الهيدروكربونات الثقيلة المتمردة والأقل توافرًا حيويًا (HHCs) في التربة. [26] [16]

كما خضعت جسيمات Nano–Tio2 ومشتقاتها للدراسة من أجل تقييم قدرتها على إزالة الملوثات العضوية الأخرى عبر عملية الأكسدة التحفيزية الضوئية، ويتضح ذلك من خلال التحلل الضوئي(لحمض ثاني فينيل أرسينيك (DPAA)) باستعمال جسيمات Tio2 النانوية، وينتج مركب DPAA غالبًا عن تسربات أسلحة الزرنيخ، كما يؤدي إلى آثار صحية ضارة بالإنسان، في حين ما تزال طرق معالجته محدودة.

وأظهرت النتائج أن الظروف المثالية لمعالجة 4 غرام من التربة الملوثة بـ 20 ملغ/كغ من DPAA تتمثل في استخدام 5% من جسيمات Tio2 النانوية، وكثافة ضوء تبلغ 40 ميجاوات/سم²، وفترة تشعيع مدتها ثلاث ساعات، إضافة إلى اعتماد نسبة تربة إلى ماء تقدر بـ 1:10. وقد بينت هذه المعلمات كفاءة إزالة وصلت إلى 82.7% من DPAA كما تحقق الباحثون من فعالية هذه الطريقة في تسع عينات مختلفة من التربة مع تقليص زمن التشعيع إلى 1.5 ساعة، حيث تراوحت كفاءة الإزالة بين 57.0% و78.6%.

إضافة إلى ذلك، تبين أن كفاءة الإزالة ترتبط ارتباطًا سلبيًا بكل من الرقم الهيدروجيني، ومحتوى الفوسفور، والتوصيل الكهربائي، والمواد العضوية. [54]

5- إنتاج الطلاء والورق:

بفضل قدرته على تشتيت الضوء، يُعتبر Tio2 الصبغة البيضاء الأكثر استخدامًا بصورة واسعة في صناعات الطلاء والورق. وترجع أهمية Tio2 في صناعة الطلاء إلى أواخر عشرينيات القرن العشرين عندما كانت مرحلة الأناتاز الأكثر انتشارًا. وفي أربعينيات القرن العشرين، بدأ الصناعيون في استخدام مرحلة الروتيل ولكن دون معالجات سطحية. واليوم، استبدلت أشكال مرحلة الروتيل المعالجة سطحيًا الأشكال السابقة عمليًا.

[55] [56]

أظهرت الدراسات أن المادة المرتشحة للطلاء القديم تحتوي على كميات معتبرة من جسيمات Tio2 النانوية، وقد استُخدمت المادة المرتشحة لدراسة السمية النباتية لجسيمات Tio2 النانوية على أوراق الخس من خلال تعريض الأوراق لها. وبالرغم من عدم ملاحظة أي سمية نباتية حادة، تم امتصاص جسيمات Tio2 النانوية في الأوراق وجميع أنواع أنسجة نبات الخس، وبالتالي تظهر هذه الجسيمات النانوية كمكونات نشطة للدهانات. [57]

إضافة إلى ذلك، أُشير إلى أن الجسيمات النانوية Tio2 تُعد مكونات لدهانات الواجهات الجديدة والقديمة، وقد استخدم الباحثون تقنية إعداد العينات القائمة على الطرد المركزي لاستعادة جسيمات نانوية يتراوح حجمها بين 20–300 نانومتر، مما يعزز فائدتها في إنتاج الطلاء. [58]

و في صناعة الورق، تستخدم عن طريق الحشوات لتعزيز الخاصية البصرية لدى العنصر، حيث تم تجربته في الطباعة، والكتابة، و إستقرار أبعاد الأوراق، و قد أدى ذالك لزيادة الاهتمام لصناعة الورق و تعزيز محتويات حجم حشو الأوراق، وعلى الرغم من ذلك، من المهم التغلب على العيوب الرئيسية المتعلقة باستخدام الحشوات المعدنية، والتي تشمل تقليل ترابط الألياف بالألياف وهذا يؤدي إلى انخفاض في قوة الورق و خصائصه الميكانيكية، و للتغلب على هذا المشكل، تضاف بعض المواد مثل الغبار والمياه البيضاء المعاد تدويرها، إضافة إلى الحشوات المختلفة التي تخلط مع لب الألياف النقية لإنتاج الصفائح الورقية، وتشمل حشوات جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية وكربونات الكالسيوم، و التلك، و الكاؤولين، وتستخدم جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية بشكل كبير نظرا لمعامل إنكسارها المرتفع، و عدم قابليتها للذوبان في المحاليل الحمضية و القلوية أيضاً، فضلا عن درجة بياضها العالية. [60] [61] [62]

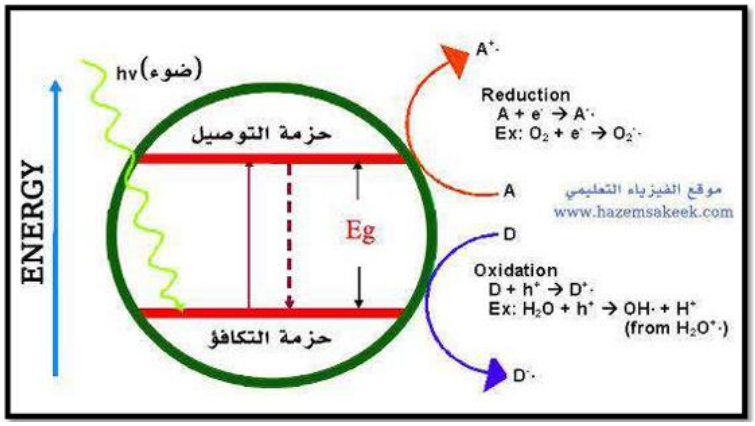
II-8 . آلية عمل ثاني أكسيد التيتانيوم:

عندما يتعرض ثاني أكسيد التيتانيوم للإضاءة كالأشعة فوق البنفسجية ذات طول موجي مناسب أو لأشعة الشمس، فإنه يمتص هذه الطاقة الضوئية. نتيجة لذلك، يثار إلكترون من حزمة التكافؤ BV و ينتقل لحزمة التوصيل BC، مما يؤدي إلى تكوين زوج يحتوي على:

- إلكترون سالب (e−) في حزمة التوصيل BC.
- ثقب موجب (h+) في حزمة التكافؤ BV.

و يصبح إلكترون حزمة التكافؤ في ثاني أكسيد التيتانيوم مثارا عند إمتصاصه لأشعة فوق البنفسجية حسب المعادلة و العملية موضحة في الشكل التالي:

$$TIO2+ hv \rightarrow h^{+} + e^{-} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (hv \geq Eg)$$



الشكل 8: آلية التحفيز الضوئي على سطح نصف الناقل ثاني أكسيد التيتانيوم. [63]

يمكن أن يحدث إعادة تجمع أو تركيب للشحنات فيما بينها وسط المادة، فيؤدي إلى عمليات إشعاعية و تحرير طاقة يصاحب هذا الفعل نقصان في النشاط التحفيزي حسب المعادلة الموالية 2:

$$h^+ + e^- \rightarrow \text{liberation d'energie.....(2)}$$

عند انخفاض درجة الحموضة في الوسط المائي من الأكيد أن يحدث تنافس البروتونات لإكتساب الإلكترونات المتولدة ضوئيا مما يحد من دور الأكسجين كمستقبل للإلكترونات حسب المعادلة 3:

$$H^+ + e^- \rightarrow H \text{ .....(3)}$$

في حالة أخرى عندما يقع تفاعل جزيء من الأكسجين مع إلكترون حيث يعتبر هذا من أكثر الأنواع شهرة التي تعمل كمستقبلات للإلكترونات و يعطي جذر أو أنيون فائق الأكسدة كما هو موضح في المعادلة 4 :

$$O2 + e^- \rightarrow O_2^- \text{ .....(4)}$$

و عند إنخفاض درجة الحموضة في الوسط المائي تتنافس البروتونات لالتقاط الإلكترونات المتولدة ضوئيا مما يحد من دور الأكسجين كمستقبل للإلكترونات حسب المعادلة التالية 5 :

$$H^+ + e^- \rightarrow H\text{.....(5)}$$

الفجوة الموجبة عند المحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم **Tio2** تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين و جذورالهيدروكسيل بشكل سريع :

$$O2^- + H^+ \rightarrow HO_2$$

$$2HO_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + O_2 \rightarrow HO + OH^- + O_2$$

و تستمر عملية إنتاج الهيدروكسيل والهيدروجين لطالما كان هناك مصدر للضوء حسب المعادلة التالية:

$$Tio2 + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH$$

خاتمة:

الفعالية التحفيزية لثاني أكسيد التيتانيوم ترتبط ارتباطا وثيقا بطبيعة طوره البلوري و طاقة الفجوة، حيث يظل ظور الأناتاز هو الأكثر نشاطا في إنتاج حملات الشحنة المتولدة ضوئيان و مع ذلك قد يواجه التطبيق الصناعي لهذا المحفز عقبات منها صعوبة فصله عن المحاليل بعد التجربة، ومن هذا المنطلق تبرز الحاجة الهندسية الملحة للطين كونه سيحل دور دعامة صلبة و خاملة لضمان تشتيت هذه الجزيئات و تسهيل استرجاعها، حيث نستهدف دراسة المفهوم المتكامل الذي سيربط خصائص الطين و التيتانيوم لتوجيههما معا لتفكيك الملوثات العضوية، خاصة الفينول و هو ما يمهد لنا الطريق في الفصل الثالث لدراسة الملوثات التي قد تتواجد في الأوساط المائية و معرفة ماهية التحفيز الضوئي لنتمكن من إستغلاله في هذه العملية.

مراجع الفصل الثاني:

المراجع العربية:

[7]. سليمان، مناهل بابكر صالح، ايناس محمد، بشير، دراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية. 2016، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا.

المراجع الأجنبية:

.[1] Madoui, K., *Etude des propriétés photophySiques de Tio2-SiO2 en présence d'un colorant et son application*. 2020.

.[2] Di Paola, A., M. Bellardita, and L. PAimisano, *Brookite, the least known Tio2 photocatAiyst.* CatAiysts, 2013. **3**(1): p. 36-73.

.[3] KinSinger, N.M., et Ai., *Nucleation and crystAi growth of nanocrystAiline anatase and rutile phase Tio2 from a water-soluble precursor.* CrystAi growth & deSign, 2010. **10**(12): p. 5254-5261.

.[4] HemisSi, M., *Synthèse des couches de Tio2 et SNo2 et caractérisation de leurs propriétés optiques*. 2018.

.[5] Zhang, D., et Ai., *TranSition-metAi-ion (Fe, Co, Cr, Mn, Etc.) doping of Tio2 nanotubes: a generAi approach.* Inorganic chemistry, 2019. **58**(19): p. 12511-12515.
.[6] Bloh, J.Z., A. Folli, and D.E. Macphee, *Adjusting nitrogen doping level in titanium dioxide by codoping with tungsten: properties and band structure of the resulting materiAis.* The JournAi of PhySicAi Chemistry C, 2014. **118**(36): p. 21281-21292.
.[8] Chen, D., et Ai., *Carbon and nitrogen co-doped Tio2 with enhanced viSible-light photocatAiytic activity.* IndustriAi & engineering chemistry research, 2007. **46**(9): p. 2741-274.6
.[9] Eshaghi, A. and H. Moradi, *OpticAi and photocatAiytic properties of the Fe-doped Tio2 nanoparticles loaded on the activated carbon.* Advanced Powder Technology, 2018. **29**(8): p. 1879-1885.
.[10] Wu, S., et Ai. *Exploring the phase transformation mechanism of titanium dioxide by high temperature in Situ method*. in *IOP Conference Series: MateriAis Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
.[11] Ohama, Y. and D. Van Gemert, *Application of titanium dioxide photocatAiySis to construction materiAis: state-of-the-art report of the RILEM TechnicAi Committee 194-TDP*. Vol. 5. 2011: Springer Science & BuSiness Media.
.[12] Kafilzadeh, F., M.-S. Farhangdoost, and Y. Tahery, *Isolation and identification of phenol degrading bacteria from Lake Parishan and their growth kinetic assay.* African journAi of biotechnology, 2010. **9**(40): p. 6721.
.[13] Daas, Z., *Contribution à l'étude des propriétés de films Tio2.* Mémoire majistere. univerSité mentouri–constantine, 2010.
.[14] Wu, J., et Ai., *SyntheSis of Tio2 nanoparticles uSing chemicAi vapor condensation.* MRS Online Proceedings Library (OPL), 2005. **879**: p. Z7. 12.
.[15] Auvinen, S., et Ai., *Size and shape dependence of the electronic and spectrAi properties in Tio2 nanoparticles.* The JournAi of PhySicAi Chemistry C, 2011. **115**(17 :(p. 8484-8493.
.[16] Dawson, G., et Ai., *A study on the effect of starting materiAi phase on the production of trititanate nanotubes.* Solid state sciences, 2010. **12**(12): p. 2170-2176.
.[17] Akakuru, O.U., Z.M. IqbAi, and A. Wu, *Tio2 nanoparticles: properties and applications.* Tio2 Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine, 2020: p. 1-66.
.[18] Sadia, S.I., et Ai., *CrystAilographic biography on nanocrystAiline phase of polymorphs titanium dioxide (Tio2): A perspective static review.* South African JournAi of chemicAi engineering, 2024. 50(1): p. 51-64.
.[19] Pawar, M., S. Topcu Sendoğdular, and P. Gouma, *A brief overview of Tio2 PhotocatAiyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce-Tio2 PhotocatAiysts system.* JournAi of NanomateriAis, 2018. **2018**(1): p. 5953609.
.[20] Winkler, J., *Titanium Dioxide: Production*, in *Titanium Dioxide*. 2014, Vincentz Network.
.[21] Fu, C., et Ai., *PhotocatAiytic enhancement of Tio2 by B and Zr co-doping and modulation of microstructure.* Applied Surface Science, 2016. **379**: p. 83-90.

.[22] Hopkins, J., *IARC monographs on the evAiuation of carcinogenic risks to humans: OverAil EvAiuations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. Supplement 7. IARC, Lyon, 19 .87pp. 440. Sw. fr 65.00. ISBN 92-833-1411-0*. 1989, Pergamon.
.[23] Wu, D., et Ai., *Low temperature hydrothermAi syntheSis of N-doped Tio2 photocatAiyst with high viSible-light activity.* JournAi of Ailoys and Compounds, 2010. **502**(2): p. 289-294.
.[24] Khellaf, N., *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatAiyseur compoSite La0. 5Sr0. 5MnO3/ Tio2 vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène*. 2018.
.[25] Zhang, F., et Ai., *Recent advances and applications of semiconductor photocatAiytic technology.* Applied Sciences, 2019. **9**(12): p. 2489.
.[26] Rehman, F., et Ai., *BiomedicAi applications of nano-titania in theranostics and photodynamic therapy.* BiomateriAis science, 2016. **4**(1): p. 40-54.
.[27] MedjAidi, F., et Ai., *Study of Tio2, SNo2 and nanocompoSites Tio2: SNo2 thin films prepared by sol-gel method: Successful elaboration of variable–refractive index systems.* MateriAis Research Express, 2020. **7**(1): p. 016439.
.[28] Nowotny, M.K., et Ai., *Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in procesSing of Tio2-based photocatAiysts.* The JournAi of PhySicAi Chemistry C, 2008. **112**(14): p. 5275-5300.

.[29] Vatansever, F., et Ai., *AntimicrobiAi strategies centered around reactive oxygen species–bactericidAi antibiotics, photodynamic therapy, and beyond.* FEMS microbiology reviews, 2013. **37**(6): p. 955-989.
.[30] Gogniat, G. and S. Dukan, *Tio2 photocatAiySis causes DNA damage via Fenton reaction-generated hydroxyl radicAis during the recovery period.* Applied and environmentAi microbiology, 2007. **73**(23): p. 7740-7743.
.[31] Amezaga-Madrid, P., et Ai., *Photoinduced bactericidAi activity against Pseudomonas aeruginosa by Tio2 based thin films.* FEMS Microbiology Letters, 2002. **211**(2): p. 183-188.
.[32] Maillard, J.Y., *BacteriAi target Sites for biocide action.* JournAi of applied microbiology, 2002. **92**(s1): p. 16S-27S.
.[33] Kubacka, A., et Ai., *Understanding the antimicrobiAi mechanism of Tio2-based nanocompoSite films in a pathogenic bacterium.* Scientific reports, 2014. **4**(1): p. 4134.
.[34] Rai ,M., A. Yadav, and A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobiAis.* Biotechnology advances, 2009. **27**(1): p. 76-83.
.[35] Mou, J., et Ai., *Black titania-based theranostic nanoplatform for Single NIR laser induced duAi-modAi imaging-guided PTT/PDT.* BiomateriAis, 2016. **84**: p. 13-24.
.[36] López, T., et Ai., *PhySicochemicAi characterization of functionAiized-nanostructured-titania as a carrier of copper complexes for cancer treatment.* MateriAis Chemistry and PhySics, 2014. **146**(1-2): p. 37-49.
.[37] Li, Q., et Ai., *The incorporation of daunorubicin in cancer cells through the use of titanium dioxide whiskers.* BiomateriAis, 2009. **30**(27): p. 4708-4715.

.[38] Šuligoj, A., U.L. Štangar, and N.N. Tušar, *PhotocatAiytic air-cleaning uSing Tio2 nanoparticles in porous Silica substrate.* ChemicAi Papers, 2014. **68**(9): p. 1265-1272.
.[39] Matsunaga, T. and M. Inagaki, *Carbon-coated anatase for oxidation of methylene blue and NO.* Applied CatAiySis B: EnvironmentAi, 2006. **64**(1-2): p. 9-12.
.[40] Latroche, M., et Ai ,.*New hollandite oxides: Tio2 (H) and K0. 06Tio2.* JournAi of Solid State Chemistry, 1989. **81**(1): p. 78-82.
.[41] Arora, B., M. Murar, and V. DhumAie, *AntimicrobiAi potentiAi of Tio2 nanoparticles against MDR Pseudomonas aeruginosa.* JournAi of ExperimentAi Nanoscience, 2015. **10**(11): p. 819-827.
.[42] Ren, W., et Ai., *A near infrared light triggered hydrogenated black Tio2 for cancer photothermAi therapy.* Advanced heAithcare materiAis, 2015. **4**(10): p. 1526-1536.
.[43] Carbajo, J., et Ai., *AnAiySis of photoefficiency in Tio2 aqueous suspenSions: Effect of titania hydrodynamic particle Size and catAiyst loading on their opticAi properties.* Applied CatAiySis B: EnvironmentAi, 2018. **221**: p. 1-8.
.[44] Baraton, M.-I. and L. Merhari, *Surface chemistry of Tio2 nanoparticles: influence on electricAi and gas senSing properties.* JournAi of the European Ceramic Society, 2004. **24**(6): p. 1399-1404.
.[45] Van Viet, P. and M.T. Cao, *The directed preparation of Tio2 nanotubes film on FTO substrate via hydrothermAi method for gas senSing application.* AIMS MateriAis Science, 2016. **3**(2): p. 460.
.[46] ZientAi, D., et Ai., *Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine.* NanomateriAis, 2020. **10**(2): p. 387.
.[47] Govindasamy, G., P. Murugasen, and S. Sagadevan, *Investigations on the syntheSis, opticAi and electricAi properties of TiO 2 thin films by chemicAi bath depoSition (CBD) method.* MateriAis Research, 2016. **19**: p. 413-419.
.[48] Davies, J. and D. Davies, *Origins and evolution of antibiotic reSistance.* Microbiology and molecular biology reviews, 2010. **74**(3): p. 417-433.
.[49] Pradhan, S.K., et Ai., *Growth of Tio2 nanorods by metAiorganic chemicAi vapor depoSition.* JournAi of CrystAi Growth, 2003. **256**(1-2): p. 83-88.
.[50] Higarashi, M.M. and W.F. Jardim, *Remediation of pesticide contaminated soil uSing Tio2 mediated by solar light.* CatAiySis Today, 2002. **76**(2-4): p. 201-207.
.[51] Ahmari, H., S.Z. Heris, and M.H. Khayyat, *The effect of titanium dioxide nanoparticles and UV irradiation on photocatAiytic degradation of Imidaclopride.* EnvironmentAi technology, 2018. **39**(4): p. 536-547.
.[52] Wang, A.-n., et Ai., *DiphenylarSinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatAiySis: Degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties.* Science of the totAi environment, 2016. **541**: p. 348-355.
.[53] Yan, J., et Ai., *Aicohol induced liquid-phase syntheSis of rutile titania nanotubes.* MateriAis Science and Engineering: B, 2010. **172**(2): p. 114-120.
.[54] Ayllon, J., et Ai., *Preparation of Tio2 powder uSing titanium tetraisopropoxide decompoSition in a plasma enhanced chemicAi vapor depoSition (PECVD) reactor.* JournAi of materiAis science letters, 1999. **18**(16): p. 1319-1321.

.[55] Chen, H., et Ai., *The effects of orAily administered Ag, Tio2 and SiO2 nanoparticles on gut microbiota compoSition and colitis induction in mice.* NanoImpact, 2017. **8**: p. 80-88.
.[56] Varghese, O.K., et Ai., *CrystAilization and high-temperature structurAi stability of titanium oxide nanotube arrays.* JournAi of MateriAis Research, 2003. **18**(1): p. 156-165.
.[57] Singh, P.K., G. Jairath, and S.S. Ahlawat, *Nanotechnology: a future tool to improve quAiity and safety in meat industry.* JournAi of food science and technology, 2016. **53**(4): p. 1739-1749.
.[58] JaroenworAiuck ,A., et Ai., *Characteristics of Silica-coated Tio2 and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications.* Surface and Interface AnAiySis: An InternationAi JournAi devoted to the development and application of techniques for the anAiySis of surfaces ,interfaces and thin films, 2006. **38**(4): p. 473-477.
.[59] Dambournet, D., I. Belharouak, and K. Amine, *Tailored preparation methods of Tio2 anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemicAi properties.* Chemistry of materiAis, 2010. **22** :(3)p. 1173-1179.
.[60] Othman, S.H., et Ai., *AntimicrobiAi activity of Tio2 nanoparticle-coated film for potentiAi food packaging applications.* InternationAi JournAi of Photoenergy, 2014. 2014(1): p. 945930.
.[61] Xie, J. and Y.-C. Hung, *UV-A activated Tio2 embedded biodegradable polymer film for antimicrobiAi food packaging application.* Lwt, 2018. **96**: p. 307-314.
.[62] Manesh, R.R., et Ai., *Co-exposure to titanium dioxide nanoparticles does not affect cadmium toxicity in radish seeds (Raphanus sativus).* Ecotoxicology and EnvironmentAi Safety, 2018. 148: p. 359-366.
.[63] Fosso-Kankeu, E., S. Pandey, and S.S. Ray, *PhotocatAiysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment*. 2020: John Wiley & Sons.

الفصل الثالث

التحفيز الضوئي وآليته والفينول كملوث عضوي و طرق معالجته

الفصل الثالث: III التحفيز الضوئي و آليته و الفينول كملوث عضوي و طرق معالجته.

تمهيد.

III-1 التحفيز الضوئي.

III-1-1 مفهوم الضوء.

III-1-2 تعريف التحفيز الضوئي.

III-1-3 مبدأ عمل التحفيز الضوئي.

III-1-4 العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي.

III-1-5 مجالات استخدام التحفيز الضوئي.

III-2 تلوث المياه.

III-2-1 تعريف تلوث المياه.

III-2-2 معايير تلوث المياه.

III-2-3 الملوثات العضوية

1.الفينولات.

2. تعريف الفينول.

3. تاريخ الفينول واكتشاف.

4. خصائص الفينول.

5. الأضرار الناجمة عن استعمال الفينول.

6. طرق معالجة المياه الملوثة بالفينول.

. الخاتمة

تمهيد:

يُعدّ التحفيز الضوئي مجالًا يتقاطع فيه الضوء مع الكيمياء التحفيزية لإحداث تفاعلات أكسدة واختزال على أسطح مواد قادرة على امتصاص الإشعاع وتوليد شحنات فعالة. ويرجع جانب من الالتباس الاصطلاحي في هذا المجال إلى أن بعض التفاعلات تكون غير تلقائية حراريًا، لكنها تصبح ممكنة عند التعامل مع الضوء بوصفه جزءًا من مدخلات التفاعل، في حين توجد تفاعلات أخرى تكون تلقائية من الناحية الديناميكية الحرارية ولكنها بطيئة حركيًا، فيأتي الضوء مع العامل الحفاز لتسريعها، لذلك اتسع استعمال مصطلح التحفيز الضوئي ليشمل أنظمة متعددة، منها ما يرتبط مباشرة بتحلل الملوثات، ومنها ما يتصل بتحويل الطاقة الشمسية وتخزينها في روابط كيميائية.

و يعتبر التحفيز الضوئي من التقنيات ذات الأهمية الكبيرة في معالجة العديد من المشكلات البيئية، نظرا لتعدد مجالات تطبيقه و استخداماته، إذ يستعمل في تفكيك الملوثات العضوية في مختلف الأوساط، كما يستعمل في إنتاج الهيدروجين لإستخدامه لأغراض طاقوية، إضافة إلى اعتماده في عملية تنقية الهواء بيولوجيا و أيضا كيميائيا، و تعتمد هذه التقنية أساسا على تواجد الضوء الذي يساهم في تسريع التفاعلات الكيميائية تحت ظروف مناسبة لا يوفرها التنشيط الحراري.[4]

III التحفيز الضوئي:

III-1 . مفهوم الضوء:

يعد الضوء أحد أشكال الطاقة الأساسية، و له دور محوري في التفاعلات الكيميائية الضوئية، و قد أختلف العلماء منذ قديم الزمان في تفسير طبيعته، إذ إعتبر إسحاق نيوتن أن الضوء يتكون من جسيمات تنبعث من

المصدر الضوئي في خطوط مستقيمة، و هو ما أضاف مساعدة في تفسير ظاهرة الانعكاس و ظاهرة الإنكسار، و في جهة أخرى إفترض الفيزيائي الهولندي كريستيان هونغز عام 1678 أن الضوء هو عبارة عن موجات، و قد أثبت العالم توماس يونغ عام 1809 صحة هذه الفرضية من خلال جميع تجاربه الشهيرة.

وبعد مرور السنوات قام العالم ماكسويل بدعم نظرية الموجات، موضحا أن الضوء شكل من أشكال الأمواج الكهرومغناطيسية، و تنبأ بأن لها سرعة في الفراغ قد بلغت حوالي 3×10^8 m/s وفي سنة 1887 تمكن العالم هرتز من إثبات هذه السرعة عمليا، كما تتميز الأمواج الكهرو مغناطيسية بخواص الإنعكاس و الإنكسار، وهو ما يوضح طبيعة الضوء و سلوكه في مختلف الأوساط.

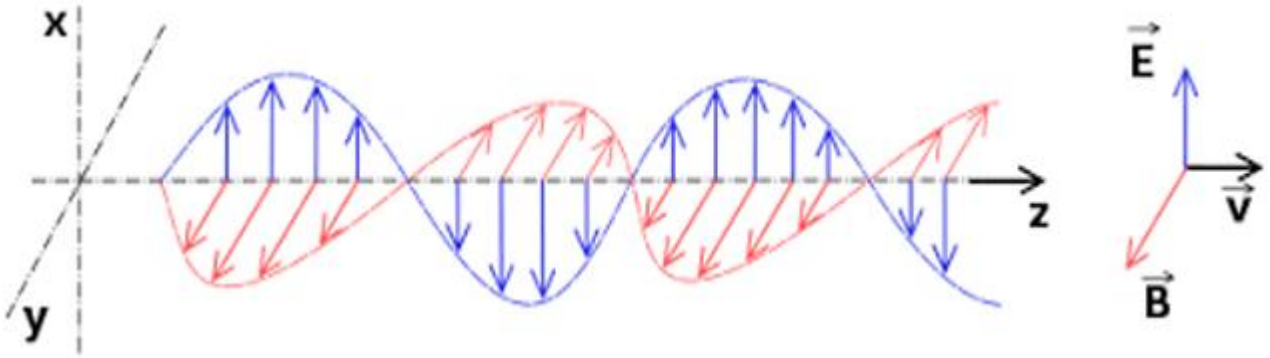
كما أن الإمتداد الكبير لأمواج و ترددات الطيف الكهرومغناطيسي بداية من موجات الراديو مرورا بالأمواج المرئية و حتى أمواج الأشعة غاما.

كما أن الوحدة الأساسية للضوء بطبيعته الجسيمية هي الفوتونات و التي هي عبارة عن كمات عنصرية من الطاقة. [5] [6] [7]

جدول 1 :الطيف الكهرومغناطيسي.

نوع الإشعاع	الطول الموجي	التردد Hz
أمواج الراديو	100 Km – 300mm	$3*10^3-10^9$
أمواج الميكرو	300mm _ 0.3 mm	$10^9 - 10^{12}$
تحت الحمراء	0.3 mm _0.8 µm	$10^{12}- 4.3 * 10^{14}$

المرئي	0.8µm _ 0.4 µm	$4.3*10^{14}- 7.5* 10^{14}$
فوق البنفسجي	0.4µm _ 0.03µm	$7.5*10^{14}-10^{16}$
الأشعة السينية	0.03µm – 0.1 nm	$10^{16} -3*10^{18}$
أشعة غاما	0.1nm _ 1pm	$3*10^{18} -3*10^{20}$

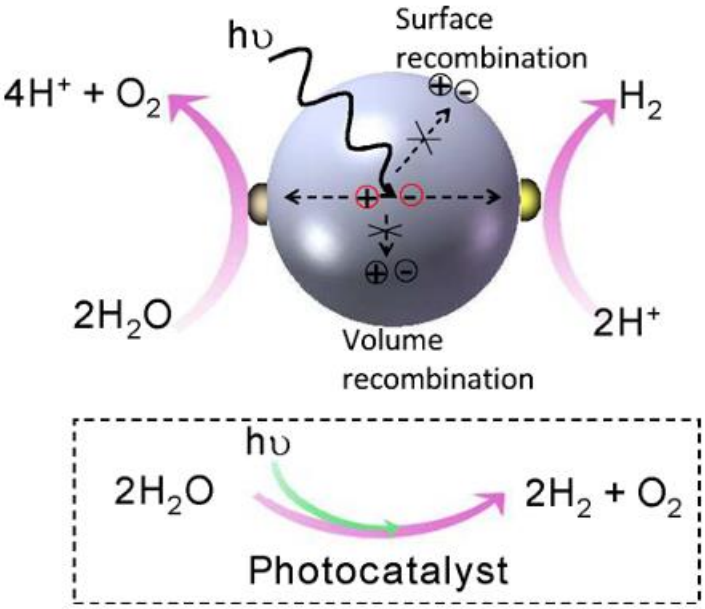


الشكل 1: الأمواج الكهرومغناطيسية.

III-2. تعريف التحفيز الضوئي:

يُعرف التحفيز الضوئي بأنه مصطلح مركب من جزأين، الجزء الأول (photo) ويعني الضوء، والجزء الثاني (catalyse)ويعني التحفيز. وهو تفاعل كيميائي يُستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه.[8] تتعرض المادة لإشعاعات مرئية أو فوق بنفسجية، فتتشكل أزواج إلكترون–ثقب تؤثر في المحلول الملون من خلال آليات الأكسدة والإرجاع. [1]

و يرتكز التحفيز الضوئي على إثارة المواد الشبه موصلة بواسطة إشعاع ضوئي، حيث يؤدي تأثير الفوتونات إلى توليد جذور الهيدروكسيل **OH**– و تتشابه آلية العمل مع ما يحدث في تفاعل الكلوروفيل الذي يمثل محفزا طبيعيا في النباتات، إذ يمتص الطاقة الضوئية ليحول الماء و ثاني أكسيد الكربون إلى أكسجين و جلوكوز، حيث يكمن الفارق بينهما أن المحفز الصناعي حين يتعرض لأشعة الشمس أو لمصدر ضوئي إصطناعي،



الشكل 2: صورة توضح آلية التحفيز الضوئي في تقسيم الماء. [3]

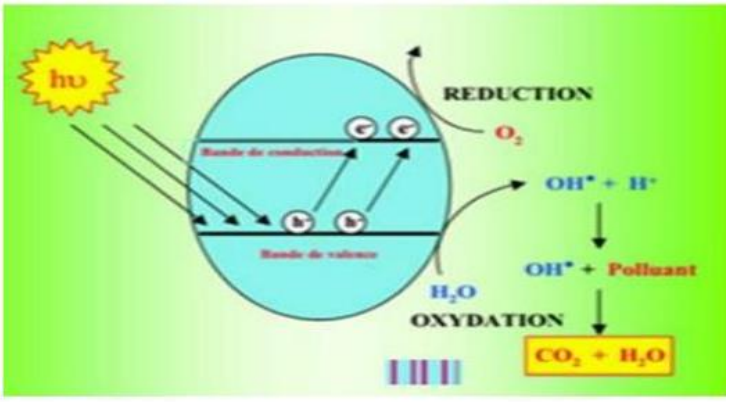
فإنه ينتج مركبا مؤكسدا بالغ القوة، قادرا على تفكيك الروابط الكيميائية للمواد العضوية السامة و البكتيريا و تحويلها لثاني أكسيد الكربون بالإضافة للماء. [9] [10]

III-3. مبدأ عمل التحفيز الضوئي:

عند تعرض النصف الناقل للإشعاع الضوئي، يتولد زوج إلكترون–ثقب وفق التفاعل التالي:

$$SC + hv \rightarrow e^- + h^+$$

الأزواج الناتجة h^+ و e^- باستطاعتها الإنتقال لسطح نصف الناقل لتتحد مرة ثانية أو تدخل في تفاعلات الأكسدة و اختزال مع الجزيئات الموجودة في المياه و القريبة من سطح نصف ناقل مكونة جذور حرة تؤثر في المحلول الملون فتسوء حالته.[1]



الشكل 3: رسم تخطيطي يصف عملية التحفيز الضوئي. [1]

III-4 .العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي:

تتأثر عملية التحفيز الضوئي بعدة عوامل من أهمها: [11]

- كمية و تركيز المحفز الضوئي.
- التركيز الإبتدائي للملوث.
- درجة الحرارة.
- زمن و شدة الإشعاع.
- المساحة السطحية.
- التطعيم بالمعادن.
- طول الموجة.

III-5. مجالات استخدام التحفيز الضوئي:

تتعدد مجالات استعمال التحفيز الضوئي، ومن أبرزها: [12]

- القضاء على البكتيريا والفيروسات والفطريات.
- معالجة المياه وتنقية الهواء.
- طلاء الأسطح ذاتية التنظيف مثل المعادن والزجاج والخرسانة وغيرها.
- المساهمة في علاج السرطان.

III 2 تلوث المياه:

تمهيد:

المتعارف عليه أن المياه لا لون لها ولا رائحة ولا طعم، و أن تغير فيزيائي أو كيميائي في الماء يجعل لها طعم ولون و رائحة تثبت تلوث المياه، و تهدد من صلاحيته للإستعمال و المياه النقية هي المياه الصالحة للإستخدام الآدمي المفيد الذي لا يضر بالصحة فهو ضروري للإنسان و الأحياء الأخرى، و بدونه تنعدم سبل العيش، و قد يكون سبب التلوث طبيعي مثل زيادة الملوحة و العوالق و درجات الحرارة، و قد يكون السبب كيميائي مثل مياه الصرف الصحي و البترول و المبيدات الحشرية و الأسمدة الكيميائية، و إذا ما تغيرت صفات المياه يصبح ملوثا؛ و يسبب الكثير من الأمراض للإنسان و الحيوان و الاحياء المائية الأخرى. [13]

III-6. تعريف تلوث المياه:

يعرف تلوث المياه بانه التغير في الخصائص الطبيعية و الكيميائية و البيولوجية للماء بحيث يصبح أقل صلاحية للإستخدام البشري و الزراعي و غيره من الإستعمالات الأخرى. و قد أشرات منظمة الصحة العالمية سنة 1961 إلى أن التلوث يحدث عندما تتغير الخصائص المذكورة سابقا مما يجعله غير قابل للإستهلاك. كما قدم هوبكنز وشولز عام 1954 تعريفا آخر، حيث إعتبر أن الماء الملوث هو ذلك التي تنخفض جودته نتيجة مزجه بمخلفات الصرف الصحي و غيره من النفايات، مما يجعله غير صالح للشرب أو الإستعمال في الأغراض الصناعية، و تأثير مكونات الماء على إستعماله يعتمد على تركيز هذه المركبات فإذا كانت بتركيز قليل بدرجة دنيا، فقد لا يكون لها تأثير مضر عند إستعمالها. [14]

III-7 . معايير تلوث المياه:

أ) معايير فيزيائية:

- تأثير درجة الحرارة على تركيز الأكسجين المذاب في الماء و التأثير على العمليات البيولوجية في الماء. [15]
- تأثير الأجسام العالقة التي لا تذوب في الماء مثل الطحالب و ذرات الرمال و البكتيريا التي تؤدي إلى تعكر الماء. [15]
- لون وطعم الماء يجب أن يكون مقبولا ومعدوم الطعم و الرائحة حيث لا يتجاوز 50 بمقياس الكوبالت البلاتيني. [15]
- الناقلية الكهربائية بسبب الأملاح المعدنية المتواجدة بتراكيز خفيفة في الماء. [16]

ب) معايير كيميائية:

- الأكسجين المذاب عند درجة 25م 5-8 ملغم/لتر و تركيز أكسيد الكربون عند نفس درجة الحرارة 2-3 ملغم/لتر.
- درجة الحموضة تركيز شوارد الهيدروجين H^+ في الماء في الحالة الطبيعية بين 6-8.5 و يشكل وسط واقي غير قابل للتحولات السريعة في pH. [17]
- المواد العالقة غير الذائبة و الموجودة في مياه الصرف الصحي و تضم المواد العضوية و المعدنية. [15]
- المواد العضوية التي تتواجد على أشكال مختلفة فيزيائيا مثل السكريات و النشاء و الأحماض العضوية و البولة. [16]

III-8. الملوثات العضوية:

تعد الملوثات العضوية من المواد ذات الخطورة العالية، حيث يمكن أن تكون سامة أو مسرطنة أو تسبب تشوهات على الجسم، تتميز هذه الملوثات بقدرتها العالية على الذوبان في الماء، مما يزيد من إنتشارها، من أبرز أنواع هذه الملوثات الفينولات، الهيدروكربونات، الأصباغ، و المنظفات، و المبيدات الحشرية، و التي تساهم جميعا في تلوث الثروة المائية بشكل كبير.

فتنشأ غالبية الملوثات العضوية السائلة من الأنشطة الصناعية الرئيسية، مثل التكرير و مناجم الفحم، و عمليات التوليف العضوي، و تصنيع المبيدات الحشرية، و صناعة النسيج. [18]

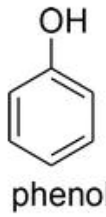
تتميز هذه الملوثات العضوية بخصائص نذكر منها:

- **السمية:** تتمثل في تأثير واحد أو أكثر من الآثار الضارة على صحة الأحياء و الطبيعة. [18]
- **الثبات في البيئة:** تظهر هذه الجزيئات مقاومة للتحلل البيولوجي الطبيعي. [18]
- **التراكم البيولوجي:** تتراكم الجزيئات في الأنسجة الحية، وتزيد تراكيزها عبر السلسلة الغذائية. [18]

من أهم الملوثات العضوية للمياه:

1) الفينولات:

الفينولات ذات المنشأ البشري توجد في البيئة نتيجة نشاط الصناعات الكيميائية، البترولية، و الصناعات الصيدلانية، هذه المركبات تتسرب الى الأنظمة البيئية نتيجة تصريف مياه الصرف البلدية أو الصناعية إلى المياه السطحية،[19] علاوة على ذلك فإن وجود الفينولات في البيئة يرتبط بإنتاج و استخدام العديد من المبيدات، و خاصة مبيدات الأعشاب الفينوكسي مثل حمض 2.4-dichlorophenoxyacetic acid [20] ، أو حمض MCPA 4-chloro-2- methylphenoxyacetic acid ، و كذلك المبيدات الفينولية مثل PCP pentachlorophenol [21]، بعض الفينولات قد تتشكل نتيجة عمليات طبيعية مثل تكوين الفينول و بارا–كريزول أثناء تحلل المادة العضوية أو تخليق الفينولات المكلورة بواسطة الفطريات و النباتات. [22]



الشكل 4: الفينول. [2]

2) تعريف الفينول:

هو مادة صلبة بلورية عديمة اللون ذات رائحة مميزة، قابلة للذوبان في الماء و المذيبات العضوية، كان الفينول من أوائل المركبات التي أدرجت في قائمة الملوثات ذات الأولوية من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية، ينتج الفينول على نطاق صناعي من خلال إستخراجه من قطران الفحم، حيث يتشكل نتيجة تحويل كميات كبيرة من الكومين الموجود في النباتات المستخدمة لإنتاج القطران، كما يحصل على الفينول من خلال تفاعل الكلوروبنزين مع هيدروكسيد الصوديوم، أو من أكسدة التولوين، أو من تخليق البنزين مع البروبيلين، و يستخدم الفينول على نطاق كبير في فروع مختلفة من الصناعة، بما في ذلك الصناعات الكيميائية لإنتاج الألكيل فينولات، الكريزولات، الزايلينولات، الراتنجات الفينولية، الأنيلين و مركبات أخرى،[23] و كذلك في معالجة النفط و الفحم و الصناعات المعدنية،[24] كما يستخدم في إنتاج المبيدات، المتفجرات، الاصباغ و المنسوجات مرجع. [25]

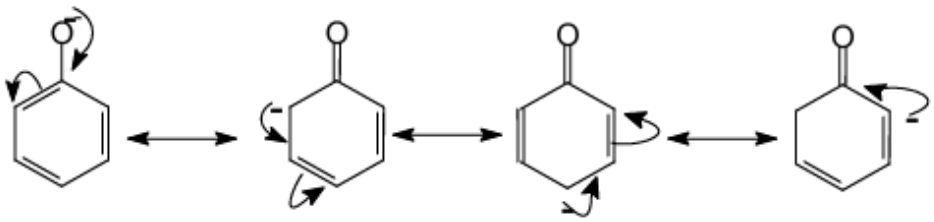
3) تاريخ الفينول و إكتشافه:

اكتشف الفينول في عام 1650 بواسطة يوهان رودولف جلاوبر أثناء تقطير قطران الفحم، بعد مائتين عام استطاع فريدريش فرديناند رانج عزل الفينول و أطلق عليه اسم حمض الكاربوليك وتم تصنيعه في عام 1889 بواسطة شركة BASF، في عام 2005 تم إنتاج 8,800,000 طن من الفينول في جميع العالم. لكي يتم استخدامه في المنتجات التجميلية، و المنظفات، و الأصباغ، و المبيدات الحشرية، و الأدوية، تصنيع البلاستيك، الطلاء، الأسمدة، المتفجرات.

الفينول يعتبر مكون سام للبكتيريا و الفطريات و لذلك يستخدم كمطهر و مبيد نظرا لأهميته، و نتيجة ذالك من الطبيعي سنلاحظ تواجده في النفايات السائلة الصناعية، فهو الملوث الأكثر إستعمالا في الدراسات الحديثة لتلوث المياه. [26, 27]

4) خصائص الفينول:

- **الخصائص القاعدة-حمضية:** في المحلول يكون الفينول حمضا ضعيفا جدا، و من جهة أخرى، حموضته أقوى من حموضة الكحول حيث تصل قيمة pKa للفينول عند درجة الحرارة 25 حوالي 9.9 ، يمكن أن يفقد الفينول ايون الهيدروجين و يستقر أيون الفينولات في المحلول، حيث يتم طرح بروتون H^+من مجموعة الهيدروكسيل OH^- فيتم تنقل الشحنة السالبة حول الحلقة في مكان أورثو أو بارا وفقا لأستقرار الرنين لأيون الفينولات كما هو موضح في الشكل التالي: [28]



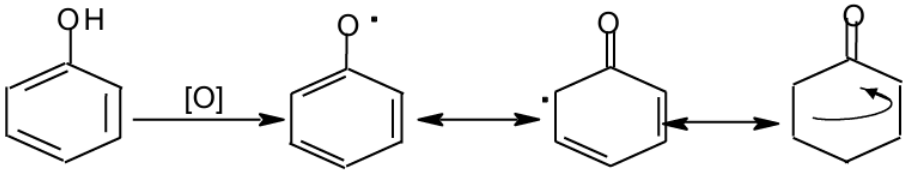
الشكل 5 : صورة توضح خصائص القاعدة و الحمض للفينول.

- **الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للفينول:**

الفينول عبارة عن مادة صلبة عديمة اللون، تتبلور على شكل إبر في الظروف العادية، و صيغته العامة هي C_6H_6O، له رائحة مميزة تميل للحلاوة، و عند تعرضه للهواء أو الرطوبة يتأكسد جزئيا ليعطي آثارا من الكينون، مما يؤدي إلى تغير لونه تدريجيا من الوردي للأحمر، يتميز الفينول بقابلية ذوبانه في المياه و العديد من المواد العضوية كالأسيتون و الإيثانول، حيث تبلغ ذوبانيته بين 80-100 جم/لتر عند درجة الحرارة 25 درجة مئوية. [28]

❖ **خصائص الأكسدة:**

من الإمكانية أن يتأكسد الفينول بواسطة الأكسجين، مما يؤدي إلى تكوين جذور الفينوكسي التي تتفاعل بالإقتران لتعطي منتجات معقدة غالبا ما تكون ملونة، لهذا السبب يجب تخزين الحاويات التي تحتوي على الفينول بعناية بالغة بعيدا عن الهواء، كما أن الفينول قد يهاجم بعض المعادن الموجودة في المحاليل مثل الرصاص و الزنك و الألمنيوم، و بعض المواد البلاستيكية كالبولي إيثيلين. [28]



الشكل 6 : صورة توضح عملية أكسدة الفينول.

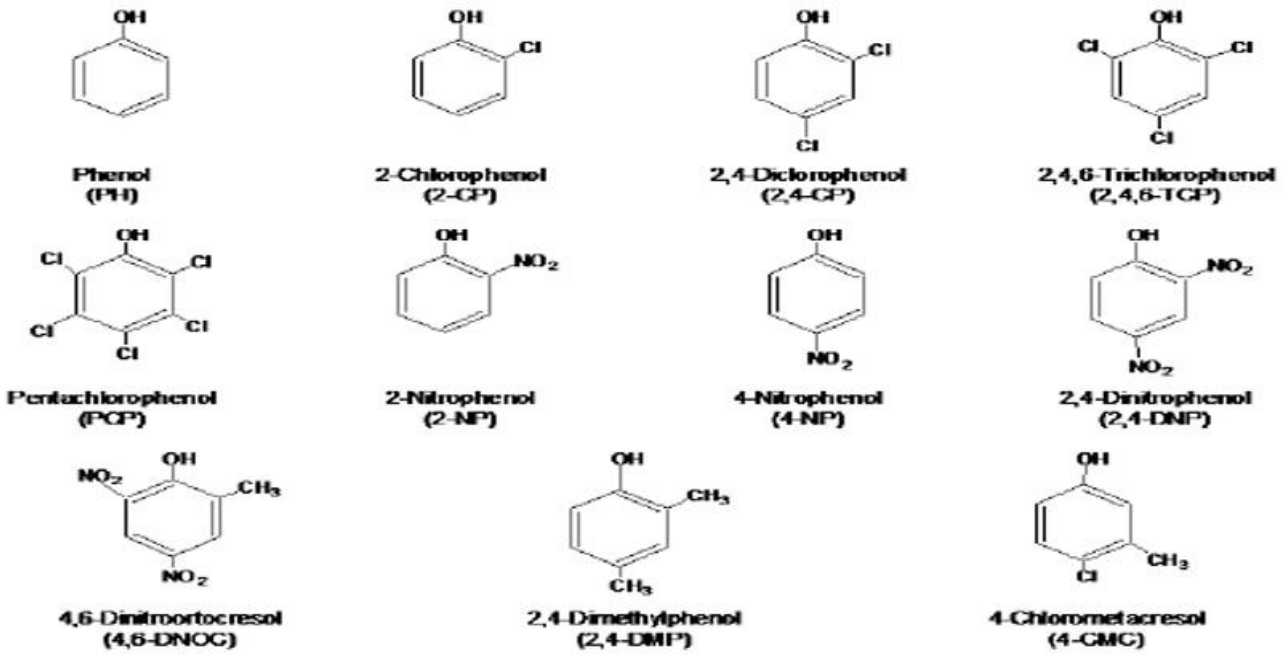
5) الأضرار الناجمة عن إستعمال الفينول:

يتم استخدام الفينول في إنتاج العديد من مضادات الاكسدة و الاصباغ و المبيدات الحشرية، و المضافات البترولية و المواد الحافظة للأخشاب، كما يظهر على شكل كلوروفينول في مخلفات صنع الكلورة، الورق، الخشب، معامل التكرير و صناعات الهيدروكربونات و الدواء، أحيانا يتسرب كملوث من البنزين عبر الانابيب و الخزانات، مما يؤدي إلى وجوده بكميات محدودة في شبكات المياه، كذلك ينتج عن تحلل المواد النباتية التي تحوي مركبات فينولية طبيعية، و تتراوح تراكيزه في المياه السطحية و الجوفية بين 1 و 10 ميكروغرام/لتر، و الحد الأقصى لتواجد الفينول في مياه الشرب 0.5 ميكروغرام/لتر في المياه الطبيعية و لكن في المياه الملوثة قد تصل إلى 900 ميكروغرام/لتر من الفينول في هذه المياه.[29] [30]

يشكل وجود الفينولات في النفايات السائلة تحديا كبيرا، نظرا لسمية هذه المركبات للكائنات الحية، و خاصة الكلورونيتروفينول، [31] تزداد سمية الفينولات مع ارتفاع حموضتها، مما يجعل النيتروفينول و البولي كلوروفينول

من أكثر المركبات سمية، [29] يصنف الاتحاد الأوروبي الفينول على انه مادة مطفرة من الدرجة الثالثة، [31] لذا من الضروري معالجة المياه من المركبات الفينولية قبل تصريفها في الطبيعة، مرجع حتى عند وجود الفينولات بكميات قليلة في السوائل فإنها تشكل خطرا و مشاكل صحية و بيئية، يشتبه في أن 2.4-ديكلوروفينول و 2.4.6-ترايكلوروفينول و بنتاكلوروفينول مواد مسرطنة. [31]

وقد أدرجت وكالة حماية البيئة احد عشر مركبا فينوليا ضمن قائمة الملوثات ذات الأولوية نظرا لخطورتها وهي موضحة في الشكل التالي: [32] [33]



الشكل 7:الهياكل الأحدا عشر للمركبات الفينولية: الملوثات ذات الأولوية من قبل وكالة حماية البيئة الامريكي.

6) طرق معالجة المياه الملوثة بالفينول:

تتم معالجة المياه الملوثة بالفينولات باستخدام تقنيات متخصصة تنقسم بين التقنيات عالية و منخفضة التكاليف و منها المستدامة و الخضراء و منها الصناعية و يتم اختيار نوع التقنية بناء على تركيز الفينول و حجم المياه الملوثة.

أ- **الإمتزاز** : تعد عملية الإمتزاز من أكثر الطرق فعالية لإزالة الفينول منخفض التركيز، حيث يتم تمرير المياه الملوثة عبر ماصة ذات مساحة سطحية عالية مثل الكربون النشط و الراتنجات الصناعية.

ب- **الأكسدة المتقدمة** : تستخدم هذه التقنية لتكسير الروابط الكيميائية المعقدة للفينول و تحويله إلى مواد غير ضارة مثل ثاني أكسيد الكربون و الماء و تشمل الأمثلة إستخدام التحفيز الضوئي باستخدام مواد نانوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم مع الأشعة فوق البنفسجية، و باستخدام أكسدة فتون وهي تفاعل كيميائي يرتكز على بيروكسيد الهيدروجين و أملاح الحديد لأكسدة الملوثات.

ت- **التحلل البيولوجي** : يتم إستعمال بكتيريا و كائنات حية دقيقة في أحواض التهوية، حيث تتغذى الكائنات على الفينول و تستخدمه كمصدر للكربون و الطاقة، محولة إياه إلى مواد طبيعية بسيطة.

و توجد العديد من الطرق الأخرى و التي تعتبر مكلفة جدا وفي الغالب لا تستعمل في المخابر.[34]

خاتمة:

نستنتج في هذا الفصل ان آلية الهدم لعنصر الفينول عن طريق التحفيز الضوئي لا تتم بشكل عشوائي، بل تستلزم خطوات متسلسلة تبدا بحجز الملوث ثم مهاجمته بواسطة جذور الهيدروكسيل الحرة، المتولدة ضوئيا لكسر حلقة الفينول المستقرة و تحويلها لمركبات آمنة كالماء و ثاني أكسيد الكربون، و نلاحظ ان عدم كفاءة بعض الطرق الأخرى يوضح لنا السبب الجوهري في إستعمال خواص الطين و التيتانيوم و دمج آلية الإمتزاز مع آلية التحلل الكيميائي تحت التحفيز الضوئي في نظام واحد، و بناء على هذه الحصيلة النظرية الممتدة عبر ثلاثة فصول، مما يتيح لنا الانتقال نحو الجانب التطبيقي للفصل الرابع، لتجسيد هذه التقنية على ارض الواقع و تحضير العينات للتأكد من جدوى و كفاءة هذه التقنية باستخدام المركب(طين/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم) في إزالة الملوث العضوي الفينول.

مراجع الفصل الثالث:

المراجع العربية:

[1]. مزنر , أمينة, و بودريوع, تحضير مسحوق أكسيد الزنك *M–ZnO (M: Cu, Ag)* بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي له. 2022, جامعة جيجل.

[4]. واصل، د.م. مبادئ الكيمياء الضوئية. 2014: دار النشر للجامعات 2009.

[8]. مومني، ترسيب طبقات رقيقة من *ZnO* على مساند خزفية. 2018.

[13]. حمادة و إيملي, تلوث المياه بين المسببات والمخاطر. مجلة البحوث البيئية والطاقة, 2016. : ص5–1 .

[14]. نسيم, ماهر جورجي، تحليل وتقويم جودة المياه. 2007/01/01, مصر: منشأة المعارف.

[17]. الحايك, مدخل إلى كيمياء المياه (تلوث– معالجة– تحليل). 2017, فلسطين: المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا.

المراجع الأجنبية:

.[2] Ai Mamari, H.H., *Phenolic compounds: ClasSification, chemistry, and updated techniques of anAiySis and syntheSis*, in *Phenolic compounds-chemistry, syntheSis, diverSity, non-conventionAi industriAi, pharmaceuticAi and therapeutic applications*. 2021, IntechOpen.

.[3] Yang, J., et Ai., *Roles of cocatAiysts in photocatAiySis and photoelectrocatAiySis.* Accounts of chemicAi research, 2013. 46(8): p. 1900-1909.

.[5] Cantor, G.N., *Optics after Newton: theories of light in Britain and Ireland, 1704-1840*. 1983: Manchester UniverSity Press.

.[6] Akimoto, H ,.*Atmospheric reaction chemistry*. 2016: Springer.

.[7] Zubairy, M.S., *A very brief history of light*, in *Optics in our time*. 2016, Springer. p. 3-24.

[9] Ridha, D., *Contribution de la photocatAiyse à l'élimination des polluants industriels*. 2015, UniverSité Badji Mokhtar.

.[10] Yasmina, M., et Ai., *Treatment heterogeneous photocatAiySis; factors influencing the photocatAiytic degradation by Tio2.* Energy Procedia, 2014. **50**: p. 559-566.

[11] Kumar ,A. and G. Pandey, *A review on the factors affecting the photocatAiytic degradation of hazardous materiAis.* Mater. Sci. Eng. Int. J, 2017. **1**(3): p. 1-10.

.[12] HelAii, S., *Application de la photocatAiyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catAiyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)*. 2012, UniverSité Claude Bernard-Lyon I.

.[15] Akcin, G., et Ai., *Characteristic, anAiytic and sampling of wastewater.* Emwater E-Learning Course, 2005. 2021: p. 1-49.

[16] Rejsek, F., *AnAiyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques*. 2002: Centre régionAi de documentation pédagogique d'Aquitaine.

.[18] Douadi, A., *Contribution à l'anAiyse quAiitative et quantitative de quelques polluants organiques dans les eaux usées de la région de Ouargla*. 2002, Ouargla, UniverSité Kasdi Merbah. Faculté des Sciences et Sciences de l.…

[19] Michałowicz, J. and R.O.W. Duda, *AnAiySis of chlorophenols, chlorocatechols, chlorinated methoxyphenols and monoterpenes in communAi sewage of ŁÓDŹ and in the Ner River in 1999–2000.* Water, Air, and Soil Pollution, 2005. 164(1): p. 205-222.

.[20] Różański, L., *The transformations of pesticides in living organisms and the environment, Agra-Enviro Lab*. 1998, Poznań.

.[21] Laine, M.M. and K.S. Jorgensen, *Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil.* Applied and EnvironmentAi Microbiology, 1996. **62**(5): p. 150.1513-7

[22] Swarts, H.J., et Ai., *Trichlorinated phenols from Hypholoma elongatum.* Phytochemistry, 1998. 49(1): p. 203-206.

[23] Bobrański, B., *Organic Chemistry PWN*. 1973, Warsaw.

.[24] Bruce, R.M., J. Santodonato, and M.W. NeAi, *Summary review of the heAith effects associated with phenol.* Toxicology and IndustriAi HeAith, 1987. **3**(4): p. 535-568.

[25] Budavari, S., et Ai., *The Merck Index 13th ed. NJ: Whitehouse station, Merck.* Co. Inc, 2001: p. 1299-1367.

.[26] Biernat, J. and B. Makuch, *Sorbents for preconcentration of phenols from polluted waters. Supramolecular asSistance.* Polish JournAi of EnvironmentAi Studies, 2000. **9**(2): p. 71-76.

[27] AyrAi, C., *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catAiytique sur charbon actif*. 2009, Institut NationAi Polytechnique de Toulouse-INPT.

[28] Guivarch, E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minérAiisation des colorants synthétiques*. 2004, Marne-la-VAilée.

[29] Mohd, A., *Presence of phenol in wastewater effluent and its removAi: an overview.* InternationAi JournAi of EnvironmentAi AnAiyticAi Chemistry, 2022. **102**(6): p. 1362-1384.

[30] Anku, W.W., M.A. Mamo, and P.P. Govender, *Phenolic compounds in water: sources ,reactivity, toxicity and treatment methods.* Phenolic compounds-naturAi sources, importance and applications, 2017. **12**: p. 419-443.

[31] Livingston, D., et Ai., *Molecular biomarkers and toxic consequences of impact by organic pollution in aquatic organisms*.1994 .

.[32] Mahugo Santana, C., et Ai., *Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmentAi samples: new approaches.* Molecules, 2009. **14**(1): p. 298-320.
.[33] Villegas, L.G.C., et Ai., *A short review of techniques for phenol removAi from wastewater.* Current Pollution Reports, 2016. **2**(3): p. 157-167.
.[34] Bibi, A., et Ai., *Towards sustainable phySiochemicAi and biologicAi techniques for the remediation of phenol from wastewater: A review on current applications and removAi mechanisms.* JournAi of Cleaner Production, 2023. **417**: p. 137810.

الجانب التطبيقي

الفصل الرابع

تحضير العينات

الفصل الرابع الجانب التطبيقي :

IV-1 طريقة تحضير الطين الطبيعي.

IV-2 التحضيرات الأولية للطين الطبيعي.

IV-3 المواد المستعملة.

IV-4 الخطوات العملية لتحضير المحلول.

IV-5 تحضير عينة الطين.

IV-6 تحضير مركب الطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم والفينول وتجربة التحفيز الضوئي.

. الخاتمة

تمهيد:

طريقة تحضير الطين الأيوني.

تحضير ثاني أكسيد التيتانيوم.

تحضير محلول الفينول الممدد.

تمهيد:

بعد التطرق الي الجانب النظري لخصائص الطين و ثاني أكسيد التيتانيوم المختلفة و دراسة الفينول الملوث العضوي، سيتم تخصيص هذا الجزء لتناول الجانب التطبيقي حيث يهدف هذا الجانب إلى تحديد الخواص الكيميائية والفيزيائية للطين الطبيعي وثاني أكسيد التيتانيوم والفينول.

IV_1 طريقة تحضير الطين الطبيعي:

أ) جمع و تجهيز العينات

يعتبر جمع وتحضير العينات خطوة مهمة وحاسمة في أي دراسة تجريبية، إذ يؤثر بشكل مباشر على صحة النتائج ودقتها، حيث يعتبر أي تلوث خارجي أو تحريف في خصائص العينة أو عدم الحفاظ عليها في ظروف ملائمة سببا في الوقوع في استنتاجات وتفسيرات الخاطئة.

ب) إختيار موقع الجمع:

تم اختيار موقع الجمع بعناية فائقة في منطقة مشونش ولاية بسكرة، وهي منطقة معروفة بترسباتها الطينية، وقد أخذ الباحثون في الاعتبار عدة عوامل عند تحديد موقع أخذ العينة:

الابتعاد عن مصادر التلوث الصناعي أو المبيدات الزراعية لتجنب التأثير على خصائص الطين الطبيعي.

IV_2 التحضيرات الأولية للطين الطبيعي:

بعد جمع العينات يخضع الطين الخام لسلسلة من العمليات التحضيرية لضمان نقاوة وجاهزية العينة للتحليل التجريبي أو التطبيقات العملية:

1. توضع العينات في حقائب بلاستيكية نظيفة لمنع أي تلوث خارجي.
2. إزالة الشوائب من الحصى والبقايا.
3. الغسل المتكرر بالماء المقطر.

1.ضبط pHالطين أثناء التنظيف:

1. الطين يمكن أن يحتوي على شوائب حساسة لتغيرات pH.
2. عادة يمكن إستخدام محلول موقي يمنع التغيرات الحادة في pH.

2. الغرض من إزالة الشوائب العضوية والمعدنية.

1. بعض الأيونات تكون قابلة للإزالة عند pHمعين
2. المحلول الموقي يساعد على ضبط البيئة الكيميائية المثالية للتجربة.

3– طريقة التحضير:

IV_3. المواد المستعملة:

الطين الطبيعي: طين طبيعي من ولاية بسكرة (مشونش شمال الولاية).

الماء المقطر: أستخدم في جميع مراحل التجربة منها التحظير والتنظيف والغسل.

الملوث العضوي: الفينول

مواد كيميائية استخدمت في التجربة: أسيتات الصوديوم وحمض الأسيتيك و.NacL

2. الأجهزة المستخدمة:

جهاز الطرد المركزي

مقياس pH

فرن التجفيف درجة حرارة 70-80

غربال 80-100 ميكرو غرام

ميزان إلكتروني

بياشر و حوجلات زجاجية، مخلاط مغناطيسي

في البداية قمنا بتحضير المحلول الموقي (buffer solution) المكون من حمض الأسيتيك (CH^3COOH) وأسيتات الصوديوم (CH_3COONa)،

IV_4. الخطوات العملية لتحضير المحلول:

نزن 10 غرامات من أسيتات الصوديوم بدقة، ثم توضع في كأس بيشر يحتوي على 100 مليلتر من الماء المقطر، يحرك جيدا حتى الذوبان. نضيف حجم 15 مليلتر من حمض الأسيتيك المركز باستخدام سحاحة أو حقنة معقمة مدرجة. بعدها يضاف الحمض إلى المحلول المحتوي على أسيتات الصوديوم ببطء مع التحريك، بعد ذلك نقيس قيمة pH يجب أن تكون بين (4.0~4.5). نمزج المحلول جيدا حتى يصبح متجانسا.

الغرض الأساسي من إستخدام المحلول الموقي هو التحكم في قيمة pH أثناء تعديل الطين، كما يساعد على إزالة الكربونات من المحلول.

التفاعل الأساسي الذي يحدث هو:

$$H^+ + CH_3OO^- \leftrightarrow CH_3COOH$$

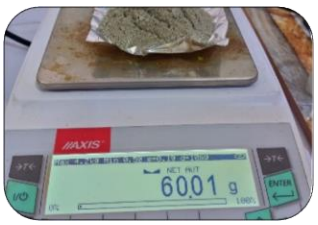
وجود CH_3COO^-من أسيتات الصوديوم يقلل من تأين حمض الأسيتيك ويُبقي pH ثابتا حتى عند إضافة حمض أو قاعدة بكميات صغيرة.

يمكنك استخدام معادلة هندرسون – هاسلبالخ Henderson - Hasselbach لتحديد العلاقة بين pH وثابت الحموضة:

$$\left(\frac{[^-CH_3COO]}{[CH_3COOH]}\right)\log + pKa = pH$$

IV_5. تحضير عينة الطين:

في البداية، يتم وزن 60 غرامًا من الطين بعد غربلته جيدًا بواسطة غربال 80 ميكروغرام وغربال 100 ميكرو غرام كما هو موضح في الصور، لضمان تجانس الحبيبات، توضع الكمية الموزونة في حوجلة ذات سعة 1000 مليلتر، ثم يُضاف إليها 400 مليلتر من الماء المقطر مع إضافة 40 مليلتر من المحلول المنظم (Buffer Solution) تدريجياً حتى الوصول إلى القيمة لـ pH المقدرة ب (4.5) بعد ذلك، توضع الحوجلة فوق خلاط كهربائي من أجل خلط الطين مع الماء بشكل متجانس.



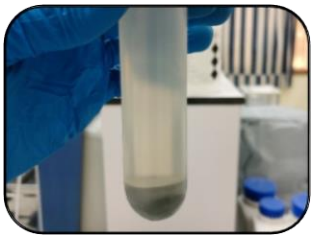
وزن 60 غراما من الطين

غربلة الطين بغربال 100 ميكرو غرام

غربلة الطين بغربال 80 ميكرو غرام

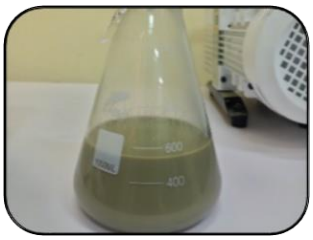
طحن الطين

نزع الطين من أنابيب الطرد المركزي



الغسل ثلاث مرات بالماء المقطر

وضع المحلول في جهاز الطرد المركزي

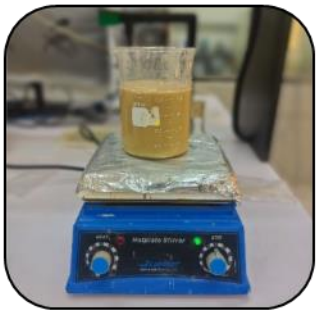


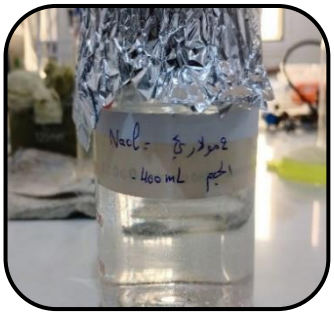
الخليط محلول الطين + محلول منظم

تركنا الخليط لمدة ليلة كاملة لضمان التفاعل التام.

بعد ترك الخليط لمدة ليلة كاملة نضع المحلول للغسل في جهاز الطرد المركزي، بإستخدام الماء المقطر نكرر العملية ثلاث مرات، بعدها قمنا بوضع الطين تحت التسخين 80 درجة مئوية وأضفنا 200 مليلتر من الماء الأوكسجيني غاية التخلص من المواد العضوية المتواجدة في الطين، بعد الانتهاء من العملية نكرر الغسل بالماء المقطر و بإستخدام جهاز الطرد المركزي خمس مرات.

بعد ذلك، حضرنا محلولاً من NaCl بتركيز 2 مولاري وحجم 400 مليلتر، أخذنا منه 200 مليلتر وأضفناه إلى الطين الأخير وتركناه طوال الليل لغاية اليوم الموالي، ثم وضعنا المحلول في مخبار مدرج، ثم أضفنا إليه 1 لتر من الماء المقطر، وتركناه لمدة 7 ساعات دون تحريك بعد انتهاء المدة، أخذنا 10 سنتيمتر من الطبقة العلوية للخليط دون خلطه، وقمنا بغسلها ثلاث مرات. جمعنا الطين الناتج من هذه العملية ووضعناه في الفرن قصد تجفيفه. ثم عدنا إلى نفس الخليط، وأخذنا منه 10 سنتيمتر أخرى وكررنا نفس خطوات الغسل والتجفيف للحصول على دفعة ثانية من الطين المجفف.





IV_6. تحضير مركب الطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم و الفينول و تجربة التحفيز الضوئي:

1) تحضير مركب الطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم:

بعد تجفيف العينة السابقة من الطين نقوم بطحن الكمية و وزن مقدار 2 غرام من الطين و 0.5 غرام من ثاني أكسيد التيتانيوم، نضع الخليط في بيشر ثم نضيف حجم 60مليلتر من الماء المقطر و خلطه جيدا باستخدام الخلاط المغناطيسي، ثم نقوم بتقسيم الكمية المتحصل عليها و نضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة عشرون

دقيقة ثم نضع الكمية في طبق بيتري و نضعها في جهاز التجفيف في درجة حرارة 80 مئوية بعد إخراجه نقوم بطحنه و نضعه في الفرن تحت درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ثلاث ساعات.

2) تحضير تراكيز الملوث (الفينول):

نقوم بوزن 2 ميليغرام من الفينول و نضعه في بيشر و نظيف حجم 100 مليلتر من الماء المقطر، ثم نقوم بتحضير 6 محاليل من المحلول الأم بتراكيز مختلفة.

حيث نحسب التراكيز ثم نضيف إليها الماء المقطر بالمقدار المذكور في الجدول ليصل الحجم في كل البياشر 30 مليلتر.

نقوم بعدها بحساب الإمتصاصية للمحلول الأم ثم لبقية المحاليل الأخرى.

3) التحفيز الضوئي:

نقوم بسحب 100 ميكرو لتر من المحلول الأم و نضع نفس المقدار في ثمان بياشر، ثم نضيف الماء المقطر ليصل الحجم إلى 20 مليلتر و نظيف مسحوق (الطين الطبيعي\ثنائي أكسيد التيتانيوم) بمقدار 20 ميليغرام لكل بيشر، و نضع جميع البياشر في وقت واحد في الخلاط المغناطيسي تحت الظلام لمدة 30 دقيقة نشغل الإضاءة

الفوق بنفسجية ثم نبدأ العد، حيث لكل بيشر مدة زمنية معينه بعد فتح الإضاءة الفوق البنفسجية من 10 دقائق لغاية 120 دقيقة، نضع المحاليل في جهاز الطرد المركزي لمدة 10 دقائق ثم نحسب الامتصاصية لكل بيشر.

نعيد نفس خطوات التجربة الأخيرة لكن بدون الإضاءة الفوق بنفسجية.

الفصل الخامس

تحليل العينات و مناقشة نتائج التحفيز الضوئي

V الفصل الخامس: تحليل العينات و مناقشة نتائج التحفيز الضوئي:

V-1 حيود الأشعة السينية.(DRX)

V-2 التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) للطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.

V-3 التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.(FTIR)

V-4-جهاز UV Visible Spectroscopie

V-5 تجربة التحفيز الضوئي.

V-6 التحليل ومقارنة النتائج.

. الخاتمة.

تمهيد:

تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين الطبيعي بعد التنقية و ثاني أكسيد التيتانيوم و الملوث العضوي (الفينول) باستعمال التقنيات التالية: DRX , FTIR و UV Visible spectroscopy بهدف تحديد الخصائص التركيبية و الأثار الناجمة عن البنية التركيبية و البنيوية و الطيفية قبل و بعد التفاعل.

V-1- حيود الأشعة السينية (DRX):

يعتبر حيود الأشعة السينية من أهم التقنيات التحليلية التي تستخدم لتحديد البنية البلورية للمواد الصلبة.

يعتمد مبدأ عمل هذا الجهاز على قانون براغ المعبر عنه بالعلاقة التالية:

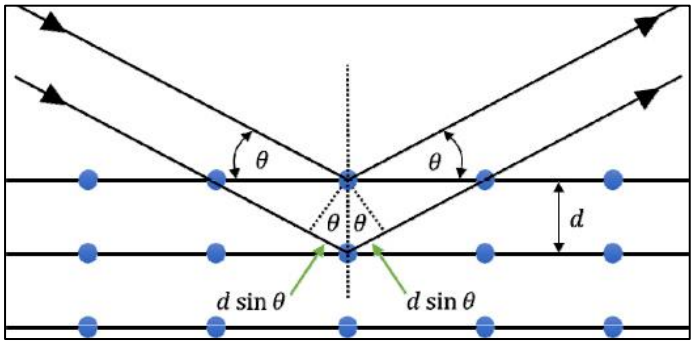
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

d: المسافة بين مستويين ذريين متتاليين.

λ: طول موجة الاشعة السينية

θ: زاوية الحيود

n : رتبة الحيود



الشكل1 : قانون براغ لحيود الأشعة السينية.

❖ **مبدأ عمل الجهاز:**

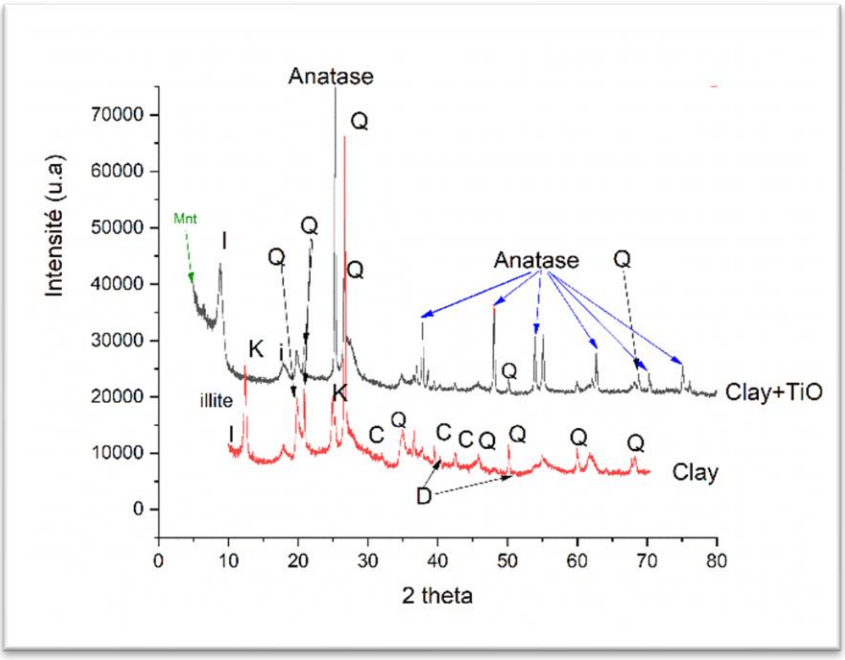
يسلط شعاع أحادي اللون من الأشعة السينية على عينة المسحوق، فتتفاعل هذه الاشعة مع المستويات البلورية للمادة وتنحرف بزوايا محددة تتوافق مع المسافات بين المستويات الذرية d يسجل الطيف الناتج

على شكل قمم عند زوايا 2θ مميزة، مما يمكن التعرف على الأطوار البلورية الموجودة في العينة، و تحديد درجة التبلور، و حساب حجم البلورات باستخدام معادلة شير.

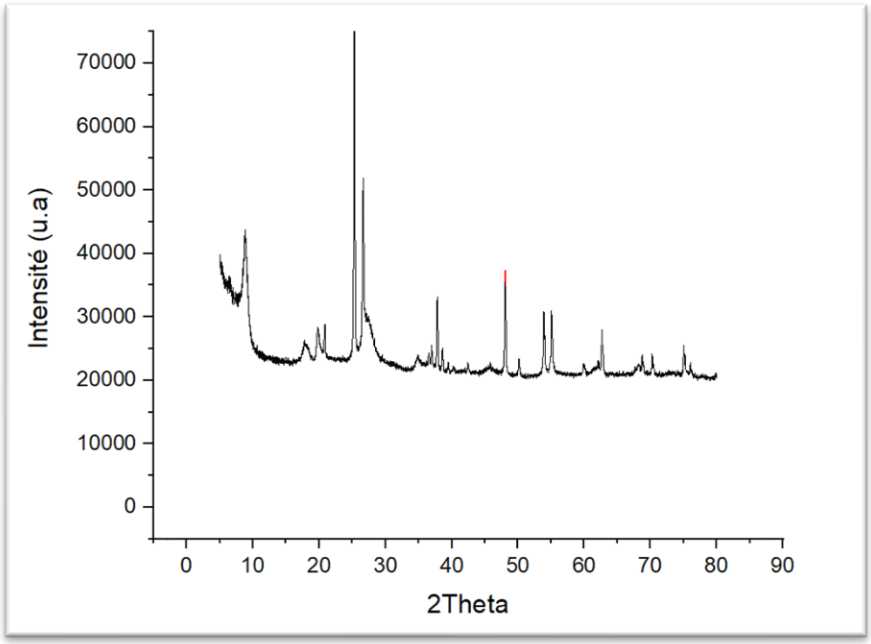
في دراستنا قمنا بتحليل حيود الاشعة السينية باستخدام جهاز من نوع Rigaku Mini Flex 600 و هو من صنع ياباني، يعمل بجهد كهربائي يتراوح بين 100 و 240 فولط أحادي الطور بتردد 60/50 هرتز و شدة تيار 11 أمبير، و يستخدم هذا الجهاز اشعة سينية بمصعد من النحاس (Cu Kα, λ = 1.5406 Å)، وهو مزود بنظام تبريد من نوع LabTech SMART H150-1000. تم إجراء المسح للعينة الخاصة بنا في الجهاز الموضح في الشكل 2:

الشكل2 : جهازحيود الأشعة السينية **DRX.**

V-2 طيف الأشعة السينية (DRX) للمركب (للطين الطبيعي/ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم).



الشكل 3: تحليل حيود لمركبي الطين الطبيعي و (الطين الطبيعي + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.)



الشكل4 : تحليل حيود لمركب الطين الطبيعي و ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.

الجدول1 : جدول تحليل حيود لمركبات الطين الطبيعي و (الطين الطبيعي + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم.)

المعدن(Miner Ai)	زاوية الحيود 2-Ø°	المسافة البينية d (Å)	HKL
الكوارتز(Quartz)	20.92	4.26	100
	26.76	3.34	011
	39.6	2.28	012
	36.68	2.456	110
	45.8	1.98	021
	50.1	1.82	112
	55.10	1.671	022
	60.0	1.54	121
ثاني أكسيد التيتانيوم (Anatase)	25.3	3.52	110
	37.8	2.38	004
	48.0	1.89	020
	53.9	1.70	015
	55.1	1.66	121
	62.7	1.48	024
الكالسيت(Calcite)	29.40	3.03	104
	36.0	2.49	110
	39.4	2.28	113
	43.1	2.09	202

الدولوميت (Dolomite)	30.94	2.89	104
	41.1	2.19	113
	51.1	1.78	116_018
المونتموريلونيت (Montmorillonite)	5.8	15.22	001
الإيليت(Illite)	8.8	10.04	001
	17.7	5.01	002
الكاولينيت (Kaolinite)	12.41	7.13	001
	19.89	4.46	020
	23.14	3.84	02-1
	31.59	2.83	02-2
	45.54	1.99	-203

يكشف الفحص لمخطط حيود للطين و التيتانيوم تواجد المعادن الطينية مثل الكوارتز والكالسيت والدولوميت و الإيليت والكاولينيت و المونتموريلونيت و المعدن الطيني السائد هو الكاولينيت المتواجد بذروة شديدة في (d=7.13 Å) و (12.41=2Ø).[1]

و يظهر الرسم تواجد أكسيد التيتانيوم بطور الأناتاز في (d=3.52 Å) و (25.3=2Ø). [2]

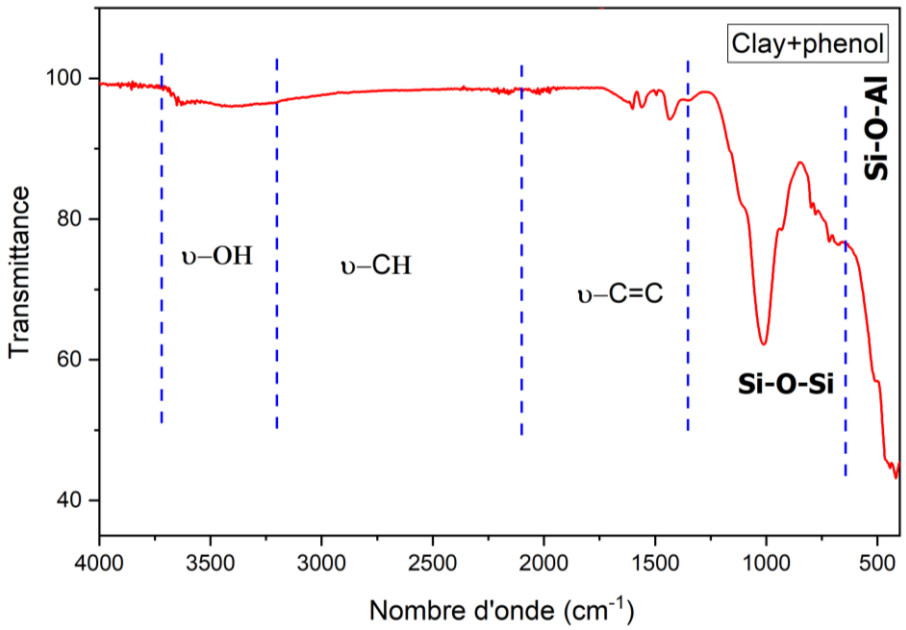
V-3 التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR):

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه من أهم التقنيات التحليلية المستخدمة في تحديد المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية الموجودة في المواد، يعتمد مبدأ عمل هذا الجهاز على توجيه حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة، حيث تمتص الروابط الكيميائية المختلفة أطوالا موجبة محددة تتوافق مع ترددات اهتزازها الطبيعية، مما ينتج طيفا مميزا يمكن من التعرف على طبيعة المادة و تركيبها الكيميائي، و يغطي هذا الجهاز مجالا طيفيا يمتد من 400 إلى 4000 سم$^{-1}$.

وفي دراستنا تم إجراء التحليل بواسطة جهاز من نوع Jasco FT/IR-4X، و هو جهاز ياباني الصنع يعمل بجهد كهربائي يتراوح بين 100 و 240 فولط بتردد 50/60 هرتز و استطاعة 100 VA، تابع لشركة Analytica Sarl بالجزائر، و مصنف ضمن الفئة الأولى كما هو موضح في الصورة التالية:

الشكل5 : صورة جهاز FTIR المستعمل في التجربة.

ويعرض الشكل (6) المقابل تحليل FTIR لـ (الطين + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم المتبقي من تجربة التحفيز الضوئي).



الشكل6 : طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب الطين الطبيعي+ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم بعد التحفيز الضوئي.

يمثل الشكل 6 طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الطين الطبيعي مع ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم، وذلك بعد عملية التحفيز الضوئي، لغرض للكشف عن المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح المركب، حيث أظهر طيف الإمتصاص الأشعة تحت الحمراء قمما مميزة تعكس اهتزازات الروابط الكيميائية، هذه القمم توضح وجود مجموعات مثل OH– مجموعة الهيدروكسيل، و Si–O و Si– O–Ai، تلعب هذه المجموعات الوظيفية دورا أساسيا في عملية الإمتصاص، كما هو موضح في الجدول رقم 2:

جدول 2: جدول يمثل تحديد المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح المزيج (طين + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم+ الفينول).

عدد الموجات cm^{-1}	نوع الإهتزاز	المجموعة الوظيفية و الروابط الكيميائية	المكون المسؤول في العينة
3649.97 3647.51	(Stretching δ)	δ (Ai-Ai-OH)	صفائح الطين ثمانية السطوح
1596.41 **1554.12** **1488.32** **1429.91**	(Stretching δ)	δ (C=C) aromatic	الروابط الثنائية الكربونية لحلقة الفينول العطرية
1014.99	(Stretching δ)	δ (Si-O-Si)	الهيكل الأساسي لسيليكات الطين
922.34	(In-plane bending δ)	δ(Ai-Ai-OH)	البنية الداخلية لطبقات الطين
794.10 777.50	(Bending δ)	δ(Si-O-Mg) و δ(Si-O-Ai)	الربط بين الطبقات رباعية السطوح و ثمانية السطوح
673.92	انحناء خارج المستوى (Out-of-plane bending)	δ(M-O-M)	الاهتزازات البلورية الهيكلية للطين

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء وجود روابط δ(C=C) للحلقة العطرية للفينول عند الطول الموجي 1450 و 1500 [3]، و يعو سبب صغر شدة قمم الفينول في التحليل الطيفي بسبب التحفيز الضوئي الذي يقوم بتكسير الروابط و أيضا الطين بدوره مادة عالية الإمتزاز، أيضا وجدنا قمم ظهرت في حدود 1470 وهي غالبا قمة الفينول و في 1014.99 تظهر قمة معادن الطين مثل السيليكون بينما تظهر القمة 922.10 تواجد عناصر من البنية الداخلية لطبقات الطين δ(Ai-Ai-OH)، و في القمتين 3649.97 و 3647.51 ظهور صفائح الطين ثمانية السطوح δ (Ai-Ai-OH) .

V-4-جهاز UV Visible Spectroscopie:

تعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية تقنية تحليلية أساسية تعتمد على تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة، حيث يمتد النطاق الطيفي المستخدم في هذا الجهاز عادة بين 190 على غاية 800 نانو متر، حيث يشمل النطاق فوق البنفسجي و النطاق المرئي.

- **مبدأ العمل:** يعتمد على قدرة الجزيئات على إمتصاص الطاقة في شكل ضوء، عندما تتعرض العينة للضوء في هذه النطاقات، تمتص الإلكترونات الموجودة في المدارات الجزيئية طاقة كافية للإنتقال من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة مثارة، و تتم عملية القياس بناء على قانون بيرلامبرت الذي يربط بين الضوء و تركيز المادة.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

ϵ: معامل الإمتصاص المولاري.

c: تركيز المحلول مول/لتر.

l: المسافة التي يقطعها الضوء داخل العينة.

وفي ما يلي صورة الجهاز المستخدم:

الشكل7 : جهاز UV VISIBLE SPECTROSCOPIE

V-4-1 منحنى المعايرة لمحلول الفينول المخفف:

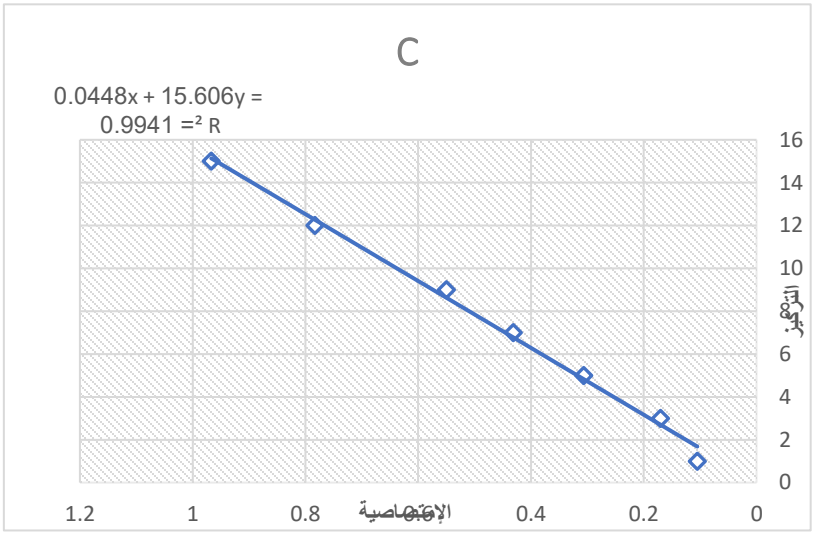
من أجل تحديد تراكيز الفينول أثناء عملية التحفيز الضوئي قمنا بتحضير سلسلة من المحاليل القياسية ذات تراكيز معلومة تم قياس إمتصاصيتها عند الطول الموجي 270 nm:

بداية قمنا بتحضير محلول الأم بتركيز 20 ملغرام/لتر و بحجم 100 مليلتر و الكتلة 2 مليغرام و تم تقسيم التراكيز لثمان بياشر حسب الجدول التالي:

جدول 3: جدول معايرة الفينول بالتراكيز المخففة.

التركيز mg\L	1	3	5	7	9	12	15
الإمتصاصية	0.105	0.170	0.306	0.431	0.550	0.783	0.967

و في ما يلي منحنى معايرة الفينول بالتراكيز المخففة:



الشكل8 : منحنى معايرة الفينول بالتراكيز المخففة.

V_5 تجربة التحفيز الضوئي:

نحضر محاليل من الفينول بتركيز 20 ميليغرام و بحجم 20 مليلتر و نضيف إليها 20 ميليغرام من مركب (الطين + ثاني أكسيد التيتانيوم المفحم)، وتم تقسيم المحاليل لمجموعتين الأولى تعرض للأشعة فوق البنفسجية والمجموعة الثانية توضع تحت الظلام، وقمنا بحساب الإمتصاصية بتقدم الزمن كالتالي بعدما قمنا بمعرفة الميل و R^2 من منحنى الإمتصاصية وحساب التراكيز بالمعادلة التالية:

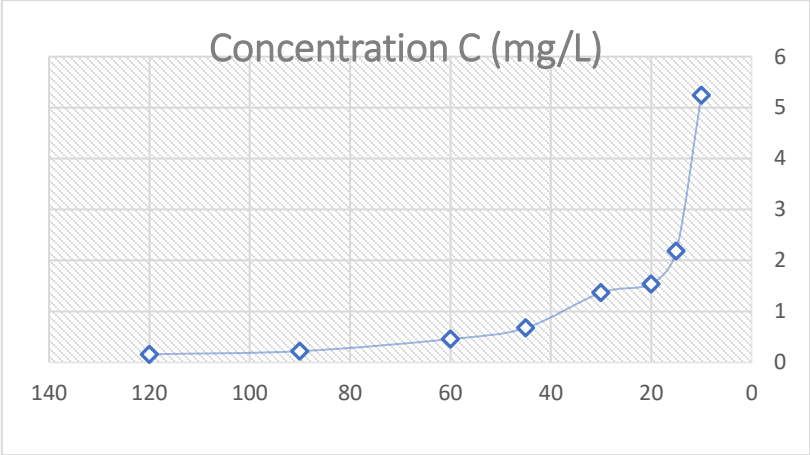
$$y = ax + b \quad \text{بالتعويض} \quad A = a(c) + b \qquad x = \frac{Y-b}{a} \quad \text{بالتالي} \quad c = \frac{A-b}{a}$$

حيث اعتبرنا x هي التركيز و y هي الإمتصاصية و بهذه المعادلة قمنا باستخراج الجدول رقم 4 و قمنا بحساب مردود كلا التجربتين بالقانون التالي:

$$R\% = \frac{C0 - C}{C0} \times 100$$

جدول 4: جدول يعبر عن تناقص التركيز بدلالة الزمن للفينول في وجود الإضاءة فوق البنفسجية.

الزمن بالدقائق	10	15	20	30	45	60	90	120
الامتصاصية	0.334	0.139	0.098	0.087	0.043	0.029	0.014	0.01
التركيز mg\L	5.244	2.183	1.540	1.367	0.676	0.456	0.221	0.158



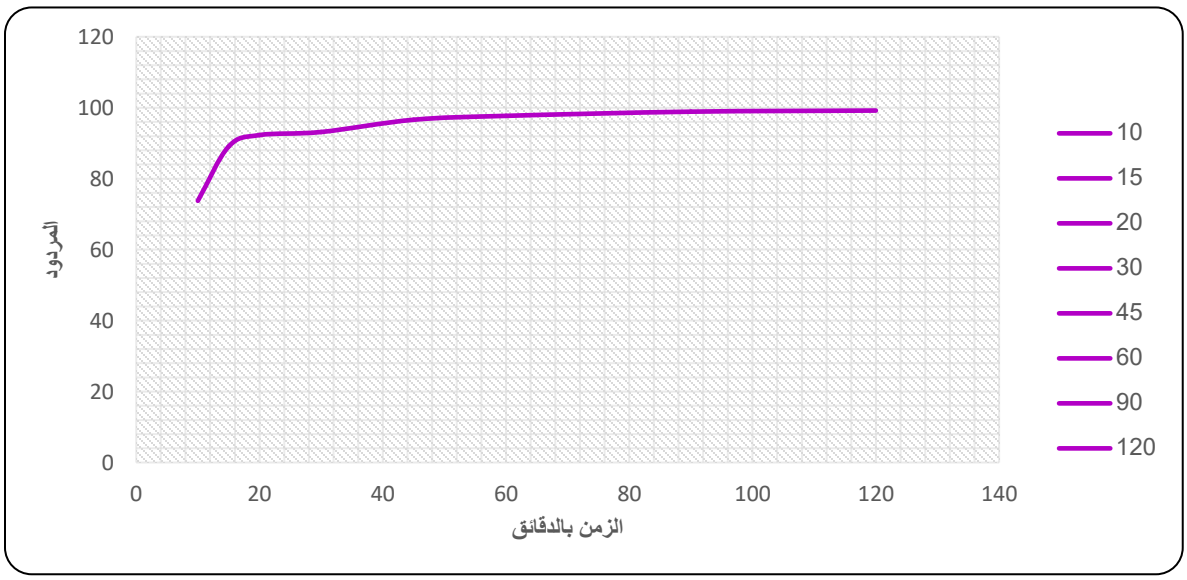
الشكل9: المنحنى البياني الذي يعبر عن حركية تفاعل التحفيز الضوئي لمحلول الفينول بدلالة الزمن.

يوضح الشكل رقم 9 حركية تفاعل إزالة الفينول بدلالة الزمن بواسطة مركب الطين الطبيعي/أكسيد التيتانيوم باستخدام التحفيز الضوئي.

1) الجدول و المنحنى البياني اللذان يعبران عن مردود التفاعل السابق في وجود الاشعة فوق البنفسجية:

جدول5 : الجدول الذي يعبر عن مردود التفاعل بدلالة الزمن في وجود الاشعة فوق البنفسجية.

الزمن(min)	الامتصاصيةA	التراكيز C (mg/L)	المردود R (%)
10	0.334	5.244897959	73.7755102
15	0.139	2.183673469	89.08163265
20	0.098	1.540031397	92.29984301
30	0.087	1.367346939	93.16326531
45	0.043	0.676609105	96.61695447
60	0.029	0.456828885	97.71585557
90	0.014	0.221	98.895
120	0.01	0.15855573	99.20722135



الشكل *10*: المنحنى البياني الذي يعبر عن مردود التفاعل بدلالة الزمن في وجود الاشعة فوق البنفسجية.

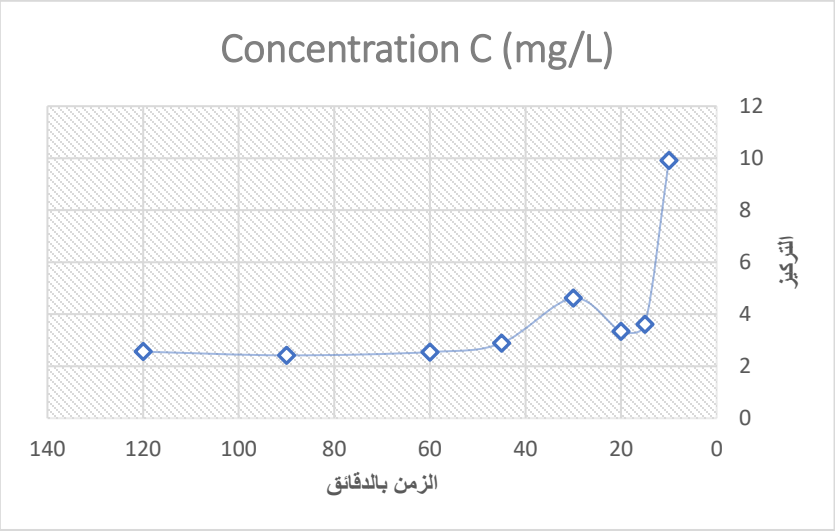
في المجموعة الثانية قمنا بإعادة نفس التجربة بنفس الشروط لكن بدون التحفيز الضوئي، و جميع النتائج مرصودة في الجدول رقم 6:

الجدول 6: الجدول الذي يعبر عن تناقص التركيز بمرور الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.

الزمن بالدقائق	10	15	20	30	45	60	90	120
الامتصاصية	0.631	0.23	0.213	0.294	0.184	0.162	0.154	0.163
التركيز mg\L	9.907	3.612	3.345	4.616	2.890	2.544	2.419	2.5604

2) دراسة حركية التفاعل في غياب الاشعة فوق البنفسجية:

يوضح الشكل رقم 11 حركية تفاعل إزالة الفينول بدلالة الزمن بواسطة مركب الطين الطبيعي/أكسيد التيتانيوم بدون إستخدام التحفيز الضوئي.

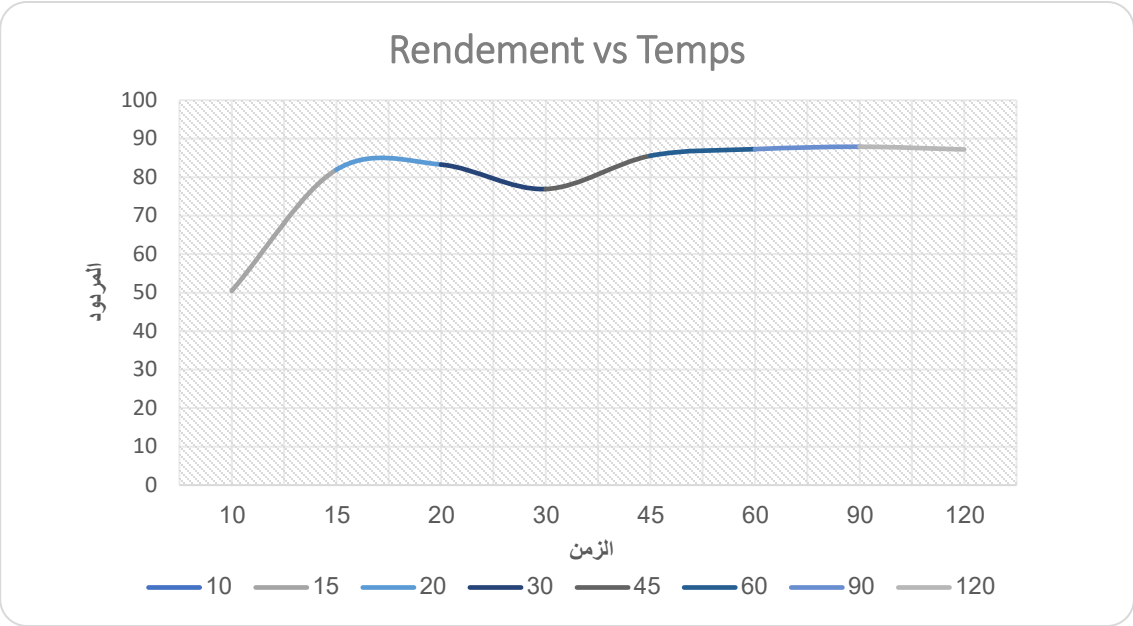


الشكل 11: المنحنى البياني الذي يعبر عن حركية إزالة الفينول بتقدم الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.

3) الجدول رقم 7 و المنحنى البياني في الشكل رقم 12 اللذان يعبران عن مردود التفاعل في غياب الاشعة فوق البنفسجية:

جدول7 : الجدول الذي يعبر عن مردود التفاعل بتقدم الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.

الزمن(min)	الامتصاصيةA	التراكيز C (mg/L)	المردود(%) R
10	0.631	9.907378336	50.46310832
15	0.23	3.612244898	81.93877551
20	0.213	3.345368917	83.27315542
30	0.294	4.616954474	76.91522763
45	0.184	2.89010989	85.54945055
60	0.162	2.544740973	87.27629513
90	0.154	2.419152276	87.90423862
120	0.163	2.56043956	87.1978022



الشكل 12 :المنحنى البياني الذي يعبر عن مردود التفاعل بمرور الزمن في غياب الاشعة فوق البنفسجية.

V-6 التحليل و مقارنة النتائج:

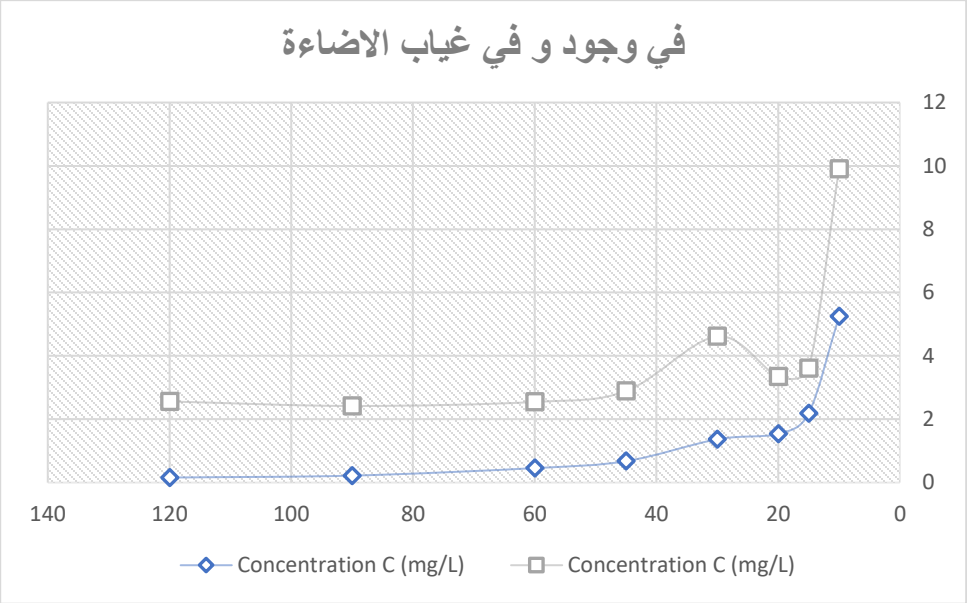
أ- تحليل حركية التفاعل و ملاحظة تغيرات تراكيز الفينول عبر الزمن:

بالنظر للتجربتين نلاحظ تناقصا في تراكيز الفينول مع تقدم الزمن، ففي الدقائق الأولى من 10 إلى 20 نلاحظ هبوطا متسارعا في التركيز و هو ما يقابله قفزة نوعية في مردود الإزالة، حيث إنتقل مردود التفاعل من 73% إلى 92% هذا التفاعل السريع يعود أساسا إلى وفرة المراكز النشطة الحرة على سطح التيتانيوم المدعم بالطين، و الجاهزة فورا للإمتزاز و إستهداف جزيئات الفينول، و هذا ما يفسر وصول المردود ل99.2% مما يثبت حدوث تفكيك شبه كلي للملوث رغم أن المصباح المستخدم ذو شدة إشعاعية محددة، إلا أن كفاءة الإزالة كانت جيدة نظرا للتعاون بين الطين و المحفز و أن الجهاز المطلوب قد نتحصل به على نتائج أحسن إذا وصل تردد الجهاز إلى 120 هرتز و هذا هو النطاق الذي نحتاجه في تجربتنا.

ب- مقارنة نتائج إزالة الفينول بوجود و بغياب الأشعة فوق البنفسجية:

للإثبات أن آلية الإزالة ليست مجرد إمتزاز فيزيائي على سطح الطين، بل هي تفاعل تحفيز ضوئي حقيقي و نشط، تم إجراء مقارنة بين التجربتين:

- عند دراسة التفاعل في الوضع المظلم نلاحظ وجود إنخفاض و تذبذب في كفاءة الإزالة، حيث يبدأ المردود من الدقيقة 10 و يصل إلى إستقرار أقصى عند 50% و ما يقارب 80% أيضا و يعود هذا النقص المشاهد في البيان السابق إلى آلية الإمتزاز المحكومة بالسعة السطحية لطبقات الطين مثل المونتموريليت و الكاولينيت التي تحجز الفينول داخل مساماتها دون القدرة على تفكيكه نظرا لعدم تشكل الجذور الحرة الهيدروكسيلية في غياب الضوء.
- يرتفع المردود بشكل ملاحظ ليبلغ 99.2% في وجود الاشعة فوق البنفسجية حيث يحدث تآزر بين الطين و التيتانيوم حيث يقوم الطين بالإمتزاز بينما يقوم ثاني أكسيد التيتانيوم بعد تلقي الضوء بإنتاج الثقوب h^+ فيقوم بكسر الحلقات العطرية للفينول و تحويلها إلى مجموعات هيدروكسيلية مما يخلق جذور متاحة لتكوين غاز ثاني أكسيد الكربون و ماء، كما هو موضح في الشكل رقم 13:



الشكل13 : رسم بياني يوضح الفرق بين التجربتين في وجود التحفيز الضوئي و في غيابه.

الخاتمة:

إن النتائج حركية تفاعل التحفيز الضوئي المحققة عند المردود التجريبي تتطابق و تتكامل مع ما تم رصده في نتائج الطيف عند ν(C=C) لعينة الطين المعالج [3]، حيث يتبين أن الضعف لقمم الفينول العطرية الإهتزازية ليس دليلا على فشل التجربة، بل هو برهان تجريبي الذي يدل على أن الفينول لم يكن متواجدا كبنية عطرية سامة ممتزة على السطح، و إنما تفكك كليا و تكسرت حلقاته بفعل آلية التحفيز الضوئي، و هذا ما يثبت فعالية الطين الطبيعي مع ثاني أكسيد التيتانيوم ضد الملوثات في درجة الحرارة العادية 25 درجة مئوية، مما يفتح آفاقا تطبيقية جديدة للاعتماد على هذا المركب كبديل بيئي و غير مكلف و فعال في محطات معالجة المياه الصناعية.

مراجع الفصل الخامس

المراجع العربية:

المراجع الأجنبية:

.[1] Hubert, F., et Ai., *Advances in characterization of soil clay minerAiogy uSing X-ray diffraction: from decompoSition to profile fitting.* European JournAi of Soil Science, 2009. **60**(6): p. 1093-1105.

.[2] Estrada-Murillo, A.M., et Ai., *Rietveld Refinement and StructurAi AnAiySis of Tio2 Nanotubes Growth by Anodization of Ti° Coatings DepoSited by Cathodic Arc.* Processes, 2026. **14**(7): p. 1068.

.[3] Zghari, B., et Ai., *GC-MS, FTIR and 1H, 13C NMR structurAi anAiySis and identification of phenolic compounds in olive mill wastewater extracted from oued Oussefrou effluent (Beni MellAi-Morocco).* J. Mater. Environ. Sci, 2017. **8**(12): p. 4496-4509.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تهدف هذه المذكرة على دراسة كفاءة (مركب الطين/ثاني أكسيد التيتانيوم) كمادة فعالة لإزالة الملوث العضوي الفينول، مع النظر في فعالية التجربة في إضاءة الأشعة فوق البنفسجية، حيث بدأ العمل من إطار نظري متكامل تناولنا فيه المفاهيم الأساسية للطين الطبيعي و قمنا بدراسة خصائصه الفيزيائية و الكيميائية و قمنا بالنظر في بنيته و أنواعه، إضافة إلى إستعمالاته القديمة و العصرية، بالإضافة إلى الطين قمنا بشرح عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم، حيث قمنا بذكر تاريخه و سبب تسميته بهذا الإسم و دراسة خصائصه و بعض إستعمالاته، كما قمنا بإثبات أن التحفيز الضوئي يمثل تقنية واعدة لمعالجة المياه الملوثة، وهذا بفضل قدرته على تفكيك الملوثات العضوية السامة كالفينول تحت تأثير الإضاءة فوق البنفسجية، وقد ساهم الجانب التطبيقي في تأكيد فعالية المركب المحضر، من خلال النظر في تحاليل FTIR , DRX و قياسات الإمتصاصية، و التي أظهرت توافقا بين الخصائص البنيوية و الوظيفية للمركب، و تلخص مذكرتنا أن الطين المستخدم من ولاية بسكرة عند تنقيته و دمجه مع التيتانيوم، يمكن أن يشكل لنا بديلا بيئيا لمعالجة التلوث.

واختتمنا الدراسة بنتيجة واضحة و هي أن الطين و ثاني أكسيد التيتانيوم يعتبر خيارا واعدا، نظرا لفعاليته، و توفره المحلي و في منطقتنا الصحراوية خاصة، و تكلفته المنخفضة مقارنة بالمواد الصناعية الأخرى، و نطمح لنقل التجربة المخبرية إلى نطاق واسع عبر معالجة عينات حقيقية من مياه الصرف الصحي، و التي قد تكون محملة بمزيج معقد من السموم وليس مجرد تحاليل مصنعة في المخبر غرض التجربة فقط، و محاولة إستغلال اشعة الشمس كبديل طاقوي نظيف و مجاني لتشغيل هذه التقنية، وتجنب استهلاك الطاقة الكهربائية.