

Loading Laboratory-synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles onto Bentonite and Characterizing the System (Advanced Oxidation – Adsorption)

Mais Fattoum *

Dr. Mohammad Ghafar **

Dr. Husam Al-Rakkad ***

(Received 23 / 6 / 2026. Accepted 24 / 8 / 2026)

□ ABSTRACT □

This study investigates the loading of laboratory-synthesized titanium dioxide nanoparticles (TiO_2) onto bentonite, revealing the formation of a hybrid system that combines advanced oxidation processes (AOPs) with adsorption. The system was characterized using (SEM-EDX, FTIR, XRD, TGA, PZC, and BET) techniques, which confirmed successful (TiO_2) loading at (48 wt%) as anatase/rutile phases. FTIR spectra showed peaks in the ($400 - 900 \text{ cm}^{-1}$) range attributable to (Ti–O–Si) bond formation, indicating structural modification. SEM images displayed shiny white particles representing (TiO_2) aggregates on the bentonite surface, with darker regions corresponding to the silicate bentonite matrix. Characterization further revealed a porous structure with a specific surface area (SSA) of ($23.74 \text{ m}^2/\text{gr}$), pore radius of (15 nm) (mesoporous material), and type (H3) hysteresis in the isotherm model. The system exhibited a neutral surface charge at ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.41$) and thermal stability up to (950°C), with a total weight loss of (6.47%) primarily due to dihydroxylation, underscoring its potential for environmental applications.

Keywords: Montmorillonite, Anatase, XRD, Dehydroxylation Nanocomposite.

Copyright



:Latakia University Journal (formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

*PhD Student, Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Latakia University (formerly Tishreen), Latakia, Syria. mais.fattoum@latakia-univ.edu.sy

** Associate Professor, Higher Institute for Environmental Research, Latakia University (formerly Tishreen), Latakia, Syria. mohammad.ghafar@latakia-univ.edu.sy

*** Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University (formerly Tishreen), Latakia, Syria. Hussam.alrakkad@latakia-univ.edu.sy

تحميل ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي المصنع مخبرياً على البنتونايت وتوصيف المنظومة (أكسدة متقدمة - امتزاز)

ميس فطوم *

د. محمد غفر **

د. حسام الركاد ***

(تاريخ 23 / 6 / 2026. قبل للنشر في 24 / 8 / 2026)

ملخص

في هذا العمل البحثي درست إمكانية تحميل جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (TiO_2) المصنعة مخبرياً على البنتونايت لإنشاء منظومة هجينة تجمع ما بين عمليّات الأكسدة Advanced oxidation processes (AOPs) والامتزاز. تمّ توصيف المنظومة باستخدام تقانات (XRD, TGA, FTIR, EDX, SEM) تمّ توصيف المنظومة باستخدام تقانات (PZC, BET, SEM)، ممّا كشف عن تحميل ناجح لـ (TiO_2) بنسبة (48%) وزنياً كأطوار (Anatase/Rutile)، حيث ظهرت القمم في طيف (FTIR) ضمن المجال ($400-900 \text{ cm}^{-1}$) الناتجة عن تشكيل الرابطة (Ti-O-Si)، ممّا يدل على تعديل هيكلي، بالإضافة لظهور جسيمات بيضاء لامعة في صور (SEM) تشير إلى تجمّعات (TiO_2) على سطح البنتونايت، بينما تمثّل المناطق الأكثر ظلاماً مصفوفة البنتونايت السليكاتية، كما بيّن التّوصيف وجود هيكل مسامي بمساحة سطح نوعي (SSA) specific surface area $23.74 \text{ m}^2/\text{g}$ ونصف قطر مسام (15 nm) حيث تُعدّ كمادّة متوسطة المسامية (Mesoporous Material) وبحلقة استرداد من النموذج (H_3)، كما تميّزت هذه المنظومة بسطح غير مشحون عند القيمة ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.41$)، واستقرار حراري حتى (950°C) مع فقد كلي وزني بنسبة (6.47%) ناتج بشكل رئيسي من نزع الهيدروكسيل، وهذا يؤكّد إمكانية استخدام المنظومة في التّطبيقات البيئية.

الكلمات المفتاحية: مونتوريلونيت، أناتاز، حيود الأشعة السينية، نزع الهيدروكسيل، مركب نانوي.



حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سوريا، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر

بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* طالبة دكتوراه، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، اللاذقية، سورية.

mais.fattoum@latakia-univ.edu.sy

** أستاذ مساعد، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، اللاذقية، سورية.

mohammad.ghafar@latakia-univ.edu.sy

*** مدرس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، اللاذقية، سورية.

Hussam.alrakkad@latakia-univ.edu.sy

1- مقدمة:

تعد المواد النانوية مواداً مثيرةً للاهتمام بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية والحيوية الفائقة وقابليتها للضبط مقارنةً بالمواد الكتلية كالثبات الكيميائي والفيزيائي، مساحتها السطحية الكبيرة ومقاومتها للتآكل وعدم سميتها وتكلفتها المنخفضة واستقرار معلقاتها الغروية أكسبها أهمية طبية وبيئية عالية [1،2].

يمكن تقسيم الجسيمات النانوية على نطاق واسع حسب تركيبها البنوي إلى أربع مجموعات: عضوية، وغير عضوية، قائمة على الكربون، ومركبة [1].

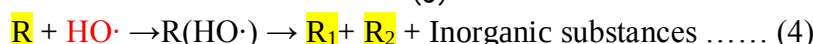
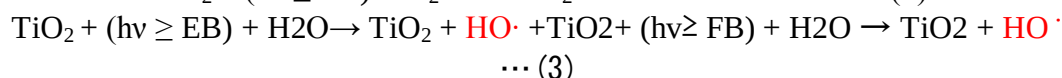
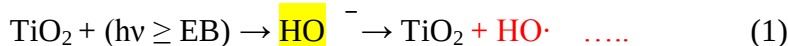
يمكن الاعتماد على المواد النانوية لمعالجة المياه الملوثة بأشكالها المختلفة (الجسيمات النانوية، المركبات النانوية، والمحفزات النانوية) وفق المحاور الأساسية الآتية:

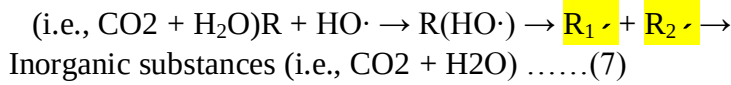
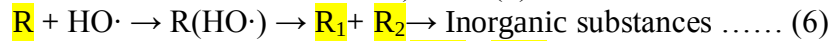
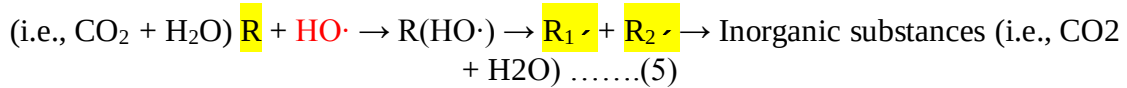
الامتزاز: تمتاز الجسيمات النانوية المعدنية، مثل جسيمات أكسيد الحديد (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)، جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، والجسيمات النانوية للفضة (Ag) بقدرات امتزاز واستقطاب تحفيزية ممتازة مما يجعلها فعالة في إزالة الملوثات العضوية والمعادن الثقيلة من خلال عمليات الامتزاز، والتي تعد آلية مستخدمة على نطاق واسع لإزالة الملوثات عبر ارتباطها الفيزيائي أو الكيميائي بسطح مواد الامتزاز. وهنا توفر المواد النانوية نسبة سطح إلى حجم عالية وخصائص سطحية فريدة، بالإضافة لانتقائية تجاه أنواع مختلفة من الملوثات، إذ تحتوي هذه الجسيمات على مواقع سطحية نشطة ومجموعات وظيفية تسهل عملية الامتزاز عبر التفاعلات الكهروستاتيكية - قوى فان ديرفالس - أو الروابط الهيدروجينية [5].

التحلل التحفيزي: تتم هذه العملية من خلال تحلل الملوثات العضوية عبر تفاعلات الأكسدة أو الاختزال، مما يؤدي إلى تكوين منتجات ثانوية أقل ضرراً، إذ تمكن المحفزات النانوية، بفضل نشاطها التحفيزي العالي وانتقائيتها، من تحلل فعال للملوثات العضوية تحت ظروف معتدلة، مما يعزز كفاءة معالجة المياه [3].

الترشيح الغشائي: يعتبر الترشيح بالغشاء عملية مركزية في معالجة المياه لفصل المواد الصلبة العالقة، الجسيمات الغروية، والكائنات الدقيقة. استُخدمت المواد النانوية لتحسين كفاءة الترشيح بالغشاء عبر تعزيز أداء الأغشية، ومقاومتها للتلوث، وقدرتها على رفض الملوثات [2].

عند تعرض محفزات أشباه الموصلات (مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2) للأشعة فوق البنفسجية بطول موجة أقل من (380 nm)، تقوم بامتصاص الطاقة الضوئية وتنتج الجذور الحرة والتي بدورها تهاجم وتؤكسد الملوثات العضوية وهذا ما توضحه المعادلات حيث تنتقل الإلكترونات من نطاق التكافؤ (VB) إلى نطاق التوصيل (CB) لإنتاج أزواج إلكترون-فجوة (e^-/h^+). تقوم الإلكترونات بشكل أساسي بـردّ الأكسجين الجزيئي إلى شارسات جذور الأوكسيد الفائق ($O_2^{\cdot-}$)، وتتفاعل الثقوب الموجبة مع جزيئات الماء أو شوارد الهيدروكسيد لإنتاج جذور الهيدروكسيل، ثم تقوم هذه الجذور بأكسدة مجموعة واسعة من الملوثات العضوية لتحويلها إلى مواد غير ضارة مثل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O) ومعادن أخرى [3].





على الرغم من كل ما تتميز به المواد النانوية، كان لابد من البحث عن طرائق مختلفة لتحسين قدرتها على معالجة مختلف أنواع المياه الملوثة، ومن هنا انطلقت العديد من الأفكار مثل الإشابة بالمعادن أو اللافلزات، بالإضافة إلى الدمج مع أشباه موصلات أخرى مثل أكسيد الجرافين (GO) اعتماداً على العديد من الطرائق منها: الطريقة الحرارية المائية، الطريقة السلفوثيرمالية (Solvothermal Method)، والخلط الميكانيكي. بينت النتائج قدرة المترابكات النانوية (GO/TiO₂) على إزالة الملوثات المختلفة من النظام المائي كالملوثات العطرية مثل الأصباغ والمعادن الثقيلة مثل الكروم السداسي عبر الامتزاز أو الاختزال الضوئي المحفز من خلال توسيع نطاق الامتصاص لمترابك (GO/TiO₂) ليصل إلى نطاق طول موجة يبلغ 800 nm مقارنة بـ (GO) و (TiO₂) كلاً على حدة، بالإضافة لزيادة عدد المواقع الامتزازية [4].

يمكن الاستفادة من طيف واسع من المواد لتكون حاملة لثاني أكسيد التيتانيوم كالبنتونيت والذي يعد من الفلزات الغضارية الذي يوجد بوفرة في القشرة الأرضية وبألوان مختلفة منها الأصفر، الأسود الرمادي والبني، ويحتوي على المونتموريلونيت (Montmorillonite) بصورة أساسية وهو فلز غضاري من مجموعة السميكتايت Smectite، بالإضافة لاحتوائه على معادن أخرى مثل الكوارتز، الكالسيت، الفلدسبار، الجبس، الدولوميت، المسكوفيت، بلاجيوكلاز، مركبات حديدية وبيوتيت، وبالتالي يعد من المواد الطبيعية الفعالة في مجال معالجة المياه، نظراً لبنيتها الطباقية، إذ أن المونتموريلونيت يمنحه سعة تبادل شاردية عالية ومساحة سطحية كبيرة، مما يجعله مادة مازة ممتازة لإزالة الملوثات من المياه [5-7].

تتميز الغضاريات بتزايد حجمها عند امتصاصها للماء، لهذا السبب يتم استخدامها في مجال المنتجات الصيدلانية، الممترات والمحفزات في عمليات الصناعات الكيميائية، كما أنها في مجال الصناعات البلاستيكية.

الصيغة العامة لـ Montmorillonite: $Si_8 - xAl_x + Al_4 - y + Mg_y(Fe) + O_{20}(OH)_4nH_2O$ حيث $(x < y)$ و $(0.4 < x + y < 1.2)$. يتألف المونتموريلونيت من طبقة رباعية السطوح، طبقة ثمانية السطوح تحصر فيما بينها الشارجبات البينية، واعتماداً على الشارجبات المتبادلة يصنف البنتونيت (Montmorillonite) إلى:

- Sodium bentonite $[Na(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2nH_2O]$.
- Magnesium bentonite $[Mg(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4(OH)_2nH_2O]$.
- Calcium bentonite $[Ca(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4(OH)_2nH_2O]$.
- Lithium bentonite $[Li(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4(OH)_2nH_2O][9]$.

يمكن لسماكة الطبقات الغضارية أن تصل إلى (1 نانومتر)، أما المسافة بين هذه الطبقات فيمكن أن تصل إلى (1) مايكرومتر أو أكثر، وهذا يعتمد على السيليكات الموجودة في الطبقة، كما أن اصطفااف الطبقات اصطفاافاً منتظماً يؤدي إلى تشكل الفراغات البينية المنتظمة وتدعى (interlayer).

يؤدي الاستبدال المتمثل داخل الطبقات مع الشارجبات الموجبة مثل الكالسيوم، المغنيزيوم والصوديوم إلى شحن سطح البيلون بشحنة سالبة، وهذا الاستبدال يعبر عنه بسعة التبادل الشارجبية (Cationic Exchange (CEC

Capacity. يساهم هذا الاستبدال بالإضافة لخصائص الرابطة (Si-O) في تشكيل سطح محب للماء، وهذا يفسر ميل البيلون لامتصاص الماء وعلى العكس فإن المركبات العضوية لا تتمكن من الارتباط مع المواقع الامتزائية على سطح البيلون، وهذا يجعله كمادة خام غير فعالة لإزالة الملوثات العضوية [8].

أهمية البحث وأهدافه:

2- أهداف البحث:

يهدف هذا البحث بشكل أساسي إلى تصنيع المنظومة الهجينة ($\text{Bentonite} - \text{TiO}_2$) وفق طريقة مرجعية ومن ثم توصيف هذه المنظومة بالاعتماد على التقانات الآتية: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مطيافية حيود الأشعة السينية للطاقة (EDX)، تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، طيف حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الحراري الوزني (Thermogravimetric Analysis (TGA)، قياس نقطة الشحنة الصفرية (PZC)، اختبار امتزاز - انتزاز الآزوت بطريقة (Brunauer-Emmett-Teller) وذلك لفهم خصائصها بشكل أعمق تمهيداً لاستخدامها لاحقاً بعمليات معالجة المياه الملوثة وبالشكل الأمثل.

3- أهمية البحث:

يركز البحث على تطوير منظومة هجينة تجمع بين خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي (TiO_2) كمحفز فوتوكيميائي فعال في عملية الأكسدة المتقدمة (Advanced Oxidation Processes - AOPs)، وبنتونايت كداعم طبيعي ذو تكلفة منخفضة يعزز الامتزاز (Adsorption) عبر مساحته السطحية العالية وقدرته على الاستقرار. هذا التحميل المخبري يحل مشكلات الـ (TiO_2) النقي مثل التكتل، الصعوبة في الفصل بعد الاستخدام، والتكلفة العالية، مما ينتج مادة مركبة متعددة الوظائف تدمج الأكسدة الضوئية لتحليل الملوثات إلى ثاني أكسيد الكربون والماء، مع الامتزاز المتزامن للشوائب غير العضوية وهذا يساهم في تحسين كفاءة معالجة المياه الملوثة.

4- طرائق البحث ومواده:

1-4- تحميل ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي (TiO_2) على البنتونايت:

تم تحضير المركب عن طريق إذابة 20 g من البيلون مصدره تل رفعت في شمال حلب ، واستخدمت عينات البيلون في حالتها الطبيعية بدون إضافة حيث طحنت ونخلت باستخدام المناخل الحبيبية ، وكان الحجم الحبيبي المستخدم ≥ 5.3 ميكرون.

أذيب البيلون في 500 ml من الماء المقطر وتحريكه لمدة 24 ساعة، ثم أضيف إلى المحلول ببطء ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 بنسبة 35% من كتلة البيلون. بعد ذلك، تم تحريك المزيج مرة أخرى لمدة 8 ساعات، ثم فصل الطور الصلب عن السائل بالطرد المركزي لمدة 15 دقيقة. جفف المنتج الناتج عند 110°C لمدة ساعتين، بعدها أجريت عملية التكليل للعينات المجففة في المرمدة عند 550°C لمدة 5 ساعات [9].

2-4- توصيف المنظومة ثاني أكسيد التيتانيوم - بيلون ($\text{Bentonite} - \text{TiO}_2$):

بعد تحضير المنظومة ($\text{Bentonite} - \text{TiO}_2$)، تم توصيفها باستخدام تقانات متعددة من شأنها إبراز الخصائص السطحية والتركيبية التي تتميز بها وذلك من أجل التمكن من استخدام هذه المنظومة بالشكل الأمثل في

معالجة المياه الملوثة، وتتميز هذه التقانات بدقتها كما أنها لا تتطلب خطوات معقدة لتحضير العينة للقياس، وتم توصيف عينة المنظومة بالاعتماد على التقانات الآتية:

4-2-1- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

يعتمد على إصدار شعاع إلكترونات عالي الطاقة من مدفع إلكتروني يمسح سطح العينة، ويعتمد عمق الاختراق على طاقة الشعاع وكتل ذرات العناصر (يزداد مع الطاقة الأعلى والكتل الأخف)، كما ينتج عن التفاعل المرين إلكترونات منعكسة تعطي صور تكشف التباين التركيبي حسب الرقم الذري (أعلى سطوع للعناصر الثقيلة)، بينما يولد التفاعل غير المرين إلكترونات ثانوية تعطي معلومات عن النسيج السطحي وشكله وخشونته، بالإضافة إلى أشعة سينية مميزة لتحديد العناصر، وتُجمع هذه الإشارات بواسطة كاشفات في غرفة العينة، وتُزامن مع خطوط مسح متوازية لإنتاج صور بدقة نانومترية للتضاريس والتركييب مع الحاجة إلى تحضير العينة بالتجفيف وطلاء مادة موصلة للعوازل [10]. تم تجهيز العينات وتمريضها على المجهر الإلكتروني الماسح scanning electron microscope (SEM) من نوع (Microscope (SEM) (VEGAI Xmu -TESCAN, Czech Republic) الموجود في هيئة الطاقة الذرية السورية – دمشق وتفسير النتائج.

4-2-2- مطيافية حيود الأشعة السينية للطاقة (EDX):

يهدف استخدام تقنية مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) Energy-dispersive X-ray spectroscopy إلى تحقيق التوصيف الكيميائي للعينات الصلبة، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على توجيه حزمة إلكترونية أولية باستخدام المجهر الإلكتروني إلى العينة مما يؤدي إلى تهتئة الذرات في العينة عن طريق طرد إلكترون من الطبقة الداخلية وتشكيل ثقب موجب، وعندما يمتلئ هذا الثقب (hole) بإلكترون من طبقة طاقة أعلى، يتم تحرير الطاقة على شكل أشعة سينية، تكون طاقتها مميزة لكل عنصر، وبعد القياس يتم الحصول على طيف (EDX) الذي يظهر القمم المميزة لكل عنصر موجود في العينة (مثل قمم $K\alpha$ و $K\beta$ للعناصر الخفيفة و قمم L و M للعناصر الأثقل) مما يسمح بإجراء تحليل نوعي لتحديد هوية العناصر، وتحليل كمي لحساب التركييب العنصري التقريبي باستخدام نماذج محددة [11]. بعد تجهيز العينات تم إجراء التحليل العنصري باستخدام جهاز من نوع (EDX, AMETEK, USA) الموجود في هيئة الطاقة الذرية السورية – دمشق وتفسير النتائج.

4-2-3- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

تعتمد مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) على حقيقة أن الروابط المختلفة في الجزيء تهتز عند ترددات محددة لدى تعرضها للأشعة تحت الحمراء (IR)، وترتبط هذه الاهتزازات بالهيكل الجزيئي، ويحول تطبيق تحويل فورييه هذه الإشارة في مجال الزمن إلى طيف في مجال التردد ليسهل تفسيره وتحليله، وتتوافق قمم الطيف مع أنماط اهتزازية محددة للجزيء، وبعد معرفة موقع القمم وقوتها وشكلها، يمكن تحديد أنواع الروابط في الجزيء، وفي كثير من الحالات المجموعات الوظيفية والهيكل الجزيئي والمجموعات الوظيفية الموجودة مثل مجموعات الهيدروكسيل (OH^-)، الكربونات (CO_3^{2-})، السيليكات ($Si-O$)، والفوسفات (PO_4^{3-}) [12].

تم تجهيز العينات وقياس طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) Fourier-transform infrared spectroscopy باستخدام جهاز من نوع (Nicolet 6700 FT-IR spectrometer, USA) الموجود في هيئة الطاقة الذرية السورية – دمشق وتفسير النتائج.

4-2-4- التحليل الحراري الوزني (TGA):

طريقة تُستخدم لدراسة كيفية تغير كتلة مادة ما أثناء تسخينها، حيث تتضمن هذه التقنية تسخين عينة بمعدل ثابت مع تسجيل كتلتها باستمرار، ويمكن استخدام البيانات المحصلة لتحديد خصائص مختلفة للمادة مثل الاستقرار الحراري، درجات حرارة التحلل، وتغيرات التركيب بسبب العمليات الفيزيائية أو الكيميائية وتُسجل هذه التغيرات كدالة لدرجة الحرارة، وتُسَخَّن العينة وفق برنامج حراري محدد مسبقاً، ويُعبر عن درجة التحلل للعينة في لحظة معينة بمعدل التحلل (α) ويشير إلى نسبة الكتلة المفقودة في لحظة معينة إلى الكتلة المفقودة النهائية، ويُعبر عن معدل التحلل α للعينة في لحظة معينة كالتالي $\alpha = (m_i - m) / (m_i - m_f)$ [14،13]. تم تجهيز العينات وتحليلها على جهاز التحليل الحراري الوزني (thermogravimetry Analyzer) الذي يحمل الرمز (TG 50) من شركة (Mettler Toledo)، صنع سويسرا والموجود في هيئة الطاقة الذرية السورية - دمشق وفق برنامج التحليل الآتي:

- Heat: 30°C to 950°C Rate (10°C/min).
- Gas Flow: N2 - 100 ml/min.
- Crucible Alumina: 70 μ l.

5-2-4- قياس نقطة الشحنة الصفريّة (PZC):

تُعرف نقطة الشحنة الصفريّة (PZC) بأنها قيمة درجة الحموضة (pH) لتي تكون عندها المادة قيد الدراسة في حالة تعادل شحني صافي، أي أن سطحها يحمل شحنة محايدة. إحدى أهم خصائص (PZC) هي أن المادة قيد الدراسة تحمل شحنة موجبة عند درجات (pH) أقل من قيمة (PZC)، وتحمل شحنة سالبة عند درجات (pH) أعلى من قيمة (PZC) و بالتالي يمكن تحديد السلوك الكهروستاتيكي لسطح المادة [15].

تم تحديد نقطة الشحنة الصفريّة (PZC) للمنظومة باستخدام طريقة انزياح درجة الحموضة (pH drift method)، حيث حُضِرَت سلسلة من محاليل كلوريد الصوديوم NaCl بتركيز 0.01 M وبحجم 50 ml وضُبُطت قيم درجة الحموضة الابتدائي (pH_i) ضمن المجال (9 - 3) باستخدام حمض كلور الماء HCl أو هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 0.1 M لكل منهما، ثم أُضيف 0.05 غرام من المنظومة إلى كل محلول، وتم التحريك في درجة حرارة الغرفة 25 °C لمدة 24 ساعة. بعد تحقيق التوازن، قُيسَت درجة الحموضة النهائية لكل عينة (pH_f)، ثم رسمت العلاقة ما بين درجة الحموضة الابتدائية (pH_i) والقيم ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) عند كل نقطة لحساب نقطة الشحنة الصفريّة. تُعد درجة الحموضة التي تتقاطع عندها المنحني ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) مع المحور (pH_i) قيمة نقطة الشحنة الصفريّة للمنظومة والمقاس عند درجة حرارة المخبر 25 °C [16،17].

6-2-4- اختبار امتزاز - انتزاز الآزوت بطريقة (Brunauer-Emmett-Teller) (N2-BET method):

يوفر منحني الامتزاز بيانات عن أقصى كمية من المادة المُمتزة يمكن لِمَازٍ معين امتصاصها عند ضغط محدد. لتوحيد البيانات التجريبية وتفسيرها، من الضروري ربطها بنماذج متساوية الحرارة المختلفة وفق تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة، ولكن عملية الانتزاز لا تتبع المسار نفسه لمنحني الامتزاز وترتبط هذه الظاهرة غالباً بالتكاثف ضمن المسامات الشعرية، ويعتبر وجود الحلقة ما بين المنحنيين دليل على وجود مسامات نانوية متوسطة متميزة وقابلة للتحكم، ويمكن من خلال هذا القياس استخلاص معلومات نوعية حول بنية المادة المسامية (مثل الحجم والتوزيع المسامي، وطبيعة التأثير المتبادل مع السطح) من شكل منحني الامتزاز [18].

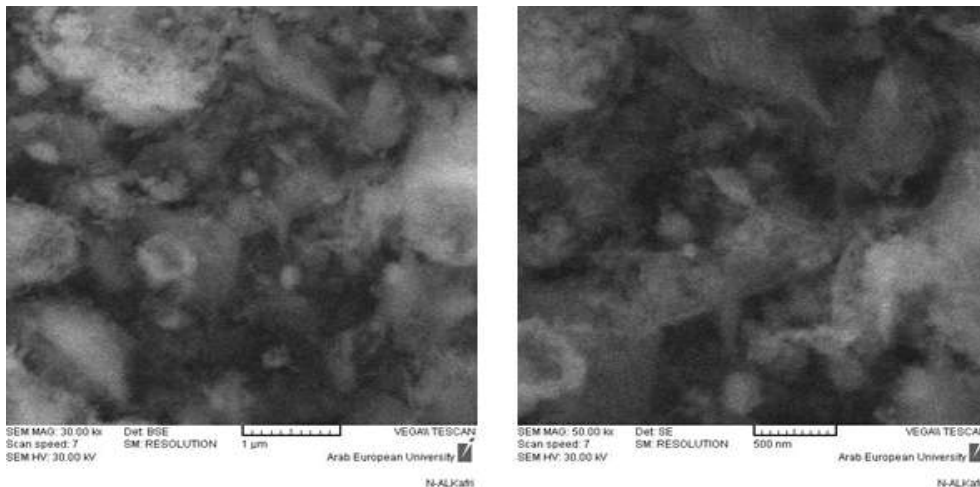
تم تحضير العينات وتمريضها على جهاز (Quantachrome NOVA 2000e) الموجود في هيئة الطاقة الذرية السورية - دمشق لحساب المساحة السطحية النوعية، حجم المسام الكلي، ومعدل القطر الوسطي المسامي للعينات بطريقة (BET).

5- النتائج والمناقشة:

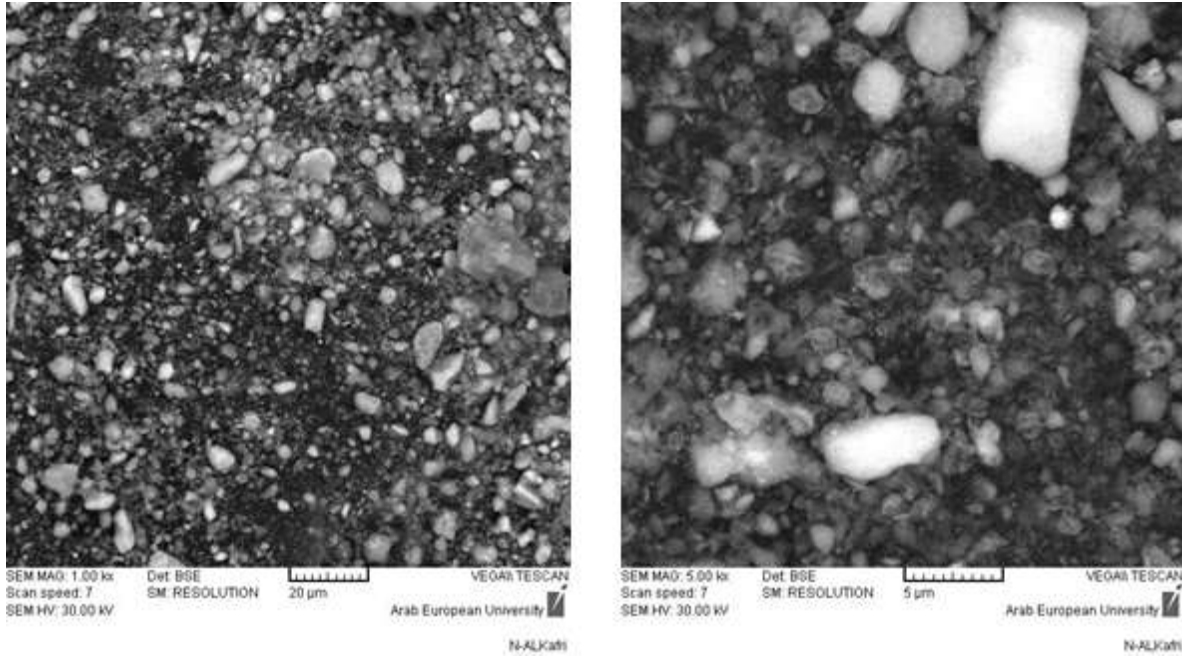
1-5- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

تظهر الأشكال (1، 2، 3) الصور الملتقطة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تطوراً واضحاً في البنية السطحية والمورفولوجية لمنظومة (Bentonite-TiO₂) عند مستويات تكبير مختلفة، ففي الصورة ذات التكبير المنخفض (5 KX) شكل (1) تبدو البنية ككتل غير منتظمة الشكل ذات أقطار متباينة تتراوح ما بين 2 - 10 ميكرون، مع ظهور جسيمات بيضاء لامعة تشير إلى تجمعات (TiO₂) على سطح البنتونايت، إذ أن الاختلافات في التباين بين المناطق الفاتحة والداكنة في الصور تعكس التوزيع غير المتجانس للعناصر، حيث تشير المناطق الأكثر إشراقاً في الصورة إلى تجمعات (TiO₂) ذي العدد الذري الأعلى، بينما تمثل المناطق الأكثر ظلاماً مصفوفة البنتونايت السليكاتية، وهذا يظهر بوضوح عند التكبير المتوسط (30 KX) شكل (2) حيث تتضح ملامح البنية الطباقية (flake-like structure) المميزة للبنتونايت مع توزيع جسيمات (TiO₂) ذات المظهر الساطع على السطح الخارجي للطين، مما يؤكد نجاح عملية التحميل.

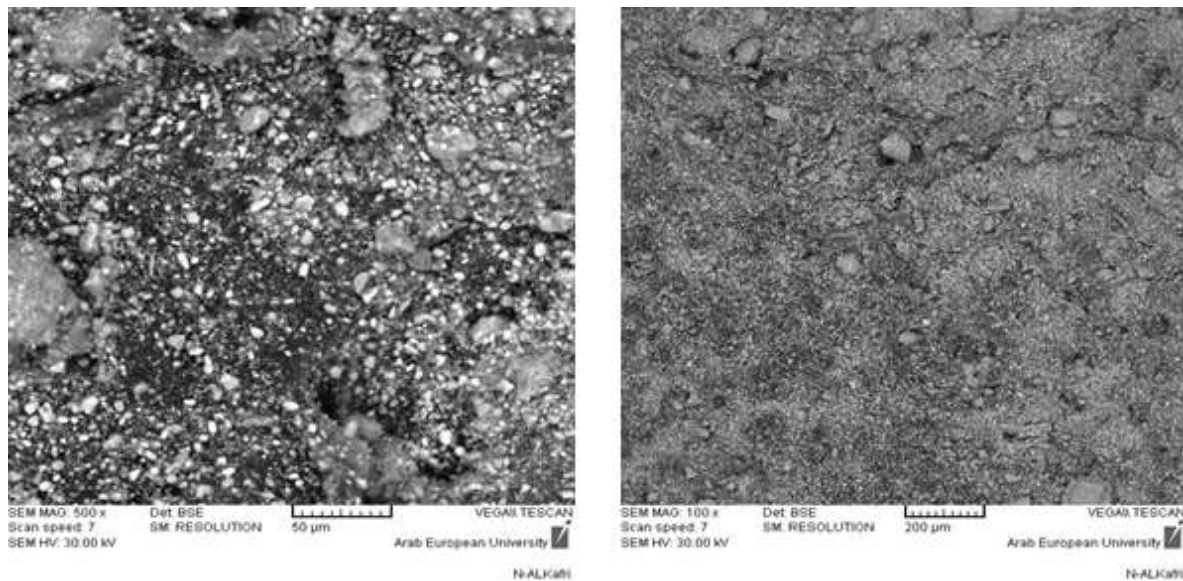
عند مستويات التكبير العالية (50 KX) شكل (3) تظهر جسيمات (TiO₂) بشكل أكثر وضوحاً كجسيمات متكتلة (aggregated nanoparticles) تغطي سطح البنتونايت بشكل جزئي هو أمر شائع في المركبات الهجينة المصنعة بالطريقة الرطبة، مع ملاحظة المسامية الناتجة عن الفراغ غير المنتظم للجسيمات، كما تتضح التفاصيل الدقيقة للجسيمات ذات الأشكال غير المنتظمة (irregular morphology) مع وجود بنية مسامية دقيقة مما يعكس تفاعل (TiO₂) مع الطبقات السطحية للبنتونايت وتشكيل بنية مركبة هجينة [19 - 24]، وبالمقارنة مع صور المجهر الإلكتروني الماسح للبيبلون الحلبى الخام الواردة في المرجع [25] يلاحظ التطابق من ناحية النيل إلى التكتل في كلتا الحالتين.



شكل (1): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمنظومة (Bentonite-TiO₂) بدقة (500 nm – 1 µm)



شكل(2) : صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمنظومة (Bentonite-TiO₂) بدقة (20 µm – 5 µm)

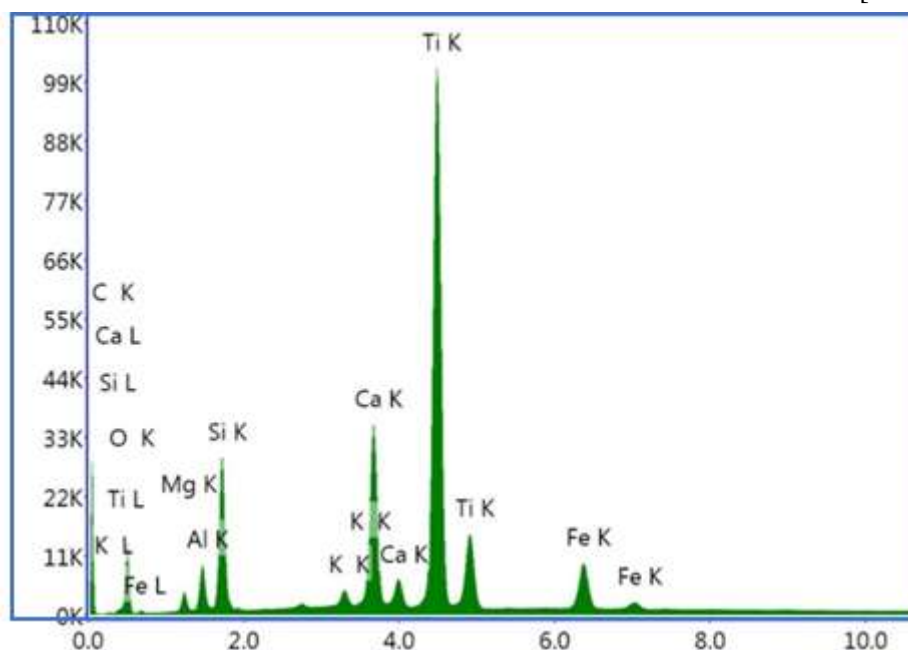


شكل(3) : صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمنظومة (Bentonite-TiO₂) بدقة (50 µm 200µm).

2-5- مطيافية حيود الأشعة السينية للطاقة (EDX):

أجري تحليل تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX) لعينة البيلون المحملة بجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم كما يوضح خطأ! لم يتم العثور على مصدر المرجع. وذلك لتحديد التركيب العنصري ونسب العناصر على السطح النشط. أظهرت النتائج وجود العناصر الآتية: (Fe, Ti, Ca, K, Si, Al, Mg, O, C) حيث بلغت النسب المئوية الوزنية والذرية لكل منها كما في جدول(1) . تشير النسبة الوزنية والذرية المرتفعة لعنصر التيتانيوم (31.99 atomic%, 48.30 Weight%) إلى تحميل فعال لكمية كبيرة من TiO₂ على سطح البيلون، في حين

تعكس نسب السيليكون والألمنيوم والمغنيسيوم وجود البنية الطينية الأصلية للعينة. كما يؤكد ظهور قمم Ti المميزة في طيف EDX، إلى جانب قمم Si وAl، تكوين مركب هجين من نوع (bentonite-TiO₂) مع احتفاظ الطين ببنية الصفائحية [27,26].



شكل (3) : طيف حيود الأشعة السينية للطاقة (EDX) للمنظومة (Bentonite-TiO₂).

جدول (1) : النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر في المنظومة (Bentonite-TiO₂)

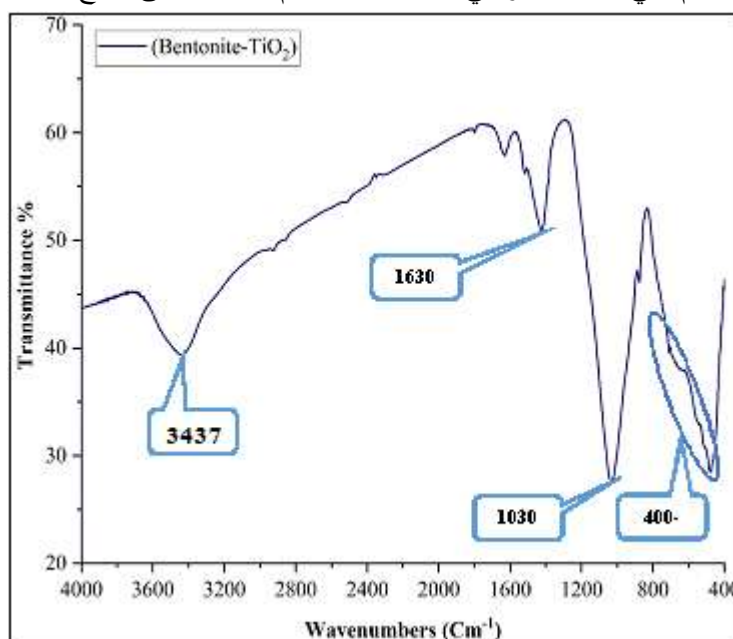
Element	Weight %	Atomic %
O K	21.69	43.01
MgK	0.82	1.08
AlK	1.76	2.07
SiK	5.62	6.35
K K	0.95	0.77
CaK	11.48	9.09
TiK	48.30	31.99
FeK	9.23	5.24

بمقارنة هذه النتائج مع نتائج نتائج طيف (EDX) الواردة في المرجع [25] يلاحظ أن عنصر التيتانيوم يمكن أن يوجد بشكل طبيعي ضمن هيكل البيلون الحلبي الخام إلا أن نسبته الوزنية منخفضة جداً بالمقارنة مع البيلون الحلبي المعدل، ويلاحظ التشابه في التركيب العنصري بين العينتين مع اختلاف في نسب المكونات الأخرى وهذا أمر طبيعي.

3-5- تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

يوضح شكل (5) (طيف (FTIR) لمنظومة (Bentonite – TiO₂) ويلاحظ وجود القمم الرئيسية الآتية:

- تظهر قمة عريضة عند (3437 cm^{-1}) بسبب اهتزاز الشد لمجموعات (O-H) الحرة والمرتبطة بالماء المتشرب في طبقات البنتونيت و(TiO₂)، مما يدل على وجود تفاعلات هيدروجينية بين مجموعات (OH) السطحية لـ (TiO₂) وهيدروكسيلات البنتونيت.
- القمة (1630 cm^{-1}) تظهر بسبب اهتزاز الانحناء للرابطة (Ti-OH).
- القمة (1030 cm^{-1}) تمثل اهتزاز التمدد غير المتماثل للرابطة (Si-O-Si) في الطبقة رباعية الوجوه للبنتونيت وهي قمة مميزة ذات شدة مرتفعة تشير إلى الحفاظ على الهيكل السليكاتي للطين بعد التعديل وهذا ما تؤكدته المقارنة مع النتائج الواردة في المرجع [25] إذ تظهر ذات القمة في البيلون الحلبي الخام.
- القمم ضمن المجال ($400 - 900\text{ cm}^{-1}$) تظهر بسبب اهتزازات التمدد الناتجة عن تشكيل الرابطة (Ti-O-Si)، مما يدل على تعديل هيكلي ناجح، بالإضافة لاهتزاز التمدد للرابطة (Ti-O) الخاصة بالانتاز ضمن (TiO₂) واهتزازات الانحناء للروابط (Si-O-Al/Si-O-Mg) للبنتونيت، مما يشير إلى تفاعل سطحي قوي ما بين المكونين [9، 23، 28، 29]، وبالمقارنة أيضاً مع المرجع [25] يتضح غياب بعض القمم التي كانت ظاهرة في حالة البيلون الخام مما يدل على نجاح عملية التعديل.



شكل (4) : طيف (FTIR) لمنظومة (بيلون - TiO₂).

4-5- طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction):

يظهر شكل (6) (طيف (XRD) لمنظومة (Bentonite – TiO₂) ويمكن تمييز قمم الحيود الآتية:

1. ($2\theta = 25.3$) تتوافق مع المستوى البلوري (101).
2. ($2\theta = 37.8$) تتوافق مع المستوى البلوري (004).

3. ($2\theta = 48$) تتوافق مع المستوى البلوري (200).

4. ($2\theta = 53.9$) تتوافق مع المستوى البلوري (105).

5. ($2\theta = 55$) تتوافق مع المستوى البلوري (211).

6. ($2\theta = 62.6$) تتوافق مع المستوى البلوري (204).

والتي تُنسب إلى طور الأناتاز (Anatase) لثاني أكسيد التيتانيوم وفق بطاقة JCPDS القياسية. ويُعد انعكاس (101) عند ($2\theta = 25.3$) القمة الأكثر شدة والمميزة لهذا الطور، ويتميز طور الأناتاز بنشاط مرتفع بسبب امتلاكه طاقة سطحية مرتفعة وفعالية أكبر في توليد الأزواج الإلكترونية-الفجوية مقارنة بالأنطوار الأخرى من (TiO_2). كما تظهر قمة إضافية عند ($2\theta = 27.4$) وهي توافق المستوى البلوري (110) لطور الروتيل (Rutile)، مما يدل على وجود مزيج طورين (Anatase/Rutile) في العينة. ويعد هذا التعايش الطوري شائعاً في المواد النانوية، حيث يمكن أن يظهر الروتيل نتيجة المعالجة الحرارية أو أثناء عملية التبلور، ويفيد وجود كلا الطورين في تطبيقات التحفيز الضوئي، حيث يساهم انتقال الشحنات بين الطورين في تقليل إعادة اتحاد الأزواج الإلكترونية-الفجوية وبالتالي تحسين كفاءة التفاعل الضوئي.

بالإضافة إلى البيلون الحلي (البنتونايت) يتميز بكونه صخوراً طينياً يتكون أساساً من معدن المونتموريلونيت (Montmorillonite)، وهو سيليكات صفائحية من نوع (2:1) تتكون من طبقتين من السيليكا تحيطان بطبقة أوكسيد الألمنيوم ويظهر كقمم أساسية عند القيم الآتية:

1. ($2\theta = 5.25$) تتوافق مع المستوى البلوري (001).

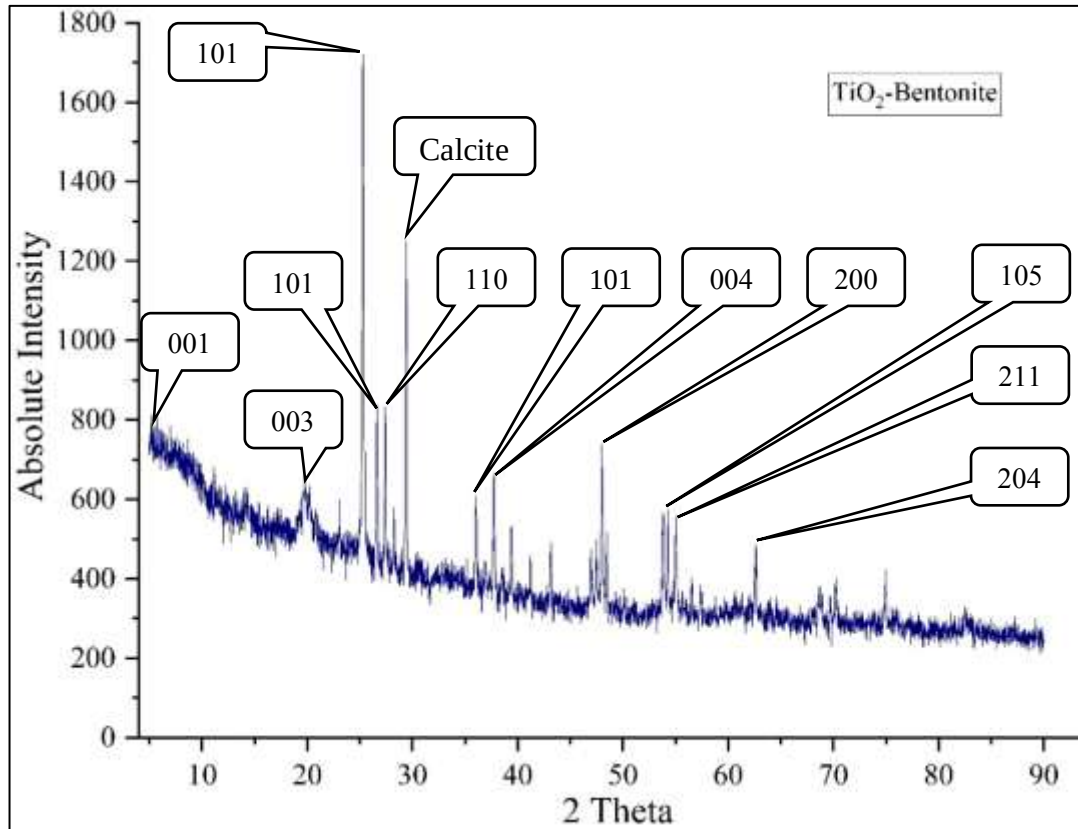
2. ($2\theta = 19.7$) تتوافق مع المستوى البلوري (003).

3. ($2\theta = 35$) تتوافق مع المستوى البلوري (101).

كما تظهر قمم تدل على وجود معادن ثانوية في العينة بالإضافة إلى القمم المرتبطة بالمنظومة حيث يظهر انعكاس واضح عند ($2\theta = 26.6$) وهو انعكاس مميز للمستوى البلوري (101) لمعدن الكوارتز (Quartz)، ويظهر انعكاس واضح عند ($2\theta = 29.4$) وهو انعكاس مميز للكالسيت (Calcite)، ويُعد وجود الكوارتز والكالسيت أمراً شائعاً في البنتونايت الطبيعي نتيجة احتوائه على شوائب معدنية [32-30،9].

بالمقارنة مع الدراسة في المرجع [25] التي اهتمت بتوصيف البيلون الحلي الخام، يلاحظ تطابق قمم المونتموريلونيت والكوارتز والكالسيت بين البيلون الخام والمعدل مع انزياح بسيط لإحدى قمم المونتموريلونيت ($2\theta = 5.25$) وذلك ناتج عن عملية التعديل بثاني أوكسيد التيتانيوم.

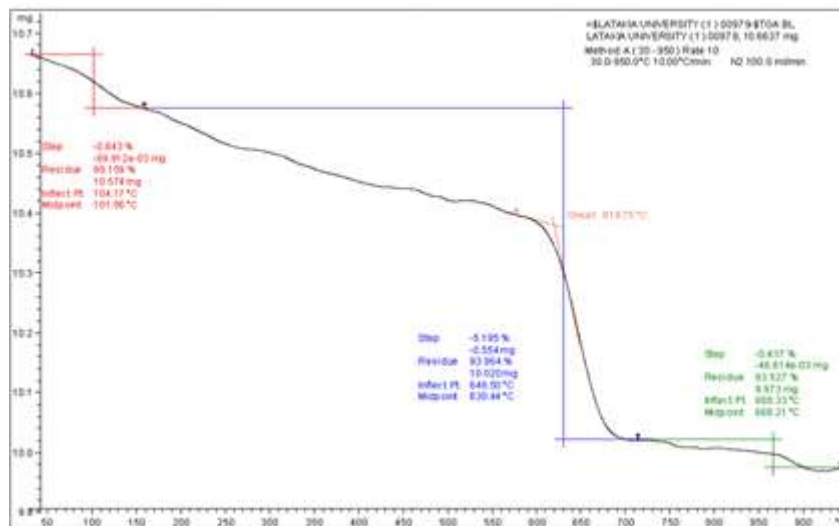
تؤكد هذه النتائج نجاح تحضير مركب ($\text{TiO}_2/\text{Bentonite}$)، حيث تم تثبيت جسيمات (TiO_2) النانوية على سطح الطين دون تدمير البنية البلورية الأساسية للمونتموريلونيت، مما يجعل هذا النوع من المركبات مناسباً للتطبيقات البيئية مثل التحفيز الضوئي ومعالجة الملوثات.



شكل (5) : طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لمنظومة (TiO₂ - Bentonite).

5-5- التحليل الحراري الوزني (Thermogravimetric Analysis) (TGA):

يبين شكل (7) التحليل الحراري الوزني (TGA) لمنظومة Bentonite - TiO₂.



شكل (6) : التحليل الحراري الوزني (TGA) لمنظومة (Bentonite - TiO₂).

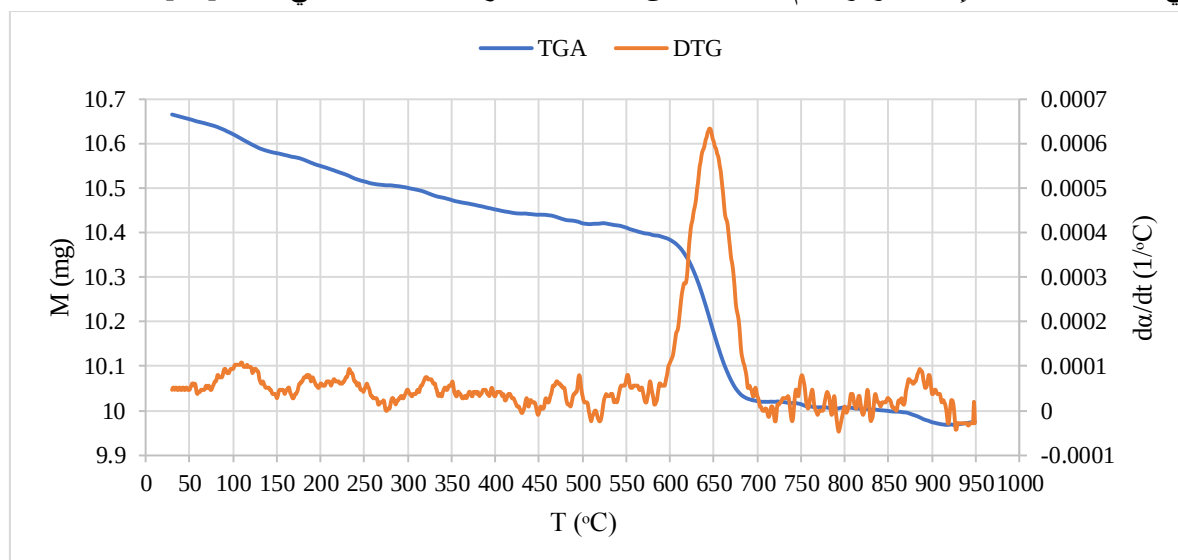
(2) : يمكن تمييز المراحل الموضحة في جدول

جدول (2) : مراحل التغيرات الحرارية الوزنية لمنظومة (Bentonite - TiO₂).

النطاق الحراري (°C)	كتلة بداية النطاق (mg)	كتلة نهاية النطاق (mg)	الفقد الوزني (mg)	نسبة الفقد (%)	التفسير
30 – 150	عند 10.6649 (30°C)	عند 10.578 (150°C)	0.0869	≈ 0.81%	إزالة الماء السطحي والماء بين الطبقي ضعيف الارتباط على صفائح البنتونايت، دون تحلل لأي مكون عضوي؛ سلوك يتفق مع مرحلة نزع الماء الأولى في المنظومة.
150 – 350	عند 10.578 (150°C)	عند 10.4730 (50°C3)	0.1050	≈ 0.98%	استمرار نزع الرطوبة المرتبطة بقوة أكبر وبعض مجموعات OH- الضعيفة، مع بقاء الهيكل الألومينوسيليكاتي للبنتونايت وبنية TiO ₂ مستقرة؛ تمثل امتداداً لمرحلة التجفيف قبل بدء نزع الهيدروكسيل البنيوي الواضح.
350 – 650	عند 10.473 (350°C)	عند 10.1758 (650°C)	0.2972	≈ 2.79%	بداية نزع الهيدروكسيل البنيوي (dehydroxylation) من طبقات البنتونايت تدريجياً، مع تحولات بنيوية طفيفة في الطين وبقاء طور TiO ₂ مستقرًا؛ هذه المرحلة تقابل منطقة فقد الماء البنيوي الموصوفة في دراسات TGA للبيبلون.
650 – 950	عند 10.1758 (650°C)	عند 9.9752 (950°C)	0.2006	≈ 1.88%	استمرار نزع الهيدروكسيل البنيوي العميق واقترب النظام من تركيب غير عضوي شبه خال من الماء، مع بقاء TiO ₂ ثابتاً حرارياً، وهذه المرحلة تعكس استقراراً عالياً لمركب Bentonite– TiO ₂ .

من الملاحظ أن الفقد الكلي ضمن المجال 30 - 950°C يصل إلى 0.6897 mg بنسبة فقد كلي حوالي 6.47% من الكتلة الابتدائية، ما يؤكد أن العينة يغلب عليها الطور غير العضوي وأن الفقد يرتبط أساساً بالماء (ممتز/بين طبقي/بنيوي) كما هو موثق في TGA للبنتونايت وتتفق هذه الدراسة بشكل عام مع دراسات سابقة لنفس المنظومة [33].

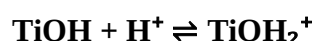
لدى دراسة منحنى الاشتقاق الحراري (DTG) (Derivative Thermogravimetry) من بيانات تحليل (TGA) لنفس العينة كما يبين الشكل (8) وجود ذروة حرارية بارزة عند القيمة T = 650 °C تقابل أكبر نسبة فقد في الكتلة 2.79%، بالإضافة لوجود قمم أضعف ضمن النطاقات الأخرى تمثل فقداً أقل في الكتلة [34].



شكل (8): منحنى الاشتقاق الحراري (DTG) بالمقارنة مع منحنى التحليل الحراري (TGA) للمنظومة (Bentonite-TiO₂).

5-6- قياس نقطة الشحنة الصفرية (PZC):

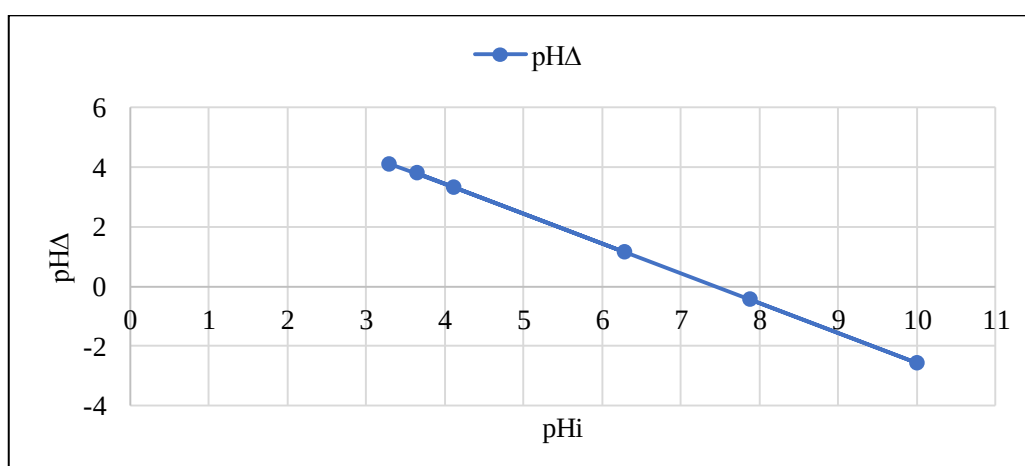
يوضح خطأ! لم يتم العثور على مصدر المرجع. نقطة تقاطع المنحني ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) مع المحور (pH_i) التي تمثل نقطة الشحنة الصفرية ($pH_{PZC} = 7.41$) والتي تكون عندها شحنة سطح المنظومة (Bentonite- TiO_2) مساوية إلى الصفر ويكون السطح في حالة توازن كهربائي، وعند قيم الـ (pH) أعلى من نقطة الشحنة الصفرية يأخذ السطح الشحنة السالبة بينما عند قيم أقل من قيمة نقطة الشحنة الصفرية يأخذ القيمة الموجبة، ويأتي هذا التغير بناء على التوازن الحمضي-القاعدي لمجموعات ($Ti-OH$) السطحية المتأثرة بتركيز البروتونات (H^+) أو شوارد الهيدروكسيل (OH^-): عندما يكون ($pH < pH_{pzc}$)، يسيطر الوسط الحمضي فيدفع توازن البرتنة نحو اليمين وفق المعادلة:



مما يمنح السطح شحنة موجبة (+1) تؤدي إلى تنافر كهروستاتيكي مع الأيونات الموجبة وبالتالي تقليل سعة الامتزاز عند إزالتها من المحاليل، وعلى النقيض، عندما يكون ($pH > pH_{pzc}$)، تهيم شوارد (OH^-) فيدفع التوازن نحو نزع البروتون وفق المعادلة:



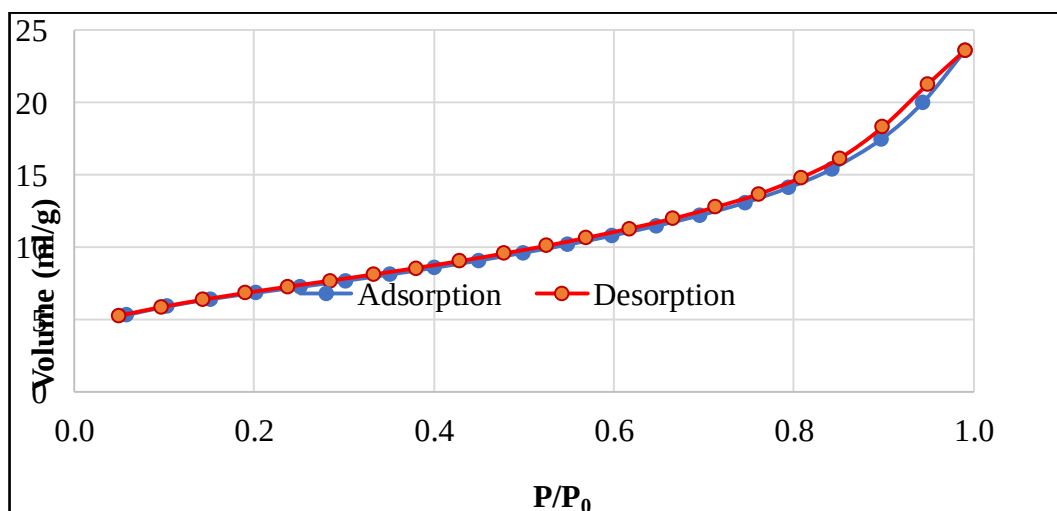
مما يولد شحنة سلبية (-1) فتزيد الامتزاز السطحي والتعرض للجذور النشطة موجبة الشحنة، ولكن تجدر الإشارة أنه في الوسط القلوي يمكن للشحنة السلبية المفرطة تؤدي إلى امتزاز طبقي كثيف للأيونات والجذور الموجبة وهذا يعيق اختراق إشعاع UV إلى مركز TiO_2 النشط، مما يخفّض كفاءة الإزالة، أما زيادة انخفاض pH عن الحد (pH_{pzc}) من التنافر الكهروستاتيكي، وبالتالي يمكن التنبؤ بأن النقطة الانتقالية الحرجة للتوازن الأمفوتيري للأكاسيد المعدنية (والتي يتغير فيها سلوك هذه الأكاسيد من الحمضي إلى القاعدي أو بالعكس حسب pH الوسط)، وهنا هي القيمة ($pH_{pzc} = 7.41$) تمثل القيمة المفضلة التي تعزز التآزر بين الامتزاز والتحفيز الضوئي [35]، وبالمقارنة مع قيمة (pH_{pzc}) للبيبلون الخام الواردة في مرجع [25] يلاحظ انخفاضها في حالة البيبلون المعدل بشكل طفيف في حالة التعديل ويعود ذلك لنشاط مجموعات ($Ti-OH$) الموجودة على السطح.



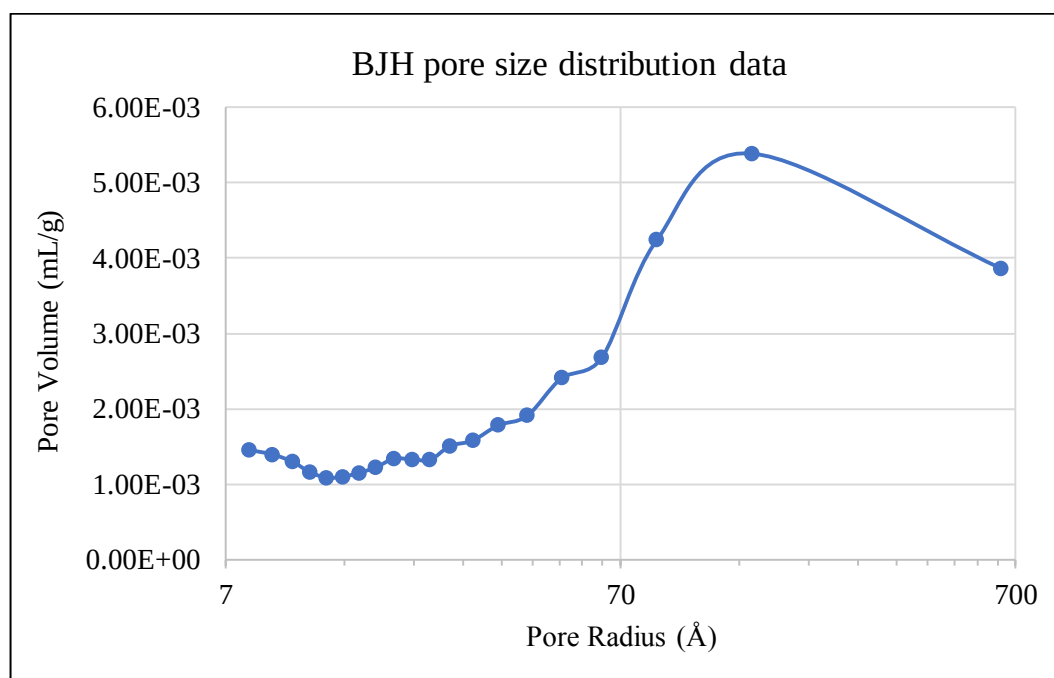
5-7- اختبار امتزاز - انتزاز الآزوت بطريقة (Brunauer–Emmett–Teller):

يظهر شكل (10) (منحنى امتزاز - انتزاز الآزوت على سطح منظومة (Bentonite – TiO₂) ويمكن الجزم بأن المنحنى يتبع للنموذج الرابع وفقاً لتصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC)، وهذا النوع يميز المواد ذات المسامية المتوسطة (Mesoporous)، حيث يلاحظ الزيادة التدريجية في كمية الغاز الممتز مع زيادة الضغط النسبي (P/P₀)

عند القيم المنخفضة والمتوسطة، تليها زيادة أكثر وضوحاً عند الضغوط المرتفعة نتيجة حدوث التكاثر الشعري داخل المسام. أما حلقة الاسترداد (Hysteresis Loop) تظهر واضحة بين مساري الامتزاز والازالة ضمن المجال (P/P₀ = 0.45 - 0.95) من النوع (H3) وهذا النوع مرتبط عادة بالجسيمات ذات الشكل الصفائحي التي تنتج مسامات تشبه الشقوق وهذا يتوافق تماماً مع طبيعة تركيب البنتونايت الطبقي، وعند حساب مساحة السطح النوعي لهذه المنظومة تبين أنها تساوي (SSA = 23.74 m²/gr)، وبالاتقال لدراسة توزيع حجم المسام كما يوضح شكل (11)، يلاحظ المدى المسامي الواسع للمنظومة إذ أن توزيع المسام يبدأ من حوالي (8 Å) وهي تعبر عن الفراغات الميكرومسامية ويصل إلى أكثر من (600 Å)، كما يلاحظ أن الذروة الرئيسية التي تظهر أعلى قيمة لتوزيع حجم المسام تظهر عند نصف القطر المسامي (150.3 Å = 15.03 nm) وبالتالي أقطار المسام حوالي (30 nm) أي يمكن القول إن معظم أقطار المسام تقع ضمن المجال (2 – 50 nm) بالتالي يمكن أن المنظومة تُصنف كمادة ذات أحجام مسامية متوسطة (Mesoporous Material)، أما المسام ذات الأقطار الكبيرة تشير إلى وجود فراغات بين صفائحية ناتجة عن تجمع حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم على سطح أو بين طبقات البنتونايت، ووجود المسامات المتوسطة والكبيرة يساهم في تحسين انتقال الكتلة داخل المادة [23,36,37]. إن هذا التوزيع يعكس بوضوح تأثير تحميل (TiO₂) على البنتونايت، حيث لم يؤد إلى انسداد المسام، بل ساهم في إعادة تنظيمها وتوليد مسامات جديدة، خاصة ضمن المجال المتوسط، مع الحفاظ على المسامات الكبيرة التي تسهل الانتشار، وهذا يجعلها مناسبة بشكل كبير للتطبيقات البيئية مثل إزالة الملوثات والتحفيز الضوئي، حيث تتيح المسام المتوسطة مواقع تفاعل نشطة، بينما تسهل المسام الكبيرة وصول الجزيئات إلى هذه المواقع بكفاءة عالية [38].



شكل (7): منحنى امتزاز - انتزاز الآزوت على سطح المنظومة (Bentonite – TiO₂) - تجربة (BET).



شكل (8) : توزيع الحجم المسامي للمنظومة (Bentonite - TiO₂)

6- الاستنتاجات والتوصيات:

- أثبتت نتائج التحليل العنصري (EDX) والمجهر الإلكتروني (SEM) نجاح عملية تحميل جسيمات (TiO₂) النانوية على سطح البنتونايت بنسبة وزنية عالية بلغت (48.3%).
- أظهر تحليل طيف (FTIR) تشكل الروابط الخاصة بالتعديل الناجح للبنتونايت، بالإضافة للروابط التي تشير لوجود أطوار (TiO₂) والروابط الدالة على البنية الطباقية الأصلية للبنتونايت.
- أظهر طيف حيود الأشعة السينية (XRD) وجود مزيج من طوري الأنازاز والروتيل لثاني أكسيد التيتانيوم، مع الحفاظ على البنية الطباقية الأصلية للبنتونايت (المونتموريلونايت).
- تُصنف المنظومة كمادة ذات مسامية متوسطة (Mesoporous) بمساحة سطح نوعي (SSA = 23.74 m²/gr)، حيث ساهم تحميل (TiO₂) في توليد مسامات جديدة وتحسين انتقال الكتلة دون انسداد **المسامات** الأصلية.
- تتميز المنظومة باستقرار حراري يصل إلى 950 °C، حيث يقتصر الفقد الكتلي 6.47% على عمليات نزع الماء والهيدروكسيل البنيوي.
- تحديد نقطة الشحنة الصفرية عند (pH_{pzc} = 7.41) يوفر فهماً دقيقاً لكيفية تفاعل سطح المنظومة مع الملوثات المختلفة بناءً على درجة (pH) الوسط.

7- التّوصيات:

- تغيير نسبة التحميل وظروف التكليس ودراسة تأثيره على مساحة السطح النوعي (SSA).
- اختبار الأداء الفعلي للمنظومة في إزالة الملوثات العضوية وغير العضوية.

References:

- [1]B. Mekuye, B. Abera, Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications, Nano Select. Vol. 4, No. 8, pp. 486–501, (2023).
- [2]E. D. Ugwuanyi, Z. Q. S. Nwokediegwu, M. A. Dada, M. T. Majemite, A. Obaigbena, The impact of nanomaterials in enhancing wastewater treatment processes: A review, Magna Sci. Adv. Res. Rev.. Vol. 10, No. 1, pp. 273–285, (2024).
- [3]M. A. Zazouli, Z. Yousefi, E. Babanezhad, R. A. Mohammadpour, A. Ala, Evaluating the effectiveness of advanced oxidation processes for leachate treatment: A systematic review, Environ Health Eng Manag. Vol. 11, No. 1, pp. 105–125, (2024).
- [4]E. Kong, J. Chau, C. Lai, C. Khe, G. Sharma, A. Kumar, S. Siengchin, M. Sanjay, GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment, Nanomaterials. Vol. 12, No. 18, pp. 3536, (2022).
- [5]M. I. Eleraky, T. M. A. Razek, I. W. Hasani, Y. A. Fahim, Adsorptive removal of lead, copper, and nickel using natural and activated Egyptian calcium bentonite clay, Nature, (2025).
- [6]X. Yang, Y. Li, M. Gan, Y. Chen, H. Meng, L. Li, J. Xu, M. Zhao, D. Lv, Adsorption and desorption effect of modified bentonite on soil heavy metal Pb/Cd and the feasibility assessment of reducing the ecotoxicity, Environ Sci Eur. Vol. 37, No. 1, pp. 105, (2025).
- [7]P. Wang, X. Shen, S. Qiu, L. Zhang, Y. Ma, J. Liang, Clay-Based Materials for Heavy Metals Adsorption: Mechanisms, Advancements, and Future Prospects in Environmental Remediation, Crystals. Vol. 14, No. 12, pp. 1046, (2024).
- [8]S. Manocha, N. Patel, L. Manocha, Development and Characterisation of Nanoclays from Indian Clays, Defence Science Journal. Vol. 58, No. 4, pp. 517–524, (2008).
- [9]S. H. Siregar, P. Prasetya, N. Norramizawati, M. Marlian, A. R. Ramadhanti, Titanium Dioxide (TiO₂) Modified Bentonite for Photodegradation in Methylene Blue Dye, J. Kim. Sains Apl.. Vol. 26, No. 4, pp. 143–150, (2023).
- [10] A. Ali, N. Zhang, R. M. Santos, Mineral Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review of the Fundamentals, Advancements, and Research Directions, Applied Sciences. Vol. 13, No. 23, pp. 12600, (2023).
- [11] J. Bernardi, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, IOP Publishing. Vol. 1, pp. 10, (2021).
- [12] K. Al-Amin, M. Kawsar, M. T. R. B. Mamun, M. Sahadat Hossain, Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review, Nanoscale Adv.. Vol. 7, No. 21, pp. 6677–6702, (2025).
- [13] G. Xie, Y. Lu, X. Lu, Z. Zhang, S. Lin, Measurement Error Analysis and Thermal Degradation Kinetic Model Improvement for Thermogravimetric Analyzers, Polymers. Vol. 17, No. 17, pp. 2390, (2025).
- [14] T. Walker, Unveiling the Secrets of Thermogravimetric Analysis: A Comprehensive Exploration. Vol. 7, No. 6, pp. (2024).
- [15] A. Bhattarai, M. Khanal, D. Rai, R. Khanal, Determination of Point Zero Charge (PZC) of Homemade Charcoals Of Shorea Robusta (Sakhuwa) and Pinus Roxburghii (Salla), International Journal of Engineering Research. Vol. 9, No. 10, pp. (2020).
- [16] S. N. Saeedi, M. H. Rasoulifard, M. S. S. Dorraji, H. Douroudgari, N. Sehati, Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants using a TiO₂-clay nanocomposite in a rotary photoreactor with experimental and theoretical insights, Sci Rep. Vol. 15, No. 1, pp. 38193, (2025).

- [17] K. Ravichandran, N. S. Jyothi, R. Rathi, N. Dineshbabu, R. Shalini, A. Viji, K. Neethidevan, Intermediate electron trap levels generation and enhanced carrier concentration in ZnO by strontium and molybdenum co-doping: an effective approach for dye degradation, *J Mater Sci: Mater Electron*. Vol. 34, No. 1, pp. 5, (2023).
- [18] F. S. Irwansyah, A. I. Amal, E. W. Diyanthi, E. P. Hadisantoso, A. R. Noviyanti, D. R. Eddy, R. Risdiana, How to Read and Determine the Specific Surface Area of Inorganic Materials using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method, *ASEAN J. Sci. Eng..* Vol. 4, No. 1, pp. 61–70, (2022).
- [19] B. Jabłońska, M. Busch, A. V. Kityk, P. Huber, Natural and Chemically Modified Post-Mining Clays—Structural and Surface Properties and Preliminary Tests on Copper Sorption, *Minerals*. Vol. 9, No. 11, pp. 704, (2019).
- [20] N. Bukit, E. M. Ginting, E. Frida, B. F. Bukit, Physical analysis of TiO₂ and bentonite nanocomposite as adsorbent materials, *Reviews On Advanced Materials Science*. Vol. 60, No. 1, pp. 912–920, (2021).
- [21] S. Samadi, Synthesis, characterization and application of Lanthanide metal-ion-doped TiO₂/bentonite nanocomposite for removal of Lead (II) and Cadmium (II) from aquatic media, *Journal of Pediatrics Review*. Vol. 1, No. 2, pp. 35, (2016).
- [22] B. D. Napruszewska, D. Duraczyńska, J. Kryściak-Czerwenka, P. Nowak, E. M. Serwicka, Clay Minerals/TiO₂ Composites—Characterization and Application in Photocatalytic Degradation of Water Pollutants, *Molecules*. Vol. 29, No. 20, pp. 4852, (2024).
- [23] L. Laysandra, M. W. M. K. Sari, F. E. Soetaredjo, K. Foe, J. N. Putro, A. Kurniawan, Y.-H. Ju, S. Ismadji, Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration, *Heliyon*. Vol. 3, No. 12, pp. 22, (2017).
- [24] M. Said, N. Erlangga, D. Alfarado, S. Suheryanto, E. Nurnawati, Adsorption and Photocatalytic Activity of Bentonite–Titanium Dioxide on The Degradation of Methylene Blue Dyes, *IJFAC*. Vol. 8, No. 3, pp. 126–132, (2023).
- [25] H. Abazli, H. Jneidi, S. Hatem, Contribution in Characterization of Bentonite from Aleppo, *Latakia University Journal. Bas. Sciences Series*. Vol. 42, No. 2, pp. 45–59, (2020).
- [26] R. Djellabi, Removal of Crystal Violet and Hexavalent Chromium using TiO₂-Bentonite under Sunlight: Effect of TiO₂ Content. Vol. 7, No. 1, pp. (2016).
- [27] F. Wang, H. Zhang, M. Du, J. Li, P. Yang, T. Yu, Y. Wang, C. Qu, Effects of TiO₂/Bentonite on the Pyrolysis Process of Oily Sludge, *Nature Environment and Pollution Technology*. Vol. 20, No. 1, pp. (2021).
- [28] M.I.M. Esham, A.L. Ahmad, M.H.D. Othman, Fabrication, Optimization, and Performance of a TiO₂ Coated Bentonite Membrane for Produced Water Treatment: Effect of Grafting Time, *Membranes*. Vol. 11, No. 739, pp. 739, (2021).
- [29] R. Cherouaki, Y. Gherraby, R. Bassam, S. Belaaouad, J. Naja, Adsorption and photocatalytic degradation investigation of organic dyes on TiO₂ bentonite surface in aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*. Vol. 291, pp. 195–204, (2023).
- [30] H. Jin, H. Chen, X. Qian, W. Jin, X. Du, C. Jin, H. Li, H. Li, Y. Zhu, J. Chao, Effects of mixed carriers on diatomite supported nano-TiO₂, *Sci Rep*. Vol. 12, No. 1, pp. 19838, (2022).
- [31] Y. Zhang, B. Miao, Q. Chen, Z. Bai, Y. Cao, B. Davaa, Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity of TiO₂-Montmorillonite Composites, *Catalysts*. Vol. 12, No. 5, pp. 486, (2022).

- [32] S. H. Mosavi Mirak, S. Sharifian, F. E. Khalil Saraei, N. Asasian-Kolur, B. Haddadi, C. Jordan, M. Harasek, Titanium-Pillared Clay: Preparation Optimization, Characterization, and Artificial Neural Network Modeling, *Materials*. Vol. 15, No. 13, pp. 4502, (2022).
- [33] M. K. Al-Hussainawy, A. M. Aljeboree, M. A. Jawad, F. S. Sheri, A. F. Alkaim, Preparation of Bentonite Clay/TiO₂ Nanocomposites Surface as Drug Carrier: In-vitro Release Study of Chloramphenicol Drug, *IJDDT*. Vol. 13, No. 3, pp. 990–994, (2023).
- [34] J. Cai, D. Xu, Z. Dong, X. Yu, Y. Yang, S. W. Banks, A. V. Bridgwater, Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 82, pp. 2705–2715, (2018).
- [35] T. T. B. Dao, L. T. T. Ha, N. H. Le, D. T. Nguyen, T. H. Nguyen, C.-N. Ha-Thuc, Characterization and the Effect of Different Parameters on Photocatalytic Activity of Montmorillonite/TiO₂ Nanocomposite under UVC Irradiation, *Period. Polytech. Chem. Eng.*. Vol. 68, No. 1, pp. 35–49, (2024).
- [36] F. Rouquérol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications, Academic Press, San Diego, pp. (1999).
- [37] M. Boudiaf, J. P. Holgado, D. Halliche, A. Caballero, TiO₂-modified bentonite as a cost-effective support for nickel-based catalysts in dry reforming of methane, *Res Chem Intermed*. Vol. 51, No. 9, pp. 4781–4810, (2025).
- [38] Z. H. Alhalafi, Photocatalytic efficiency of bentonite-TQD via recycling and photodegradation of organic pollutants and industrial wastewater, *Arab J Chem.*, pp. 1–12, (2025).